

UNIV. OF
TORONTO
LIBRARY





Digitized by the Internet Archive
in 2009 with funding from
University of Toronto

1058
30

(Koninklijke) Akademie van Wetenschappen
(te Amsterdam.)

*afdeling
natuurkunde*

V E R S L A G

VAN DE

GEWONE VERGADERINGEN

DER

WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van 26 Mei 1900 tot 20 April 1901.

DEEL IX.

53985
7/4/02

AMSTERDAM.
JOHANNES MÜLLER.
Mei 1901.

9
57
A522
dl 9

I N H O U D.



			Blz.
Verslag Vergadering	26 Mei	1900	1
»	»	30 Juni »	65
»	»	29 September »	243
»	»	27 October »	309
»	»	24 November »	367
»	»	29 December »	395
»	»	26 Januari 1901	481
»	»	23 Februari »	529
»	»	30 Maart »	603
»	»	20 April »	691



E R R A T A.

- Blz. 702 staat: $\varepsilon = f(T) + P_v - T \frac{dP_v}{dv_T} + P_b - T \frac{dP_b}{db_T}$
 lees: $\varepsilon = f(T) + P_v - T \left(\frac{dP_v}{dT} \right)_v + P_b - T \left(\frac{dP_b}{dT} \right)_b$
- » 702 2^e formule staat: $\left[\frac{dP_b}{db_T} + T \frac{d^2 P_b}{db dT} \right]$
 lees: $\left[\frac{dP_b}{db_T} - T \frac{d^2 P_b}{db dT} \right]$
- » 707 staat: Met $X = \frac{1}{3.4}$ en $Y = \frac{1}{6.7}$
 lees: » $X = \frac{1}{3.4}$ en $Y = 6.7$
- » 708 staat: Hieruit vinden wij met X en Y gelijk $\frac{1}{3.4}$ en $\frac{1}{6.7}$
 lees: » » » » X en Y gelijk $\frac{1}{3.4}$ en 6.7
- » 710 3^e » staat: $\frac{1}{1 + \frac{1}{f} \frac{1-x}{(1-x)^2}} = 0.132$
 lees: $\frac{1}{1 + \frac{1}{f} \frac{1+x}{(1-x)^2}} = 0.132$
- » 710 4^e » staat: $f \frac{(1-x)^2}{1-x} = 0.152$
 lees: $f \frac{(1-x)^2}{1+x} = 0.152$
- » 712 2^e » v.o. staat: $\frac{\frac{v-b}{f RT}}{p + \frac{a}{v^2} + \alpha (b-b)_0}$
 lees: $\frac{f \frac{RT}{v-b}}{p + \frac{a}{v^2} + \alpha (b-b)_0}$

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING
DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING
van Zaterdag 26 Mei 1900.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.

Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD: Ingekomen stukken, p. 2. — Mededeeling van den Heer FRANCHIMONT over: „Het Plumieride en zijne identiteit met Agoniadine”, p. 3. — Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM over: „Het gedrag der mengsels van Kwikiodide en Zilveriodide”, p. 6. — Mededeeling van den Heer VAN ROMBURGH over: „Het gekristalliseerde bestanddeel van de aetherische olie van Kaempferia Galanga L.”, p. 9. — Mededeeling van den Heer ECG. DUBOIS: „De grootte van den kringloop der koolzure kalk en de ouderdom der aarde” I (aangeboden door den Heer VAN BEMMELEN), p. 12. — Mededeeling van de Heeren ERNST COHEN en H. RAKEN: „De oplosbaarheid van koolzure kalk in zeewater” (aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 28. — Mededeeling van den Heer A. SMITS: „Over een nieuwe methode voor de nauwkeurige bepaling der kookpuntsverhooging” (aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 31. — Mededeeling van den Heer ERNST COHEN: „Thermodynamica der Normalelementen” (Tweede Mededeeling) (aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 36. — Mededeeling van den Heer ERNST COHEN: „De Enantiotropie van het Tin”, V (aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 38. — Mededeeling van den Heer C. VAN EYK: „Over de vorming van mengkristallen van Thalliumnitraat en Thalliumjodid” (aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 44. — Mededeeling van den Heer J. D. VAN DER WAALS JR.: „Over het verband tusschen straling en moleculaire attractie” (aangeboden door den Heer VAN DER WAALS), p. 46. — Mededeeling van den Heer J. E. G. VAN EMDEN: „Over de bestandigheid der agglutinerende stoffen van het bloedserum” (aangeboden door den Heer MAC GILLAVRY), p. 55. — Mededeeling van den Heer L. H. SIERTSEMA: „Metingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk” I (met één plaat) (aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES), p. 56. — Mededeeling van den Heer CH. M. A. HARTMAN: „Over de condensatieverschijnselen bij mengsels in de nabijheid van den kritischen toestand” (aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES), p. 60. — Aanbieding van boekgeschenken, p. 64.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heeren BRUTEL DE LA RIVIÈRE, KAMERLINGH ONNES en SCHROEDER VAN DER KOLK hebben bericht gezonden dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

Ingekomen zijn:

a. Brief van den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 25 April 1900 bericht gevende, dat de benoemingen van de Heeren H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN en B. J. STOKVIS respectievelijk tot Voorzitter en Onder-Voorzitter der Afdeeling door H.M. de Koningin zijn bekrachtigd.

b. Brief van den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 5 Mei bericht gevende, dat de benoemingen van de Heeren J. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK en G. C. J. VOSMAER tot Gewone Leden en van de Heeren J. G. BOERLAGE en J. C. KONINGSBERGER te Buitenzorg tot Correspondenten der Afdeeling door H.M. de Koningin zijn bekrachtigd.

c. Brieven van de Heeren SCHROEDER VAN DER KOLK en VOSMAER waarin zij dank zeggen voor hunne benoeming tot Gewoon Lid.

d. Missive van de Kön. preuss. Akademie der Wissenschaften te Berlijn, waarin dank betuigd wordt voor het aandeel dat de Akademie genomen heeft in de herdenking van het 200-jarig bestaan der pruisische Akademie.

e. Missive van de Kön. preuss. Akademie der Wissenschaften te Berlijn, bericht gevende dat, met uitzondering der Real Academia de la Historia te Madrid, alle uitgenoodigde Akademiën zijn toegetroden tot de „Internationale Association der Akademien” en dat de leiding nu is overgegaan op één der Akademiën te Parijs, van wie dan ook de oproeping tot eene vergadering zal uitgaan.

f. Circulaire van de Kais. Kön. geologische Reichsanstalt te Weenen, waarin de Akademie wordt uitgenoodigd tot bijwoning van de 50-jarige herdenking van de oprichting op 9 Juni a. s. — Zal met een brief van gelukwensch worden beantwoord.

g. Circulaire van het IV^e Congrès international de Chimie appliquée van 23 tot 28 Juli a. s. te Parijs te houden.

h. Circulaire van het III^e Congrès international d'Ornithologie van 26—30 Juni a. s. te Parijs te houden.

i. 30 Programma's van het Congrès international de Physique. Deze zullen aan de physische leden worden ter hand gesteld met verzoek voor eene doelmatige verspreiding zorg te dragen.

Daarop wordt het nieuw benoemde lid, de Heer G. C. J. VOSMAER, door de Heeren PEKELHARING en WENT de vergaderzaal binnengeleid en door den Voorzitter verwelkomd.

Verder is ontvangen: 1^o een schrijven van den Heer R. D. M. VERBEEK, Correspondent der Akademie, ter begeleiding van twee

brochures over de jongste aardbevingen op Ceram en Soekaboemi; 2^o een schrijven van den Heer H. N. FRANÇOIS, Ingenieur der Hollandsche IJzeren Spoorweg-Maatschappij, ter begeleiding van een verzameling resultaten van grondboringen langs de verbindingsbaan te Rotterdam en langs het Noordzeekanaal.

Deze stukken worden in handen gesteld van de Geologische Commissie, aan welke Commissie de Heer SCHROEDER VAN DER KOLK als lid wordt toegevoegd.

Scheikunde. — De Heer FRANCHIMONT spreekt: „over het Plumieride en zijne identiteit met Agoniadine”.

De naam *Plumieride* is in 1894 door Dr. W. G. BOORSMA te Buitenzorg gegeven aan eene stof die hij uit den bast van *Plumiera acutifolia* had afgescheiden. Dr. BOORSMA geeft o. a. aan: dat het Plumieride niet smelt, geen glucoside is, tot samenstelling heeft $C_{30} H_{40} O_{18} + H_2O$ en besluit dat het een geheel ander lichaam is dan de stof die in 1870 door Dr. TH. PECKOLT te Rio de Janeiro uit den bast van *Plumiera lancifolia* was bereid en door hem *Agoniadine* genoemd. Deze stof was door Prof. A. GEUTHER te Jena onderzocht en geanalyseerd, die haar de formule $C_{10} H_{14} O_6$ gaf; zij smolt bij 155° en gaf bij koking met verdund zwavelzuur een suiker en een bruin, amorph lichaam, was dus een glucoside.

In zijn bericht over 1895 vermeldt E. MERCK dat hij uit den bast van *Plumiera acutifolia* eene stof heeft verkregen verschillend van die van BOORSMA, smeltend bij 157° — 158° onder gasontwikkeling. Hij geeft voor de samenstelling $C_{57} H_{72} O_{33} + 2H_2O$ en voor 't moleeuulgewicht 1074—1030 ofschoon de formule 1280 vereischt.

Bij zijn laatste bezoek aan Nederland verzoekt ons medelid Dr. TREUB mij het plumieride nader te onderzoeken, hetgeen ik op mij nam.

Voorloopige proeven deden mij dadelijk zien dat het plumieride een meerwaardige alcohol is en optisch actief, in waterige oplossing vrij sterk linksdraaiend, en vervolgens dat het wel degelijk den naam van glucoside verdient en dat de suiker, die er uit ontstaat, rechtsdraaiend en biroteerend is en een phenylosazone geeft identiek met dat van de glucose volgens smeltpunt en draaiend vermogen. Ik bemerkte verder, dat de stof van MERCK zich in alle opzichten, behalve in de smeltbaarheid, verhoudt als het plumieride van BOORSMA en kon met groote waarschijnlijkheid aantoonen, dat het verschil veroorzaakt wordt door een verschil in watergehalte. Watervrij gemaakt, behoorlijk gezuiverd en uit watervrijen azijnaether gekristal-

liseerd, bleken beiden identiek te zijn, niet te smelten, hetzelfde draaiend vermogen, en denzelfden kristalvorm te hebben. Opnieuw uit water gekristalliseerd waren zij wederom identiek, hadden hetzelfde watergehalte en hetzelfde smeltpunt.

Toch had er een verschil kunnen zijn, veroorzaakt doordat BOORSMA zijne stof herhaaldelijk met amylnalcohol had gekookt, en de mogelijkheid bestond dat dit geen indifferent oplosmiddel is. Ik heb daarom uit den bast, die mij uit Buitenzorg gezonden was, de stof laten bereiden, maar zonder gebruik van amylnalcohol en met vermindering van hooge temperatuur; ook dit praeparaat was na omkristallisering uit watervrijen azijnaether identiek met de andere.

Dat uit het plumieride door koking met verdund zoutzuur glucose ontstaat, en zelfs vrij veel, werd nader bewezen door de glucose in zuiveren, gekristalliseerden, watervrijen staat te brengen en aan smeltpunt en draaiend vermogen te herkennen. Tevens werd afwezigheid van mannose aangetoond en van pentosen. Kookt men nl. plumieride met zoutzuur van 10—12 pct., dan ontstaan slechts onbeduidende sporen furfurol, terwijl de glucose in mierenzuur en laevulinezuur, ontleed wordt, die beiden aangetoond werden, nevens een humusachtige stof die vermengd blijft met de bruine amorphe stof, welke als tweede splitsingsproduct van het plumieride geldt, en waarvan het gewicht in dit geval meer dan de helft van het gebruikte plumieride bedraagt. Bij koking met zoutzuur van 5 pct. kan gemakkelijk een vierde van het gewicht van 't gebruikte plumieride aan glucose afgescheiden worden, ofschoon ook hierbij laevulinezuur gevormd wordt en dus een gedeelte glucose ontleed is; 't gewicht der bruine amorphe stof is dan ongeveer de helft van dat van 't gebruikte plumieride. Bij koking met zoutzuur van een half percent heeft ook de splitsing van het plumieride plaats maar veel langzamer en hierbij kan nog een gedeelte der glucose ontleed worden, waarvan ik mij door opzettelijke proefneming heb overtuigd. De bruine stof weegt nu wel minder dan de helft van 't gewicht van 't gebruikte plumieride maar bevat toch nog altijd humusachtig ontledingsproduct van glucose. Men ziet dus dat de juiste hoeveelheid glucose, die het plumieride in staat is te leveren, zich vermoedelijk langs dezen weg niet bepalen laat, en ook 't tweede product uit het plumieride er niet zuiver door te verkrijgen is.

Omtrent deze bruine stof en de splitsing van het plumieride door enzymen hoop ik later te berichten als het onderzoek afgelopen is.

Nadat het plumieride ontwijfelbaar als glucoside was gekenmerkt, was het wenschelijk het Agoniadine, dat ook als zoodanig bekend staat, en eveneens eene bruine amorphe stof bij splitsing geeft, te

leeren kennen en, indien er een verschil tusschen beide stoffen bestond, dit verschil op te helderen. Het verschil in smeltpunt toch is van geene beteekenis.

Daar de bast van *Plumiera lancifolia* niet te krijgen was heb ik gebruik gemaakt van ongeveer 5 gram door Dr. PECKOLT gezonden Agoniadine. Dit praeparaat, dat niet zuiver was, gaf na herhaald omkristalliseeren uit watervrijen azijnaether, eene fraai gekristalliseerde stof geheel gelijkende op het watervrije plumieride in vorm en ook in chemische en physische eigenschappen. Het was niet smeltbaar zonder ontleding, had hetzelfde linksdraaiend vermogen enz.

Ten overvloede had ons medelid Prof. BEHRENS de goedheid microscopisch verschillende praeparaten van plumieride onderling en met dat uit PECKOLT's agoniadine te vergelijken; op grond van overeenstemming in vorm, polarisatie en brekingsindex meent hij veilig tot identiteit te mogen besluiten. Ik aarzel dan ook niet dit uit het agoniadine van PECKOLT afgezonderde lichaam voor identiek met het plumieride te verklaren.

Nu is 't wel de gewoonte in zulke gevallen den naam, door den eersten ontdekker gegeven, te behouden, maar 't komt mij voor dat de benaming plumieride in menig opzicht beter is. Zij herinnert aan de beide planten, waaruit het verkregen is, en is door haar uitgang beter geschikt voor een glucoside. Ik strijk daarom de benaming agoniadine, die door haar uitgang meer aan een alkaloïde doet denken, uit de chemische litteratuur en spreek bij verder onderzoek van het *plumieride* als van de door PECKOLT in 1870 in den bast van *Plumiera lancifolia* ontdekte stof, die later door BOORSMA en ook door MERCK in den bast van *Plumiera acutifolia* is gevonden.

Het plumieride is een methylaether (een methoxyl bevattende stof) want het geeft met joodwaterstof van bepaalde sterkte methyljodide. Het geeft door verdunde alkalioplossingen of barytwater bij de gewone temperatuur, ook door water bij verhoogde, een zuur dat ik voorloopig *plumieridzuur*¹⁾ heb genoemd en dat geen methoxyl bevat maar nog een glucoside is, dat bij koking met verdund zuur eene bruine, amorphe stof en een suiker levert, waarvan het osazon hetzelfde smeltpunt heeft als dat der glucose.

Is nu het plumieride eenvoudig een methylaether van het plumieridzuur, waarvoor bijna alles wat ik er tot nog toe van gevonden

¹⁾ De benaming *plumierazuur* toch is reeds door ons overleden medelid Prof. A. C. OUDEMANS JR. aan een ander zuur gegeven dat hij uit het melksap van *Plumiera acutifolia* had verkregen.

heb pleit, dan wordt de gemakkelijke ontleding (verzeepbaarheid) door alkaliën en zelfs door water en dientengevolge de moeilijkheid om door omkristalliseeren uit water een zuiver praeparaat te krijgen duidelijk.

Ten slotte voeg ik hier nog bij dat de koude waterige oplossing van het praeparaat van PECKOLT zeer bruin gekleurd was en sterk reductievermogen voor FEHLING's proefvocht had; dat het bij het eerste uittrekken met azijnaether vrij veel bruine, amorphe stof terugliet en eerst na herhaald omkristalliseeren uit watervrijen azijnaether, met groot verlies, zuiver verkregen werd. De onzuivere gedeelten bevatten glucose.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM doet eene mededeeling over „*het gedrag der mengsels van kwikiodide en zilveriodide.*”

Het dubbeliodide $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{AgI}$ is bekend als een der fraaiste voorbeelden van vaste stoffen die bij een bepaalde temperatuur een omzetting ondergaan, omdat deze stof bij verwarming tot 45° van zuiver geel in oranje-rood overgaat.

Over de verandering die hierbij geschiedt was men het echter tot dusverre niet eens; eensdeels werd gedacht aan een omslag van de verbinding zelve in een andere modificatie; anderdeels meende men dat bij 45° eene splitsing plaats had in de twee samenstellende iodiden.

Dr. STEGER heeft op mijn verzoek het voorbeeld nader onderzocht en is daarbij tot het inzicht gekomen dat beide iodiden in verschillende mengverhoudingen en bij verschillende temperaturen zeer onderscheiden van aard zijn.

Indien wij uitgaan van gesmolten mengsels blijkt vooreerst dat het smeltpunt van het HgI_2 van 257° tot 242° verlaagd wordt door bijmenging van AgI tot 14 mol. pCt. Andererzijds wordt het smeltpunt van AgI verlaagd van 526° — 242° door bijmenging van 86 mol. pCt. HgI_2 .

Door eene nauwkeurige bepaling van het temperatuurinterval, waarover bij zeker mengsel de stolling plaats vindt, is nagegaan wat er bij de stolling geschiedt. Om dat met eenige scherpte te kunnen doen werd een bad van gesmolten $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ gebruikt, dat geroerd werd en door geschikte verhitting in staat stelde elke temperatuur tusschen 200° en 500° naar verkiezing constant te houden of langzaam te wijzigen.

Het verloop der stolling bij de verschillende mengsels toont aan

dat er bij de stolling twee soorten van mengkristallen ontstaan: aan de HgI_2 zijde met 0—4 pCt. mol. AgI ; aan de andere zijde met 18—100 pCt. mol. AgI . De eerste serie heeft het type van het rhombische HgI_2 , de andere dat van het regulaire AgI , die respectievelijk van hunne smeltpunten bestaan tot 127° en tot 147° .

Na de stolling is er dus een hiaat in de mengingsreeks van 4—18 pCt. Alle mengverhoudingen hiertusschen bestaan dus na stolling uit een conglomeraat van de beide grensmengkristallen. Die van 4 pCt. ondergaan nabij 127° een omslag, omdat het HgI_2 van rhombisch in tetragonaal verandert. De mengkristallen van 18 pCt. en meer AgI vertoonen merkwaardiger gedrag. Vooreerst zetten zich bij afkoeling beneden 157° de mengkristallen, die de samenstelling $\text{HgI}_2 \cdot 2 \text{AgI}$ hebben, plotseling om in eene verbinding van dezelfde samenstelling, hetgeen gepaard gaat met eene verandering van eene paarsche kleur in rood.

Dit punt van 157° is nu volkomen te vergelijken met het stolpunt eener chemische verbinding, die zich afzet uit een vloeibaar mengsel. Maar de analogie gaat verder. Indien zich eene chemische verbinding uit eene vloeibare oplossing afzetten kan van gelijke samenstelling, dan kan zij dat ook doen uit oplossingen wier samenstellingen in beide richtingen afwijken en dan geschiedt dat bij temperaturen, die lager liggen dan het stolpunt der vloeistof van gelijke samenstelling. Zoo nu ook hier. Uit mengkristallen die minder AgI bevatten geschiedt de afzetting der verbinding $\text{HgI}_2 \cdot 2 \text{AgI}$ bij temperaturen die dalen van 157° — 118° ; uit die met meer AgI bij temperaturen van 157° — 135° .

Verdere daling is onmogelijk omdat bij 118° en 135° twee punten optreden die volkomen analogie vertoonen met die eutectische punten, welke men ontmoet bij de stolling van vloeistofmengsels, die slechts ééne chemische verbinding afzetten. Zooals in zulke punten de overgeschoten vloeistof totaal stolt tot een conglomeraat van die verbinding met het eene of het andere zijner bestanddeelen, zoo slaan hier de overgebleven mengkristallen om tot een conglomeraat van de verbinding $\text{HgI}_2 \cdot 2 \text{AgI}$ met hetzij HgI_2 of AgI .

Bij de vloeibare oplossingen wordt de ligging van het eutectische punt bepaald door de snijding van de lijn voor de verbinding met die der eene of andere component.

Laatstgenoemde lijnen loopen dan door tot de smeltpunten der componenten.

Hier komt in plaats daarvan de overgangstemperatuur van HgI_2 (127°) en AgI (157°). De lijn voor de transformatie van mengkristallen in verbinding ontmoet dus ter weerszijden:

1^o. de lijn voor de transformatie van regulair in hexagonaal AgI welke door bijmenging van HgI_2 verlaagd wordt van 147° — 135° , de ontmoeting vindt hier plaats bij 90 pCt. mol. AgI ;

2^o. de lijn voor de transformatie van rhombisch in tetragonaal HgI_2 welke door bijmenging van AgI verlaagd wordt van 127° — 118° . Deze laatste lijn is echter onderbroken omdat de menging niet continu is van 4—10 pCt. De juiste samenstelling van de mengkristallen in het eutectisch punt aan deze zijde is nog niet bekend.

Beneden 118° en 135° zijn dus alle gestolde mengsels getransformeerd, hetzij in conglomeraten van dubbelzout met HgI_2 , hetzij met AgI . Of in beide iodiden nog eene geringe bijmenging van het andere iodide mogelijk is, is nog niet geheel zeker.

Komen nu deze conglomeraten bij verdere afkoeling op 45° aan, dan slaat de verbinding om in een anderen toestand (rood in geel), zoowel wanneer deze zuiver is als wanneer zij mechanisch gemengd is met HgI_2 of AgI .

In overeenstemming met deze opvatting werd dan ook gevonden dat deze omslagtemperatuur volkomen onafhankelijk was van het totaal bedrag der beide iodiden.

Het belangrijkste resultaat van het onderzoek is echter niet de juiste interpretatie van laatstgenoemden omslag die het verschaft, maar de transformatiën die de mengkristallen, welke bij stolling ontstaan, tusschen 157° en 118° ondergaan.

Wij hebben hier het tweede voorbeeld, dat mengkristallen zich in eene chemische verbinding omzetten; het eerste voorbeeld is geleverd door ADRIANI bij het racemische campheroxim. Wij hebben hier echter het eerste voorbeeld dat zich aan die omzetting aansluit de omzetting van de beide componenten, waardoor volkomene analogie ontstaat met algemeen bekende verschijnselen bij vloeibare oplossingen.

In het bijzonder is deze vondst belangrijk, omdat zij een samenhang van verschijnselen betreft, die naar het mij voorkomt ook optreedt bij de vorming van ijzercarbide uit mengkristallen van ijzer en kool, maar tot dusverre niet met zekerheid kon vastgesteld worden door de zeer hoge temperaturen waarbij die omzettingen geschieden.

Scheikunde. — De Heer P. VAN ROMBURGH doet eene mededeeling :
 „Over het gekristalliseerde bestanddeel van de aetherische olie
 van *Kaempferia Galanga* L.”

Destilleert men de rhizomen van *Kaempferia Galanga* L., een tot de familie der Zingiberaceae behoorende plant, die op Java onder den naam van kentjoer of tjekoer door de inlanders voor medisch en culinarisch gebruik op kleine schaal aangeplant wordt, met water, dan verkrijgt men aanvankelijk eene geringe hoeveelheid eener aetherische olie, die lichter is dan water. Later komt er een over die zwaarder is en rijkelijk kristallen afzet, terwijl er ten slotte bijna uitsluitend een gekristalliseerde stof overdestilleert. Men moet de destillatie zeer lang voortzetten daar deze stof zeer moeielijk vluchtig is. De opbrengst en ook de verhouding tusschen vast en vloeibaar product liep bij verschillende partijen zeer uiteen; waarschijnlijk zal de leeftijd der rhizomen hierop van invloed zijn, wat ik door proeven met planten, die ik onlangs liet uitzetten, later zal nagaan.

De kristallen, die zich uit de olie afzetten, kunnen zeer groote afmetingen verkrijgen, zijn sterk glanzend en doorschijnend en smelten bij 50°. Uit alcohol laten ze zich fraai omkristalliseeren. In een 20 pCt. oplossing in alcohol bleek de stof inactief te zijn.

De elementair-analyse gaf getallen, die voeren tot de samenstelling $C_{12}H_{14}O_3$, terwijl voor het moleculair-gewicht, bepaald volgens de methode van LANDSBERGER in aceton, 197 gevonden werd, (berekend voor $C_{12}H_{14}O_3$ 206).

Door verwarming met alcoholische kali ontstaat uit dit lichaam bijna onmiddellijk een brij van fraaie kristalletjes van een kaliumzout, waaruit met verdund zwavelzuur een in kleurlooze naalden kristalliseerend zuur in vrijheid gesteld kon worden. In water, ook bij kookhitte, is dit zuur moeielijk oplosbaar, in aether lost 't gemakkelijk op, uit verdunden methyalkohol laat het zich zeer goed omkristalliseeren.

Het smeltpunt ligt bij 169°, de stof smelt bij die temperatuur echter tot een opaliseerende vloeistof, die eerst bij 185° geheel doorzichtig wordt.

De elementair-analyse gaf getallen, die passen op een lichaam van de samenstelling $C_{10}H_{10}O_3$.

De oorspronkelijke stof hiermede C_2H_4 verschildende, moet dus een aethylester zijn. Om dit nader te bewijzen werd eene hoeveelheid van 30 gram met waterige natron verzeept en de ontstane alcohol afgedestilleerd. Na behandeling met droog kaliumcarbonaat en rectificatie over watervrij kopersulfaat werd eene bij 78° kokende vloeii-

stof verkregen, die alle eigenschappen van aethylalkohol vertoonde.

Van het zuur werd het kalium- en zilverzout gemaakt en geanalyseerd. De kaliumbepaling gaf 17.7 pCt. K (ber 17.6), de zilverbepaling 38.06 Ag (ber. 37.9).

Behandelt men een oplossing van het zuur in aethylalkohol met gasvormig zoutzuur, dan verkrijgt men een met den oorspronkelijken ester identisch product, bij 50° smeltende. De op analoge wijze bereide methylester smelt bij 90°.

In chloroform opgelost, addeert zoowel het zuur als de ester 2 atomen broom.

Het zuur vertoont noch aldehyde-, noch alkohol-, noch phenolachtige eigenschappen. Met joodwaterstof verhit, wordt er joodalkyl afgesplitst. Eene quantitatieve bepaling volgens ZEISEL gaf een hoeveelheid joodzilver, corresponderend met 16.85 pCt. methoxyl (ber. 17.4 pCt.).

Door oxydatie met kaliumpermanganaat in neutrale oplossing geeft de ester een aangenamen, aan meidoorn herinnerenden geur, terwijl er verder een zuur ontstaat, dat identisch bleek met anijszuur. De oxydatie van het zuur in zwak alkalische oplossing verloopt gemakkelijker; ook daarbij treedt de reuk naar anijsaldehyde op en men verkrijgt een goede opbrengst aan anijszuur. Hieruit volgt dus, dat de groep OCH_3 ten opzichte van de zijketen op den para-plaats staat en in verband met het additievermogen is de formule

1.4 $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH} \end{matrix}$ voor het zuur dus zeer waarschijnlijk en zou dit dus p. methoxykancelzuur zijn.

Inderdaad stemmen de eigenschappen ervan met die, welke men voor dit zuur opgegeven vindt, overeen ¹⁾. Alleen vindt men niet het eigenaardig gedrag bij het smelten vermeld, zoodat ik 't noodig achtte het synthetische zuur ter vergelijking te bereiden.

Volgens KNOEVENAGEL ²⁾ verkrijgt men 't door condensatie van anijsaldehyde met malonzuur onder den invloed van alcoholische ammoniak. Het volgens deze methode bereide zuur smolt eveneens bij 169° tot een opaliseerende vloeistof, die eerst bij 185° helder werd.

VORLÄNDER ³⁾ verkreeg door condensatie van anijsaldehyde met aethylacetaat onder den invloed van natrium den aethylester van het p. methoxykancelzuur. Deze bereidde ik mij eveneens, hij bleek iden-

¹⁾ In Beilstein's Handbuch vindt men ten onrechte vermeld, dat het p. methoxykancelzuur in gele naalden kristalliseert.

²⁾ Berl. Ber. 31 S. 2606.

³⁾ Ann. der Chemie. 294, S. 295.

tiek te zijn met het uit kentjoer verkregen product, terwijl het door verzeeping daaruit verkregen zuur bij smelting weer dezelfde eigenschappen vertoonde als dat uit kentjoer.

Wat de oorzaak van dat eigenaardig gedrag is, durf ik nog niet te beslissen. Wellicht is er vorming van een polymeer bij in 't spel, dan wel treedt het zuur in twee vloeibare isomeere modificaties¹⁾ op. Door verhitting boven het smeltpunt wordt het zuur weliswaar langzamerhand ontleed onder ontwikkeling van koolzuurgas, maar indien deze ontleding tijdens de smeltpuntsbepaling reeds van eenigen invloed was, zou zeer waarschijnlijk het smeltpunt bij herhaling der proef verlaagd worden. Dit is echter niet het geval.

Door behandeling van het uit kentjoer verkregen zuur in alcoholische oplossing met natriumamalgam, ontstaat het door WILL²⁾ reeds beschreven, bij 102° smeltende p. methoxyphenylpropionzuur.

De door denzelfden chemicus bereide methylester van methyl-naringinezuur³⁾, welke identiek is met den methylester van p. methoxykaneelzuur, smelt evenals de door mij verkregen methylester bij 90°, terwijl het door additie van broom daaruit gewonnen lichaam het smeltpunt vertoonde van den door VALENTINI beschreven methylester van dibroommethylparacumaarzuur.

Er is dus geen twijfel meer over of de gekristalliseerde stof, die het hoofdbestanddeel vormt van de aetherische olie uit *Kaempferia Galanga L.*, is de aethylester van p. methoxykaneelzuur, een lichaam dat nog niet in de natuur was aangetroffen en dat het betrekkelijk kleine aantal bekende aethylesters uit het plantenrijk met een komt vermeerderen.

Uit het vloeibare gedeelte van de olie kon ik, behalve natuurlijk den bovengenoemden ester, eene kleine hoeveelheid van een van 160°—170° kokend terpeen en eene in vacuo bij ongeveer 150° kokende blauwgroene vloeistof (waarschijnlijk een sesquiterpeen) afscheiden, terwijl er bovendien de aanwezigheid van een lager smeltend zuur in aangetoond kon worden, met welks onderzoek ik mij nog bezig houd.

1) Vergel.: RUDOLF SCHENCK, Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten. Zeitschr. f. phys. Chemie XXV, S. 337; XXVII S. 167.

2) Berl. Ber. XX S. 2530.

3) Berl. Ber. XX S. 301.

Geologie. — De Heer VAN BEMMELEN biedt, namens den Heer EUG. DUBOIS, eene mededeeling aan: „*De grootte van den kringloop der koolzure kalk en de ouderdom der aarde*”. I.

Evenals het water door verdamping in de atmosfeer wordt opgenomen om daaruit weder naar de aarde terug te keeren, zoo zien wij de koolzure kalk in een kringloop verkeeren, daar hier deze stof uit het kalkgesteente wordt opgelost en door de stroomende wateren naar de zee gevoerd, ginds door de werkzaamheid van organische wezens weder in vasten toestand wordt afgezet.

De grootte van dezen kringloop is voor de geologie van bijzondere beteekenis, omdat daarmede samenhangen vragen omtrent de vorming van dat carbonaat door ontleding van silicaatgesteenten en omtrent den tijd, welken de vorming vereischte.

Gaan wij bij het onderzoek naar die grootte uit van de beschouwing van het calciumcarbonaat in de zee.

De zee bevat op haren bodem en in zwevenden toestand een zoo groote hoeveelheid van vast calciumcarbonaat, in den vorm van resten van kalkschalen en skeletten van organismen, dat bij de onophoudelijke beweging en de daardoor plaats hebbende vermenging van het zeewater daarin wel calciumcarbonaat en -bicarbonaat als bij den bestaanden koolzuurdruk en de bestaande temperatuursverhoudingen van den dampkring verzadigde oplossingen kunnen worden aangenomen.

Uit de door Dr. ERNST COHEN op mijn verzoek welwillend ingestelde proeven bleek zulks werkelijk het geval te zijn. Naar W. DITTMAR¹⁾ bevat zeewater gemiddeld aan calciumcarbonaat 0.345 pCt. van al de zouten. Bij een zoutgehalte van 0.035, dat men als het gemiddelde der oceanen kan beschouwen,²⁾ zouden dus in 1 L. zeewater bevat zijn 120.7 mG. CaCO₃ en daarin 53.1 mG. vastgebonden CO₂. Als gemiddelde van 26 watermonsters op verschillende punten van den oceaen en op verschillende diepte genomen is te berekenen 54.9 mG. vastgebonden CO₂, terwijl bovendien 43.6 mG. CO₂ in losgebonden staat bicarbonaat helpen vormen³⁾. In goede overeenstemming daarmede had TORNÖE gevonden in Noordzeewater 53 mG. vastgebonden en 43 mG. bicarbonaat vormend CO₂⁴⁾. De resultaten van andere onderzoekers sluiten zich daarbij aan.

¹⁾ Report on researches into the composition of ocean water collected by H. M. S. Challenger. Challenger Reports, Physics and Chemistry. Vol. I. London 1884 p. 204.

²⁾ Vergelijk DITTMAR l. c. p. 201.

³⁾ l. c. p. 215.

⁴⁾ Berichte der Norwegischen Nordmeer-Expedition. Abt. Chemie. Geciteerd bij BOGUSLAWSKI, Handbuch der Ozeanographie. Stuttgart 1884. Bd. I. p. 139.

Wegens de groote gelijkmatigheid in de chemische samenstelling van het water der oceanen kan men daarom wel aannemen, dat in 1 L. zeewater gemiddeld 120 tot 125 mG. koolzure kalk en daaronder ongeveer 100 mG. als bicarbonaat in oplossing zijn. Het onderzoek van Dr. COHEN leerde, dat in kunstmatig zeewater, waarin de zouten minus calciumcarbonaat naar de gemiddelde door DITTMAR aangegeven verhouding voorhanden waren, uit een overmaat van gesuspendeerd poedervormig calciumcarbonaat en bij zoo langdurige doorvoering van een luchtstroom van 0.00045, alzoo een met het gemiddelde overeenstemmend koolzuurgehalte, dat evenwicht bereikt was, 125 mG. calciumcarbonaat in oplossing gingen.

Men kan aldus zeggen, dat in het zeewater de genoemde stof als een onder den gegeven koolzuurdruk van onzen dampkring verzadigde oplossing voorhanden is, en moet derhalve aannemen, dat al de koolzure kalk, welke de rivieren onophoudelijk aan de zee toevoeren, overmaat is.

Onder de in zwevenden staat door de groote rivieren getransporteerde stoffen is steeds calciumcarbonaat in aanzienlijke hoeveelheid aanwezig. Enkele zich over langere tijdsruimten uitstrekkende, daarop betrekking hebbende analyses mogen hier genoemd zijn. SCHMIDT¹⁾ vond bij 12 maandelijksche bepalingen voor het gehalte aan calciumcarbonaat van het gesuspendeerde slib van den Amoe-Darja 17.0 tot 19.6, gemiddeld 18.3 pCt., waaruit te berekenen is een gemiddelde hoeveelheid van 41.7 mG. van dat zout per L. water. BALLO²⁾ bepaalde in het (in zoutzuur) oplosbaar gedeelte van 300 mG. gesuspendeerde stoffen per L. rivierwater 5.53 pCt. van het totaal dier stoffen aan koolzuur gebonden kalk, alzoo 9 pCt. of 27 mG. CaCO₃ per L. Het water van den Blauwen Nijl bij Khartoem bevatte, naarmate het rivierpeil laag of hoog was, per L. 16.9 tot 62.1 mG. koolzure kalk in fijn-verdeelden, zwevenden staat³⁾. Het slib, dat de Nijl in zijn delta afzet bevat daarvan naar verschillende analyses 3.72 pCt.,⁴⁾ zoodat berekend naar het gemiddeld slibgehalte van 458 mG. per L., nabij de monden het Nijlwater gemiddeld 17 mG. CaCO₃ in zwevenden toestand zou bevat hebben.

Waar aldus een overmaat van gemakkelijk door de oplossende

¹⁾ C. SCHMIDT und F. DOHRANDT, Wassermenge und Suspensionsschlamm des Amu-Darja. Mémoires Acad. imp. St. Pétersbourg (7). Tome 25. n^o. 3. 1878. p. 31.

²⁾ Chemische Untersuchung des Wassers des Donaustromes bei Budapest. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 1878. p. 444.

³⁾ A. CHÉLU, Le Nil, le Soudan, l'Égypte. Paris 1891, p. 25.

⁴⁾ C. SCHMIDT, l. c. p. 40.

⁵⁾ CHÉLU, l. c. p. 203.

agentia aantastbare koolzure kalk in de rivieren voorhanden is, ligt de aanname voor de hand, dat ook in rivierwater de oplossing een verzadigde is, terwijl echter in het zeewater dit zout, wat zijn absolute hoeveelheid betreft, in vergelijking met de overige zouten op den achtergrond treedt, vormt het in het rivierwater bijna de helft der in veel zwakker oplossing voorhanden zouten. Naar eene samenstelling door Sir JOHN MURRAY¹⁾ der aan BISCHOF, ROTH en anderen ontleende analyses van 19 groote rivieren houdt 1 L. rivierwater gemiddeld in oplossing 186 mG. zouten, waarvan 79.6 mG. calciumearbonaat is.

Uit de door hun geologische strekking hoogst belangrijke experimenten van SCHLÖESING²⁾, die, op dergelijke wijze als nu Dr. ERNST COHEN voor zeewater gedaan heeft, in zuiver water een overmaat van poedervormige koolzure kalk met lucht, die een constante hoeveelheid koolzuur bevatte, in langdurige aanraking bracht, is aangetoond³⁾, dat in 1 L. daarvan bij gewone lucht (koolzuurdruk 0.0005) en 16° temperatuur 74.6 mG. calciumearbonaat kunnen worden opgelost. De oplossing geschiedt voor ongeveer 13.1 mG. als enkelvoudig earbonaat, onafhankelijk van den koolzuurdruk en zeer weinig afhankelijk van de temperatuur voor een grooter deel echter, namelijk 61.5 mG., als aan eene dubbele hoeveelheid CO₂ gebonden bicarbonaat; de hoeveelheid van dat gevormd bicarbonaat hangt, voor een gegeven temperatuur, van den koolzuurdruk af. De waarde van den koolzuurdruk en van de hoeveelheid bicarbonaat vormen twee geometrische reeksen, maar de reden van de eerste is grooter dan die van de tweede reeks. Bij 0.0008, dus ruim anderhalfvoudigen koolzuurdruk bedraagt de als bicarbonaat opgeloste hoeveelheid 71.9. Bij 0.05, dat is het honderdvoudige van den koolzuurdruk van den dampkring vermeerderd de hoeveelheid van het bicarbonaat slechts tot 346.9, dat is 5¹/₂ maal. Stijgt de koolzuurdruk tot 700 maal, dien in den dampkring, dan wordt de hoeveelheid gevormd calciumearbonaat slechts ongeveer 12 maal zoo groot als bij een koolzuurdruk van 0.0005 eener atmosfeer. Van de koolzuurspanning hangt de hoeveelheid gevormd bicarbonaat zoodanig

¹⁾ On the total annual rainfall on the land of the globe, and the relation of rainfall to the annual discharge of rivers. Scottish Geographical Magazine. Vol. 3. Edinburgh 1887. p. 76.

²⁾ Th. SCHLÖESING, Sur la dissolution du carbonate de chaux par l'acide carbonique. Comptes rendus de l'Académie des Sciences. Paris. Tome 74. (1872) p. 1552—1556 en Tome 75 (1872), p. 70—73.

³⁾ L. c. p. 1555.

af, dat wanneer men die spanning x noemt, de hoeveelheid van het bicarbonaat $y = \frac{x^{0,37866}}{0.92138}$. SCHLÆSING vond verder, dat met iederen graad temperatuursverandering de hoeveelheid van het opgeloste bicarbonaat ongeveer 1 pCt. verandert, namelijk stijgt bij verlaging der temperatuur, daalt wanneer deze rijst.

Het getal door SCHLÆSING gevonden voor de hoeveelheid van het bij den koolzuurdruk van den dampkring en 16° temperatuur opgeloste calciumcarbonaat ligt zoo nabij dat voor het gemiddeld gehalte aan die stof van rivierwater, dat gemiddeld een ongeveer even hooge temperatuur heeft (daar de gemiddelde temperatuur aan de oppervlakte der aarde 15° bedraagt), dat men wel kan aannemen, dat de groote rivieren de koolzure kalk in oplossing houden op dezelfde wijze als dat in zuiver water geschiedt, deels als enkelvoudig carbonaat, grootendeels echter als bicarbonaat, en dat de hoeveelheid van het dubbelzout daarbij bepaald wordt door den koolzuurdruk van den dampkring.

Het aantal der analyses, waaruit MURRAY de boven medegedeelde gemiddelden trok is daarvoor wel groot genoeg, maar het blijkt toch, wanneer men de voorhanden betrouwbare analyses van rivierwater vergelijkt, dat deze onderling tamelijk sterk afwijken, zoodat het gemiddelde slechts die beteekenis heeft, dat over het geheel de waarde van de hoeveelheid opgeloste koolzure kalk schommelt om het verzadigingsgetal voor koolzure kalk in zuiver water bij den koolzuurdruk van den dampkring. In sommige gevallen blijft het waargenomen gehalte daar beneden, meestal stijgt het erboven. Op een en dezelfde plaats verandert het gehalte van het rivierwater aan koolzure kalk naar den waterstand. Stijgt het water, zoo neemt wel het slibgehalte toe, maar het gehalte aan opgeloste stoffen en daaronder koolzure kalk, vermindert. Enkele voorbeelden mogen dat toelichten.

Naar de waarnemingen van VOILL¹⁾ veranderde het gehalte van het Rijnwater aan calciumcarbonaat, op dezelfde plaats, even boven Keulen, geschept, van 52.37 mG. per L. bij hoogen waterstand tot 109.37 mG. bij zeer lagen waterstand, dus in de verhouding 1 : 2. Die vermindering van het gehalte aan opgeloste stoffen in het algemeen en aan koolzure kalk in het bijzonder, wanneer de afvoer van water grooter is dan gewoonlijk, is een algemeen waargenomen feit, dat o.a. ook uit langdurige en nauwkeurig aangewende bepalingen aan het Donauwater

¹⁾ H. VOILL, Ueber die Bestandtheile des Rheinwassers bei Cöln, DINGLER's Polytechnisches Journal. Bd. 199. 1871. p. 311 sqq.

door BALLO¹⁾ en WOLFBAUER²⁾ en van het water van de Maas door SPRING en PROST afdoende gebleken is. WOLFBAUER vond (p. 414), dat het slibgehalte bij 23 gedurende een jaar met tusschenruimten van gemiddeld 16 dagen herhaalde bepalingen bleek te varieeren van 9.6 mG. als minimum tot 331.3 mG. per L. als maximum, welke beide getallen tot elkander in verhouding staan als 1 : 35, terwijl tegelijkertijd met het genoemde minimum van het slibgehalte een maximum van opgeloste stoffen van 207 mG. en tegelijk met gindsch maximum van het slibgehalte een minimum aan opgeloste stoffen van 130 mG. per L. bereikt werd, welke beide getallen tot elkander staan als 1.6 : 1.³⁾ Terwijl bij laag water de Blauwe Nijl bij Khartoem naar CHÉLU (l. c. p. 25) slechts 156.3 mG. en bij hoog water 1673.4 mG. slib per L. water voerde, dus in de verhouding 1 : 10.7 was tegelijkertijd de hoeveelheid der opgeloste stoffen bij hoog water nog iets, hoewel weinig hooger dan bij laag water, steeg nl. van 201.4 mG. tot 232 mG. per L. De opgeloste stoffen in het water der Maas bij Luik bereikten gedurende een jaar een maximum bij laag water van 279 mG. per L. en een minimum bij hoog water van 86.2 mG. per L. dus ruim het driedubbele van het minimum⁴⁾. Die uitersten worden echter slechts een enkelen dag bereikt. Over langere tijdsruimten zijn de verschillen veel minder groot.

Voor de Elbe in Bohemen bedroeg bij 22 over een jaar verdeelde bepalingen het minimaal gehalte aan CaO 20.3 mG., het maximaal gehalte 45 mG. per L. en even weinig aanzienlijke veranderingen vertoonden de hoeveelheden der overige stoffen⁵⁾, terwijl die der gesuspendeerde stoffen⁶⁾ van 1.13 tot 756.01 mG. per L. veranderden.

WOLFBAUER bevestigde verder het reeds herhaaldelijk opgemerkte verschijnsel, dat hoe zeer ook de absolute hoeveelheden der opgeloste

¹⁾ M. BALLO, Chemische Untersuchung des Wassers des Donaustromes bei Budapest. l. c. p. 441—445.

²⁾ J. F. WOLFBAUER, Die chemische Zusammensetzung des Wassers der Donau vor Wien im Jahre 1878. Sitzungsberichte der Math. Naturw. Classe d. Kön. Akad. Wiss. Wien. Bd. 87. p. 404—424.

³⁾ WOLFBAUER, l. c. Tabelle p. 422.

⁴⁾ W. SPRING et E. PROST, Etude sur les eaux de la Meuse. Annales de la Société géologique de Belgique. Tome 11 (1883—1884). Liège 1883. p. 175.

⁵⁾ F. ULLIK, Beobachtungen über die Bestimmung der während eines Jahres im Profile von Tetschen sich ergebenden Quantitätsschwankungen der Bestandtheile des Elbewassers und der von letzterem ausgeführten löslichen und unlöslichen Stoffe. Abhand. kön. böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften. VI. Folge. 10 Band. Math. Naturw. Classe. N^o. 6. Prag 1880. p. 31.

⁶⁾ Ibid. p. 28.

stoffen veranderen, de verhouding der bestanddeelen onderling ten naaste bij onveranderd blijft ¹⁾. Iets dergelijks is ook van de in het rivierwater zwevende deeltjes bekend en blijkt duidelijk uit de 12 maandelijksche analyses van het slib van den Amoe-Darja, medege- deeld door SCHMIDT ²⁾. Silicaten en kwarts bijv. varieerden daarin slechts van 76.2 tot 79.86 pCt. Daaruit volgt, hetgeen voor de navolgende beschouwingen van belang is, dat men de resultaten van enkele analyses op bepalingen van absolute hoeveelheden eener zelfde rivier mag toepassen.

Behalve die veranderingen in den tijd, die van den waterstand afhangen, en die, naar men algemeen heeft waargenomen, hoogstens en zeer voorbijgaand, de verhouding 1:3 kunnen bereiken, kent men veranderingen van het kalkgehalte der rivieren naar de plaats. Eenige rivieren hebben een hooger gemiddeld gehalte aan calciumcarbonaat dan andere, ofschoon onder groote rivieren die verschillen slechts gering zijn, veel geringer dan de tijdelijke, kortdurende veranderingen. Maar ook in dezelfde rivier en zelfs over geringe afstanden kan het gehalte eenigszins verschillend zijn. Dat bleek weder uit de bepalingen van VOHL. Het op eenzelfde dag, zoowel bij hoog als bij laag water, op drie verschillende punten, namelijk boven, binnen en beneden Keulen, geschept water bleek op zijn loop voorbij de stad rijker te worden aan koolzure kalk.

Hoeveelheid calciumcarbonaat, in m.G., bevat in 1 L. water van den Rijn,

	bij zeer lagen waterstand, op 21 October 1870.	bij hoogen waterstand, op 8 November 1870.
boven Keulen	109.37	52.37
binnen Keulen	115.78	68.92
beneden Keulen	123.44	108.68

Deze verrijking is klaarblijkelijk toe te schrijven aan den invloed van organische stoffen, koolstofverbindingen, welke in het water geraken en daarin voortdurend geoxideerd wordend, zoolang ze aanwezig zijn meer calciumcarbonaat als dubbelzout in oplossing houden dan het in het water geabsorbeerde koolzuur der atmosfeer alleen zou vermogen te doen. Dat werkelijk de organische stoffen in rivierwater snel geoxideerd worden blijkt uit het door ULLIK aangetoonde feit, dat die stoffen in waterproeven, die eenigen tijd bleven staan spoedig afnemen. Uit de door hem medegedeelde waarnemingen ³⁾ is af te leiden, dat gemiddeld in 24 uren 3.5 pCt. (van 1.7 tot 5.4 pCt.)

¹⁾ l. c. p. 415.

²⁾ l. c. p. 31.

³⁾ l. c. p. 6.

van de organische stoffen vergaan. Bacteriën en algen spelen daarbij wel de hoofdrol en dragen aldus het meeste bij tot de zoogenaamde zelfreiniging der rivieren.

Zeer leerzaam zijn in dat opzicht de onderzoeken van het water van meren, zooals die voornamelijk door DELEBECQUE zijn medegedeeld. Daarbij is gebleken, dat het water van meren, gevoed door beken en rivieren gelegen binnen stroomgebieden, die rijk genoeg aan kalkgesteenten zijn, in het algemeen des te meer koolzure kalk in oplossing neemt, naarmate het oppervlak van het meer kleiner is. De toename van den omtrek immers is geringer dan die van het oppervlak, geschiedt in het algemeen slechts als de vierkantswortel van het oppervlak. Een meer, welks oppervlak bijvoorbeeld $\frac{1}{9}$ is van dat van een ander meer, heeft, indien beiden gelijkvormig zijn, nog $\frac{1}{3}$ van diens omtrek. Bovendien neemt dikwijls ook de diepte met de lengte en breedte, hoewel geenszins evenredig daarmede, af, zoodat het watervolume van kleine meren in vergelijking met den omtrek zeer veel geringer is. Daar nu vooral van den omtrek uit organische stoffen toegang tot de meren hebben is het begrijpelijk, dat door de aanhoudend vloeiende koolzuurbron, welke deze stoffen bij hun vergaan leveren, het gehalte van het water der meren aan koolzure kalk, in den staat van bicarbonaat, onder overigens gelijke omstandigheden, grooter is naarmate het meer kleiner is. FOREL¹⁾ had er reeds op gewezen, dat in het bodemslijk van meren des te grooter hoeveelheid organische afval voorhanden is naarmate het meer kleiner is.

In de volgende meren, onderzocht door DELEBECQUE²⁾ vooral, alle gevoed door wateren in overeenkomstige kalkterreinen stroomend, is de invloed der grootte wel te herkennen.

	Oppervlak, in K.M ² .	Inhoud, in M ³ .	Ca Co ₃ , in mG. per L.
Meer van Genève ³⁾	582.40	8892000000.0	72.3
Lac du Bourget	44.62	3620.0	96.0
» d'Annecy	27.00	1123.5	123.7
» d'Aiguebelette	5.43	166.6	126.4
» de Paladru	3.90	97.2	150.9
» de Nantua	1.41	40.1	154.5
» de Sylans	0.50	4.8	152.6

Iets dergelijks is bij rivieren waar te nemen. Op gelijke lengte is eene groote rivier minder aan verontreiniging onderhevig dan eene kleinere

¹⁾ F. A. FOREL, Le Léman. Étude limnologique, Lausanne 1895. Tome II. p. 134.

²⁾ Archives des sciences physiques et naturelles. (3). Tome 27. Genève 1892. p. 569—570 en p. 134. Tome 28 p. 502.

³⁾ Naar FOREL en DELEBECQUE (zie onder).

rivier. De afstand van Genève tot Lyon is geringer dan die van Ontario-meer tot Vaudreuil (boven Montreal). Toch neemt de Rhône, omdat zij tot Lyon, bij dezelfde lengte der oeverlijnen, slechts $\frac{1}{45}$ van het water van den Sint Laurens-stroom bevat, veel meer organische stoffen op en dientengevolge hield dan ook de Rhône bij Lyon ¹⁾ in den winter 150, in den zomer 100 mG. CaCO_3 per L. opgelost, de Sint Laurens-stroom ²⁾ (op 30 Maart) slechts 80.5 mG., terwijl in de groote meren waarvan zij het water afvoeren slechts ongeveer evenveel CaCO_3 is opgelost als in zuiver water.

Zoetwatermeren met afvoer hebben, voor de beoordeeling van de hier besproken vraagstukken, groote beteekenis wegens de vrij wel constante samenstelling hunner wateren, die een gevolg is van het in vergelijking met dat van het aan- en afgevoerde water groot volumen. Het meer van Genève bevat ongeveer 11 maal zooveel water als het jaarlijksch debiet van de Rhône bij Genève bedraagt, het Ontario-meer 10 maal zooveel als langs den Sint Laurens-stroom ieder jaar afvloeit, het water van het meer van Annecy wordt in 3.3 jaar gemiddeld vernieuwd en dat van het meer van Paladru in 4 jaar ³⁾. Aldus heeft een enkele analyse reeds veel waarde. De verhouding van de koolzure kalk in het water van eenige meren zij daarom nog iets nader besproken.

Zeer groote meren ontvangen betrekkelijk zoo weinig organische stoffen, en hun gehalte aan calciumcarbonaat staat aldus in zoo hooge mate onder den invloed van den koolzuurdruk der atmosfeer alleen, dat het met hetgeen door SCHLESING experimenteel voor zuiver water is vastgesteld overeenkomt. Naar 11 betrouwbare analyses van het overigens slechts door tijdelijk en lokaal minder volkomen menging en wijzigingen van de temperatuur en den luchtdruk, en dan nog weinig in samenstelling veranderlijk water van het meer van Genève bevat dit per L. onder 175 mG. opgeloste vaste stoffen 74.9 mG. calciumcarbonaat ⁴⁾. DELEBECQUE ⁵⁾ zegt, dat het eerstgenoemde getal niet juist is; men vindt als gemiddelde van 33 door hem medegedeelde bepalingen 169 mG. opgeloste vaste stoffen per L. meerwater, waarin derhalve 72.3 mG. calciumcarbonaat bevat zijn. Het meer van Genève heeft een oppervlak van 582.4 K.M². een inhoud van 89 K.M³. en bij een gemiddeld jaarlijksch debiet

¹⁾ Naar BOUSSINGAULT en PASQUIER, geciteerd bij G. BISCHOF, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. 2 Aufl. Bd. I. Bonn 1863, p. 272.

²⁾ Naar T. S. HUNT, Geology of Canada 1863, p. 567. Ook in Philos. Magazine (4). vol. 13, p. 239. Het water werd gesehept aan het Point des Cascades bij Vaudreuil, den 30sten Maart 1863.

³⁾ FOREL, l. c. Tome I, p. 446, en DELEBECQUE l. c.

⁴⁾ FOREL, Le Léman II, p. 587.

⁵⁾ A. DELEBECQUE, Les lacs français. Paris 1898, p. 191 en 197-198.

der Rhône bij Genève van 8 K.M³. vertoeft het water dus, zooals reeds is gezegd, gemiddeld ongeveer 11 jaar in dat waterbekken. Aldus kunnen organische stoffen, die de aanvoerende rivieren in het meer brengen en die van de oevers daarin geraken nauwelijks merkbaren invloed op de hoeveelheid van het opgeloste calciumcarbonaat hebben. Inderdaad bevat het water van het meer van Genève slechts weinig organische stoffen, gemiddeld 5.5 mG. per L. ¹⁾, terwijl rivieren naar MURRAY's opgaaf gemiddeld 19 mG. bevatten. In het water van de Donau vond WOLFBAUER wel slechts 5.6 mG., daarnaast komen echter nog gesuspendeerde organische stoffen voor, naar BALLO 20 mG. per L., die in het meer van Genève zoo goed als geheel ontbreken. ULLIK ²⁾ zag gedurende een jaar op slechts drie dagen de organische stoffen in het water der Elbe beneden 6 mG. dalen en vond voor het minimum 5 mG., voor het maximum 22.6 mG. p. L.

Het meer van Genève houdt daarom, in onderscheid met eveneens in kalkstreken gelegen doch kleiner meren, nauwelijks meer calciumcarbonaat in oplossing dan beantwoordt aan de koolzuurspanning in den dampkring. Stelt men met DELEBECQUE, dat de laatste 0.00029 van haar volumen koolzuur bevat, zoo vindt men bij den gemiddelden luchtdruk, die op het meer van Genève heerscht, van 730 mM., voor de koolzuurspanning 0.000425 en berekent daarmede naar de formule van SCHLÆSING, dat 70.5 mG. calciumcarbonaat bij 16° temperatuur in 1 L. zuiver water als enkelvoudig- en als dubbelzout kunnen worden opgelost, derhalve bij 9.6°, de gemiddelde temperatuur aan de oppervlakte van het meer van Genève van 75m G. ³⁾. Bij het gemiddeld koolzuurgehalte der lucht op het noordelijk half-rond van 0.000282 vol. pCt. ⁴⁾ en den gemiddelden luchtdruk aan de uitmondingen der rivieren in de zee van 762 mM., vindt men dat 70.8 mG. calciumcarbonaat in 1 L. water oplosbaar is.

De groote Noord-Amerikaansche meren, welke afvloeiing door den Sint Laurens-stroom bezorgd wordt, hebben 425 maal het oppervlak van het meer van Genève en ongeveer 500 maal diens inhoud, terwijl het Ontario-meer, dat direct in den Sint Laurens-stroom afvloeit, 34 maal het oppervlak en 40 maal het volumen van het meer van Genève bezit. Door den Sint Laurens met een jaarlijkseh debiet van 364 K.M³., zou het Ontario-meer, indien zijn water niet

¹⁾ FOREL, Le Léman, II p. 615.

²⁾ L. c., p. 31.

³⁾ DELEBECQUE (Les lacs français, p. 218) komt tot andere resultaten door abusievelijk de volumeverhouding van het koolzuur in de plaats van de spanning te stellen.

⁴⁾ A. MÜNTZ et E. AUBIN, Recherches sur l'acide carbonique de l'air. Mission scient. du Cap Horn 1882-1883. Tome III. Paris 1886, p. A. 82.

voortdurend vernieuwd werd, in ongeveer 10 jaren geheel leegvloeien. Onder die omstandigheden kan men, ook op grond van eene enkele analyse, aannemen dat het water van den Sint Laurens-stroom boven Montreal, waar het zich nog slechts met een enkel onbeduidend riviertje vermengd, slechts weinig rijker aan koolzure kalk kan zijn dan het meerwater zelf. In goede overeenstemming met BISCHOF ¹⁾ bereken ik uit de daar ook medegedeelde directe uitkomsten der analyse 80.5 mG. CaCO₃ per L. Het gehalte van het Ontario-meerwater aan dat zout zal aldus wel van dat van het meer van Genève weinig afwijken.

Het water van het Peipus-meer in Rusland, een ander groot zoetwaterbekken (van 6238 K.M.² oppervlak en 12 M. grootste diepte) bevatte naar de analyse van C. SCHMIDT ²⁾ in den zomer 67 mG. CaCO₃ per L.

In het voedingsgebied van alle tot hiertoe genoemde rivieren en meren zijn kalkgesteenten rijkelijk vertegenwoordigd. Ook bevat het slijk van hunnen bodem veel calciumcarbonaat en bij alle voeren de voedingsstroomen gemiddeld meer van dat zout in oplossing aan, dan het meerwater bevat ³⁾. Het slib van het meer van Genève bevat gemiddeld 27.8 pCt. (minimum 14.9 pCt.) CaCO₃ ⁴⁾, dat van het meer van Bourget ⁵⁾ 55.5 pCt., van Ancecy 28 tot 79 pCt., van Aiguebelette 29.7 pCt., van Paladru 84.7 pCt., van Nantua 56.3 pCt., van Sylans 73 pCt. ⁶⁾.

Dat die wateren met CaCO₃ verzadigd moeten zijn blijkt aldus duidelijk.

Wat de analyses van rivierwater betreft zij voornamelijk verwezen naar BISCHOF en ROTH ⁷⁾. Eenige betrouwbare en bijzonder belangrijke analyses mogen hier nog op den voorgrond worden gesteld.

Naar twee analyses van VOHL (l. c.), eene bij hoog water en eene bij laag water van boven Keulen geschept Rijnwater (binnen en beneden Keulen heeft een tijdelijke toename van het gehalte aan

¹⁾ G. BISCHOF, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. 2e Auflage. Bonn 1863, Bd. I, p. 271 u. 299.

²⁾ Bulletin de l'Académie impér. des Sciences St. Pétersbourg, T. 16. 1871. p. 192.

³⁾ Naar DUPARC (Le Lac d'Ancecy, Archives des sciences physiques et naturelles. (3). Tome 31. Genève 1894, p. 197) bevat het door 13 beken in het meer van Ancecy vloeiende water gemiddeld 199.1 mG. CaCO₃ per L., dat van het meer zelf 50 mG. minder. De overmaat wordt door algen, onder vorming van kalktuf, verbruikt. Vergelijk ook DELEBECQUE (Les lacs français, p. 231) aangaande andere meren.

⁴⁾ Berekend naar 15 door FOREL medegedeelde analyses (Le Léman, I, p. 122 - 124).

⁵⁾ Berekend naar de opgaven in DELEBECQUE's Lacs français, p. 91.

⁶⁾ Archives, Genève. Tome 27. p. 573 en Tome 31. p. 197.

⁷⁾ J. ROTH, Allgemeine und chemische Geologie. Berlin 1879. B.I. I. p. 457 seq.

koolzure kalk plaats) bevat dit gemiddeld 80.8 mG. CaCO_3 per L. BISCHOF vond gedurende laagwater bij Bonn 94.6 mG., J. W. GUNNING ¹⁾ in Februari 1852 bij Arnhem 87.5 mG. Enkele andere analyses van Rijnwater gaven iets hooger getallen, zooals die van FREYTAG (boven Keulen in 1853 en 1855) 132.3 en 134.1 mG. en SAINTE CLAIRE DEVILLE (1848 bij Straatsburg) 135.6 mG. per L. (aangehaald door VOHL).

De gedurende een jaar door SPRING en PROST dagelijks herhaalde bepalingen van de opgeloste stoffen in het water der Maas bij Luik, en de analyse dier stoffen, verzameld in dertien naar den waterstand onderscheiden perioden, leeren, dat de Maas gemiddeld 90 mG. CaCO_3 per L. water bevat ²⁾.

Naar WOLFBAUER's analyses van 23, met tusschenruimten van ongeveer 16 dagen, gedurende een jaar geschepte proeven bevat het water van den Donau voor Weenen gemiddeld per Liter 97.9 mG., naar ééne analyse van BALLO bij Budapest (midden November) 88.7 mG. calciumcarbonaat.

De Embach boven Dorpat en de Welikaja bij Pskow, die beiden in het Peipus-meer uitstroomen, bezitten 's zomers bij laag water 88, resp. 82.5 mG. calciumcarbonaat opgelost per L. water ³⁾.

De Syr-Darja bevat naar eene analyse van C. SCHMIDT (Mei 1878) ⁴⁾ 86.4 mG. CaCO_3 per L. water.

De Blauwe Nijl bij Khartoem gemiddeld (van hoog en laag water) 77.5 mG. ⁵⁾.

Uit de analyses van water van den Nijl bij Cairo medegedeeld door CHÉLU (p. 177) blijkt dat gemiddeld (bij 12-maandelijksche waarnemingen) onder de opgeloste stoffen 42.5 mG. CaO voorkomt, hetgeen zou beantwoorden aan 96.6 CaCO_3 per L. Een deel van die kalk is echter als sulfaat voorhanden, in welke hoeveelheid is uit de, naar 't schijnt foutief wedergegeven overige resultaten der analyses niet na te gaan.

Van het water van den Mississippi, die als zeer groote rivier, met

¹⁾ Onderzoek naar den oorsprong en de scheikundige natuur van eenige nederlandsche wateren. Utrecht 1853, p. 66. — Ook in *Journal für praktische Chemie*, Bd. 61 (1854), p. 139.

²⁾ Berekend naar de opgaven (l. c. 208 en 212) van de gedurende één jaar vervoerde opgeloste stoffen en het waterdebiet. — Vier analyses van Maaswater door CHANDELON (geciteerd bij BISCHOF) geven een gemiddelde van 86.3 mG., een van GUNNING (l. c.) (bij Grave) 72 mG. per L.

³⁾ C. SCHMIDT, *Bulletin Acad. d. Sciences St. Pétersbourg* 1875. T. 20. p. 134.

⁴⁾ *Mémoires de l'Académie des Sciences de St. Pétersbourg* (7), T. 29. p. 25 (1881).

⁵⁾ CHÉLU, l. c. p. 25.

een stroomgebied gelijk aan 16 maal dat van den Rijn, hier zeer veel gewicht zou in de schaal legger, zijn mij slechts twee analyses bekend, eene van AVEQUIN¹⁾ en eene andere van JONES²⁾. Naar AVEQUIN bevatte in Augustus 1856 1 gallon water van den Mississippi boven New Orleans (bij Carrolton) 7.307 grains calcium- en magnesiumcarbonaat, naar JONES bij New Orleans 1 L. 92.8 mG. CaCO₃ en geen Magnesia. Stelt men naar de gebruikelijke verhouding 1 gallon water gelijk aan 70000 grains (tr.) dan zou uit de analyse van den eerst genoemden onderzoeker volgen, dat 1 L. water van den Mississippi toen 95.8 mG. CaCO₃ + MgCO₃ opgelost hield. Daar magnesia in ieder geval slechts in geringe hoeveelheden voorkomt blijken beide getallen goed met elkander overeen te stemmen. Stelt men echter met MELLARD READE 1 gallon gelijk aan 56000 grains, dan zou het getal voor de opgeloste carbonaten worden 130.4 mG. Was een gallon bedoeld van 77000 grains (av.) dan zouden in 1 L. water 87 mG. aardcarbonaten bevat zijn geweest. Naar de waarden voor den jaarlijkschen afvoer van calciumcarbonaat en het waterdebit van den Mississippi medegedeeld door RUSSELL is een gehalte van 75.5 mG. per L. te berekenen.

Het gemiddeld gehalte aan calciumcarbonaat van 20 rivieren van Noord-Amerika, waaronder echter eenige van geringe grootte zijn, is volgens RUSSELL³⁾ 56.4 mG. per L.

Van de wateren van de Rio de la Plata, eene rivier die in grootte van haar stroomgebied weinig voor den Mississippi onderdoet en een aanzienlijker waterdebit heeft, bestaat naar MELLARD READE „a very exhaustive series of observations and analyses” door JUAN J. J. KYLE, gedurende 1873 en 1874 verricht, en waarvan hij de resultaten heeft neergelegd in een „pamphlet” van 11 paginas in 1873 te Buenos-Aires verschenen, dat ik tot mijn leedwezen noch heb kunnen aanschaffen noch vermocht in te zien. Als gemiddeld gehalte aan vaste opgeloste stoffen van 14 analyses van water, genomen boven en nabij Buenos-Aires, geeft MELLARD READE $\frac{1}{6143}$ op en van twee analyses in September $\frac{1}{3125}$. Stelt men de 16 analyses gelijkwaardig, zoo verkrijgt een algemeen gemiddelde van $\frac{1}{6025}$ of 0.166 mG. per L. water, een getal, dat zoo goed overeenstemt met wat men bij de allermeeste overige groote rivieren heeft waargenomen,

¹⁾ A. AVEQUIN, Journ. Pharm. (3). Vol. 37 p. 258. 1857. Geciteerd door T. MELLARD READE in American Journal of Science (3) Vol. 29. 1885 p. 291.

²⁾ W. J. JONES, Report La. St. Board of Health 1882, p. 370, aangehaald door J. C. RUSSELL in: Geological History of the Lake Lahontan, Monograph of the U. S. Geological Survey, Vol. XI. 1885. p. 176, Table A.

³⁾ l. c. p. 175.

⁴⁾ l. c. p. 174.

dat bij de gelijkheid welke in de verhouding der opgeloste zouten bestaat en waarin groote rivieren ook nauwelijks onderling afwijken, men wel kan aannemen, dat calciumcarbonaat in het water der La Plata-rivier in de gewone verhouding is opgelost.

Herinnerd mag hier nog worden aan de bij BISCHOF (l. c. p. 271 en 272) medegedeelde 9 analyses van het water van de Theems, die alle een hoog gehalte aan CaCO_3 aantoonen, namelijk van 115.6 mG. tot 205.4 mG. per L., evenals die van het water van de Seine bij Parijs naar POGGIALE¹⁾, waarbij gedurende een jaar gemiddeld 115 mG. gevonden werd en naar SAINTE CLAIRE DEVILLE, die 163.5 mG. per L. in het Seine-water beneden Parijs vond. Deze uitkomsten wijzen weder op de toename van het gehalte aan calciumcarbonaat door verontreiniging van het water met organische stoffen²⁾.

Onder de kleinere rivieren zijn er vele, die over een kalksteenbodem stroomen of daaruit bronnen opnemen en zeer rijk aan opgelost calciumcarbonaat zijn, gedeeltelijk, omdat ze nog niet verluicht bronwater, dat onder een hoogerem druk CO_2 heeft opgenomen, bevatten, gedeeltelijk wegens hun meerdere bedeeeling met organische stoffen. Zij verliezen in hun verder verloop veel van dat kalkgehalte.

Eenige andere kleine rivieren, die over kristallijne silicaatgesteenten stroomen, zijn daarentegen zeer arm aan calciumcarbonaat. Op dat feit wordt onder nog nader ingegaan.

Wat de groote rivieren betreft kan uit bovenstaande gegevens en beschouwingen blijken dat in het water, dat zij in de zee voeren koolzure kalk opgelost voorkomt in eene verhouding, die over het geheel weinig kan afwijken van die welke zou bestaan, wanneer alleen het koolzuur van den dampkring daarop invloed had en een overmaat van vaste koolzure kalk voorhanden was. Er vloeit wel weinig rivierwater in de zee, dat niet gelegenheid gehad heeft zich in de over den aardbodem algemeen verspreide kalkgesteenten met koolzure kalk te verzadigen. En terwijl algemeen de groote rivieren bij laag water iets meer calciumcarbonaat bevatten, daalt het gehalte bij hoog water iets beneden het verzadigingsgetal van zuiver water. Neemt men aan, dat het water, hetwelk de rivieren in de zee brengen, gemiddeld evenveel calciumcarbonaat in oplossing houdt, als in zuiver water kan bevat zijn, laat men derhalve tegen den invloed van het koolzuur, dat door het vergaan van organische stoffen

¹⁾ Jahresber. der Chemie 1855. p. 821.

²⁾ H. M. WITT, On the variation in the chemical composition of the Thames water. Philos. Magaz. (4). Vol. 12. London 1856. p. 114—122, deelt nog een aantal analyses van 't water van de Theems bij Kingston en Chelsea mede, volgens welke bijv. bij een gehalte aan calciumcarbonaat van 137.3 mG. 23.3 mG. organische stoffen gevonden werden.

ontwikkeld wordt, opwegen dien van de tijdelijke verdunning bij hoog water en dien van de weinige direct in de zee vloeiende rivieren, welke armer aan kalk zijn, zoo kan men daarmee niet ver van de waarheid zijn ¹⁾.

De totale hoeveelheid van het water, dat de rivieren jaarlijks in zee voeren is herhaaldelijk geschat; door E. RÉCLUS ²⁾ op 28000 K.M³, door A. WOEIKOFF ³⁾ op 18800 K.M³, door Sir JOHN MURRAY ⁴⁾ naar de beste voorhanden gegevens op 27000 K.M³. en DE LAPPARENT en PENCK sluiten zich bij MURRAY aan.

Men kan dan naar MURRAY's getal, wanneer men tevens aanneemt, dat het water, hetwelk de rivieren in de zee storten per Liter gemiddeld 74 mG. calciumcarbonaat bevat, berekenen, dat aldus jaarlijks ongeveer 2 biljoen KG. calciumcarbonaat, die als vast gesteente een inhoud zouden hebben van ongeveer $\frac{3}{4}$ K.M³. en een kubus zouden kunnen vormen van ruim 900 M. zijde, in opgelosten staat in de zee gebracht worden.

Aangezien nu het zeewater met calciumcarbonaat verzadigd is, de hoeveelheid van het zeewater niet merkbaar verandert en het, eindelijk, geheel onaannemelijk is, dat die jaarlijksche overmaat alleen of voor een groot deel zou dienen om het calciumsulfaat der zee te vermeerderen, daar laatstgenoemd zout slechts in ongeveer de 10-voudige hoeveelheid van het calciumcarbonaat daarin voorkomt en derhalve in slechts 800000 maal zoo groote quantiteit als die jaarlijksche overmaat zelf bedraagt, moeten die 2 biljoen KG. calciumcarbonaat ieder jaar uit den opgelosten staat in den vasten toestand overgaan. Dat zulks in hoofdzaak of geheel door de werkzaamheid van organismen geschiedt en, zooals men nu weet, grootendeels langs een omweg door calciumsulfaat heen, doet hier niets ter zake. Dat, van den anderen kant, die nu in de zee weder vast geworden koolzure kalk, eenmaal door de endogene krachten onzer planeet opgeheven en tot land gemaakt, opnieuw in oplossing gebracht en denzelfden weg zal gaan, volgt zoowel daaruit, dat reeds in de archaïsche formatie en in alle latere vormingen machtige kalksteenlagen voorkomen als uit het feit, dat alle rivieren en meren in welker voedingsgebied geen kalkgebergten voorkomen zeer weinig

¹⁾ Het bedoeld surplus, dat de organische stoffen in het water geleidelijk ontwikkelen kan den koolzuurdruk daarin nooit hoog doen stijgen, zooals reeds blijkt uit het feit, dat geenszins altijd in den zomer de hoeveelheid van het opgeloste CaCO₃ het grootst is; het grooter absorbeerend vermogen bij lager temperatuur overweegt in den regel.

²⁾ La Terre. Vol. I. 4me Edition p. 514—517.

³⁾ Die Klimate der Erde. Jena 1887. p. 50.

⁴⁾ l. c. p. 70.

koolzure kalk in oplossing houden. De reeds bij BISCHOF geciteerde voorbeelden van de Dec bij Aberdeen, welker bronnen in kristallijne silicaatgesteenten (graniet) gelegen zijn en die slechts 12.2 mG. Ca CO_3 per L. water bevatten en van de gletscherbeken Möll bij Heiligenblut en Oetz bij Vent, die over kristallijne leien vloeiend, slechts 8.4 resp. 4.5 mG. van dat zout per L. water in oplossing bezaten, terwijl daarentegen de Lutschine bij Grindelwald, met kalksteen tot onderlaag, vlak bij den gletscher nog 40.5 mG. bevatte, mogen hier als bewijs genoemd worden, dat verreweg het grootste deel van het Ca CO_3 , dat de rivieren in de zee brengen uit kalksteengebergten afkomstig is, welke uit reeds vroeger in de zee vast geworden calciumcarbonaat gevormd zijn.

Het water van de Elbe is, wanneer het Tetschen, nabij de noordelijke grens van Bohemen, bereikt, nog bijna alleen in aanraking geweest met kristallijne silicaatgesteenten en zandsteenen en alleen in het silurische bekken van Praag ook met eenige kalkgesteenten. Het bevat naar de in 22 perioden gedurende een jaar gedane bepalingen van ULLIK ¹⁾ slechts per L. 67.5 mG. opgeloste stoffen (excl. de organische), waarvan 50 mG. calciumcarbonaat. Dat is niet meer dan ongeveer de helft van hetgeen eene met organische stoffen zoo rijk bedeelde rivier als de Elbe bij Tetschen zou kunnen opnemen, indien hare wateren op zoo ruime wijze met kalksteen in aanraking kwamen als dat met de meeste groote rivieren het geval is. In het slib zijn dan ook nauwelijks sporen van vaste koolzure kalk, per L. water minder dan 1 mG. ¹⁾ aanwezig.

In zes meertjes van de granietstreken van het Plateau Central van Frankrijk vond DELEBECQUE slechts 18 tot 77 mG. opgeloste vaste bestanddeelen, gemiddeld 39 mG. per L. water ²⁾, terwijl 14 even kleine meren van het kalksteenrijke departement Jura 108.6 tot 195.6, gemiddeld 147 mG. vaste stoffen per L. water opgelost hielden ³⁾. De meren van Gérardmer, in het departement der Vogezen en Issarlès (dep. Ardèche), welker voedingsgebied in graniet gelegen is, houden per L. water 5.9 en 10 mG. calciumcarbonaat in oplossing, die van Chauvet en Pavin (Puy-de-Dôme) in bazalt gelegen, 6.8 en 15.7 mG., terwijl aan opgeloste stoffen in het geheel 21.1, 27, 21 en 79 mG., per L. daarin voorkomen ⁴⁾.

¹⁾ Berekend naar het totaal der jaarlijks afgevoerde opgeloste en der gesuspendeerde stoffen (l. c. p. 53) en het jaarlijksch waterdebiet (p. 51). Op haar verder verloop heeft de Elbe zooveel gelegenheid om stoffen, en daaronder vooral koolzure kalk, op te lossen, dat haar water boven Hamburg 237 mG. opgeloste stoffen per L. bevat. (PENCK, Morphologie der Erdoberfläche. Stuttgart 1894. I Theil, p. 309.)

²⁾ Archives etc. Genève 1892, (3) T. 23 p. 504.

³⁾ Ibid. p. 503.

⁴⁾ Berekend naar de resultaten der analyses medegedeeld door DELEBECQUE, Les lacs français, p. 202—203, Vergelijk ook Carte Géologique de France au $\frac{1}{80000}$, feuilles Épinal, le Puy en Brioude.

De Rachel-See, een in het Beiersche Woud in cordiëriet-gneis gelegen bergmeertje met afvloeiing, bevat naar de analyse van H. L. JOHNSON ¹⁾ slechts 2.22 mG. Ca CO₃ per L. water. Het groote Onega-meer ²⁾, dat bijna geheel door Finlandsche granieten en diorieten omgeven is, bevat slechts 10.8 mG. Ca CO₃ per L. water. Andere meren, die hun water geheel of grootendeels van diluviale terreinen ontvangen, zijn even arm aan Ca CO₃. Aldus het Starnberger meer (de Würmsee) in Beieren ³⁾, dat slechts 4.8 mG. Ca CO₃ per L. water in oplossing houdt en het Loch Kathrine in Schotland, dat naar de analyse van WALLACE ⁴⁾ per L. water slechts 3.7 mG. CaO, die grootendeels nog aan SO₃ gebonden zijn, bevat, en welks voedingsgebied naar de beschrijving van Sir JOHN MURRAY en F. P. PULLAR ⁵⁾ bijna geheel uit pleistocene klei-, zand- en grintvormingen naast grofkorrelige zandsteenlei (shistose grit) bestaat, met eenige glimmerlei en zeer weinig dioriet, terreinen die geen van alle koolzure kalkgesteenten bevatten; ook ontbreekt deze in het slijk op den bodem van het meertje (l. c. p. 329). Ook de beide laatstgenoemde meren zijn, als voorzien van ruime afvloeiing, met het meer van Genève en de overige bovengenoemde kalkrijke meren, wat hun zeer weinig veranderende en van de chemische gesteldheid van hun voedings-terrein afhankelijke samenstelling betreft, te vergelijken. Evenzoo het zeer groote Baikalmeer, dat door de Boven-Angara en de Selenga doorstroomd wordt, bovendien nog een paar honderd kleinere rivieren en beken opneemt en door de Beneden-Angara afvloeit. Zoover de streck geologisch onderzocht is komen in het voedingsgebied van het Baikalmeer, behalve diluviale vormen slechts archaeische gesteenten, welke laatsten echter mogelijk een weinig kalk bezitten, voor. Naar de analyse van SCHMIDT ⁶⁾ berekend, bevat zijn water (April 1877 onder het ijs geschept) per L. niet meer dan 40.1 mG. calciumcarbonaat. Een ander, kleiner, ongeveer 150 KM² metend bekken met afvloeiing, het Tschaldyr-meer in Armenië, dat slechts uitloogingswater van trachieten bevat, hield (28 Juli 1879) per Liter 42.5 mG. calciumcarbonaat in oplossing. Dit, voor een in silicaatgesteenten gelegen bekken, betrekkelijk hoog cijfer is wel te verklaren uit de

¹⁾ LIEBIG's Annalen der Chemie Bd. 95 (1855). p. 230.

²⁾ C. SCHMIDT, in Bull. Acad. St. Pétersbourg T. 28 (1883). p. 248.

³⁾ MENDIUS, in Jahresber. der Chemie für 1856 p. 765.

⁴⁾ Report of the British Association for the Advancement of Science, held at Manchester 1861. London 1862. p. 94.

⁵⁾ Geographical Magazine. Vol. 25. 1900. Plate II.

⁶⁾ C. SCHMIDT in Bull. Acad. St. Pétersbourg. Tome 24 (1878). p. 420.

voortdurende beweging van het ondiepe meer door heftige windstooten, welke het melkachtig troebel houden ¹⁾. Ten gevolge daarvan kan namelijk de gesuspendeerde detritus van het gesteente door water en koolzuur gemakkelijker worden aangetast.

Naar de schatting van TILLO ²⁾ beslaan de kristallijne silicaatgesteenten ongeveer $\frac{1}{4}$ van het landoppervlak der aarde, zeker veel grooter oppervlak dan door de kalkgesteenten wordt ingenomen. Daar nu toch de rivieren hun koolzure kalk voor het allergrootste gedeelte blijken te ontleenen aan de kalkgebergten, volgt daaruit, dat de nieuwworming van de koolzure kalk uit kiezelzure kalk een zeer veel langzamer proces is dan het oplossen van de gepreformeerde kalksteen, en dat derhalve de boven berekende hoeveelheid van 2 biljoen KG., calciumcarbonaat grootendeels een werkelijken kringloop vormt, waarbij zich slechts weinig nieuw carbonaat voegt, ofschoon al de koolzure kalk der aarde door ontleding van silicaten allengs moet ontstaan zijn.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt, namens de Heeren ERNST COHEN en H. RAKEN een opstel aan: „*De oplosbaarheid van koolzure kalk in zeeewater*”.

Bij de opstelling eener theorie over den ouderdom der aarde was het voor Prof. EUGÈNE DUBOIS van gewicht nadere data over de oplosbaarheid van koolzure kalk in zeeewater onder de gewone omstandigheden wat temperatuur en barometerstand betreft, te bezitten.

Het is op zijn verzoek, dat wij een onderzoek uitvoerden, teneinde die gegevens te verkrijgen.

De gang van zaken was, dat zeeewater, in aanraking met dampkringslucht, (met normaal koolzuurgehalte) met koolzure kalk verzadigd werd en dat na het intreden der verzadiging de hoeveelheid CaCO_3 , die in een bepaald volume in oplossing was gegaan, langs analytischen weg werd bepaald.

Inrichting der Proeven.

Wij bereidden eenige liters zeeewater, daarbij als samenstelling die aannemende, welke door DITTMAR gevonden is ³⁾.

¹⁾ C. SCHMIDT in Mémoires Acad. St. Pétersbourg (7). Tome 29 (1881), p. 46 en 48.

²⁾ Comptes Rendus Acad. des Sciences 1892. N^o. 5.

³⁾ Report on the Scientific Results of the Voyage of H. M. S. „Challenger” (1873—’76), London 1884, pag. 204.

Hij geeft op bij 3,5 pCt. zoutgehalte :

NaCl	77.758
MgCl ₂	10.878
MgSO ₄	4.737
CaSO ₄	3.600
K ₂ SO ₄	2.465
MgBr ₂	0.217
Ca CO ₃ ¹⁾	0.345

De koolzure kalk was geprecipiteerd CaCO₃, dat van te voren op de aanwezigheid van andere carbonaten was onderzocht.

Daar de oplosbaarheid een functie van de temperatuur is, moest voor zorgvuldige temperatuurregeling zorg worden gedragen. De proeven werden bij 15°,0 C. uitgevoerd. Deze temperatuur werd gedurende eenige maanden (met schommelingen van 0,03°—0,05°) konstant gehouden. Daartoe gebruikten wij een thermostaat met toluolregulator, buitendien een spiraal van kompositiebuis waardoor water uit de waterleiding stroomde. De kompositiebuis lag in het water van de thermostaat. De afkoeling daardoor teweeggebracht, werd met behulp van den regulator automatisch gekompenseerd door de gasvlam aan dien regulator verbonden.

In de thermostaat, waarin een paar schoepen door een heeteluchtmotor van HEINRICI in draaiing werden gehouden, stonden twee flesschen, die het zeewater en groote overmaat van CaCO₃ bevatten. De flesschen waren gesloten door drievoudig doorboorde kurken. Door de eene boring ging een glazen buis tot op den bodem der flesschen, door de tweede een glazen buis, die dadelijk onder de kurk eindigde. Door de derde boring werd een thermometer gestoken. Door de buizen, die tot op den bodem der flesschen gingen, werd dampkringslucht aangevoerd. De stroom was steeds zóó sterk, dat het CaCO₃ flink door 't zeewater heengeroerd werd.

De dampkringslucht trad door een glazen buis, die door een opening in 't raam was gestoken, in 't lokaal, stroomde vervolgens door een gasmeter, waarin haar volume werd bepaald en trad dan in een spiraal van compositiebuis, 10 meter lang, die in de thermostaat lag. Op deze wijze werd zij op 15° C. voorgewarmd eer zij in 't zeewater trad.

De buizen die onder de kurken der flesschen eindigden, werden met een waterluchtpomp verbonden, die den luchtstroom door 't water zoog.

¹⁾ Het Ca CO₃ werd eerst later toegevoegd bij de oplosbaarheidsbepaling.

Er heeft verdamping van 't zeewater plaats, die wel is waar gering is, daar de lucht in den gasmeter waterdamp opneemt, doch wij hebben er toch rekening mée gehouden en bij de vulling der flesschen een merkteeken daarop aangebracht, zoodat de stand van de vloeistof geregeld konstant kon worden gehouden.

De duur der verzadiging werd gevarieerd ten einde er zeker van te kunnen zijn, dat er inderdaad evenwicht was ingetreden. Daarom werd, nadat 8 dagen en nachten en nadat 17 dagen en nachten lucht doorgeleid was, een analyse gemaakt; deze analyses gaven dezelfde resultaten, zoodat men mag aannemen, dat 8 dagen en nachten reeds voldoende zijn om het evenwicht te bereiken.

Van tijd tot tijd werd het CO₂-gehalte der doorgevoerde lucht bepaald. Daartoe schakelden wij in de luchtleiding eer zij den gasmeter bereikte, eene groote kolf van ± 5 Liter in, en lieten haar 1 à 1¹/₂ uur ingeschakeld. Daarna werd door schudden met barytwater en terugtitreeren met barnsteen zuur het CO₂-gehalte bepaald onder inachtneming van temperatuur en barometerstand.

Na afloop der proef werd de luchtstroom afgebroken en lieten wij het CaCO₃ bezinken. Daarna werd bij 15° C. gefiltreerd.

Analyse.

Onder de gegeven omstandigheden bevond zich na de proef in het water ¹⁾:

1. Koolzuur in vrijen staat.
2. Neutrale koolzure kalk.
3. Zure koolzure kalk.

Door de heldere oplossing werd nu een stroom lucht geleid, die in een 2 meter lange buis, gevuld met natronkalk en eenige waschflesschen met kalioplossing geheel van CO₂ bevrijd was.

Bij het doorleiden van een neutraal gas (resp. lucht) wordt het koolzuur, zoowel het vrije als dat van de zure koolzure kalk, uitgedreven, terwijl er neutrale koolzure kalk neerslaat.

Afzonderlijk daartoe ingestelde proeven, waarvan de eene 4¹/₂ uur, de andere 100 uren duurde, bewezen, dat na 4¹/₂ uur de ontleding van de zure koolzure kalk en de uitdrijving van het koolzuur volledig is geschied.

De aldus voorbereide oplossing werd nu op haar koolzuurgehalte (CaCO₃) onderzocht door ontleding met HCl en weging van het

¹⁾ Zie GMELIN-KRAUT, Handbuch der Anorg. Chemie II, 1e Abt. (1886) S. 358.

uitgedreven CO_2 in natronkalkbuisjes, waarbij de methode van KOLBE-FRESENIUS ¹⁾ op den voet werd gevolgd.

Resultaten.

Voor iedere analyse werden 300 cc. zeewater gebruikt.

a. Oplossing van CaCO_3 waardoor gedurende 8 dagen en nachten dampkringslucht was gevoerd. Daarna gedurende $4\frac{1}{2}$ uur volkomen CO_2 vrije lucht doorgevoerd, die met waterdamp verzadigd was.

Volgens de aanwijzingen van den gasmeter waren er in 8 dagen en nachten 41100 Liter dampkringslucht door de oplossing gegaan, d.i. per uur ± 108 Liter.

Drie koolzuurbepalingen, gedurende dien tijd op verschillende dagen uitgevoerd, gaven als resultaat 0,0317; 0,0323; 0,0290 vol. proc. CO_2 . Gevonden in 300 cc. oplossing, verzadigd bij $15^\circ,0$ C. 16,2 mgr. CO_2 d.i. per Liter 53.94 mgr. CO_2 .

b. Oplossing van CaCO_3 waardoor gedurende 17 dagen en nachten dampkringslucht was gevoerd. Daarna gedurende 100 uren volkomen koolzuurvrije lucht, die met waterdamp verzadigd was.

Gevonden in 300 cc. 17.2 mgr. CO_2 dus per Liter 57.27 mgr. CO_2 .

Wij vinden dus, dat bij 15° C. aan CaCO_3 verzadigd zeewater een bedrag van 55,5 mgr. neutraal gebonden CO_2 bevat.

Nu blijkt uit de onderzoekingen van JACOBSEN ²⁾, TORNØE ³⁾ en DITMAR ⁴⁾ (CHALLENGER Expeditie), dat het gehalte van zeewater aan neutraal gebonden CO_2 varieert tussehen 52.8 en 55 mgr. per Liter.

Ons onderzoek leidt dus tot het resultaat, dat zeewater verzadigd is aan koolzure kalk.

Amsterdam, Scheikundig Laboratorium der Universiteit, Maart 1900.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt een mededeeling aan van Dr. A. SMITS: „*Over een nieuwe methode voor de nauwkeurige bepaling der kookpuntsverhooging*”.

Door mij is vroeger een zeer gevoelige methode beschreven ter bepaling der kookpuntsverhooging, waarbij gekookt werd in een zilveren toestel, terwijl de druk constant gehouden werd. In vele gevallen is het echter een voordeel te kunnen werken met glazen toestellen, daar men dan voortdurend kan waarnemen wat er gebeurt.

¹⁾ FRESENIUS, Anleitung zur quant. Chem. Analyse, Bd. I (1875) § 419 ff.

²⁾ LIEBIG's Ann. 167. S. 1 (1873); Jahresbericht der Commission zur wissenschaftlichen Untersuchung der deutschen Meere in Kiel. 1872-72, S. 43.

³⁾ Den Norske Nordhavs-Expedition 1876-78.

⁴⁾ l. c.

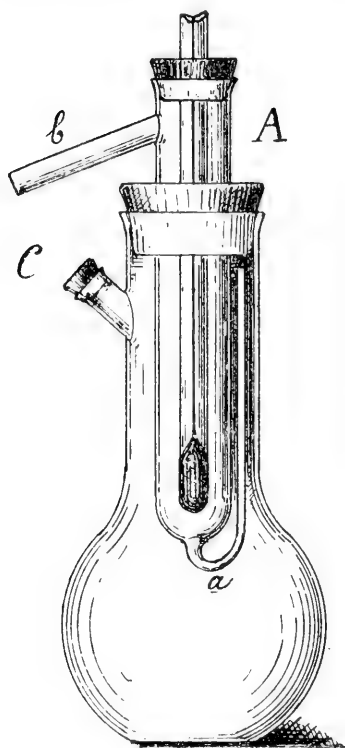
Daarom heb ik nog eens getracht in een glazen kookvat aan de voorwaarden te voldoen, die vereischt worden om vertrouwbare uitkomsten te verkrijgen. De eerste voorwaarde is het wegnemen der oververhitting en de tweede is, het voorkomen van merkbare uitstraling.

Een oplosmiddel of oplossing te laten koken zonder oververhitting is ongetwijfeld het gemakkelijkst te bereiken door, inplaats van directe verhitting met een vlam, het oplosmiddel in dampvorm door het oplosmiddel of de oplossing te leiden.

Deze methode is reeds door LANDSBERGER ¹⁾ toegepast ter bepaling van het moleculairgewicht. Ik schreef reeds vroeger, dat ik deze methode had aangewend, doch dat de nauwkeurigheid der resultaten niet bevredigend was. Daar ik bemerkte, dat een van de redenen, waarom het resultaat minder gunstig was, hierin bestond, dat er merkbare uitstraling van de kokende vloeistof plaats greep, liet ik den toestel vervaardigen, waarmede deze uitstraling op de eenvoudigste wijze tot een minimum kon worden gereduceerd.

Beschrijving van den toestel.

A is het kookvat, 180 m.m. lang en 30 m.m. wijd, dat van



onderen van een naar boven omgebogen nauw buisje $a \pm 3$ m.m. wijd, en van boven van een wijdere zijbuis b is voorzien. Dit kookvat is geplaatst in een kolf B met langen wijden hals, ± 50 m.m. wijd. De hals van dezen kolf is van boven voorzien van een zijbuis C. Het kookvat A kan door middel van een doorboorde kurk, die in twee helften is gesneden, luchtdicht in den hals van de kolf B worden bevestigd.

Nadat de kolf B gedeeltelijk met water is gevuld, wordt het kookvat A van ± 25 c. cm. water voorzien en door middel van twee halve kurken in de kolf B luchtdicht bevestigd. De toestel wordt nu op een kopergaasje geplaatst en verhit door middel van een Argandbrander. Totdat het water kookt, blijft de zijbuis C geopend.

Fig. 1.

¹⁾ Zeitschr. f. Anorg. Chemie XVII, 422, 1889.

Sluit men dan de zijbuis *C*, dan ontwijkt de waterdamp door de buis *a* en verlaat, na door het water in de kookbuis gestreken te hebben, den toestel door de buis *b*. Zoolang de temperatuur van het water in het kookvat beneden de kooktemperatuur ligt, zal er zeer merkbare condensatie van waterdamp plaats grijpen, die voortdurend afneemt, totdat ook het water in het vat *A* kookt. Na 1 of 2 minuten, heeft het water de kooktemperatuur bereikt, die constant blijft. Een versterking van den waterdampstroom noch een verplaatsing van den thermometer, heeft nu invloed op de aanwijzing van den thermometer, mits een flinke dampstroom door de kokende vloeistof strijkt. Uit het laatste blijkt dus, dat de menging hier het temperatuurverschil der verschillende waterlagen opheft.

Toen ik de proef nam met een oplossing was het resultaat eenigszins anders. Ik bemerkte hierbij, dat, wanneer de waterdampstroom af- of toenam, ook de aanwijzing van den thermometer een andere werd. Het eigenaardige er van was, dat hoe sterker de waterdampstroom was, des te lager de stand van den thermometer werd. Het kwam mij voor, dat dit verschijnsel op de volgende wijze moest verklaard worden.

Waterdamp van 100° kan een oplossing, waarvan het kookpunt boven 100° ligt, tengevolge van de, bij de condensatie van den waterdamp vrijkomende latente verdampingswarmte, tot het kookpunt verhitten; daar echter de dampbellen de temperatuur van 100° bezitten, zullen zij, met den thermometer in aanraking komende, dezen afkoelen tot 100° . Hoe meer waterdamp met den thermometer in aanraking komt des te grooter zal dus de afkoeling zijn en dit is juist, hetgeen ik waarnam.

Om nu deze fout te elimineren bracht ik in het kookvat een cylinder van platinagaas, die van onderen was gesloten. De diameter van deze buis van platinagaas was iets kleiner dan de diameter van het kookvat om den stroom een gemakkelijken doorgang te verschaffen. De hoogte van deze buis van platinagaas bedroeg ongeveer 5 cm., zoodat het kwikvat van den thermometer er geheel door omgeven was.

Deze inrichting gaf het gewenschte resultaat; het was nu volkomen onverschillig of de stoom snel of langzaam door de oplossing streek. De thermometer, in de oplossing geplaatst, bleek geen invloed daarvan te ondervinden. De menging was ook nu volkomen, daar bij verplaatsing van den thermometer geen temperatuurverschil kon waargenomen worden.

Terwijl bij de kookpuntsbepaling van het water verder niets bijzonders valt op te merken en de duur van de proef op zichzelf geen

invloed heeft op den stand van den thermometer, is dit bij oplos- singen niet het geval, daar door de plaatsgrijpende condensatie de concentratie steeds verandert.

Bij het verhitten tot de kooktemperatuur zal de grootste hoeveel- heid waterdamp per tijdseenheid worden gecondenseerd. Is de kook- temperatuur eenmaal bereikt, dan is de condensatie het kleinste en wel bij de hier beschreven toestel zóó klein, dat het kookpunt ge- durende ± 3 minuten tot op $0,001^\circ$ constant blijft. Eerst daarna wordt de verdunning merkbaar en het kookpunt daalt langzaam, het- geen uit de graphische voorstelling blijkt.

Het is duidelijk, dat de concentratie, die de oplossing bezit op

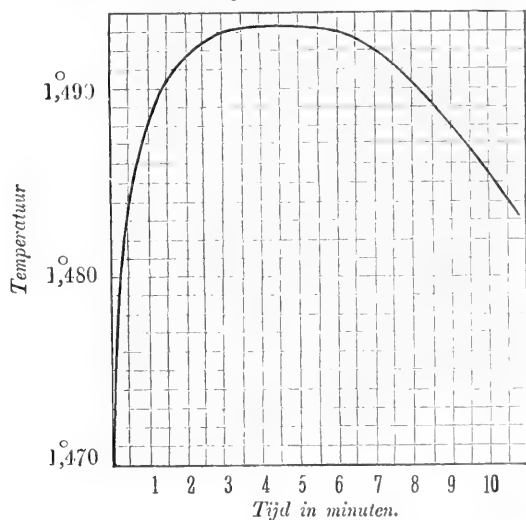


Fig. 2.

den tijd, nadat het kookpunt de helft van 3 minuten, dus $1\frac{1}{2}$ minuut constant geweest is, het dichtst gelegen is bij de concentratie, die eigenlijk overeenkomt met de afgelezen maximum-temperatuur.

Nadat dus gedurende $1\frac{1}{2}$ minuut het kookpunt constant is gebleven, moet de proef onderbroken en de concentratie bepaald worden. Daar elke proef slechts eenige minuten vereischt, kan bij deze waarnemingen de man- staat gemist worden. Neemt men twee van de beschreven toestellen en kookt men in één daarvan water, dan kan hiermede de kleine fout, die men gedurende den korten duur der proef door kleine schommelingen van den atmosferischen druk zou maken, geëlimineerd worden. Beoogt men niet de grootst mogelijke nauwkeurigheid, dan kan men met één kooktoestel volstaan, doch dan is men genood- zaakt telkens vóór dat men bv. een nieuwe oplossing onder handen neemt, het kookpunt van het zuivere oplosmiddel te bepalen.

Heeft men het kookpunt van het water (oplosmiddel) afgelezen, dan opent men de zijbuis *C* en brengt, na den thermometer uit het kookvat genomen te hebben een gewogen hoeveelheid stof in het kookvat. Na den thermometer weer in het kookvat gebracht te heb- ben, verhit men de kolf *B* en sluit, als koking is ingetreden, de zij- buis *C*. Is de maximum kooktemperatuur van de oplossing afgelezen dan opent men weer snel de zijbuis *C*, sluit daarna het buisje *b* met een caoutchouc stop, neemt het kookvat uit de kolf en hangt na eenige

afkoeling het kookvat met den thermometer aan een balans, waarmede nauwkeurigheid van 0,01 gr. kan bereikt worden en weegt. Tijdens het afkoelen kan er geen damp ontwijken, daar er steeds luchtbelllen door het buisje *a* van buiten naar binnen dringen. Na elke nieuwe toevoeging voert men dezelfde manipulatie uit.

Heeft men nu van te voren het kookvat + thermometer leeg gewogen, dan weet men ook de concentraties van de verschillende oplossingen.

Waarnemingen met den Toestel.

Bij gebruikmaking van één toestel, dus onder de minst gunstige omstandigheden, heb ik de kookpuntsverhoogingen van NaCl-oplossingen bepaald en het volgende gevonden.

Na Cl.

Concentratie.	Kookpunts verh.	Mol. kookpunts verh.	<i>i</i> .
0,0617	0,065	10,5	2
0,1277	0,119	9,40	1,81
0,5590	0,520	9,30	1,79
1,1180	1,122	10,04	1,931

Uit deze tabel volgt, dat de nauwkeurigheid, die men met één kooktoestel kan bereiken, groot genoeg is om het eigenaardige verloop der mol. kookpuntsverhooging en van *i* bij NaCl-oplossingen aan te toonen. Het minimum van *i* ligt ook hier, evenals ik dit gevonden heb met den zilveren kooktoestel tusschen 0.1 en 0.5 gr. mol. Zooals ik reeds zeide is de nauwkeurigheid grooter wanneer men twee kooktoestellen gebruikt, waarvan er één steeds met zuiver water gevuld blijft om de fout te elimineren, veroorzaakt door kleine veranderingen in den atmosferischen druk.

Het komt mij voor dat, op deze wijze gebruikt, deze toestel veel nauwkeuriger uitkomsten geeft dan die van BECKMANN welke bovendien het nadeel heeft zeer samengesteld te zijn.

De nieuwe toestel zal met vrucht kunnen gebruikt worden om gegevens te verzamelen voor de verdunde oplossingen. Minder geschikt is hij voor de bepaling van moleculair gewichten van stoffen in niet waterige oplossing, omdat voorwaarde voor zijne nauwkeurige

werking is het gebruik van volkomen zuiver oplosmiddel, daar dit anders bij voortgezette koking geen standvastig kookpunt behoudt.

Nadat ik met den nieuwen toestel reeds eenige voorloopige proeven had verriecht, werd bijna dezelfde toestel beschreven in het „American Chemical Journal” April 1900 door H. N. Mc. Coy. De gelijkenis is zeer verrassend. Het eenige verschil bestaat hierin, dat het buisje *a*, waardoor de damp in de oplossing wordt geleid bij Coy binnen in het vat A is aangebracht, terwijl het zich bij mij er geheel buiten bevindt. Coy heeft echter geen voorzorg genomen, dat de damp niet met den thermometer in aanraking komt, en dit is om een groote nauwkeurigheid te bereiken, zoo als wij gezien hebben iets essentieels, daar alleen dan de kooktemperatuur onafhankelijk is van de mate van verhitting van de kolf B.

Amsterdam, Scheik. Lab. der Universiteit, Mei 1900.

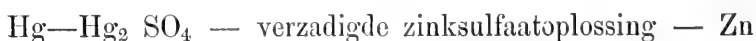
Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, biedt eene mededeeling aan, namens den Heer ERNST COHEN, getiteld: „*Thermodynamica der Normaalementen.*” (Tweede mededeeling).

1. In mijn eerste verhandeling over dit onderwerp ¹⁾ heb ik aange-toond, dat de opvattingen, die tot dusverre heerschten over het mechanisme der reacties, die in de normaal elementen verlopen, onjuist zijn en door andere dienen vervangen te worden.

Bij het CLARK-normaalement werd toen een zeer bevredigende overeenstemming tusschen de ontwikkelde theorie en de metingen gevonden.

Alvorens nu op analoge wijze de bestaande gegevens voor het WESTON-normaalement aan berekening te onderwerpen, een berekening, die, gelijk later zal blijken, ingewikkelder is dan bij het CLARK-element, zou ik omtrent dit laatste nog enkele punten nader willen toelichten.

2. In de theorie en de zich daarbij aansluitende berekening der vorige verhandeling werd aangenomen, dat het element was samengesteld volgens het schema:



terwijl voor de berekening gebruik werd gemaakt van metingen, die aan elementen, als volgt opgebouwd:

¹⁾ Versl. Kon. Akad. van Wet. Dl. VIII. 1900, pag. 719.

Hg — Hg₂ SO₄ — verzadigde zinksulfaatoplossing — Zinkamalgaam waren uitgevoerd, waarbij nog moet worden opgemerkt, dat het amalgaam de samenstelling had van 1 gewichtsdeel zink op 9 gewichtsdeelen kwikzilver ¹⁾.

Men zou nu de vraag kunnen stellen, of men die elementen theoretisch behandelen mag alsof de negatieve pool uit zuiver zink bestond.

Nu is door LINDECK ²⁾ reeds in 1888 aangetoond, dat zink en zinkamalgaam tegen dezelfde zinksulfaatoplossing hetzelfde potentiaalverschil toonen, zoodra men boven een zeker minimum (± 2 procent) aan zink in het amalgaam komt ³⁾.

Het in de CLARK-elementen gebruikte zinkamalgaam gedraagt zich dus elektromotorisch als zuiver zink. Dat de aanwezigheid van het kwikzilver geen invloed uitoefent, blijkt buitendien:

a. Uit KAHLES waarnemingen, die aantoonde, dat elementen, geconstrueerd met een geamalgameerde zinkstaaf inplaats van met 10 pCt. zinkamalgaam E. K. vertoonden, die minder dan 0,2 millivolt afweken, van die der amalgaamelementen, waarbij nog moet worden opgemerkt, dat in die gevallen de amalgamatie slechts zeer oppervlakkig had plaats gevonden.

b. Uit CALLENDAR en BARNES mededeelingen ⁴⁾, die steeds met een geamalgameerde zinkstaaf inplaats van met amalgaam werkten en toch volkomen identieke resultaten met KAILE gevonden hebben.

3. Bij de amalgaam-elementen treedt er in het mechanisme een nieuwe schakel doordien, bij den doorgang van 2×96540 Coulombs, het zink eerst aan het amalgaam onttrokken moet worden eer het zich met SO₄ tot ZnSO₄ kan omzetten, dat dan de hydratatie aangaat, die in de vorige verhandeling werd besproken.

Dat de warmteontwikkeling, die bij die zinkonttrekking aan het amalgaam in het spel komt, van geen belang is, blijkt uit het feit, dat zoowel voor de amalgaamelementen als voor die, waarin een oppervlakkig geamalgameerde zinkstaaf gebruikt wordt, de E. K. en de temperatuurcoëfficiënt volkomen dezelfde zijn ⁵⁾.

¹⁾ Zie KAILE, WIEDEMANN'S Annalen, 51. 205 (1894).

²⁾ WIED. Ann. 35, 311 (1888).

³⁾ Zie, wat de verdunde amalgamen betreft LINDECK, l.c 324. Ook RICHARDS and LEWIS, Proc. American Acad. of Arts and Sciences. Vol. XXXIV (Dec. 1898) 87. Zeitschrift für phys. Chemie 28. I (1899).

⁴⁾ Zie mijn eerste verhandeling.

⁵⁾ Zie WIED. Annalen 65, (1898) 926. CROVA, Ann. de chim. et de physique (3) 69, 458 (1863) had reeds gevonden, dat, wanneer men in een DANIELL-element het zink door zinkamalgaam vervangt, de eigenschappen van het element daardoor geheel niet veranderen.

4. Het scheen mij van belang op het bovenstaande met nadruk te wijzen, daar in tegenstelling tot de zinkamalgamen de kadmiumamalgamen zich geheel anders gedragen en dit van belang wordt bij de toepassing der in mijn eerste verhandeling uitgewerkte theorie op de WESTON-normaalementen, waarin de negatieve elektrode juist door kadmiumamalgaam wordt gevormd.

Zoodra ik de nog noodig geworden gegevens experimenteel zal hebben bepaald, hoop ik op de theorie dier normalen uitvoeriger terug te komen.

Amsterdam, Scheikundig Laboratorium der Universiteit.

Mei 1900.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt namens den Heer ERNST COHEN een opstel aan, getiteld: „*De Enantiotropie van het Tin.*” V.

1. In de tweede en derde mededeeling omtrent het eigenaardig gedrag van het tin werd o.m. de snelheid besproken met welke de reacties

wit tin \rightarrow grauw tin

en grauw tin \rightarrow wit tin

bij verschillende temperaturen verloopden.

Toen werd vastgesteld, dat de omzetting der witte modifikatie in de grauwe een maxima snelheid bij ongeveer -48° vertoont, terwijl boven de overgangstemperatuur, gelijk men verwachten kan, van het optreden van een maximum niet sprake was.

Ik heb nu de omzettingssnelheid bij verschillende temperaturen meer gedetailleerd onderzocht, waarbij een aantal merkwaardige punten aan het licht zijn gekomen, die ik in het volgende nader bespreken zal.

2. Een grooten dilatometer had ik met ongeveer $\frac{1}{2}$ kilo wit tin (vijlsel) gevuld, dat met grauw tin geënt, in aanraking was met een oplossing van pinkzout in absoluten alkohol (± 10 pCt. pinkzout). Deze dilatometer werd gedurende drie maanden bewaard in pekkel, welks temperatuur tussehen -7° C. en -4° C. varieerde.

Na verloop van de drie maanden waren er nog kleine hoeveelheden wit tin tussehen de grauw geworden massa in den dilatometer waar te nemen. Ik stelde mij nu voor den dilatometer zóó lang op -45° C. te houden totdat er bij die temperatuur geen ver-

andering meer in den stand der vloeistofzuil in de kapillair zou intreden. Dan kon ik er zeker van zijn, dat al het witte tin in de grauwe modifikatie was omgezet. De kapillair was zeer nauw gekozen. Door uitweging met kwik was de inhoud over 1 mm. lengte bepaald op 0,00037 emm. zoodat een verschuiving van 1 mm. de omzetting van 10 milligram wit tin in de grauwe modifikatie aanwees, wanneer wij voorloopig nog voor de spec. gew. dier modifikaties 7.3 en 5.8 aannemen.

Om de temperatuur van -45° gedurende langen tijd te handhaven, gebruikte ik vloeibaar ammoniak, dat voor dergelijke doeleinden zeer aan te bevelen is. Een wijdmondstopflesch van 1 Liter werd bijna geheel met het vloeibare gas aangevuld en geplaatst in een iets wijder batterijglas. De stopflesch stond op kurken, die op den bodem van het batterijglas lagen. De luchtmantel, die de stopflesch omgeeft, vormt een voortreffelijke isolatie. Het geheel werd in een kist geplaatst, die met zemelen werd aangevuld.

De stopflesch werd van boven afgesloten met een kurk, voorzien van een doorboring voor de dilatometer-kapillair, voor den thermometer en voor een onder de kurk eindigende glazen buis, die door het raam buiten het vertrek gevoerd werd.

Wanneer de temperatuur der omgeving ongeveer 15° C. was, behoefde ik iedere 24 uur slechts ongeveer 50 gram nieuw vloeibaar gas toe te voegen om den dilatometer geheel ondergedompeld te houden.

Reeds zeer spoedig bleek de omzettingssnelheid bij -45° uiterst gering te zijn, hetgeen mij in strijd leek met de vroeger verkregen uitkomsten, (zie Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 1899, pag. 102, Zeitschr. für phys. Chemie 30, 616 (1899)). Daarom werd het onderzoek in deze richting op meer uitvoerige schaal ondernomen.

3. De groote dilatometer werd geopend, het tin zorgvuldig met verdund zoutzuur uitgewassen (de temperatuur werd steeds lager dan 't overgangspunt gehouden!), met alkohol en aether behandeld en daarna in vacuo boven zwavelzuur gedroogd. ¹⁾

4. Ten einde nu de omzettingssnelheid wit tin \rightarrow grauw tin opnieuw te kunnen onderzoeken, vulde ik een dilatometer (A) met 43,9334 gr. van het preparaat, welks reiniging zoeven beschreven is, en waarin nog een zeker bedrag aan wit tin aanwezig was; 1 mm. stijging in

¹⁾ Het pinkzout was op deze wijze geheel verwijderd; bij schudden met water en onderzoek met AgNO_3 kon chloor niet meer worden aangetoond.

de kapillair wees aan omzetting van 14 mgr. wit tin in de grauwe modifikatie. Als meetvloeistof diende een 10 pCt. oplossing van pinkzout in absoluten alkohol. De waarnemingen werden voortaan uitgevoerd op de volgende wijze: wilde ik de snelheid bij zeer lage temperatuur bestudeeren, dan plaatste ik den dilatometer eerst in een bad van smeltend ijs en water, waarin met een roerder van WITT met behulp van een heeteluchtmotor van HEINRICI sterk geroerd werd, en las den stand der vloeistof in de kapillair af. Daarna werd de dilatometer in 't afkoelend bad gebracht (vast CO₂, alkohol, vloeibaar NH₃, verschillende kryohydraten) en daarin gedurende bepaalde tijden gelaten. Dan werd hij weer in 't ijsbad gezet en de stand der vloeistof afgelezen. Door deze wijze van werken wordt men onafhankelijk van kleine variaties in de temperatuur van het bad van lage temperatuur, hetgeen zeer noodzakelijk is, daar de dilatometer tevens als uiterst gevoelige thermometer werkt.

5. Aldus te werk gaande, werd bij dilatometer A gevonden :

T A B E L I.

Temp.	Omzettings- snelheid.	Waarnemingstijd in uren.	Temp.	Omzettings- snelheid.	Waarnemingstijd in uren.
0°	14 mm.	2	-45°	0.4 mm.	6 ⁵ / ₆
-45°	0.16 mm.	15 ² / ₃	0°	0.48 mm.	16 ² / ₃
0°	12 mm.	4 ⁵ / ₆	-15°	0.43 mm.	7
-15°	3 mm.	2 ¹ / ₇	0°	0.45 mm.	17 ¹ / ₂
0°	12 mm.	4 ¹ / ₂	-85°	0.00 mm.	4
0°	5 mm.	17 ² / ₃	0°	0.59 mm.	17 ² / ₃
0°	1.5 mm.	29	0°	0.31 mm.	47 ¹ / ₂
0°	0.5 mm.	10 ¹ / ₁₂	0°	0.21 mm.	47 ⁴ / ₅

Wij zien hieruit duidelijk, dat de snelheid bij 0° het grootst is, terwijl wij vroeger een maxima snelheid bij -48° gevonden hebben. Daarentegen zien wij ook nu weer, dat bij -85° de snelheid geringer is dan bij -48°.

6. Ten einde na te gaan of de aanwezigheid van het pinkzout invloed oefende op de ligging van het maximum der omzettingssnelheid, werd *uit dezelfde* massa waarmee dilatometer A oorspronkelijk gevuld was, een zekere hoeveelheid in een dilatometer (B) gebracht onder toevoeging van absoluten alkohol doch *zonder* pinkzout. Toen werd gevonden :

T A B E L II.

Temperatuur.	Omzettingssnelheid.	Waarnemingstijd in uren.
-45°	1.6	5
0°	0.0	17
-15°	0.36	6
0°	0.06	16
-85°	0.0	$3\frac{2}{3}$
-45°	0.17	$20\frac{1}{12}$

Nu ligt de maxima snelheid bij -45° .

Hieruit blijkt in verband met Tabel I, dat *de ligging der temperatuur bij welke de omzetting het snelst gaat, door de toevoeging van pinkzout verschoven wordt.*

Bij de vroeger beschreven proeven (zie Versl. Kon. Ak. v. Wet., 1899, pag. 102, Zeitschrift für phys. Chemie 30, 616 (1899)), was het maximum eveneens bij -45° gevonden bij aanwezigheid van pinkzout, doch toen werd tin gebruikt, dat reeds verscheiden malen de omzetting wit tin \rightleftharpoons grauw tin in beide richtingen had doorloopen.

Wij zien hieruit welk enormen invloed de „*Voorgeschiedenis*” van het witte tin op deze verschijnselen uitoefent.

GERNEZ ¹⁾ heeft bij de zwavel volkomen analoge verschijnselen waargenomen; daar is de snelheid voor omzetting van gesmolten zwavel \rightarrow rhombische zwavel afhankelijk van T , de temperatuur bij welke de zwavel gesmolten werd, τ den tijd gedurende welken hij gesmolten bleef, t de temperatuur waarbij zij oversmolten bleef, τ' den tijd, gedurende welken dit geschiedde, θ de temperatuur bij welke, na aanraking met een kristal van rhomb. zwavel, de omzetting plaats vindt.

Over een verschuiving der temperatuur der maximasnelheid, zoals die hier gevonden wordt, heeft GERNEZ geene mededeelingen gedaan. Het zou zeker der moeite waard zijn na te gaan, of ook daar een dergelijk verschijnsel kan intreden.

7. Bij lichamen als de zwavel kan men niet veel verder gaan, dan deze raadselachtige verschijnselen voor kennisgeving aannemen.

Nu dergelijke verschijnselen bij een lichaam als tin, dat elektrisch goed gedefinieerd is, worden teruggevonden, bestaat er uitzicht om-

¹⁾ Journal de Physique (2ième série), 1885, p. 349.

trent de verschillende veranderingen, die met verandering in vrije energie gepaard moeten gaan, meer te weten te komen.

Een onderzoek in die richting hoop ik binnenkort te ondernemen.

8. In de eerste mededeeling over de enantiotropie van het tin ¹⁾ werd er terloops op gewezen, dat de snelheid van omzetting toeneemt, wanneer men de omzetting eenige malen in beide richtingen heeft doen verlopen. Dit is juist, doch mij is nu gebleken, dat het overgangspunt daarbij niet behoeft gepasseerd te worden, d.w.z. dat bij blootstelling van het witte tin aan lage temperaturen, die omzettingssnelheid (bij dezelfde temperatuur) voortdurend toeneemt.

Als voorbeeld diene de gang van een dilatometer, die gevuld was met 20.370 gram grauw tin en 19.040 wit tin, dat uit het grauwe door verwarming was ontstaan ²⁾:

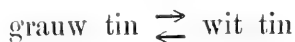
T A B E L III.

Temperatuur.	Omzettingssnelheid.	Waarnemingstijd in uren.
—45°	2.33	6
0°	0.47	15 ⁴ / ₅
—45°	2.3	7 ⁵ / ₆
0°	0.7	17
—15°	3	7 ¹ / ₃
0°	0.86	17 ¹ / ₂
—85°	3.3	3 ² / ₃
—45°	4.0	1 ³ / ₄

Niettegenstaande de actieve massa van het witte tin belangrijk is afgenomen, is de snelheid bij 0° toch gestegen van 0.47 op 0.86, die bij —45° van 2.33 op 4.0.

9. Na de hier beschreven ervaringen blijkt nog meer, dan men vroeger kon vermoeden, dat alleen die uitkomsten vergelijkbaar zijn, die met tin, dat een (liefst bekende) zelfde „*Voorgeschiedenis*” heeft, zijn verkregen.

Ik heb daarom de kurve der omzettingssnelheid der reactie



¹⁾ Versl. Kon. Akad. van Wet. Dl. VIII. 1899, pag. 38.

²⁾ Vulling met alcohol *zonder* pinkzout. 1 mm. verschuiving der vloeistofzuil in de kapillair correspondeert met de omzetting van 10 milligram wit tin in de grauwe modifikatie.

die in de vroegere mededeeling³⁾ aan monsters van *verschillende* „*Voorgeschiedenis*” onderzocht waren, van één bepaalde hoeveelheid onderzocht.

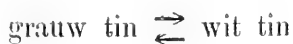
T A B E L IV.

Temperatuur.	Omzettingssnelheid.
—85°	3.3
—45°	4.0
—16°	3.0
0°	1.06
20°	— 0.09
25°	— 2.0
30°	— 20.0
35°	— 132.0
40°	—2700

Het is moeielijk deze gegevens in een duidelijke figuur op kleine schaal te vereenigen, ik laat haar dus achterwege.

Overzicht der resultaten.

1. De toevoeging van pinkzout heeft niet slechts invloed op de snelheid der omzetting



doch eveneens op de temperatuur der maxima snelheid.

2. De „*Voorgeschiedenis*” van het tin oefent zeer grooten invloed uit op de snelheid, met welke bovenbedoelde reactie verloopt.

Dezelfde raadselachtige verschijnsels als door GERNEZ bij de zwavel waargenomen zijn, werden ook hier teruggevonden. Waar wij echter in het tin met een elektrisch goed gedefinieerd lichaam te maken hebben, bestaat er uitzicht omtrent de veranderingen, die dit metaal ondergaat, langs elektrischen weg eenig inzicht te verkrijgen, daar met die veranderingen een verandering in de vrije energie gepaard moet gaan.

3. Vergelijkbare resultaten zijn slechts te verkrijgen bij monsters met dezelfde „*Voorgeschiedenis*”.

Amsterdam, Scheik. Lab. der Universiteit, Mei 1900.

¹⁾ Versl. Kon. Akad. van Wet. Dl. VIII. 1899, 103 en 286.

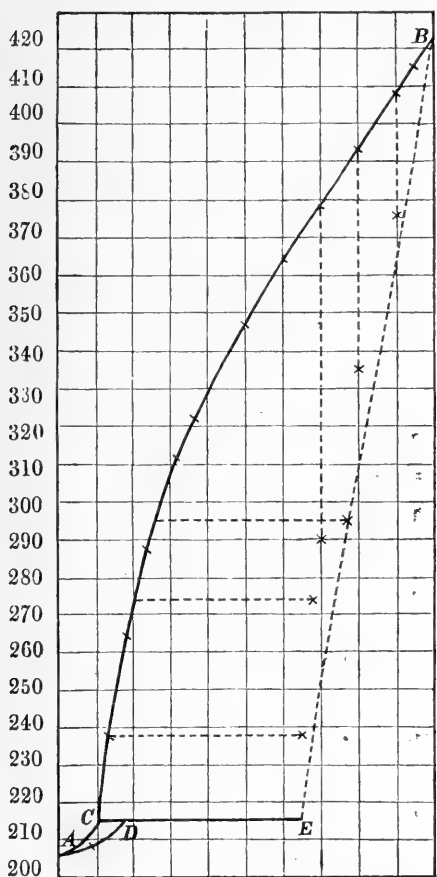
Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM doet, namens Dr. C. VAN EIJK te Breda, eene mededeeling: „*Over de vorming van mengkristallen van Thalliumnitraat en Thalliumjodid*”.

1. Van de vorming van mengkristallen van nitraten met jodiden is geen voorbeeld bekend. Voorloopige proeven toonden mij aan, dat waarschijnlijk bij meerdere nitraten en jodiden menging in den vasten toestand plaats heeft. Nader onderzocht is nu het stelsel Thalliumnitraat-Thalliumjodid. Allereerst is nagegaan het verband tusschen de samenstelling van de gesmolten zoutmengsels en de samenstelling van de mengkristallen, die zich bij stolling daaruit afzetten.

2. Van mengsels van verschillende concentraties van 100 pet. TlNO_3 tot 100 pet. TlI werd het begin en het verloop der stolling waargenomen.

mol. % TlI	beginstolling	eindstolling
0	206°	205°.4
1.6	207°	206°
4.1	208° 6	207°
6.7	211°	208°.4
9.9	215°	209°.5
13	238°	210°
18	264°.5	215°.5
23.7	288°	»
31.4	311°.5	»
36	321°.5	»
50	346°.5	»
54.5	354°	—
60.2	363°	—
69.9	378°.5	290°
80.5	393°	335°
90.1	408°	376°
94.7	415°	—
100	422°	—

Duidelijk overzicht geeft de grafische voorstelling waarin ACB de



lijn der eerste stolpunten aangeeft.

De kristallen die zich afzetten bij stolling van de mengsels van 0 tot 9,9 mol. pet. Tl I zijn wit, bij hooger Tl I-gehalte rood.

3. Uit het verloop van de smeltlijn (type IV van BAKHUIS ROOZEBOOM zie Zeitschr. für phys. Chem. XXX 399), die van het stolpunt van $TlNO_3$ af onmiddellijk begint te stijgen, volgt dat zich niet de enkelvoudige zouten, doch mengkristallen uit de smelt afzetten en wel tweecërlei soort, behoorende bij de stollijnen AC en CB. Bovendien is dit ook uit het volgende te besluiten: 1° de kristallen die zich afzetten uit mengsels van 0 tot 9,9 mol. pet. Tl I zijn wit en bevatten Tl I, waarvan de kleur voor den dag komt bij lagere temperatuur door de omzetting die de mengkristallen dan ondergaan; 2° zoowel bijmenging van Tl I bij

doet het overgangspunt èn van $TlNO_3$ (142°) èn van Tl I (169° rood → geel) dalen.

4. Het verband tusschen de concentratie van de mengkristallen en de concentratie van de smelt, is bij mengsels, waarbij de beginstolling lager ligt dan 300°, bepaald door de kristallen van de smelt af te zonderen en te analyseeren (zie Zeitschr. für phys. Chem. XXX 432); bij hooger stollende mengsels afgeleid uit het verloop der stolling.

mol. pet. Tl I in de smelt.	mol. pet. Tl I in de mengkristallen.
4.7	8
6,7	11.5
9,2	16.4
13.3	63
20	67
24.7	77

Zoo worden de lijnen AD en EB verkregen, die de samenstellingen der witte en der roode mengkristallen aangeven, verkregen uit mengsels met 0—10 en 10—100 mol. pct. TII. De tweede lijn EB is niet zoo zeker als de eerste, daar bij de gebruikte methode van scheiding van smelt en kristallen altijd nog een kleine hoeveelheid van de smelt aan de afgezogen kristallen kan blijven hangen.

Bij de gesmolten mengsels die meer dan 10 mol. pct. TII bevatten zal dit eene vrij groote afwijking kunnen geven bij de analyse der mengkristallen, daar bij deze mengsels de concentraties van smelt en kristallen meer dan 50 pct. verschillen.

Het is dus zelfs mogelijk dat de werkelijke waarden nog iets meer naar rechts gelegen zijn, dan door de analyse is gevonden.

Uit de lijnen volgt, dat de witte mengkristallen van 0—18 mol. pct. TII kunnen bevatten, de roode van \pm 65—100 pct TII; zoodat er een hiaat in de mengingsreeks is van 18—65 pct. Hierom stollen alle mengsels tussehen deze concentraties bij 215°.5 tot een conglomeraat van de kristallen D en E.

5. Thalliumnitraat, bij gewone temperatuur rhombisch, is boven 142° rhomboedrisch, terwijl het gele Thalliumjodide in de handboeken als regulair staat opgegeven. Prof. SCHROEDER VAN DER KOLK had de goedheid de kristalvorm, die bovengenoemde zouten bij stolling aannemen te bepalen.

Het roodstollende TII bleek regulair te zijn, het gele daarentegen tweecassig. Thalliumnitraat schijnt eveneens uit de smelt regulair te kunnen kristalliseeren. Hiermede is in overeenstemming dat zoowel de witte als de roode mengkristallen regulair zijn.

Breda, Scheik. Laboratorium der K. M. A.

Natuurkunde. — „*Over het verband tussehen Straling en Moleculaire Attractie*”. Door J. D. VAN DER WAALS JR. (Medegedeeld door den Heer VAN DER WAALS.)

Aan het einde van een opstel in de Versl. der Kon. Akad. van Wetenschappen van Maart 1900 gaf ik het plan te kennen te onderzoeken of de ponderomotorische werking der straling een verklaring kan geven der moleculaire attractie. De weg, dien ik daartoe wilde inslaan, was het oplossen van de bewegingsvergelijkingen van een aantal vibratoren, die op elkaar werken en aan geen andere krachten onderworpen zijn. Waren wij in staat die vergelijkingen op te lossen, en bleek die werking voldoende om de moleculaire attractie te ver-

klaren, dan zouden wij daaruit kunnen afleiden of de grootheid α uit de toestandsvergelijking een temperatuurfunctie is en zoo ja, welke, en of de attractie inderdaad evenredig met het kwadraat van de densiteit is, of dat zij dit slechts bij benadering is.

Ik ben er echter niet in geslaagd de functieoplossing van dit vraagstuk te vinden, ook niet voor het geval, dat wij met slechts twee vibratoren te doen hebben. De algemeene oplossing is echter ook niet te gebruiken. Moleculaire krachtwerking doet zich toch slechts gevoelen als de afstand der moleculen zéér klein is. Dan is

$\frac{r}{V}$ of $t'-t$ zéér klein en zouden wij dus een zéér groot aantal termen moeten opschrijven.

De volgende overwegingen kunnen echter strekken om voorloopig na te gaan of de orde van grootheid van de stralingskrachten dezelfde is, als die van de moleculaire krachten, of dat deze zoo klein zijn, dat wij genoodzaakt zijn behalve de stralingskrachten nog een andere soort krachtwerking tusschen de moleculen aan te nemen.

Daartoe gaan wij na de hoeveelheid energie, die een stel vibratoren, die onder elkanders invloed staan, minder heeft, dan de som van de energie, die iedere vibrator afzonderlijk zou hebben, als hij met zijn eigen amplitude alleen in de ruimte was. Het verschil van deze twee energiehoeveelheden is te beschouwen als de energie, die de vibratoren zouden verliezen, als zij van uit het oneindige tot elkaar werden gebracht, mits er voor gezorgd werd, dat zij gedurende het geheele proces dezelfde amplitude hadden (d. w. z. dat het proces isothermisch werd uitgevoerd).

Een strenge oplossing van dat probleem zou zeer ingewikkeld zijn en de energie van het veld zou daarbij zeker niet buiten beschouwing mogen blijven. Ik zal echter aannemen, dat de gezochte energie in hoofdzaak wordt voorgesteld door:

$$\frac{1}{2} \sum 4 \pi V^2 (f a_x + g a_y + h a_z).$$

Dat komt daarop neer, dat wij op een gegeven oogenblik het moment van een vibrator o stellen en dan het verschil zoeken van de volgende twee energie hoeveelheden:

1st. De energie noodig om het molecuul zijn moment α te geven, als het geen werking van andere moleculen ondervindt.

2^{de}. De energie noodig om het molecuul zijn moment α te geven, wanneer het zich bevindt in een gebied, waar de electriche verschuiving de componenten f , g , h heeft.

Sommeeren wij die energie-hoeveelheid voor alle moleculen, dan

hebben wij de energie, die molecuul I ten opzichte van molecuul II heeft en die molecuul II ten opzichte van molecuul I heeft, ieder afzonderlijk. Wij moeten de uitkomst dus door 2 deelen.

Waren nu de grootheden a_x en f van elkaar onafhankelijk, dan zou $f a_x$ over alle moleculen gesommeerd 0 opleveren. Tengevolge van de partieele ordening van de vibraties der moleculen ten opzichte van de electriche krachten echter zullen f en a_x niet onafhankelijk zijn. (Vergelijk: „Entropie der straling II,” Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., Febr. 1900). Hetzelfde geldt natuurlijk voor $g a_y$ en $h a_z$.

Ik zal aannemen, dat ieder molecuul gemiddeld de amplitude σb uit het veld heeft opgenomen. Kenden wij nu σ als functie van de temperatuur en de densiteit voor iedere stof, dan hadden wij een volledige oplossing van het vraagstuk. Wij kennen σ echter niet en kunnen slechts berekenen hoe groot σ zou moeten zijn, opdat de stralingskrachten rekenschap van de moleculaire attractie kunnen geven. Wij moeten natuurlijk een breuk vinden en het is te verwachten, dat dit niet een zéér kleine fractie zal zijn.

Voor f zal ik de waarde nemen, zooals die is berekend in „Entropie der straling I”, (Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., December 1899). Wij begaan hierbij de inconsequentie een waarde voor f te nemen, berekend in de onderstelling, dat de beweging geheel ongeordend was, terwijl de energie, die wij zoeken, juist een gevolg is van de gedeeltelijke ordening. Een andere waarde voor f kunnen wij echter niet berekenen, als de wijze van ordening niet bekend is, en de fout, die wij zoo maken, is waarschijnlijk gering.

Daar de waarde van $g a_y$ en $h a_z$ gemiddeld gelijk aan die van $f a_x$ is, zullen wij voor de energie kunnen schrijven

$$E = \frac{3}{2} \Sigma 4 \pi V^2 f a_x$$

en van a_x behoeven wij slechts die termen te nemen, die door de veldkrachten zijn opgewekt, dus:

$$E = 6 \pi V^2 \sigma \Sigma \left(f_1 \cos \frac{2 \pi t}{T} + f_2 \sin \frac{2 \pi t}{T} \right) \times$$

$$\left(b_{x1} \cos \frac{2 \pi t}{T} + b_{x2} \sin \frac{2 \pi t}{T} \right)$$

waarin

$$b_{x1} = p f_1 + q f_2 \quad b_{x2} = - q f_1 + p f_2$$

$$p = -4 \pi \frac{V^2 e^2}{m} \frac{\frac{4 \pi^2}{T^2} - \frac{f}{m}}{\left(\frac{4 \pi^2}{T^2} - \frac{f}{m}\right)^2 + \left(\frac{2}{3}\right)^2 \frac{e^4}{m^2} \frac{1}{V^2} \left(\frac{2 \pi}{T}\right)^6} \quad 1)$$

$$q = -4 \pi \frac{V^2 e^2}{m} \frac{\frac{2}{3} \frac{e^2}{m} \frac{1}{V} \left(\frac{2 \pi}{T}\right)^3}{\left(\frac{4 \pi^2}{T^2} - \frac{f}{m}\right)^2 + \left(\frac{2}{3}\right)^2 \frac{e^4}{m^2} \frac{1}{V^2} \left(\frac{2 \pi}{T}\right)^6}$$

Gemiddeld zullen de termen die $\sin \frac{2 \pi t}{T} \cos \frac{2 \pi t}{T}$ bevatten wegvallen en ook die het product $f_1 f_2$ bevatten. Daar nu zoowel $\sin^2 \frac{2 \pi t}{T}$ als $\cos^2 \frac{2 \pi t}{T}$ gemiddeld $\frac{1}{2}$ is, en f_1^2 , gemiddeld gelijk f_2^2 , vinden wij:

$$E = 6 \pi V^2 \sigma p \Sigma f_1^2$$

Voor Σf_1^2 kunnen wij schrijven $\frac{1}{2} n \varepsilon^2$, waarin n voorstelt het aantal moleculen per volumen-eenheid en ε de grootheid, gedefinieerd op pag. 352 (Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., Dec. 1899). Voor ε mogen wij echter niet de daar berekende benaderde waarde nemen, die slechts geldt voor punten op eenigen afstand van de bron.

Stellen wij een volumen-element voor door $r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$ en noemen wij den kleinsten afstand, waarop twee moleculen elkaar kunnen naderen q , dan is:

$$\varepsilon^2 = 2 n \frac{1}{a_{x1}^2} \frac{1}{(4 \pi)^2} \int_q^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi e^{-2\mu r}$$

$$\left\{ \left(\frac{y^2 + z^2}{r^3} - \frac{4 \pi^2}{\lambda^2} + \frac{3x^2}{r^5} - \frac{1}{r^3} \right)^2 + \left(\frac{3x^2}{r^4} - \frac{1}{r^2} \right)^2 \frac{4 \pi^2}{\lambda^2} + \right. \\ \left. + \frac{x}{r^6} (y^2 + z^2) \left[\left(\frac{4 \pi^2}{\lambda^2} - \frac{3}{r^2} \right)^2 + \frac{9}{r^2} \frac{4 \pi^2}{\lambda^2} \right] \right\}$$

$$\varepsilon^2 = 2 n \frac{1}{a_{x1}^2} \frac{1}{16 \pi^2} \int_q^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \cdot e^{-2\mu r}$$

1) Zie noot aan het eind van dit opstel.

$$\left[\left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \right)^2 \frac{1}{r^2} \sin^2 \theta + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \frac{1}{r^4} (5 \cos^2 \theta - 1) + \frac{1}{r^6} (3 \cos^2 \theta + 1) \right].$$

Nemen wij in aanmerking dat

$$\int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = \frac{4}{3} \quad \text{en} \quad \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta = \frac{2}{3}$$

dan wordt dit:

$$\epsilon^2 = 2 n \overline{a_{x1}^2} \frac{1}{8\pi} \int_0^\infty \left[\left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \right)^2 \cdot \frac{4}{3} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{4}{3} + \frac{4}{r^4} \right] e^{-2\mu r} dr.$$

De eerste term is dadelijk te integreeren en geeft:

$$\frac{1}{2\mu} \left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \right)^2 \frac{4}{3} e^{-2\mu r}.$$

De twee andere termen zijn niet te integreeren. Laten wij echter den factor $e^{-2\mu r}$ weg, dan wordt de laatste term overwegend en wel $12 \frac{1}{\rho^3}$. De termen met kleine r blijken dus, zelfs als men $e^{-2\mu r}$ weglaat, den meesten invloed te hebben. Dit is a fortiori waar als men den factor $e^{-2\mu r}$ behoudt. Voor termen met zeer kleine r is $e^{-2\mu r}$ nagenoeg 1, zoodat $12 \frac{1}{\rho^3}$ inderdaad een benaderde waarde voor de integraal van den derden term is. Verder is $\frac{1}{\rho^3}$ groot vergeleken bij $\frac{1}{2\mu} \left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \right)^2$, zoodat wij bij benadering mogen schrijven:

$$\epsilon^2 = 3 n \frac{1}{\pi} \overline{a_{x1}^2} \frac{1}{\rho^3}.$$

Om de grootheid $\overline{a_{x1}^2}$ te bepalen merken wij op, dat bij een vibrator de hoeveelheid energie, per seconde uitgezonden, gelijk is aan $\frac{2}{T} \frac{8}{3} V^2 \frac{\pi^4}{\lambda^3} a^2$. Daar nu $\overline{a_{x1}^2} = \frac{1}{6} a^2$ vinden wij:

$$\epsilon^2 = \frac{3}{32} \frac{1}{\pi^5} n \cdot \frac{\lambda^4}{V^3} I \cdot \frac{1}{\rho^3}$$

waar I de gemiddeld door een molecuul uitgezonden hoeveelheid energie voorstelt. E. WIEDEMANN ¹⁾ berekent dat 1 molecuul platina bij 1000° per seconde uitstraalt $3,3 \cdot 10^{-16}$ Gr. cal. = $1,4 \cdot 10^{-5}$ erg.

Nemen wij de wet van STEPHAN aan, dan vinden wij voor I bij ongeveer 0° de waarde:

$$\frac{1,4}{5^4} 10^{-8} \text{ erg.} = 2,2 \cdot 10^{-11}.$$

Voor de gezochte hoeveelheid energie vinden wij dus:

$$E = \frac{9}{32} \frac{1}{\pi^4} n^2 \frac{\lambda^4}{V} \frac{1}{\rho^3} p I \sigma.$$

Nemen wij de volgende benaderde waarden als bekend aan:

$$n = 5 \cdot 10^{19} \quad \frac{e}{m} = 10^7 \text{ } ^2)$$

$$V = 3 \cdot 10^{10} \quad \frac{e^2}{m} = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ } ^2)$$

$$\rho = 3 \cdot 10^{-8}$$

Met behulp hiervan gaan wij eerst p in een eenvoudiger vorm brengen. Daartoe bepalen wij k uit de vergelijking:

$$2k + \frac{e^2}{m} \frac{1}{V} \left(2k^2 - \frac{4\pi^2}{T^2} \right) = 0 \text{ } ^3)$$

Hiervan moeten wij den positieven wortel hebben, die ongeveer de waarde 10^7 heeft. Daaruit volgt dat $2k^2$ klein is, vergeleken bij $\frac{4\pi^2}{T^2}$, zoodat wij bij benadering mogen schrijven

$$k = \frac{1}{2} \frac{e^2}{m} \frac{1}{V} \frac{4\pi^2}{T^2}.$$

Dit gaan wij nader substitueeren in:

$$\frac{4\pi^2}{T^2} - \frac{f}{m} = k^2 + \frac{2}{3} \frac{e^2}{m} \frac{1}{V} \left(k^3 - 3k \frac{4\pi^2}{T^2} \right) \text{ } ^3).$$

¹⁾ Wied. Ann. XXXVII, 2, Bl. 203.

²⁾ LORENTZ, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., Maart 1898.

³⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., Febr. 1900, pag. 532.

De term met k^3 mag weer verwaarloosd worden, en wij vinden :

$$\frac{2 \pi^2}{T^2} - \frac{f}{m} = -3k^2 = -\frac{3}{4} \left(\frac{e^2}{mV} \right)^2 \left(\frac{4 \pi^2}{T^2} \right)^2$$

Deze grootheid is van de orde 10^{14} . Het kwadraat dezer grootheid komt in den noemer van p voor en is van de orde 10^{28} . Deze term mag dus verwaarloosd worden, daar de andere term van den noemer $\left[\frac{e^2}{Vm} \left(\frac{2 \pi}{T} \right)^3 \right]^2$ van de orde 10^{33} is, zoo vinden wij voor p :

$$p = 4 \pi \frac{V^2 e^2}{m} \frac{\frac{3}{4} \left(\frac{e^2}{mV} \right)^2 \left(\frac{4 \pi^2}{T^2} \right)^2}{\left(\frac{2}{3} \right)^2 \left(\frac{e^2}{mV} \right)^2 \left(\frac{4 \pi^2}{T^2} \right)^3}$$

of

$$p = \frac{27}{16} \frac{1}{\pi} \frac{e^2}{m} \lambda^2.$$

Substitueeren wij deze waarde voor p in E , dan vinden wij :

$$E = \frac{243}{512} \frac{1}{\pi^3} n^2 \frac{\lambda^6 e^2}{V m} \frac{1}{\sigma^3} I \sigma.$$

Wij zien dus, dat E zeer sterk van λ afhangt, en dat de waarde die wij vinden geheel beheerscht wordt door de waarde voor λ , die wij aannemen. Nu is de grootheid I bepaald voor een continu spectrum en het is niet direct in te zien, welke waarde voor λ wij nemen moeten. Ik zal er mij dus toe bepalen te berekenen, welke waarde λ zou moeten hebben, opdat E gelijk wordt aan de energie der moleculaire attractie. σ is echter ook onbekend en om λ te berekenen moeten wij een waarde voor σ aannemen. Stellen wij nu $\sigma = 1$ dan weten wij, dat wij σ te groot nemen. De waarde van λ die wij daaruit berekenen is dus de minimum-waarde, die λ moet hebben, opdat E gelijk aan de energie der moleculaire attractie wordt.

De energie der moleculaire krachten wordt, zooals bekend is, voorgesteld door $\frac{a}{v}$. Voor 1 c.c.M. lucht bij normale omstandigheden is dit 2700 erg. Voor I hebben wij echter genomen de energiehoeveelheid door één molecuul platina uitgezonden. De grootheid $\frac{a}{v}$ moeten wij dus ook voor platina nemen. Daar stoffen met groot moleculairgewicht ook een groote waarde voor a hebben,

zullen wij a voor platina tien maal zoo groot als voor lucht nemen, en dus stellen

$$\frac{a}{v} = 27 \cdot 10^3.$$

Dat platina onder die omstandigheden een weinig stabiele of mischien een labiele phase zou vormen, doet natuurlijk niets ter zake.

Vervangen wij nu E door deze waarde van $\frac{a}{v}$ en, verder alle grootheden door hun getallenwaarde, dan krijgen wij:

$$27 \cdot 10^3 = \frac{243}{512} \frac{1}{\pi^5} 25 \cdot 10^{38} \frac{\lambda^6}{3 \cdot 10^{10}} \frac{2,5 \cdot 10^{-13}}{27 \cdot 10^{-24}} 2,2 \cdot 10^{-11}$$

of

$$\lambda^6 = \pi^6 10^{-24} \frac{9 \cdot 512}{137,5 \cdot 10 \cdot \pi}.$$

Bij benadering vinden wij dus:

$$\lambda = 3,16 \cdot 10^{-4}.$$

Bij 0° is de golflengte van in merkbare hoeveelheid uitgezonden straling zeker grooter dan 10^{-4} , terwijl de grootste gemeten golflengten $\pm 22 \cdot 10^{-4}$ bedragen. Dat wij dus voor λ als minimum $3,16 \cdot 10^{-4}$ moeten nemen is geen onbevredigend resultaat.

Moge de numerieke uitkomst wegens de groote onzekerheid der gebruikte getallen al geen groote waarde hebben, zoo pleit zij toch eer vóór dan tegen de onderstelling, dat de oorzaak der moleculaire attractie in straling moet gezocht worden. Te meer, daar deze onderstelling reeds gesteund wordt door haar eenvoudigheid. Wel is waar zou een juiste berekening van de moleculaire attractie uit de stralingskrachten vrij ingewikkeld zijn, maar aan het bestaan van die stralingskrachten is niet te twijfelen en de vraag is slechts: „zijn dat de eenige krachten, of bestaat er tusschen de moleculen nog een ander soort krachtswerking, dat een verklaring der moleculaire attractie geeft?” En dan is zeker de aanname van het eerste alternatief eenvoudiger, dan die van het tweede. Ondertusschen zal nog door later onderzoek moeten blijken of deze onderstelling in staat is de moleculaire krachtswerking meer in bijzonderheden te verklaren.

Noot. De hier gebezigde waarden voor p en q zijn niet geheel dezelfde, als die ik ervoor gevonden heb op pag. 533 Versl. Kon. Akad. v. Wet., Febr. 1900.

In de daar opgegeven waarden komen namelijk twee fouten voor. Ten eerste

moeten beide grootheden het tegengestelde teeken hebben. Ten tweede heeft Prof. LORENTZ mij erop gewezen, dat de formule, waarvan ik uitga, en die ontleend is aan formule 111 van zijn verhandeling in de Arch. Néerl. XXV, 5, niet geheel juist is. De twee termen van 111 moeten namelijk beide met $\frac{r}{V}$ vermenigvuldigd worden.

Om dit in te zien zetten wij de reeksontwikkeling op pag. 486, die daar ten onrechte slechts tot \ddot{x} is voortgezet, nog twee termen verder voort, en vervangen dus de daar voorkomende grootheid

$$x - \frac{r}{V} \dot{x}$$

door

$$x - \frac{r}{V} \dot{x} + \frac{r^2}{2 V^2} \ddot{x} - \frac{r^3}{6 V^3} \overset{\dots}{x}$$

Bij χ_1 komen daardoor nog de volgende termen:

$$- \frac{1}{8 \pi V^4} \ddot{x} \int Q_0 r d\tau' + \frac{1}{24 \pi V^5} \overset{\dots}{x} \int Q_0 r^2 d\tau'.$$

Verwaarloozen wij de termen met $\frac{d^4 x}{dt^4}$ en $\frac{d^5 x}{dt^5}$, daar die van de orde $\left(\frac{r}{TV}\right)^2$ zijn, ten opzichte van die met \ddot{x} en $\overset{\dots}{x}$ en merken wij op dat integralen als $\int \rho_0 \frac{xy}{r^5} d\tau'$ nul zijn, wegens de symmetrie, dan leveren deze termen van χ_1 slechts de volgende bijdrage tot f :

$$\frac{1}{8 \pi V^2} \ddot{x} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \int Q_0 r d\tau' - \frac{1}{24 \pi V^3} \overset{\dots}{x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int Q_0 r^2 d\tau'.$$

Nu is:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \int Q_0 r d\tau' = \int Q_0 \frac{\partial^2 r}{\partial x^2} d\tau' = \int Q_0 \left\{ \frac{1}{r} - \frac{(x-x')^2}{r^3} \right\} d\tau'$$

en

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \int Q_0 r^2 d\tau' = \int Q_0 \frac{\partial^2 r^2}{\partial x^2} d\tau' = 2 \int Q_0 d\tau' = 2 e.$$

De twee nieuwe deelen van f zijn dus te zamen:

$$\frac{1}{8 \pi V^2} \ddot{x} \int Q_0 \left\{ \frac{1}{r} - \frac{(x-x')^2}{r^3} \right\} d\tau' - \frac{e}{12 \pi V^3} \overset{\dots}{x}.$$

Wij moeten dit, om de daaraan beantwoordende deelen der op het ion in de richting der x -as werkende kracht te verkrijgen, vermenigvuldigen met $4 \pi V^2 \rho_0 d\tau$ en dan over het geheele ion integreeren. Dit geeft:

$$\frac{1}{2} \ddot{x} \int Q_0 d\tau \int Q_0 \left\{ \frac{1}{r} - \frac{(x-x')^2}{r^3} \right\} d\tau' - \frac{e^2}{3 V} \overset{\dots}{x} =$$

$$= \frac{1}{2} \ddot{x} \int q_0 \, d\tau \int \frac{q_0}{r} \, dr' - \frac{1}{2} \ddot{x} \int q_0 \, d\tau \int q_0 \frac{(x-x')^2}{r^3} \, dr' - \frac{e^2}{3V} \ddot{x}$$

Maar de tweede term is even groot als de waarde, die men verkrijgt, als men $(x-x')^2$ door $(y-y')^2$ of $(z-z')^2$ vervangt, dus het derde gedeelte van hetgeen men verkrijgt, als men $(x-x')^2$ door r^2 vervangt. De bijkomende kracht wordt dus:

$$\frac{1}{3} \ddot{x} \int q_0 \, d\tau \int \frac{q_0}{r} \, dr' - \frac{e^2}{3V} \ddot{x} = \frac{4}{3} \pi V^2 \xi \int q_0 \omega \, d\tau - \xi \frac{e^2}{3V}$$

en vereenigt men dit met 111 dan blijft slechts $\frac{2}{3}$ dezer laatste waarde over.

Pathologie. — De Heer MAC GILLAVRY biedt, namens Dr. J. E. G. VAN EMDEN, een opstel aan: „*Over de bestendigheid der agglutineerende stoffen van het bloedserum*”.

WIDAL en SICARD¹⁾ en ook ACHARD en BENSAUDE²⁾ hebben medegedeeld dat het bloedserum van patiënten lijdende aan febris typhoidea en dat van tegen typhusbacillen geïmmuniseerde dieren, maanden lang zijn *agglutinatievermogen* onverminderd blijft behouden: ja zoo resistent zijn de agglutininen, dat zij zelfs in beschimmeld en in rot-tend bloedserum niet verloren gaan.

Met deze opgaven in strijd was *mijne* ervaring, dat serum na een zestal weken wel degelijk een groot deel van zijn agglutinatievermogen verliest: dit was het geval met sera afkomstig van typhuslijders en met sera afkomstig van tegen den *bacillus aërogenes* geïmmuniseerde konijnen.

Ook VAN DE VELDE³⁾ had eene belangrijke daling van de agglutinatie-titre van bewaard serum waargenomen.

Naar aanleiding van mijne⁴⁾ mededeeling onderzocht VAN HOUTUM⁵⁾ twee sera, die vijf en elf maanden lang in dichtgesmolten glazen buisjes bij kamertemperatuur in het donker waren bewaard: de agglutinatie-titre was *niet* verminderd.

De oorzaak van de tegenstrijdigheid der genoemde resultaten moest naar mijne meening gezocht worden in verschillen in de *wijze van bewaren* van de sera.

De buisjes van VAN HOUTUM waren dichtgesmolten, de mijne daarentegen — waaruit telkens een weinig serum ter onderzoek werd

¹⁾ Annales de l'Institut. Pasteur XI p. 353.

²⁾ BENSAUDE: Le Phénomène de l'Agglutination des Microbes. (Paris 1897).

³⁾ Semaine médic. 1898 p. 379.

⁴⁾ Nederl. Tijdschr. van Geneesk. 1898 II p. 342.

⁵⁾ „ „ „ „ 1898 II p. 841.

genomen — waren afgesloten met wattenproppen, waarover kapjes van papier of van bladtin.

De volgende proef nu leerde dat de wijze van afsluiting, voor het al of niet bewaard blijven van het agglutinatievermogen, van beslissenden invloed is.

Serum van bekend titre werd bewaard in

1 ^e	buisjes	gesloten	met	wattenproppen
2 ^e	"	"	"	kurk
3 ^e	"	"	door	dichtsmelting
4 ^e	"	gevuld	met H_2	en dichtgesmolten
5 ^e	"	"	" CO_2	" "

Na 4 maanden werd de agglutinatie-titre opnieuw bepaald.

Het agglutinatievermogen van *al* de dichtgesmolten en gekurk'e buisjes was *onveranderd* gebleven.

Dat van de met wattenproppen afgesloten buisjes was ondanks de duidelijk merkbare indamping, met uitzondering van ééne, *zeer sterk afgenomen*.

De uitzondering betreft een verontreinigd buisje, waarin het serum bedekt was door eene laag *schimmel*: dit serum had het agglutinatievermogen ook *onveranderd* behouden.

Conclusie. Als de toetreding van de lucht is afgesloten of voldoende beperkt, dan behoudt bloedserum zijn *agglutinatievermogen* langer dan wanneer de lucht vrijen toegang heeft.

Het ligt voor de hand te denken aan den invloed van de O_2 der lucht en nog niet voltooide proeven pleiten inderdaad voor deze meening.

Van belang is het nu na te gaan of ook de andere in het serum voorkomende specifieke stoffen, met name de *antitoxinen* gevoelig zijn voor de inwerking der lucht en of de werkzaamheid van verschillende geneessera niet bestendiger zal blijken, wanneer zij bewaard worden in het luchtledig of in een indifferent gas.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N^o. 57 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. Dr. I. H. SIERTSEMA: „*Metingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak: in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk.* I.”

1. Een gewichtig punt van onderzoek waarover metingen van de magnetische draaiing van het polarisatievlak licht kunnen ver-

spreiden, is de continuïteit van de optische eigenschappen van stoffen onder verschillende omstandigheden van druk en temperatuur, in het bijzonder bij verandering van aggregatietoestand. Berekent men uit de waarnemingen de moleculaire draaiingsconstante $q_{\nu,t}$ ¹⁾, dan zal deze grootheid in het algemeen van druk en temperatuur afhangen, en men kan de vraag stellen hoe zij verandert bij overgang van den gasvormigen tot den vloeibaren toestand.

Waarnemingen in deze richting zijn verricht door BECQUEREL en door BICHAT²⁾ met CS₂ en SO₂ als vloeistof en damp. Uit deze waarnemingen, waarbij geene dispersiebepalingen zijn gedaan, volgt dat de magnetische draaiing bij overgang tot den dampvorm veel sneller afneemt dan de dichtheid en dat de formule van BECQUEREL $\frac{R}{n^2(n^2-1)} = \text{Const.}$ bij de verandering van aggregatietoestand blijft doorgaan.

Door mijne metingen over de magnetische draaiing in gassen³⁾ werd ik er toe geleid mijn onderzoek in deze richting voort te zetten, waartoe ook door de ruime hulpmiddelen, welke het Leidsche laboratorium aanbiedt voor het werken met vloeibare gassen, aanleiding gaf.

2. Bij de meting van de magnetische draaiing in vloeibaar gemaakte gassen onder atmosferischen druk heeft men eenige bijzondere moeilijkheden te overwinnen. Vooreerst moet men zorgen dat de vloeistofcilinder, welke door den lichtbundel wordt doorloopen, vrij is van opstijgende gasbellen, welke bij onvoldoende beschutting tegen warmtegeleiding zich aan de wanden licht ontwikkelen. Dan moet deze cilinder gesloten zijn door planparallele platen van zeer goede kwaliteit, daar het bij deze metingen bezwaarlijk is de nicols *in* de proefbuis, dus binnen de sluitplaten te plaatsen, zooals dit bij de metingen met gassen kon geschieden. Ook deze platen moeten tegen warmtegeleiding en vooral tegen vocht worden beschermd, daar de minste neerslag van ijs op deze platen voor de metingen zeer hinderlijk is. Hierdoor wordt het noodig meer dan één stel glasplaten tusschen de nicols aan te brengen.

Wegens deze laatste omstandigheid moet men voor de meting grootere draaiingen gebruiken dan bij het onderzoek met gassen,

1) Zie Versl. Kon. Akad. v. Wet. 1899/1900 p. 292.

2) BECQUEREL, J. de Ph. (1) 8, p. 198. BICHAT, J. de Ph. (1) 8 p. 204, 9 p. 275.

3) Versl. Kon. Akad. v. Wet. 1899/1900 p. 289. Arch. Néerl. (2) 2 p. 291
Comm. Phys. Lab. Leiden, Suppl. 1.

daar door de glasplaten, hoe goed ze ook zijn mogen, de nauwkeurigheid der instellingen steeds wordt verminderd.

3. Met de genoemde moeilijkheden is rekening gehouden bij de samenstelling van den toestel, afgebeeld in fig. 1 tot 3, samengesteld uit glas en eboniet.

De proefbuis, welke met het vloeibaar gemaakte gas wordt gevuld, bestaat uit een glazen buis *a*, gesloten door de glasplaten *b*, die met vischlijm op deze buis zijn bevestigd. In de buis ligt door middel van een paar veerende geelkoperen beugeltjes *c* eene losse glazen buis *d*, van dezelfde lengte als de proefbuis. Door een paar schuin afgeslepen kanten bij *e* zijn de ruimten binnen en om de buis met elkaar verbonden. Door deze buis *d* wordt bij de metingen de lichtbundel gericht. De proefbuis wordt met het vloeibaar gemaakte gas gevuld tot even boven deze losse buis, die dus ook met de vloeistof gevuld, en tevens er geheel door omringd is. Mochten er nu al enkele dampbelletjes ontstaan aan de wanden der proefbuis, zoo zullen deze toch de vloeistof binnen in de buis *d* niet bereiken, en het gezichtsveld niet storen.

De proefbuis is verder omgeven door twee glazen buizen *f* en *g*. Door de openingen *h* en *i* kan de koude damp van de vloeistof in de proefbuis de twee door deze glazen ingesloten ruimten achtereenvolgens doorloopen, en verder ontwijken door de slang *k*, bevestigd aan een ebonieten ring *l* om de laatste buis. De slang *k* leidt de damp naar een caoutchouc zak, waarin zij voorloopig wordt opgevangen om later weer te worden verdicht. De toevoer van de vloeistof geschiedt door eene opening in de ebonieten moeren *m*, welke tevens dienen om de verschillende glazen buizen aan elkaar te verbinden.

Voor het vullen dient de staalcapillair *a* (fig. 3) die door de opening in de moeren *m* (fig. 1) wordt gestoken tot in de proefbuis, en daaraan wordt bevestigd door het dopje *b* (fig. 2). Na de vulling wordt deze capillair verwijderd, en de opening door een stopje gesloten.

De twee glazen buizen *f* en *g* zijn gesloten door de ebonieten doppen *n*, waarin nog als pakking de caoutchoucringen *o*. De doppen zijn aan elkaar bevestigd door zes trekstangen van geelkoper. De sluitplaten *b* van de proefbuis worden op hunne plaats gehouden door de ebonieten ringen *p* in de doppen *n*. Deze sluitplaten zijn verder van de buitenlucht afgesloten door de glazen *q*, opgesloten door de moeren *r* met de pakking *s* van leer. Deze laatste glazen worden op hunne beurt weer beschermd tegen aanslag van ijs door de ruimten, afgesloten door de glazen *t*, welke ruimten door middel van de ebonieten buisjes *u* met droge lucht kunnen worden gevuld,

of door P_2O_5 in deze ruimten te brengen¹⁾. Ook de ruimten tusschen de glazen *b* en *g* worden droog gehouden door P_2O_5 in ebonieten bakjes *v*. De moeren *w* met leerpakking en ringen *z* dienen tot bevestiging van de glazen *t*.

4. Het magnetisch veld wordt verkregen door een draadklos met 24 lagen van 46 windingen van draad van 6 mm. dik, waardoor een stroom van tot 70 amp. kan gaan. De stroomloop en de verbinding met den dynamo zijn op dezelfde wijze ingericht als bij het onderzoek met de gassen²⁾. Alleen is de shunt³⁾ uitgeschakeld en vervangen door den shunt van een WESTON-millivoltmeter, waarop de stroomsterkte direct wordt afgelezen tot op $\frac{1}{10}$ ampère, eene nauwkeurigheid, die hier geheel voldoende is.

In de kern van den draadklos, welke eene inwendige middellijn van 14 cm. heeft, wordt de boven onder § 3 beschreven toestel opgesteld, en kan daarin, indien dit noodig is, tegen warmtestraling van den klos worden beschermd door eene laag wol of eene watercirculatie.

5. Het optische gedeelte komt ook grootendeels overeen met de inrichting voor het onderzoek met gassen. Ook hier doorloopt het licht van eene booglamp of van de zon achtereenvolgens collimator, polarisator, proefbuis, analysator, prisma en kijker. De analysator is draaibaar in een cirkel, waarop minuten kunnen worden afgelezen, en de instellingen bestaan in het draaien van dezen analysator, totdat de zwarte band in het spectrum den gewenschten stand inneemt.

Bij het gebruik van booglicht wordt het spectrum gecalibreerd door in den collimator het licht te laten vallen van een kwikbooglamp naar ARONS—LUMMER. Met behulp van de lijnen van deze lichtbron en van eene met zonlicht bepaalde dispersiekromme van het prisma kan steeds de kijker op eene bepaalde golflengte worden ingesteld.

6. De minste moeite leveren de waarnemingen op met vloeibaar CH_3Cl . Hier volgen eenige voorloopige metingen, gedaan met door herhaalde destillatie gezuiverd chloormethyl, vloeibaar onder atmosferischen druk bij -23° . Uit deze metingen kan worden afgeleid, dat de dispersie ongeveer dezelfde is als bij de meeste gassen (zie de krommen en tabellen in het Verslag der Vergad. Dec. 1898), zooals blijkt uit de volgende cijfers. Hierbij stelt ω/ω_D de verhouding voor van de draaiing tot die voor Natriumlicht.

¹⁾ Vergel. de Cryostaat Verslag Kon. Akad. v. Wetensch. Sept. 1899.

²⁾ Zie Verslag Kon. Akad. v. Wet. Dec. 1898, fig. 1.

³⁾ Zie l. c. fig. 1. T.

λ	(ω/ω_D) CH ₃ Cl	(ω/ω_D) gassen
0.631	0.90	0.87
0.546	1.17	1.17
0.480	1.58	1.53
0.449	1.76	1.76
0.435	1.90	1.90

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N^o. 56 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden, Dr. CH. M. A. HARTMAN: „*Over de condensatie-verschijnselen bij mengsels in de nabijheid van den kritischen toestand*”.

1. In een mededeeling van DUHEM¹⁾ wordt de stelling uitgesproken, dat bij een mengsel van twee geheel mengbare stoffen de experimenteele en de theoretische isotherm voor eenzelfde temperatuur, gelegen tusschen plooi- en kritische raakpunts-temperatuur, elkander in het gebied der labiele toestanden tweemaal zouden snijden.

Op bladz. 31 en in stelling I van mijn proefschrift²⁾ heb ik er de aandacht op gevestigd, dat deze meening in strijd is met de theorie omtrent mengsels van VAN DER WAALS³⁾. Het volgende diene tot nadere toelichting.

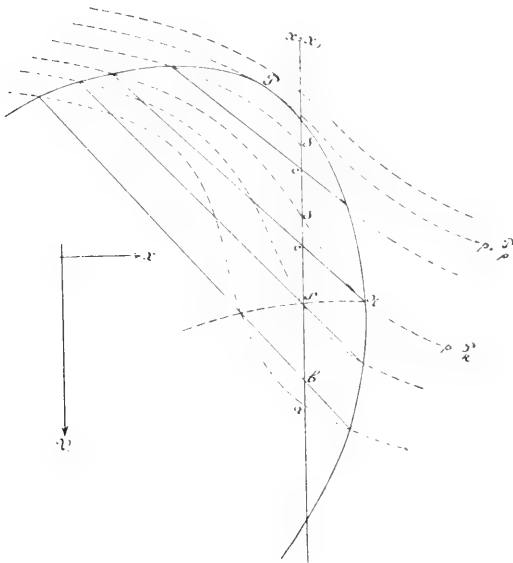


Fig. 1.

De ware toedracht der zaak blijkt uit nevensgaande, aan mijn proefschrift ontleende figuur, waarin is aangegeven de loop van de lijnen van gelijken druk op het ψ -vlak, geprojecteerd op het xV -vlak, in de omgeving van het gebied der retrograde condensatie.

Dat aldus de loop

¹⁾ Procès-Verbaux des séances de la Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux, 1899.

²⁾ Metingen omtrent de dwarsplooi op het ψ -vlak van VAN DER WAALS bij mengsels van Chloormethyl en Koolzuur. Leiden, Juni 1899.

³⁾ VAN DER WAALS, Arch. Néerl. XXIV, p. 1—56, 1882.

der druklijnen moet zijn, volgt uit de formule van VAN DER WAALS, geldende voor alle punten van de connodale lijn op het ψ -vlak:

$$\left\{ \frac{V' - V}{x' - x} - \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_p \right\} \cdot \frac{dP}{dx} = \frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial V \cdot \partial x} \right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}} \quad 1)$$

zooals op bladz. 30 van het proefschrift is aangetoond.

Daar het tweede lid van deze vergelijking steeds positief is (of zooals in het plooi punt P gelijk aan nul, tegelijk met $\frac{dP}{dx}$), hebben de beide factoren van het eerste lid steeds hetzelfde teeken.

In het kritisch raakpunt R , waar $\frac{dP}{dx}$ oneindig groot is, zal dus ook in projectie de raakkoorde aan de druklijn raken ²⁾.

In elk punt tusschen P en R , waar, zooals uit de figuur volgt, $\frac{dP}{dx}$ negatief is, zal derhalve $\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_p$ grooter zijn dan $\frac{V' - V}{x' - x}$, of in woorden: de druklijn zal aldaar ten opzichte van de x -as sterker hellen dan de raakkoorde.

In het andere uiteinde der raakkoorde, waar $\frac{dP}{dx}$ positief is, zal daarentegen de druklijn minder hellen.

Voor drukkingen tusschen P_P en P_R liggen derhalve in projectie de druklijnen in het labiele gedeelte tusschen de raakkoorde en de connodale lijn, zoodat de projectiën van raakkoorde en druklijn voor een zelfden druk tusschen P en R elkander niet kunnen snijden.

Voor drukkingen kleiner dan P_R zullen in projectie raakkoorde en druklijn elkander slechts in één punt S snijden. De lijn, waarop deze snijpunten liggen, strekt zich over de geheele breedte der plooi uit en eindigt in het kritisch raakpunt R .

Beweegt men zich nu met kleiner wordend volumen langs een lijn $x = x_1$ zoo zal men de condensatie-verschijnselen uit de figuur kunnen opmaken.

1) VAN DER WAALS, l. c. p. 15; in deze formule is onderscheid gemaakt tusschen P den twee-fasendruk en p den druk in eenig punt van het ψ -vlak. V , x en V' , x' hebben dan op de coëxisterende fasen betrekking.

2) VAN DER WAALS, l. c. p. 56.

In het begin der condensatie zal men voor eenzelfde druk eerst in a de druklijn, daarna in b de raakkoorde ontmoeten; voorbij S daarentegen bereikt men eerst in c de raakkoorde, daarna in d de druklijn.

Brengt men nu den samenhang van V en p over in een Vp -diagram, zoo zal het zoeven genoemde snijpunt voor alle mengsels, die condensatie vertoonen, als snijpunt van experimenteele en theoretische isotherm teruggevonden worden, en zal dit het enige snijpunt van beide zijn. Evenzoo zal steeds bij het begin der condensatie eerstgenoemde isotherm onder de tweede liggen en voorbij het snijpunt er boven.

2. De wijze waarop DUHEM tot zijne stelling komt is de volgende:

In de eerste plaats gaat hij na hoe het totale volumen V_1 van een complex van twee fasen met den twee-fasendruk P verandert, indien de temperatuur standvastig blijft.

Worden samenstelling, moleculair volumen en hoeveelheid van de eerste phase (vloeistof) door x , V en m , evenzoo die van de tweede phase (damp) door x' , V' en $1-m$, en de gemiddelde samenstelling van het complex door x_1 voorgesteld, dan is:

$$\left(\frac{\partial V_1}{\partial P}\right)_{x_1} = m \cdot \left\{ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_x + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p \cdot \frac{dx}{dP} \right\} + (1-m) \cdot \left\{ \left(\frac{\partial V'}{\partial p}\right)_{x'} + \left(\frac{\partial V'}{\partial x'}\right)_p \cdot \frac{dx'}{dP} \right\} + (V-V') \cdot \frac{dm}{dP}.$$

Nu gaat DUHEM na wat deze betrekking wordt in het plooi punt. Dan is

$$x = x' = x_1 \quad V = V' \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_x = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{x'} \quad \text{en} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p = \left(\frac{\partial V'}{\partial x'}\right)_p.$$

Daarenboven neemt hij aan, dat aldaar ook $\frac{dx}{dP} = -\frac{dx'}{dP}$ en komt aldus tot de gevolgtrekking, dat

$$\left(\frac{\partial V_1}{\partial P}\right)_{x_1}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_x \quad \text{en} \quad \left(\frac{\partial V'}{\partial p}\right)_{x'}$$

in het plooi punt even groot zijn. Echter ziet hij over het hoofd, dat in het plooi punt $\frac{dx}{dP}$ oneindig groot is, zoodat deze grootheden niet gelijk zijn.

In het plooi punt hebben dus de experimenteele en de theoretische isotherm in het $V\rho$ -diagram niet dezelfde raaklijn, zooals het ten onrechte door DUHEM geteekend wordt. Zijn verdere gevolgtrekkingen vervallen hiermede.

3. Prof. VAN DER WAALS had de vriendelijkheid mij mede te deelen, dat het onderling verloop van theoretische en experimenteele isotherme, en dus ook de onjuistheid van de bewering van DUHEM, onmiddellijk uit de doorsnede van het ψ -vlak en het afgeleide regelvlak met een vlak $x = \text{const.}$ kan worden afgeleid.

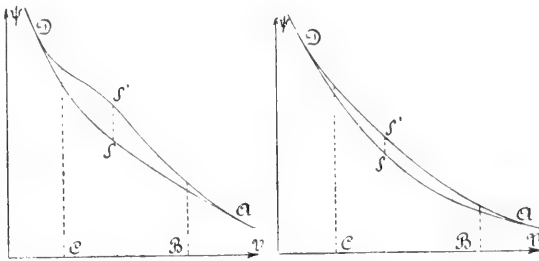


Fig. 2a.

Fig. 2b.

Prof. VAN DER WAALS merkt daartoe op:

1^o. dat — zie fig. 2^a en 2^b 1), waar ψ als ordinate en V als abscis genomen is — voor een bepaald gehalte de experimenteele ψ -lijn ASD beneden de theoretische $AS'D$ moet liggen.

2^o. dat in het begin- en in het eindpunt der condensatie, A en D , de experimenteele en de theoretische ψ -lijn dezelfde helling hebben en elkander in die punten raken.

3^o. dat derhalve voor een volumen B in het begin der condensatie de helling van de theoretische ψ -lijn grooter is dan die van de experimenteele of $P_{exp.} < p_{theor.}$ Gelijkheid van druk voor een zelfde volumen zal weder bereikt worden, waar de raaklijnen aan de beide ψ -lijnen evenwijdig worden, d. i. in de punten S en S' in de figuren; terwijl voor een volumen C nabij het einde der condensatie de helling der experimenteele ψ -lijn grooter is dan die der theoretische en dus $P_{exp.} > p_{theor.}$

1) Fig. 2a heeft betrekking op het geval dat de kritische temperatuur van het niet gesplitste mengsel ligt boven, fig. 2b op het geval dat die temperatuur ligt beneden de temperatuur voor welke het ψ -vlak geconstrueerd is. M.a.w. fig. 2a geldt voor waarden van x aan de eene, fig. 2b voor waarden van x aan de andere zijde van de lijn gaande door het punt k , zie mijn proefschrift Pl. I fig. 5.

De punten S en S' komen overeen met het snijpunt van de beide isothermen in het Vp -diagram, fig. 3^a en 3^b, en met het snijpunt

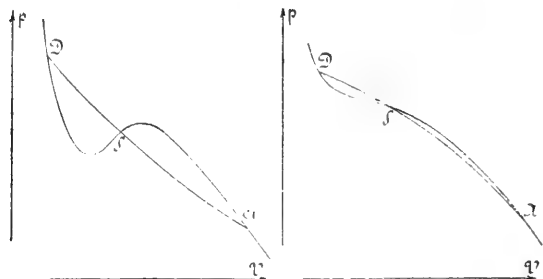


Fig. 3a.

Fig. 3b.

van raakkoorde en druklijn in fig. 1. Daar geen andere gevallen dan fig. 2^a en 2^b mogelijk zijn heeft men slechts één zoodanig punt.

4. Wat het verloop der condensatie bij mengsels betreft kan in het algemeen nog het volgende worden opgemerkt. In het Vp -diagram kan de experimenteele isotherm de bolle of de holle zijde naar de V -as keeren. Het eerste is het geval bij een mengsel dat slechts weinig van het meer vluchtige bestanddeel bevat, zooals het geval is in de proeven van VERSCHAFFELT¹⁾ — zie fig. 3^a —. Het tweede is het geval bij mengsels die hoofdzakelijk uit de meer vluchtige stof bestaan, en komt voor bij proeven van KUENEN²⁾ — zie fig. 3^b —.

De experimenteele ψ -lijn zal in het eerste geval nabij het punt D het sterkst gekromd zijn, in het tweede geval nabij A . (Verg. fig. 2^a met fig. 3^a en fig. 2^b met fig. 3^b).

Voor de Boekerij worden aangeboden door den Heer PEKELHARING, namens Prof. M. C. SCHUYTEN te Antwerpen: Paedologisch Jaarboek, 1^{ste} Jaargang (1900), en door den Heer VAN BEMMELEN: „Die Absorption” 6^e Abhandlung (Die Absorption von Stoffen und Lösungen”).

Na resumtie van het behandelde wordt de vergadering gesloten.

¹⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 24 Dec. 1889, p. 281; Comm. Phys. Lab. Leiden, N^o. 45.

²⁾ Proc. R. Soc. Edinb. 21, p. 433, April 1897. Zeitschr. f. phys. Chem. 24, pag. 672, 1897.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING
DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING
van Zaterdag 30 Juni 1900.

Waarn. Voorzitter: de Heer B. J. STOKVIS.

Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD: Ingekomen stukken, p. 66. — Mededeeling van den Heer van BEMMELEN: „Over het stelsel: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—N}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ ”, p. 66. — Mededeeling van den Heer BELJERINCK: „Verdere onderzoekingen over de indigovorming uit Weede (*Isatis tinctoria*)”, p. 74. — Mededeeling van den Heer ECG. DUBOIS: „De grootte van den kringloop der koolzure kalk en de ouderdom der aarde” II (aangeboden door Prof. J. M. VAN BEMMELEN), p. 90. — Aanbieding door den Heer FRANCHIMONT van de dissertatie van den Heer L. VAN SCHERPENZEEL: „De werking van reëel salpeterzuur op de drie toluylzuren en eenige hunner derivaten”, p. 105. — Mededeeling van den Heer J. F. VAN BEMMELEN: „2e Mededeeling van waarnemingen omtrent den schedelbouw der *Monotremata*” (met een plaat) (aangeboden door Prof. C. K. HOFFMANN), p. 110. — Mededeeling van den Heer A. SMITS: „Over zeepoplossingen” (aangeboden door Prof. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 112. — Mededeeling van den Heer ERNST COHEN: „Thermodynamica der Normaalementen” (3e Mededeeling) (aangeboden door Prof. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 116. — Mededeeling van den Heer ERNST COHEN: „De metastabiliteit van het Weston-kadmiumelement en zijne onbruikbaarheid als standaard der electromotorische kracht” (aangeboden door Prof. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 125. — Mededeeling van den Heer J. H. BONNEMA: „*Lepiditia baltica* Hiss. sp., hare identiteit met *Lepiditia Eichwaldi* Fr. v. Schm. en haar voorkomen in Groninger diluviale zwerfblokken” (aangeboden door Prof. J. W. MOLL), p. 138. — Mededeeling van den Heer C. A. J. A. OUDEMANS: „Bijdrage tot de kennis van eenige tot hiertoe onbeschreven of slechts oppervlakkig onderzochte fungi” (1e gedeelte) (met 3 platen), p. 140. — Mededeeling van den Heer SCHROEDER VAN DER KOLK: „Over de kleur der zoogenaamd ondoorschijnende mineralen in doorvallend licht”, p. 158. — Mededeeling van den Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN: „De beweging der Aardpool volgens de waarnemingen van de laatste jaren”, p. 159. Mededeeling van den Heer VAN DER WAALS: „Eigenschappen der druklijnen voor coëxisterende fasen van mengsels”, p. 166. — Mededeeling van den Heer E. VAN EVERDINGEN JR.: „Het verschijnsel van HALL en de magnetische weerstandstoename in bismuth bij zeer lage temperaturen” II (aangeboden door Prof. H. KAMERLINGH ONNES), p. 181. — Mededeeling van den Heer KAMERLINGH ONNES: „Bijdragen tot de kennis van het ψ -vlak van VAN DER WAALS”, I. „Graphische behandeling van de dwarsplooi” (met 2 platen), p. 199. — Mededeeling van de Heeren KAMERLINGH ONNES en M. REINGANUM: „Bijdragen tot de kennis van het ψ -vlak van VAN DER WAALS”. II. „Het gedeelte der dwarsplooi in de nabijheid van het plooi punt bij KUENEN's proeven over retrograde condensatie” (met 2 platen), p. 213. — Mededeeling van de Heeren KAMERLINGH ONNES en M. BOUDIN: „Over het meten van zeer lage temperaturen. III. De spanningcoëfficiënt van zuivere waterstof tusschen 0° en 100° ” (met één plaat), p. 224. — Aanbieding door den Heer VAN BEMMELEN van een ahangsel tot de verhandeling van Dr. H. VAN CAPPELLE, handelende over de chemische samenstelling van 2 monsters Loess, p. 241. — Aanbieding door den Heer MULDER van eene verhandeling: „Over peroxy azijnzuur-zilver”, en als vervolg „Over peroxy-zwavelzuur-zilver” (7e verhandeling), p. 241. — Aanbieding van boekgeschenken, p. 241.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heeren H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, C. A. J. A. OUDEMANS, HUBRECHT, KOSTER en MARTIN hebben bericht gezonden, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

Het nieuwbenoemde lid J. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK wordt door de Heeren HOFFMANN en WINKLER de vergaderzaal binnengeleid en door den Voorzitter verwelkomd.

Ook de Heer WEBER, die na zijn terugkeer van de Siboga-expeditie de vergaderingen der Akademie voor het eerst bijwoont, wordt door den Voorzitter verwelkomd, en met zijn behouden terugkomst en met den goeden uitslag der expeditie gelukgewenscht.

Ingekomen zijn:

1^o. Bericht van den Heer P. DROSTE, namens administrateurs van het P. W. KORTHALSFONDS, dat uit dit fonds weder de som van f 600.— beschikbaar zal worden gesteld.

2^o. Bericht van het overlijden van den Heer R. HOPPE, Hoogleeraar te Berlijn. Is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

3^o. Schrijven van den Heer R. D. M. VERBEEK, Correspondent der Afdeling, ter begeleiding van een mededeeling ter opneming in de Werken der Akademie, getiteld: „Over de Geologie van AMBON”. II.

Wordt besloten deze mededeeling in de Verhandelingen op te nemen.

Scheikunde. — De Heer VAN BEMMELEN biedt eene mededeeling aan over het stelsel $[Bt_2 O_3 - N_2 O_5 - H_2 O.]$

De Heer G. M. RUTTEN heeft zich voor zijne Diss. Inaug. bezighouden, in het Anorganisch Chemisch Laboratorium der Rijksuniversiteit te Leiden, met het onderzoek van het stelsel



overeenkomstig de phasenleer. Hij heeft tevens, bij de studie der vaste phasen, de waarnemingen der oudere onderzoekers (HEINTZ, GLADSTONE, BECKER, JANSSEN, RUGE, YVON, LÜDDECKE, DITTE enz.) omtrent de basische nitraten en het zoogenaamde Magisterium Bismuthi aan een kritisch onderzoek onderworpen.

Zijne uitkomsten waren de volgende:

A. DE VASTE PHASEN.

I. *Het neutrale zout* $Bt_2 O_3. 3 N_2 O_5. 10 H_2 O$ (in het vervolg bij

verkorting Z_{10} genoemd¹⁾). Deze in de laatste jaren aangenomene formule is juist bevonden. Het zout bezit geen waar smeltpunt zoo als vroeger beweerd is (bij 72°), maar ontleeft zich bij $75^\circ,5$ in eene vloeistof en het basisch zout $B_{12}O_3 \cdot N_2O_5 \cdot H_2O$ (B_{1-1-1}).

De prismatische trikline kristallen vertoonen een uitdoovingshoek van 26° .

Nog twee andere hydraten van het neutrale zout werden ontdekt: Z_4 en Z_3 .

II. *Het neutrale zout Z_3* (met 3 Mol. H_2O). Het werd bij de gewone temperatuur verkregen uit Z_{10} of uit $B_{12}O_3$ door toevoeging van watervrij salpeterzuur, in regulaire kristallen als fraai gevormde rhombendodekaëders. Vermelding verdient, dat de samenstelling daarvan niet rechtstreeks kon bepaald worden, omdat het niet wel mogelijk was de kristallen voldoende van de strooperige moederloog te scheiden. Zij werd, volgens de door SCHREINEMAKERS aangegeven methode van berekening, afgeleid uit de graphische konstruktie in een gelijkzijdigen driehoek van de samenstelling: 1° van twee verschillende moederloogen, die met kristallen van Z_3 in evenwicht waren, en 2° van die kristallen zelve met nog aanhangende moederloog. Hetzelfde geldt voor de hieronder vermelde zouten Z_4 en B_{1-2-1} , die evenmin van de aanhangende moederloog te scheiden waren.

III. *Het neutrale zout Z_4* (met 4 Mol. H_2O). Eene bepaalde bereidingswijze hiervan kan nog niet opgegeven worden. Het zout werd toevalligerwijze ontdekt bij de pogingen om punten eener quadrupellijn in het stelsel [Z_{10} , Z_3 , L, G]¹⁾ te verwerkelyken. De kristallen verschillen van Z_3 en van Z_{10} , daar zij niet regulair zijn, en een uitdoovingshoek van 90° bezitten.

IV. *Hydraat van Z in kolloïdalen toestand*. Dit werd ontdekt, toen bij een mengsel van Z_{10} met een sterke oplossing van B_{12} -nitraat watervrij salpeterzuur werd gedruppeld. Een zout scheidde zich als een doorschijnende gel af, die al de vloeistof insloot. De kolloïdale toestand duurde echter slechts kort. Spoedig zetten zich kleine kristallen af, die den indruk van octaëders maakten, hetzij Z_3 , hetzij een ander hydraat. Zij zijn nog niet onderzocht.

¹⁾ In het volgende worden de zouten die op 1 mol. $B_{12}O_3$ 3 Mol. N_2O_5 bevatten, en 10 of 4 of 3 Mol. H_2O , bij verkorting geschreven Z_{10} , Z_4 , Z_3 ; evenzoo worden de basische zouten geschreven $B_{n_1-n_2-n_3}$, als zij n_1 Mol. $B_{12}O_3$, n_2 Mol. N_2O_5 en n_3 Mol. H_2O bevatten.

²⁾ L = Oplossing, G = Damp.

V. *Het basische zout* B_{1-2-2} . Toen bij eene proef Z_{10} bij 75° ontleed werd (waardoor B_{1-1-1} ontstond), vervolgens gemengd met Z_3 , verwarmd tot 80° , en afgekoeld tot 68° , ontstond een kristallijn zout, dat in vorm van Z_{10} en Z_3 verschilde, een uitdoovingshoek van 40° vertoonde, en waarvan de samenstelling gevonden werd B_{1-2-2} . Meer analyses zijn evenwel wenschelijk.

VI. *Het basische zout* B_{1-1-2} . Het onderzoek en de analyse bevestigden, dat dit zout het eerste produkt is van de inwerking van koud water op Z_{10} ; evenzoo van koud verdund salpeterzuur, dat minder dan 6 pCt. N_2O_5 bevat, op Z_{10} ; of van koud water op eene niet te zure oplossing van Be-nitrat. Het vormt schubjes, uiterst dunne dubbelbrekende kristalplaatjes zonder bepaalden kristalvorm. Zij zijn niet bestendig, als zij met de moederloog in aanraking blijven, maar zetten zich allengs om tot een ander basisch zout¹⁾. De snelheid van omzetting, en de samenstelling van het basische zout hangen beide af en van de concentratie der moederloog, en van de temperatuur. Als zulke basische zouten zijn gevonden: B_{1-1-1} , B_{10-9-7} , $B_{6-5-8(9)}$. Bij welke verdunning en bij welke temp. tusschen 20° en 75° de vorming van B_{1-1-2} door de inwerking van water op Z_{10} ophoudt, en B_{1-1-1} optreedt (of B_{10-9-7} of B_{6-5-8}) werd nog niet onderzocht.

VII. *Het basische zout* B_{1-1-1} . Dit zout ontstaat uit B_{1-1-2} , wanneer het met eene moederloog die meer dan 1 pCt. N_2O_5 bevat in aanraking blijft. Bedroeg het salpeterzuur slechts enkele procenten, zoo vereischte de omzetting bij gewone temp. eenige maanden tijds. Bedroeg het meer procenten dan kortte die tijd tot eenige weken in. Hoe meer de sterkte van het salpeterzuur de sterkte nadert, waarbij Z_{10} naast dezelve bestaanbaar wordt — namelijk bij 20° 24.83 pCt. N_2O_5 met 32.9 pCt. Be_2O_3 — hoe spoediger de omzetting plaats heeft. Zoo bijv., als het 21 pCt. (met 27.15 pCt. Be_2O_3) bedraagt, vereischt de omzetting bij 20° slechts enkele uren²⁾. Bij hogere temperaturen, — tusschen de grenzen 9° en 75° — gaat de omzetting evenredig sneller.

De kristallen welke aldus ontstaan zijn waarschijnlijk monoklien, en bezitten een uitdoovingshoek van 10° — 15° . De samenstelling werd

¹⁾ Men kan het niet boven zwavelzuur drogen. Ook dan zet het zich om. Salpeterzuur treedt niet uit, maar het water wel, en het gehalte daarvan blijft staan op 0.7 Mol. Dit is nog niet verklaard, want B_{1-1-1} verliest geen water boven zwavelzuur.

²⁾ De kristallen van B_{1-1-2} werden daarvoor met de moederloog 5 uren in een schudtoestel geschud.

door analyses vastgesteld, hetgeen tot nog toe niet geschied was.

Het zout ontstaat met een anderen kristalvorm uit Z_{10} , wanneer dit zich bij eene temperatuur van $75^{\circ}5$ ontleedt (zie boven blz. 67), namelijk als hexagonale dunne prisma's, die schijnbaar isotroop zijn, doch recht uitdooven, als zij op een zijvlak liggen (zout β). De analyse gaf de samenstelling B_{1-1-1} . Het ontstaat ook bij temperaturen lager dan $75^{\circ}5$, bijv. bij 65° , nevens den eersten kristalvorm (zout α) uit Z_{10} en eene oplossing. Zout β schijnt stabiel te zijn dan zout α , want in eene oplossing, waaruit zich eerst zout α had afgezet, waren deze na eenigen tijd ten deele omgezet in zout β , waarbij de oplossing niet merkbaar in samenstelling veranderd was ¹⁾.

VIII. *Het basische zout* $B_{6-5-9(8)}$. Dit zout ontstaat (volgens goed stemmende analyses) op de gewone temperatuur uit B_{1-1-2} , wanneer dit langen tijd (eenige maanden) met eene zeer verdunde moederloog ²⁾ in aanraking blijft (< 1 pCt. N_2O_5 en < 0.33 B_2O_3).

Ook kristalliseert het uit, als Z_{10} door water wordt ontleed, en het daarbij ontstaande vaste zout door veel water wordt opgelost. Deze oplossing zet na korten tijd $B_{6-5-9(8)}$ af. Ja zelfs als de schubjes (B_{1-1-2}) langen tijd boven water worden gesteld, waarbij zij water aantrekken en zich met eene laag vloeistof bedekken, ontstaat allengs dit zout. Bij eene proef waren zij na een jaar geheel daarin overgegaan.

De kristallen zijn tweeassig, optisch negatief en behooren tot het rhombische stelsel, zij dooven dus recht uit. Boven zwavelzuur verliezen zij, evenmin als B_{1-1-1} , noch salpeterzuur, noch water.

Zij ontstaan ook bij hoogere temperaturen uit B_{1-1-2} of B_{1-1-1} , al is de moederloog gekoncentreerder dan boven opgegeven is, maar dan als kleine rechthoekige rhombische kristallen. Zij zijn zeer bestendig, want zij kunnen een geruimen tijd met water gekookt worden zonder hunne doorschijnendheid te verliezen. Wel lost daarbij een deel op, en zet zich bij bekoeling weder af als $B_{6-5-9(8)}$. Er ontstaan zelfs daardoor grootere kristallen, die dezelfde samenstelling bezitten. Eerst na eenige uren behandeling met heet water (op het kokende waterbad) zijn de kristallen troebel geworden; zij zijn dan uiteengevallen tot een fijn kristallijn poeder van B_{2-1-1} .

Het watergehalte van het zout $B_{6-5-9(8)}$ is nog niet geheel zeker.

¹⁾ Eenig verschil moet bestaan, maar dan hoogst gering.

²⁾ Bijv. eene verdunning die verkregen wordt door samenvoeging van 15. Z_{10} met 245. H_2O .

Het wisselt tusschen 8 en 9, en het blijft mogelijk, dat er twee hydraten bestaan — met 8 en met 9 Mol. H_2O — en dat daaraan een klein verschil in kristalvorm is toe te schrijven, hetwelk bij verschillende bereidingen is waargenomen. Een nader onderzoek moet dit uitmaken.

IX. *Het basische zout* B_{10-9-7} . Deze samenstelling staat dichter bij B_{1-1-1} dan de voorgaande, Bij de behandeling van Z_{10} met warm water werd soms een zout, dat ongeveer aan deze samenstelling beantwoordde, verkregen. De kristallen zijn rechthoekig, evenals B_{6-5-8} , maar maken toch een anderen indruk. Zij vertoonen eene zwakkere dubbelbreking.

Bij de behandeling van Z_{10} met warm water kwam niet alleen $B_{6-5-9(8)}$ maar ook B_{1-1-1} en B_{10-9-7} te voorschijn, en zulks bleek afhankelijk te zijn van de hoeveelheid water:

B_{1-1-1}	bij eene hoeveelheid van	1—± 3 d. water op 1d. Z_{10}
B_{10-9-7}	» » » »	± 3—± 20 » » » » »
$B_{6-5-8(9)}$	» » » »	± 20—25 en meer d. water op 1d. Z_{10}

Een onderzoek werd ingesteld, om uit te maken, of B_{10-9-7} soms aan een stadium van overgang van B_{1-1-1} tot B_{6-5-8} beantwoordde, en er dus kristallen waren te verkrijgen die dichter bij B_{1-1-1} of bij B_{6-5-8} stonden, doch dit onderzoek gaf voor alsnog gene positieve uitkomst.

X. *Het basische zout* B_{2-1-1} . Zooals reeds boven medegedeeld, werd dit zout in kristallijnen toestand verkregen als eindprodukt van de inwerking van kokend water op het neutrale zout. Dit is in overeenstemming met de bevindingen van vroegere onderzoekers. De kristallen waren te klein om hunnen vorm voldoende waar te nemen.

XI. *De basische zouten* B_{5-4-9} , B_{4-3-9} , B_{5-3-8} , B_{5-3-6} door JANSSEN, BECKER, DUFLOS en HERBERGER beschreven zijn niet aan te nemen. Volgens de door hen aangegeven bereidingswijzen kon geen ander zout verkregen worden dan $B_{6-5-9(8)}$, zooals uit den kristalvorm en de analyse bleek. Aangezien nu de methode van analyse dezer onderzoekers gebrekkig was, voor zoover het salpeterzuur betreft, zoo mogen wij aannemen, dat zij te weinig $N_2 O_5$ hebben gevonden. Ook kunnen zij soms ten gevolge van te lang uitwasschen met heet water (zooals DUFLOS en HERBERGER) met mengsels van B_{6-5-9} en B_{2-1-1} te doen gehad hebben. De genoemde basische

zouten zijn dus te verwerpen zoolang hunne bestaanbaarheid niet beter gestaafd is.

XII. *Het Magisterium Bismuthi*. De bereiding van dit pharmaceutisch praeparaat wordt nog altijd in de Pharmakopeën en de chemische handboeken verschillend voorgeschreven, en de samenstelling verkeerd opgegeven. Aangezien alle Pharmakopoeën de ontleding van Z_{10} met ± 20 d. heet of kokend water voorschrijven, kan het niet bestaan uit B_{1-1-2} of B_{1-1-1} , maar moet B_{6-5-9} (8) of B_{10-9-7} , of een mengsel van beiden, soms ook B_{2-1-1} bevatten. Een onderzoek leerde dat verschillende Nederlandsche pharmaceutische praeparaten aan B_{6-5-9} (8) beantwoorden, anderen aan een mengsel van dit zout met B_{10-9-7} .

B. EVENWICHTEN IN HET STELSEL [$B_{12}O_3-N_2O_5-II_2O$]
MET VASTE EN VLOEIBARE PHASEN.

De dampphase is bij het onderzoek buiten beschouwing gelaten, zoodat alle uitkomsten gelden voor den gewonen druk des dampkrings.

De loop der Isothermen, welke de samenstellingen aangeven der vloeistofphases, die met de verschillende vaste phases in evenwicht waren, werd geheel of ten deele voor drie temperaturen bepaald: $20^\circ-30^\circ-65^\circ$. Voorts werden nog enkele punten bij 9° , 11° en temperaturen tusschen 65° en 80° bepaald.

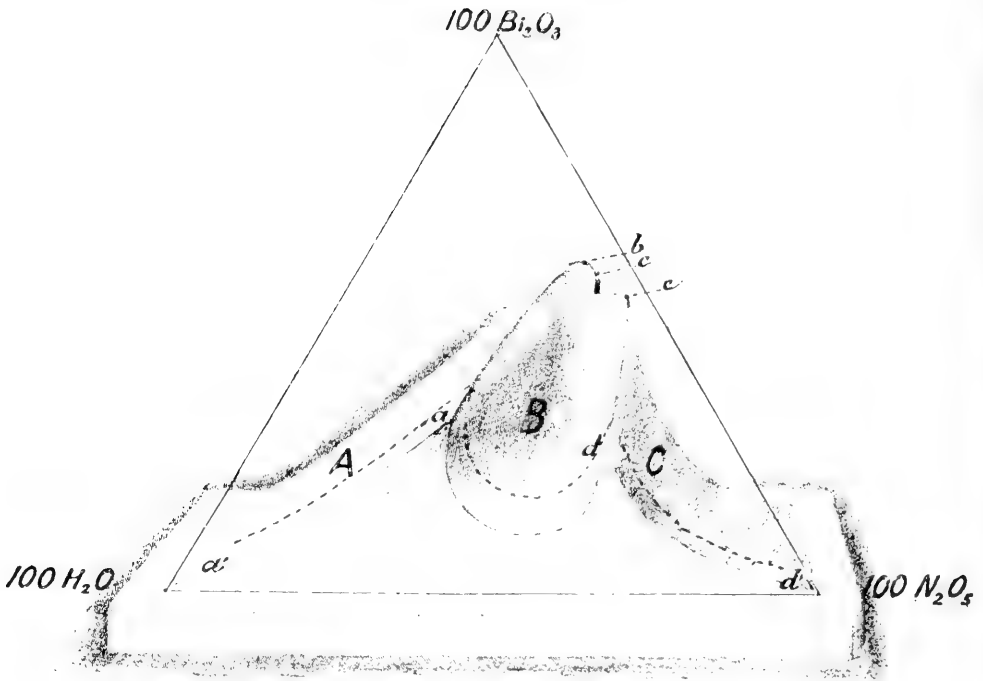
Deze isothermen werden op de bekende wijze in gelijkzijdige driehoeken graphisch voorgesteld; met behulp daarvan werd een regelmatig driehoekig prisma gekonstrueerd, waarvan de lengte aan de temperatuur beantwoordt ¹⁾.

Daardoor ontstond eene figuur in de ruimte, welke aanschouwelijk wordt gemaakt door het gipsmodel hetgeen ik U hier vertoon, en door de volgende perspectievische afbeelding daarvan.

De driehoek in het voorvlak der figuur beantwoordt aan eene temperatuur van 9° . Het verst naar achteren gelegen punt *b* ligt in den driehoek van $75^\circ.5$. De evenwichten in het stelsel, welke mogelijk zijn bij deze temperaturen in de meest verdunde en de meest sterke oplossingen, en evenzoo de evenwichten bij temperaturen beneden 9° en boven 76° ontbreken nog geheel.

Van de isotherme bij 20° werd de loop der takken bepaald, waar

¹⁾ De hoekpunten van elken gelijkzijdigen driehoek, dus de lengte-ribben van het prisma beantwoorden aan de samenstellingen 100 d. H_2O , 100 d. N_2O_5 , 100 d. $B_{12}O_3$. (Zie de figuur).



de zouten B_{6-5-9} , B_{1-1-2} , Z_{10} en Z_3 als vaste fasen in het stelsel optreden. In de Fig. is zij door eene gestippelde lijn aangegeven. Bij 30° is de tak met Z_{10} , bij 65° zijn de takken met B_{1-1-1} , Z_{10} en Z_3 als vaste fasen bepaald. Voorts werd de loop van twee quadrupellijnen ¹⁾ bepaald :

1^o. Degene (*a b c* in de Figuur), die de vaste fasen B_{1-1-1} en Z_{10} bezit, is bepaald tusschen de temperaturen van 9° (*a*) en 75.5° (*b*) en verder terug tot 72° (*c*). Deze lijn vertoont een temperatuurmaximum bij 75.5° , waar Z_{10} zich ontleedt in B_{1-1-1} en vloeistof (bladz. 68). Zij buigt zich daarna terug. Haar terugloop is onderzocht tot aan 72° (*c* in de Fig.).

2^o. De quadrupellijn, die de vaste fasen Z_{10} en Z_3 bezit, is bepaald tusschen 9° en 65° (punten *d* en *e* in de Fig.).

Het gebied van B_{1-1-1} (*A* in de Fig.) tusschen 9° en 75.5° is voor een groot gedeelte bekend geworden, maar deszelfs begrenzing door het gebied van B_{1-1-2} en van $B_{6-5-9(8)}$ is nog niet bekend.

¹⁾ De quadrupellijnen scheiden de tripeloppervlakken van elkander, welke door de verschillende isothermen-takken bij verschillende temperaturen gevormd worden.

De gebieden van B_{1-1-2} en van $B_{6-5-9(8)}$ liggen bij de lage concentraties. Zij bedekken voor een deel (of vallen zoo goed als samen met) het gebied van B_{1-1-1} of met elkander; want B_{1-1-2} hetwelk de labielere phase is, kan zich onder deszelfs vloeibare phase omzetten in de meer stabiele phasen, B_{1-1-1} of B_{6-5-9} , waarbij de vloeistofphase al zeer weinig verandert.

Het gebied van Z_{10} , als vaste phase (B in de Fig.) is tussehen 9° en 75.5 . bekend geworden; uitgezonderd een klein deel aan de rechterzijde der figuur, tussehen 65° en 72° , waar het gebied waarschijnlijk begrensd wordt door dat van B_{1-2-2} en dat van Z_4 . Dit ontbrekende deel ligt tussehen c en e , zooals in de Figuur door een rechten hoek is aangegeven.

Van het gebied van Z_3 als vaste phase (C in de Fig.) is slechts een gedeelte bekend; 1^o. omdat de quadrupellijn met Z_3 en Z_4 als vaste phasen, welke hetzelfde ter eener zijde moet begrenzen, nog niet bepaald is, 2^o. omdat niet bepaald is, hoe ver de isothermen met Z_3 zich naar rechts uitstrekken. Deze zijn niet verder voortgezet dan tot het punt, waar de vloeistofphase de sterkte van 1 mol. N_2O_5 op 1 mol. H_2O bereikt, en het blijft mogelijk, dat met oplossingen, die nog minder water bevatten, niet Z_3 maar een neutraal zout met minder dan 3 mol. H_2O of een anhydrisch zout, of een zout met meer dan 3 N_2O_5 , bestaanbaar is. In elk geval moet het gebied van Z_3 eindigen en overgaan in een ander gebied, alvorens het stelsel bereikt wordt, dat enkel uit B_2O_3 en N_2O_5 bestaat ¹⁾.

Hieruit blijkt, dat de oplosbaarheid van B_{1-1-1} vrij regelmatig tussehen de vermelde temperaturen toeneemt met de sterkte van de vloeistof-phase aan salpeterzuur, maar na het temperatuursmaximum van 75.5 weder iets afneemt. De oplossingen die met B_{1-1-1} in evenwicht zijn, verschillen (zooals boven vermeld) bijna niet van degene die met B_{1-1-2} in evenwicht zijn, en zeer weinig van die bij $B_{6-5-9(8)}$ behooren, althans bij 20° . De oplosbaarheid van Z_{10} neemt tussehen de temp. van 9° en 75° eerst sterk af met de toename van het salpeterzuur in de vloeistofphase, gaat door een minimum, en stijgt dan weder sterk, totdat Z_3 de vaste phase wordt. De oplosbaarheid van Z_4 neemt sterk af met de toename van de sterkte van het salpeterzuur. Of zij ook door een minimum gaat, is nog niet bekend.

De graphische voorstelling der uit de waarnemingen afgeleide

¹⁾ Dit stelsel ligt in de graphische voorstelling op het rechterzijvlak van het regelmatige driehoekige prisma.

tripelvlakken en quadrupellijnen in een gelijkzijdigen driehoek (op de bekende wijze) laat toe om eene gansche reeks van evenwichtsgevallen te voorspellen. Zoo kan men daaruit afleiden wat geschieden zal, als eene zekere hoeveelheid van Z_{10} bij eene zekere temperatuur (binnen de waargenomen grenzen) met toenemende hoeveelheden water behandeld wordt; dus welke gebieden der vaste fasen daarbij bereikt worden, en welke samenstelling de vloeibare phase telkens verkrijgt. Evenzoo, wat geschieden zal, wanneer men eene zekere hoeveelheid van het basische zout B_{1-1-1} (met of zonder moederloog) met toenemende hoeveelheden salpeterzuur van eene zekere sterkte behandelt, of wanneer men de sterkte van het salpeterzuur doet toenemen. Men kan daaruit ook afleiden, welke mengsels van Bt_2O_3 , N_2O_5 en H_2O bij eene zekere temperatuur tot de vorming van eene of van twee der boven beschrevene vaste fasen kan voeren, en welke veranderingen dat mengsel bij toenemende of bij afnemende temperaturen zal ondergaan. En zoo voort.

De Isothermen-takken bij temperaturen boven $75^{\circ}.5$ zijn nog niet bepaald. Die bepaling zal in de uitvoering nog grootere moeielijkheden met zich brengen, wat betreft de scheiding van de vaste en de vloeibare phase en het herkennen der vaste fasen.

Opmerking verdient de overeenkomst in vorm van de tripellijnen in dit stelsel met die in het stelsel $[HgO - SO_3 - H_2O]$, zooals die door C. HOITSEMA bepaald zijn (Zeitsch. physik. Ch. (1895) 17. 651).

Plantkunde. — De Heer BEIJERINCK doet eene mededeeling, getiteld: „*Verdere onderzoekingen over de indigovorming uit weede (Isatis tinctoria)*“.

Sinds mijn eerste mededeeling over het chromogeen der weede ¹⁾ is mij gebleken, dat het indoxyl daarin niet in vrijen toestand aanwezig is, zooals ik toen nog meende, maar in een losse verbindingsvorm, welk ik isatan zal noemen, en die door een gelijktijdig daarmede voorkomend enzym, de isatase, gemakkelijk ontleed wordt onder afscheiding van indoxyl.

1. *Het onderzoek van SCHUNCK.*

Zoodra ik tot deze slotsom gekomen was heb ik mij natuurlijk opnieuw de vraag voorgelegd of het lichaam, dat in 1855 door

¹⁾ Verslagen der Kon. Akad. van Wetensch., Amsterdam 30 Sept. 1899, pag. 91.

SCHUNCK uit weede bereid en onder den naam van „indican” beschreven is ¹⁾, al of niet identiek met isatan zijn kan. Dat hij bij vele zijner proeven werkelijk isatan voor zich gehad heeft beschouw ik als zeker. Maar bij het nauwkeurig lezen van zijn opstel ben ik op allerlei tegenstrijdigheden gestooten, welke alleen daardoor te verklaren zijn, dat SCHUNCK ook nog met twee andere stoffen gewerkt heeft, welke hij voortdurend met elkander en met het isatan verwisselt, namelijk met indoxyl en met een door alkaliën zich intensief geel kleurend chromogeen, dat in weede veel voorkomt, dat evenals het isatan met basisch loodacetaat neerslaat, maar dat met indigo niets heeft te maken. Als ik hem wel begrijp, dan noemt hij dit lichaam „changed indican”, en beschouwt het als daarvan verschillend doordat het een of twee H²O meer bevat, maar dat is een geheel onbewezen hypothese. Het indoxyl kende SCHUNCK in 't geheel niet, maar zijn tweede bereidingsmethode van het „indican” berust op aetherextractie der gedroogde plant, en daar het isatan in aether onoplosbaar is, vermoed ik, dat hij bij die bewerking kleine hoeveelheden indoxyl heeft geëxtraheerd, dat onder allerlei invloeden uit het isatan ontstaan kan en waarvoor aether een uitmuntend oplossingsmiddel is.

Hoe vreemd dit ook moge zijn, het is de met alkaliën geel wordende stof en niet het indigo-chromogeen zelve, welke SCHUNCK aan de drie analyses heeft onderworpen, welke de grondslag uitmaken voor de bekende formule van het „indican”. Geheel duidelijk is hij niet, maar voor zoover ik hem begrijp bevatten het eerste en het derde preparaat, dat hij analyseerde, in het geheel geen „indican”, en toch noemt hij die het zuiverste; het tweede preparaat beschouwt hij als minder zuiver en hij schijnt het aan de analyse onderworpen te hebben, nadat hij zich overtuigd had, dat het door precipiteeren met alcohol, loodacetaat en ammoniak „niet langer onveranderd indican bevatte”, dat wil dus zeggen, dat het in het bewuste, met alkaliën geel wordende lichaam was overgegaan en geen indigo-chromogeen meer bevatte.

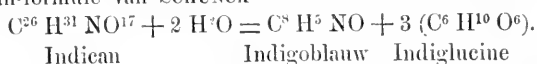
Woordelijk zegt hij het volgende, vooreerst ten aanzien zijner analyses in het algemeen (l. c. Part I, pag. 89): “I have hitherto been unable, I regret to say, to ascertain the exact composition of indican by direct experiment. On account of the deliquescent nature, and its so readily undergoing change when heated, it was impossible to subject it to analysis in a free state and I was therefore obliged to have recourse to the lead-compound.” Dan volgt de

¹⁾ E. SCHUNCK. On the Formation of Indigo-blue. Part I. Philosophical Magazine (4) Vol. 10, pag. 74, 1855. Voor de indigluïne: Ibid. Vol. 15, pag. 127, 1858.

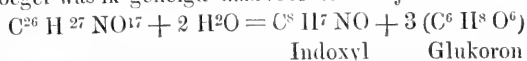
beschrijving der drie analyses zelve. Van de eerste zegt hij (l. c. pag. 90): "Notwithstanding the care, however which I took in the preparation of the specimen, I found that it did not contain unchanged indican, as a little of it, when tested with sulphuric acid, gave no indigo-blue. It is nevertheless the purest specimen of the lead-compound which I have analysed". Dan zegt hij van de tweede en derde: "The next analysis which I shall give, places in a striking light the effect which alkalies exert on indican. I took some of the same solution of indican which I had employed for the preceding analysis, and which I found to give, when a little of it was boiled with acid, very pure indigo-blue; but instead of evaporating it, I added a large quantity of alcohol to it, and then precipitated with acetate of lead and ammonia. The precipitate no longer contained unchanged indican" "The third analysis was performed with a lead-compound made in the same way as that of the first analysis." ¹⁾

Duidelijk is dit alles zeker niet, maar ik lees er uit, dat deze analyses geen betrekking hebben op het indigo-chromogeen, dat wil zeggen op isatan, en ik geloof, dat hij te doen heeft gehad met een mengsel van het zich door alkaliën geel kleurende chromogeen uit de weede met plantenslijm „indiglucine”. De verklaring van dit krasse feit meen ik te moeten zoeken in de volgende omstandigheden. SCHUNCK bereidt het „indican” door alcohol-extractie uit voorzichtig gedroogde weedebladen, hetgeen op zich zelf rationeel is, omdat daardoor betrekkelijk geconcentreerde en vrij zuivere oplossingen kunnen worden verkregen. Maar worden de gedroogde bladen iets te lang bewaard, bijv. twee dagen bij 28° à 30° C., of worden zij eenigszins vochtig, dan verdwijnt het isatan daaruit volkomen. Ofsehoon SCHUNCK blijkbaar wist, dat het chromogeen uit de gedroogde bladen gemakkelijk verdwijnen kan, spreekt hij volstrekt niet van den korten tijd na welken dit reeds geschiedt, zoodat ik de kans groot acht, dat het chromogeen bij zijn bewerking verdwenen is, zonder dat hij het bemerkt heeft.

¹⁾ Drie analyses van zulke twijfelachtige stoffen zijn de eenige grondslag, waarop de bekende indican-formule van SCHUNCK



berust, en die sinds 1855, zonder kritiek, in alle grootere scheikundige handboeken is opgenomen. Vroeger was ik geneigd daarvoor te schrijven



maar nu ik het stuk van SCHUNCK nauwkeurig ken, hecht ik ook aan deze interpretatie geen waarde meer.

Hierbij houde men in het oog, dat zijn methode, om het indigoblauw kwalitatief aan te toonen, hoogst gebrekkig was, en bestond in het ontleden van het chromogeen met „sterke minerale zuren”, wel de slechtste methode die daarvoor te bedenken is, omdat sterke zuren zoowel voor het isatan als het indoxyl verderfelijk zijn. Een geregelde controle der hoeveelheden geëxtraheerd chromogeen moet hem langs dien weg onmogelijk zijn geweest.

Met deze mijn opvatting, dat SCHUNCK juist dan, wanneer het er bijzonder op aankomt, niet met het indigochromogeen zelf maar met een andere stof te doen heeft gehad, volgt ook uit allerlei opmerkingen, welke hij maakt omtrent de eigenschappen van het „zuivere indican.” Zoo leest men bijv. op pag. 85 (l. c. Part. I): “With caustic alkalies, baryta and lime-water the watery solution turns to a bright yellow.” Deze reactie geldt echter alleen voor de verontreiniging, welke in sterk gedroogde bladen achterblijft nadat het isatan daarin is vernietigd. Indien in de preparaten eenig isatan aanwezig ware geweest, dan zou de geelkleuring onmiddellijk opgevolgd zijn door afscheiding van indigoblauw, dat daarbij veel duidelijker zichtbaar wordt dan wanneer hetzelfde preparaat met zuren ontleed wordt. Blijkbaar heeft hij verschillende preparaten met zuren en alkaliën onderzocht, en juist isatan-vrije preparaten met de laatste, anders had hij zeker gevonden, dat uit de preparaten, welke met zuren indigoblauw geven, nog veel meer indigo ontstaat als zij met alkaliën behandeld worden. Zoo is ook het volgende resumé zijner voorloopige onderzoekingen grootendeels onverklaarbaar indien wordt aangenomen, dat SCHUNCK daarbij van isatan spreekt. Hij zegt (l. c. pag. 81): “I was enabled to infer with positive certainty that the *Isatis tinctoria* contains a substance, easily soluble in hot and cold water, alcohol and aether, which by the action of strong mineral acids, yields indigo-blue; that the formation of the colouring matter from it can be effected without the intervention of oxygen or alkalies; and that the latter indeed, allowed to act on it before the application of acid entirely prevent the formation of colouring matter.” Hiertegenover moet het feit gesteld worden, dat de beste methode om zeker en vlug isatan of indoxyl in weedesap aan te toonen juist daarin bestaat, dat alkali wordt toegevoegd, waardoor het isatan ontleed en het indoxyl aan de lucht snel tot indigo geoxydeerd wordt; daarna kan zuur-toevoeging wenschelijk zijn om de gelijktijdig door het alkali gevormde gele kleurstof weer te ontkleuren, waarbij het indigoblauw dan zuiverder voor den dag komt.

De onzekerheid van het geheele onderzoek verklaart hoe het mogelijk

is dat SCHUNCK, toen hij later *Polygonum tinctorium* leerde kennen ¹⁾, kon meenen, dat het daarin aanwezige indican, waarvan de samenstelling, $C^{14}H^{17}NO^6 + 3H^2O$, onlangs door de heeren HOOGWERFF en TER MEULEN is bepaald ²⁾, en dat van het isatan totaal verschilt, identiek met zijn „weede-indican” is.

Ik geloof derhalve, dat SCHUNCK niet als de ontdekker van het isatan kan beschouwd worden, hoezeer er niet aan te twijfelen is, dat hij dit lichaam bij zijn proeven nu en dan voor zich gehad heeft, en op grond van de voorafgaande uiteenzetting houd ik ook zijn bekende indicanformule voor niet toepasselijk op het isatan.

2. Bereiding en eigenschappen van het isatan.

Het indoxyl en het isatan zijn zeer vergankelijke, ook nu nog uiterst onvolledig bekende lichamen, die zich alleen in eene zwak zure oplossing gemakkelijk van elkander laten onderscheiden, in neutrale, zonder het gebruik van isatase, veel moeilijker, in alkalische in het geheel niet, omdat daarin uit het isatan indoxyl wordt afgescheiden.

De reden waarom ik aanvankelijk meende, dat de weede vrij indoxyl moest bevatten en geen verbinding daarvan, is gelegen in het feit, dat bij het extraheeren van jonge isatan-rijke weedebladen, zoowel door de decoctie als bij koude extractie het isatan uiteenvalt en een indoxylopplossing wordt verkregen. Nu nam ik aanvankelijk aan, dat indien zich, zooals de gangbare theorie was, in de weede een glukosid bevond, dat naar analogie van het indican door een enzym ontleed kon worden, bij de decoctie geen indoxyl maar uitsluitend dit glukosid zou moeten verkregen worden, omdat, zooals ik meende, door het koken het enzym plotseling vernietigd wordt. In deze opvatting was ik versterkt door het feit, dat dit ook werkelijk geschiedt bij *Indigofera* en *Polygonum*, die bij decoctie indican, bij koude extractie indoxyl opleveren.

Maar ik ben aan de algemeenheid dezer regel gaan twijfelen toen ik opmerkte, dat *Phajus grandiflorus*, die tot de indicanplanten behoort, niettemin bij decoctie indoxyl geeft ³⁾. Dit scheen derhalve ook bij de weede mogelijk te zijn, hoezeer het duidelijk was, dat de eigen-

¹⁾ On Indigo-blue from *Polygonum tinctorium*. The Chemical News. Vol. 39, pag. 119, 1879.

²⁾ Verslagen der Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterdam, 31 Maart 1900, pag. 598.

³⁾ Indigofermentatie. Verslagen der Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, 31 Maart 1900 pag. 573.

schappen van het daarbij betrokken „glukosid” dan geheel andere moesten wezen dan die van het indican.

Maar eerst mijn ervaring, dat uit de weedebladen door verdunde zuren een oplossing kan verkregen worden, die aan de lucht onveranderd blijft, hoezeer daaruit door het alkalisch maken veel indigoblauw ontstaat, terwijl een even zure indoxylopplossing zich aan de lucht langzaam tot indigo oxydeert, bracht mij op het juiste spoor. Hierdoor werd het duidelijk, waarom ik vroeger uit weede indoxyl had verkregen. Mijn proeven werden in het klein genomen; ik kon dientengevolge met zorg alleen groeiende bladen en knoppen uitzoeken; maar deze bevatten veel isatan en zóó weinig zuur, dat zij, zoowel bij de door mij gevolgde decoctie als bij de koude extractie met water, en zelfs met alcohol, indoxyl opleverden, hoezeer bij de decoctie en alcohol-extractie gemengd met veel isatan, dat ik eerst later opmerkte. Had ik voor de extractie alleen oudere bladen gebruikt, waarvan de reactie zuurder is, dan zou ik onmiddellijk het isatan, bijna geheel vrij van indoxyl hebben leeren kennen.

Van de betrekkelijke standvastigheid van het isatan in zwak zure oplossingen, zelfs bij kookhitte, kan gebruik gemaakt worden voor de bereiding. Het zuur moet bij het extraheeren hoog genoeg zijn om de ontledende werking van de isatase op het isatan onmogelijk te maken. Hiervoor is een zuursterkte van 1.6 à 3.2 cc normaal zuringzuur per 100 cc der extractievloeistof, d. i. 0.1 à 0.2 gewichtsprocent, voldoende, want de zuursterkte der bladen zelve bedraagt omstreeks 1.5 cc normaal per 100 cc sap en dit is juist de zuurgrens boven welke de isatase werkeloos wordt. Extraheert men door koken, dan is het wenschelijk dezen graad van zuur nauwkeurig in acht te nemen. Bij koude extractie met zuringzuur is de ontleedbaarheid van het isatan veel geringer, zoodat men bijv. beneden 50° C. veilig met oplossingen van 1 à 3 pCt. zuringzuur kan werken. Maar omdat bij lagere temperaturen het zuur veel langzamer in de cellen dringt, waardoor het enzym meer of min werkzaam kan worden onder indoxylafscheiding, is het bij de zuurextractie bij lagere temperatuur aan te raden de bladen in een mortier in de zure extractie-vloeistof fijn te wrijven.

Door koken met een extractievloeistof van het zuurgehalte 2 à 3 c. c. normaal zuringzuur laat zich uit de groeiende weedebladen, zelfs uit de allerjongste nog neutraal reageerende meristemen, gemakkelijk een geheel onontlede isatan-oplossing verkrijgen. Ten gevolge van de kookhitte, geholpen door de algemeene omringing der cellen met het verdunde zuur, wordt de isatase gelijktijdig met het afsterven van het protoplasma vernietigd, waardoor isatan-ontleding

geheel wordt uitgesloten. Bij het voortduren der extractie heeft er uitwisseling plaats tusschen het lagere zuurgehalte binnen (e.a. 1,5 e.e. normaal pCt.) en het hogere zuur buiten de jonge eel, en men eindigt, als het gebruikte bladgewicht even groot was als dat der extractievloeistof, met een isatanoplossing van 0,5 à 2 e. e. normaal zuur per 100 e. e. sap.

Kookt men met meer zuur dan het genoemde gehalte, dan begint het isatan te ontleden, waarbij niet alleen indoxyl maar ook bruine ontledingsproducten ontstaan ¹⁾.

Het zuringzuur kan door andere zuren en door zure zouten vervangen worden. Zoo kreeg ik goede resultaten met verdund zwavelzuur en phosphorzuur en met een bij kamertemperatuur verzadigde boorzuoroplossing. Azijnzuur werkt zwakker ontledend dan zuringzuur. Wordt het ontstaan van bruine ontledingsproducten bij het koken als maatstaf voor de ontleding aangenomen, dan vond ik dat 12 e. e. normaal azijnzuur per 100 e. e. sap (ca. 0.8 gewichtsprocent) ongeveer gelijkstaat met 5 e. e. normaal zuringzuur (= 0.3 gewichtsprocent). Zure zouten werken juist als zuren. Kaliumbioxalaat en kaliumbiphosphaat kunnen alleen in sterk verdunde oplossingen gebruikt worden. Met een koud verzadigde oplossing van kaliumbitartraat kan de extractie zelfs bij kookhitte juist geschieden zonder ontleding; eerst bij langdurig koken vormt zich daarmede eenig indigoblauw.

Ik geef echter de voorkeur aan de extractie met zuringzuur. De oplossing blijft daarmede helder, lichtgeel gekleurd en zeer gemakkelijk filtreerbaar ²⁾. Na het afgieten is de terugblijvende blad-massa wel sterk verweekt maar volstrekt niet slijmig en kan goed droog geperst worden, zoodat men, ten gevolge van het hooge watergehalte der bladen, bijna twee maal meer extract wint dan het oorspronkelijke volume der zuringzuuroplossing bedroeg.

Wenscht men, met de aldus verkregen isatanoplossing, enzymproeven te doen, dan moet het zuur daaruit verwijderd worden, hetgeen het beste geschiedt door opkoken met krijt ³⁾. Daar het krijt eenigszins alkalisch reageert, moet het bij het inbrengen zeer fijn verdeeld zijn, omdat grootere stukjes op hun oppervlakte een weinig indigo vormen. Na het affiltreeren van het oxalaat en de overmaat van

¹⁾ Ook hierbij heb ik vroeger gedacht aan het glukoron en het glukoronzuur, die bij ontleding bruine humusachtige stoffen opleveren.

²⁾ Worden de weedebladen met meer zuur gekookt dan 2 à 3 e. e. normaal per 100, dan wordt het decoct slijmig en moeielijk filtreerbaar.

³⁾ Het neutraliseeren kan ook, zonder schade voor de enzymwerking, geschieden met lood-, mangaan-, magnesia- of baryt-carbonaat, maar ik acht krijt verkieselijk.

het krijt, verkrijgt men een vloeistof, die wel is waar eenigszins bruin is gekleurd maar niet zoo zeer, dat het voor de enzymproeven hinderlijk is.

Deze vloeistof kan niet tot droog worden ingedampt zonder ontleding, zelfs niet bij kamertemperatuur, omdat zij tijdens het concentreren zuurder wordt; het neutraliseren der strooperige massa is moeielijk.

De isatanextractie kan ook geschieden met zwak zuren alkohol, zoowel in de koude als bij kookhitte. Hierbij verdienen versehe bladen boven gedroogde de voorkeur omdat bij het drogen altijd wat, ten slotte al het isatan verloren gaat. Het alkoholextract moet bij lage temperatuur ingedampt en eindelijk met krijt geneutraliseerd worden. Bij opkoken wordt dan een wel is waar bruine maar zeer rijke, bijna neutrale isatanoplossing verkregen, die met neutraal loodacetaat kan worden geklaard.

Voor nog verder concentreren kan uit de oplossing het isatan met basisch loodacetaat neergeslagen en het gele precipitaat met zuringzuur in de koude ontleed worden. Het loodoxalaat zet zich goed af en uit de isatanoplossing kan de overmaat van het zuringzuur met krijt, het lood met zwavelwaterstof verwijderd worden. Deze oplossing kan zonder zich te ontleden wel eenigen tijd bewaard worden, maar na enkele weken verdwijnt het isatan daaruit van zelf.

Bij de decoetiemethode met zuringzuur, opgevolgd door loodprecipitatie, is het bladgroen van het begin af verwijderd en vervalt het indampen. Wel is waar zal daarbij meer plantenslijm met het lood neerslaan dan uit alkoholextract, maar bij verdere reiniging kan dit slijm met aether-alkohol worden verwijderd. De vervaardiging van droge isatanpoeders uit deze extracten, zooals ik dat vroeger met het indican gedaan heb, is mij nog niet gelukt.

Het meest karakteristieke verschil tusschen indican en isatan bestaat in hun verhouding tegenover alkaliën: indican is in geconcentreerde alkalische oplossingen bestendig, isatan wordt, onder vorming van indoxyl, zelfs in de koude, door zeer zwakke alkaliën ontleed. Zelfs dinatriumphosphaat, phosphorzout en ammoniumcarbonaat geven, bij eenigszins aanmerkelijke concentratie, reeds bij kamertemperatuur aanleiding tot indigovorming uit isatan. Door sterkere zuren worden zoowel indican als isatan ontleed, maar indican veel moeielijker, hetgeen vooral duidelijk wordt bij het gebruik van zure zouten. Zoo wordt isatan reeds door koken met kaliumbioxalaat ontleed, waarin indican constant is.

Beide stoffen precipiteeren met basisch loodacetaat en geven daar-

mede gele neerslagen, welke kleur waarschijnlijk aan de neerslagen zelve eigen is, en niet berust op verontreiniging.

De isatase, dat is het specifieke enzym uit weede, werkt niet op indican; omgekeerd wordt isatan niet door de indigo-enzymen ontleed.

Isatan wordt door de mikroben, voor zoover de gewone soorten betreft, niet direkt gesplitst; natuurlijk wel indirekt, nl. door alkali door mikroben gevormd. Daarentegen wordt indican, zooals ik uitvoerig heb aangetoond, door vele mikroben direkt ontleed, hetzij door fermentwerking van het protoplasma (katabolisme) of door specifieke, aan de mikroben eigen enzymen. Dit verschil hangt waarschijnlijk samen, met de natuur van de bij de ontleding naast het indoxyl vrijkomende lichamen, waarvan de glukose, als splitsingsproduct van het indican, een uitmuntend baeteriënvoedsel is, terwijl juist op grond der niet-ontleedbaarheid van het isatan door mikroben mag besloten worden, dat de stof, die naast het indoxyl daaruit ontstaat, geen glukose, wellicht in het geheel geen suiker is.

3. *De isatase.*

De bereiding van het weede-enzym geschiedt op dezelfde wijze als die van de indigo-enzymen: de betrokken plantendeelen worden in levenden toestand onder alkohol fijngewreven, en deze wordt daarbij zoo vaak vernieuwd, tot ook de bladgroen-kleurstof verwijderd is. Na affiltreeren en drogen verkrijgt men de ruwe isatase als een wit, zwak zuur reageerend poeder, waarin natuurlijk alle in alkohol onoplosbare bestanddeelen, dus ook alle andere enzymen van de weedebladen voorkomen. Daar het enzym geheel onoplosbaar in water is, kan het gereinigd worden door uitlooging met gedestilleerd water, waardoor de andere, ten minste de in water wel oplosbare enzymen, daaruit verdwijnen. Oplossingsmiddelen voor de isatase zelve heb ik nog niet gevonden.

Daar de weede, even als de koolsoorten, zeer rijk aan gips is, bevat de ruwe isatase zooveel gips, dat de verwijdering daarvan met gedestilleerd water moeielijk is. Daarom heb ik, voor het beantwoorden van de vraag, of zich bij de werking van isatase op isatan wellicht een sulfaat afscheidt, evenals bij de splitsing van kaliummyronaat door myrosine, op de volgende wijze gipsvrije isatase gemaakt. Fijngeknijpte weedebladen werden in gedestilleerd water opgewreven, daarna uitgeperst en het terug blijvende zoolang met water uitgeloozd tot het filtraat zwavelzuurvrij bleek te zijn. Eerst daarna werd de bladgroenkleurstof met alkohol verwijderd, en het terugblijvende gedroogd en gepoederd.

Ofschoon het zoo verkregen preparaat slechts arm aan enzym is, omdat dit in de bladgroenkorrels gelokaliseerd is, welke bij het uitpersen der bladen meerendeels mede uitgeperst worden, is het toch voldoende om een flinke isatanontleding te bewerken; sulfaten worden daarbij niet in vrijheid gesteld.

De isatase is in de weedeplant gelijkmatig verspreid en komt voor zoowel in alle groeiende deelen, als in volwassen wortels, stengels, bladen en bloemen. Deze verspreiding is dus een andere dan die van het isatan, dat in alle oudere deelen der weedeplant ontbreekt, en des te meer in groeiende wortels, stengels en bladen is opgehoopt, naarmate deze jonger zijn. Anders ook dan de verspreiding van de indigo-enzymen in de indicianplanten, welke alleen in de indicianrijke deelen worden aangetroffen.

Daarentegen stemt de verspreiding van de isatase binnen de grenzen der cel met die van de indigo-enzymen overeen: beide zijn in de chromatophoren gelokaliseerd. Ook het isatan heeft in de cel een overeenkomstige lokalisatie als het indician, want beide worden, voorzover dit uit mikrochemische proeven kan worden afgeleid, in het levend protoplasma van epidermis, mesophyll en andere parenchymweefsels gevonden, maar niet in het celsap. Voor het vaststellen van de lokalisatie van isatan en isatase in de cellen, kan de zelfde weg worden gevolgd, welken ik vroeger voor het opsporen van het indician en de indigoenzymen heb aangewezen.¹⁾

Wat het isatan betreft, worden niet al te dunne mikroskopische doorsneden van jonge, sterk groeiende stengels of bladen in een kokend mengsel van zoutzuur en isatine gebracht; door het zuur wordt uit het isatan indoxyl afgescheiden, dat met de isatine roode kristalnaalden van indigorood voortbrengt, welke zich in het protoplasma afzetten. Moeielijker te zien, maar toch naar ik meen overtuigend, is het neerslaan van indigoblauw als kleine korrels in het levend protoplasma, wanneer de doorsneden in levenden toestand in een mengsel van kokend zoutzuur en ferrichlorid worden geworpen. Opmerkelijk is de sterke ophooping van het isatan in de epidermiscellen en vooral in de haren, die daarop bij jonge weedebladen gevonden worden.

Het aantoonen van de lokalisatie van de isatase in de chromatophoren kan op twee wijzen geschieden. Daartoe kunnen, hetzij stukjes van de gemakkelijk loslatende epidermis der weedebladen, of wel mikroskopische doorsneden van stengels of bladen, alle in levenden toestand, in een neutraal reageerend op e. a. 45° C. verwarmd isatan-rijk weede-

¹⁾ Indigofermentatie-pag. 579.

decoet gelegd worden. Reeds na eenige minuten beginnen zich dan de chromatophoren blauw te kleuren; de intensiteit der kleuring neemt nog eenigen tijd toe, om echter na een half uur of een uur een grens te bereiken. Vooral de blauwkleuring van de kleurlooze chromatophoren van epidermis en stengelmerg is hierbij goed waartene nemen, zoodat de afgescheurde epidermislapjes zeer interessante preparaten worden.

De lokalisatie van het isatan in 't protoplasma en van de isatase in de chromatophoren zal medebrengen, dat in de levende cel de inwerking dezer stoffen op elkander mogelijk is, zonder dat het, in diezelfde cellen aanwezige zure eelsap, daarop van invloed kan zijn. Bij den dood der cellen, en dus ook bij extractie-proeven, zal deze toestand plotseling veranderen en het zuurgehalte van het eelsap zal beslissen of de isatase al of niet op het isatan kan inwerken.

In geen andere plant dan in de weede heb ik tot nu toe isatase kunnen vinden. Ik had de aanwezigheid daarvan in sommige hawwtjes-dragende Cruciferen verwacht, bijv. bij *Capsella bursa pastoris*, waarin, in geval de wortelhals sterk verwond is, een spoor indoxyl kan worden aangetoond, maar ook hier ontbreekt het enzym. Evenzoo in de indicanplanten.

Ook alle daarop onderzochte mikroben zijn vrij van isatase.

4. *Werking van de isatase op het isatan.*

De werking van de isatase op het isatan is, zooals wij zagen, alleen mogelijk in neutrale of amphotere en zeer zwak zure oplossingen. In alkalische oplossingen wordt de waarneming onzeker omdat het alkali zelve indoxyl afsplitst. Bereikt het zuur 1.5 cc. normaalzuur per 100 cc. isatanoplossing, dan wordt de werking zeer verzwakt, bij 1.8 cc. normaalzuur heeft geen isatanontleding meer plaats, hetgeen opmerkelijk is, omdat dit zuurgehalte in het eelsap der oudere weedebladen bereikt wordt. Hierdoor wordt echter de isatanontleding door het enzym in de levende cel niet onmogelijk, omdat dit proces tot het protoplasma beperkt kan blijven tengevolge der beschreven lokalisatie.

Daar de isatase-werking beoordeeld wordt uit de vorming van indigo-blauw, moeten daarbij twee chemische processen worden waargenomen, de isatansplitsing en de indoxyoxydatie. Werkt men bij volledige luchttoetreding, bijv. met een dunne laag der isatanoplossing, waarop het enzym drijft, in een wit porceleinen schaal met vlakken bodem, dan verandert het indoxyl onmiddellijk na de afscheiding in indigo; maar als de isatanontleding plaats heeft bij onvolkomen luchttoevoer,

bijv. in de diepte van een reageerbuis, dan is het noodig, tijdens de proef zelve, de indoxyl oxydatie door schudden met lucht zoo volledig mogelijk te maken, dat echter niet altijd even snel gelukt en aan de nauwkeurigheid der proef grenzen stelt. Alkalisch kan de vloeistof natuurlijk niet gemaakt worden, omdat dan niet alleen het door de isatase gevormde indoxyl zichtbaar zou worden, maar ook het door 't alkali in vrijheid gestelde indoxyl, uit het door de isatase niet ontlede isatan. Wenscht men de isatase-werking bij een bepaalde temperatuur waar te nemen, dan moet het vernietigen van het enzym aan het einde van den inwerkingstijd niet door verwarming, maar door een vergift, bijv. sublimaat, geschieden. Zuurtoevoeging om de kleur van het indigoblauw zuiver te maken, moet vermeden worden ten einde geen isatan te ontlede. Men is derhalve verplicht de reactie in zeer zwak zure oplossing te doen verlopen, en zonder verdere voorbereiding dan goede aëratie de uitkomst te beoordeelen.

De vraag naar den aard van de stof, welke bij de isatansplitsing naar alle waarschijnlijkheid naast het indoxyl vrijkomt, heb ik nog niet kunnen beantwoorden. Wel geeft persgist in isatan-rijk weede-extract met ruwe isatase behandeld, meer alcohol en koolzuur dan in hetzelfde extract zonder isatase (in de verhouding van 8 : 5), zoodat hierbij zeker aan de vorming van voor gisting vatbare suiker moet gedacht worden. Maar deze suiker ontstaat waarschijnlijk niet uit het isatan zelve, maar door de werking van vreemde, in de ruwe isatase voorkomende enzymen, op andere glukosiden of koolhydraten, die in de isatanoplossing aanwezig zijn, bijv. van myrosine op myronaten, en van diastase op granulose. Met koperproefvocht kan men in dit geval niet werken, omdat het isatan door het alkali ontleed wordt.

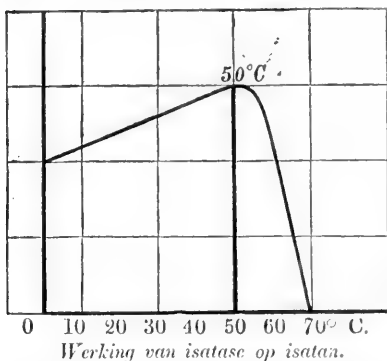
Dat aan de „indiglucine” van SCHUNCK geen waarde kan worden toegekend, volgt uit § 1.

Voor het vaststellen van het verband tussehen de isatasewerking en de temperatuur werden de proeven op dezelfde wijze ingericht als vroeger bij de indigoenzymen beschreven ¹⁾, met het verschil, dat om de boven gegeven redenen het alkalisch maken en het daarna aanzuren der verkregen indoxyl oplossingen, hier vervallen moest.

Het zeer fijn gepoederde enzym wordt in reageerbuizen met de isatan-oplossingen opgeschud, en in een waterbad bij bepaalde temperatuur een bepaald aantal minuten verwarmd. Steeds worden twee proeven tegelijk gedaan, zoodat een colorimetrische vergelijking van de gevormde indigo mogelijk is, bijv. tegelijk bij 48° C. en 50° C. of

¹⁾ Indigofermentatie pag. 586.

bij 40° en 60°, 45° en 55°, enz. De beste resultaten werden verkregen met verdunde isatan-oplossingen, welke zoo nauwkeurig mogelijk op een zuur-titer van 0,5 cc. normaal per 100 cc. vloeistof gebracht waren, en met weinig enzym, waardoor de volledige omzetting langzaam geschiedde en bijv. een half uur vorderde.



Het optimum der inwerking werd bij 48° à 50° C. gevonden, maar is niet met grooter nauwkeurigheid te bepalen, omdat verschillen van 2° C. geen duidelijke colorimetrische verschillen opleveren. Bij 70° C. wordt het enzym vernietigd. De minimumgrens der inwerking ligt laag, ver beneden 0° C, gelijk uit de bijgevoegde figuur te zien is. Opmerkelijk is de langzaamheid, waarmee de intensiteit der werking beneden het optimum daalt bij temperatuurdaling, en de snelheid waarmee dit geschiedt boven het optimum bij temperatuurstijging. Zoo is de werking bij 10° en bij 0° C. respectievelijk even sterk als bij 60° en 60°,5 C.

Op andere stoffen dan op isatan schijnt isatase niet in te werken; zeker is het zonder werking op indican, en evenmin kon ik de indoxyl-zwavelzure kali in paardenurine met isatase ontleden.

Dat zich in de preparaten der ruwe isatase tevens andere enzymen bevinden volgt uit de bereidingswijze, en daarmee moet bij de beoordeeling van deze proeven steeds rekening worden gehouden. Zoo werd boven reeds op het voorkomen van myrosine en diastase in de ruwe isatase-preparaten gewezen, en later zal ik nog op de in de isatase aanwezige peroxydase terugkomen.

5. *Extractie van indoxyl uit de weedebladen.*

Bekend zijnde met de hoofdeigenschappen van isatase en isatan, kan men naar willekeur uit de weede isatan of indoxyl extraheeren. Wel is waar heb ik in mijn vroegere mededeeling de indoxyl-extractie reeds besproken, maar mijn onbekendheid met de isatase, veroorzaakte dat ik dat niet met scherpthe kon doen.

Daar de alkaliën uit isatan indoxyl in vrijheid stellen, zal de extractie der weedebladen daarmee, bij iedere temperatuur indoxyl opleveren. Maar door de tegenwoordigheid van alkaliën wordt het indoxyl zoo oxydeerbaar en verandert dan aan de lucht zoo snel in indigo, dat de in de bladen onvermijdelijk aanwezige lucht een groot deel van het indoxyl doet verloren gaan. Daarentegen oxydeeren

neutrale en zwak zure indoxyloplossingen zeer veel langzamer; wel gaat ook daarin ten slotte al het indoxyl in indigo over, maar zulke oplossingen blijven bij kamertemperatuur uren lang onveranderd en zijn geschikt om de eigenschappen van het indoxyl te bestudeeren.

Hoofdzak voor het verkrijgen van zulke neutrale of zwak zure indoxyloplossingen uit weedebladen is tijdens de extractie de isatase-werking te begunstigen, dus juist hetzelfde te doen, wat ik vroeger als essentieel beschreven heb voor de indoxyextractie uit de indicianplanten, waarbij alles aankomt op de werking van de indigo-enzymen. Dit kan het beste geschieden door de extractietemperatuur tusschen 45° en 50° C. te houden, en door toevoeging van krijt of een zwak alkalisch reageerend zout, het in de bladen aanwezige zuur gedeeltelijk te neutraliseeren. Een goed resultaat wordt bijvoorbeeld verkregen door een wijdmonds stopflesch geheel met jonge weedebladen te vullen, te overgieten met een oplossing van $\frac{1}{2}$ pCt. dinatriumphosphaat ($\text{Na}^2 \text{H PO}^4 + 12 \text{H}^2\text{O}$) die op omstreeks 50° C. is verwarmd, de lucht zooveel mogelijk te verwijderen, de flesch te sluiten en bij omstreeks 40° C. 24 uur te laten staan. Door afgieten en uitpersen van de bladmassa, opkoken en filtreeren verkrijgt men al het indoxyl in een amphotere oplossing, die wel is waar bruinachtig gekleurd maar voor allerlei proeven met indoxyl zeer geschikt is. Van de aan- of afwezigheid daarin van ontleed isatan kan men zich door precipiteeren met looacetaat overtuigen, waarbij het indoxyl opgelost blijft. Ook kan met aether het indoxyl worden uitgeschud en in de terugblijvende vloeistof met isatase op isatan worden gereageerd. Natuurlijk blijft ook wellicht aanwezig isatan in het filtraat, wanneer men het indoxyl aan de lucht laat oxydeeren en het indigoblauw affiltreert.

De aetheroplossing van het indoxyl, door uitschudden van het extract verkregen, kan bij lage temperatuur aan de lucht verdampt worden, waarbij het indoxyl als een in water oplosbare vloeistof achterblijft, die door verschillende verontreinigingen gekleurd kan zijn. De waterige oplossing van dit gezuiverde indoxyl is wel is waar aan de lucht onbestendig maar de oxydatie tot indigoblauw geschiedt langzaam genoeg om den invloed, welke verschillende stoffen daarbij uitoefenen te bestudeeren.

Allerlei omstandigheden hebben mij aanleiding gegeven opnieuw de vraag te stellen of bij deze oxydatie wellicht een oxydeerend enzym een rol speelt¹⁾. Na veel twijfel ben ik ten slotte, even

¹⁾ Geheel ten onrechte beweert BRÉAUDAT (Compt. rendus T. 127, pag. 769, 1898, en T. 128, pag. 1478, 1898), dat in de extracten van *Isatis* indigowit ontstaat, dat door een oxydase in indigoblauw verandert.

als vroeger, tot het besluit gekomen, dat dit niet het geval is. Mijn aanvankelijke onzekerheid was gedeeltelijk het gevolg van de zeer ongelijke versnelling der oxydatie van indoxyloplossingen door verschillende daarop gestrooide poeders. Deze oxydatie wordt door het ruwenzym van weede eenigszins, door dat van *Indigofera leptostachya* in hooge mate bevorderd, maar door koken der ruwenzymen wordt deze eigenschap daaraan volstrekt niet ontnomen. Door een nauwkeurige vergelijking van het gedrag van ruwe, uit isatan en uit indican vervaardigde, met gezuiverde indoxyloplossingen ¹⁾ is mij gebleken, dat niet alleen in de ruwenzymen zelve maar ook in de ruwe indoxyloplossingen, oplosbare en onoplosbare chemische verbindingen voorkomen, welke op de snelheid der indoxyl-oxydatie van invloed zijn, maar die door enzymvergiften en door verwarming niet vernietigd worden en die dus niet de natuur van enzymen bezitten.

Evenmin als ten opzichte van het indoxyl kon ik een oxydeerende werking van de ruwe isatase waarnemen op pyrogallol, hydrochinon en guajae-emulsie, welke aan oxydase zou kunnen toegeschreven worden.

Ofschoon dus oxydase in de ruwe isatase-preparaten ontbreekt, bevindt zich daarin, gelijk in alle dergelijke uit willekeurige hogere planten bereide poeders, peroxydase („leptomine” van RACIBORSKI ²⁾), dat is het enzym, dat bij tegenwoordigheid van waterstofsperoxyd guajae-emulsie blauw kleurt. Maar het indoxyl wordt ook daardoor volstrekt niet tot indigo geoxydeerd.

6. *Nekrose en nekrobiose.*

Levende weefsels kunnen op twee wijzen afsterven: door nekrose, dat is door het afsterven van het protoplasma gepaard met gelijktijdige vernietiging der enzymen, en door nekrobiose, waarbij wel het protoplasma sterft maar de enzymen werkzaam blijven. Het vroeger door mij beschreven verschijnsel van den „blauwen strook” in gedeeltelijk gedooide weedebladen, juist op de grens tusschen het levend gebleven en het gedooide gedeelte, welke beide laatste deelen groen blijven, berust dus op nekrobiose. De werking van de isatase op het isatan

¹⁾ Behalve uit weede maakte ik het indoxyl, door in een gesloten flesch een 4 pCt. indicanoplossing met indigoenzym bij 60° C. te ontleden. Bovendien had de Heer H. TER MEULEN de goedheid voor mij in het Chemisch Laboratorium der Polytechnische School, langs chemischen weg indoxyloplossingen te bereiden. Het gezuiverd eindoxyl wordt daaruit weder door aether-extractie verkregen.

²⁾ Berichte der Deutsch. Botan. Gesellschaft. Bd. 16, pag. 52, 119, 1898.

geeft daarvan een voldoende verklaring, en maakt mijn vroegere hypothese van alkalivorming bij het afsterven van 't protoplasma overbodig. Het eenvoudigst laat de proef zich nemen door van een jong weedeblad den top in een BUNSEN-vlam of in damp van kokend water te dooden, en dan bij gewone temperatuur aan zichzelf over te laten, waarbij alleen in de genoemde grensstreek indigo neerslaat. Wordt de bladgroenkleurstof met alcohol uitgetrokken dan worden zoowel het „dooide” als het „levende” deel kleurloos, de streek daartusschen blauw. Het verschijnsel wordt het duidelijkst in jonge weedebladen, in oudere bladen, met een hooger zuurgehalte, is er weinig of niets van te zien omdat het zuur de isatasewerking onmogelijk maakt.

Ook bij vele andere planten geeft nekrobiose tot de vorming van pigmenten aanleiding. Zijn deze pigmenten bruin of zwart en doet men de proef op de genoemde wijze met de bladen dezer planten, dan kan de „gekleurde strook” die daarbij ontstaat nog veel duidelijker worden dan bij de weede. Bijzonder geschikt om dit toe te lichten zijn bijv. de bladen van *Pyrus communis*, *Trollius*, *Aconitum*, *Asarum*, *Salix purpurea*, *Populus nigra* en zeer vele andere, welke zich bij nekrobiose pikzwart kleuren en bij nekrose kleurloos blijven. Vooral perebladen zijn voor de proef aan te bevelen; het daarin aanwezige enzym is tyrosinase, de natuur van het chromogeen is mij onbekend, tyrosine is het niet. Bij het aanleggen van een herbarium zal het er dus, om zulke planten kleurloos te houden, op aankomen om nekrobiose tegen te gaan. Dikwijls geschiedt dit van zelve, omdat het zure celsap bij het drogen zoo geconcentreerd wordt, dat de enzymwerkingen niet kunnen plaats hebben, zoo bijv. bij het drogen van weedebladen, waarbij de zeer gevoelige isatase werkeloos wordt. In andere gevallen zal men, om het doel te bereiken, het enzym moeten vernietigen, bijv. door kokend water of door vergiftige dampen.

Somtijds ontstaan door nekrobiose aromatische of prikkelende stoffen, welke in de plant zelve als glukosiden voorhanden zijn, waaruit zij door specifieke enzymen bij het afsterven der cellen in vrijheid gesteld worden. Wel bekend is dit bijv. ten opzichte van de myronaten en de myrosine der Cruciferen, van de amygdaline en de emulsine der Amygdaleën, van de spiraeïne, gaultherine en gaultherase bij *Spiraea*. Maar het geldt ook voor de cumarine van *Asperula odorata*, die daarin niet als zoodanig voorkomt maar als een glukosid, dat bij nekrose onveranderd blijft en dus door uitkoken uit de plant verwijderd kan worden, terwijl in deze plant bovendien een specifiek enzym voorkomt, waardoor, bij nekrobiose, uit dit glukosid cumarin, wordt afgesplitst. Dit enzym is niet identiek met de emulsine,

en verschilt eveneens van de gaultherase. Op geheel overeenkomstige wijze ontstaan ook de aroma's uit de vanille-vrucht en uit de wortels van *Geum urbanum*.

De vergelijkende studie tusschen nekrose en nekrobiöse in het plantenrijk, wijst den weg voor het vinden van een groot aantal nieuwe chromogenen of glukosiden en bijzondere enzymen.

Uitkomsten.

Het indoxyl komt niet, zooals ik vroeger meende, in vrijen toestand in de weede voor, maar als een losse verbinding, door mij isatan genoemd.

Isatan is alleen bestendig in zwak zure oplossingen, en wordt verkregen door daarmede de weede te extraheeren. Het ontleedt, onder vorming van indoxyl, door alkaliën en door sterkere zuren, en in oplossingen, minder zuur dan 1.5 cc. normaalzuur per 100 cc., door een enzym, isatase, dat het sterkst werkt bij 50° C. en in alle deelen der weedeplant voorkomt.

Isatan wordt door de indigoenzymen en door mikroben, voor zoover deze geen alkali vormen, niet ontleedt; isatase werkt niet op indican.

Isatase is gelokaliseerd in de chromatophoren en isatan in het protoplasma, hetgeen overeenkomt met de vroeger beschreven lokalisatie van de indigoenzymen en het indican.

Wordt de weede geëxtraheerd zonder zuur, zoodat de isatase kan werken, of met verdunde alkaliën, bijv. 1/2 pCt. oplossing van dinatriumphosphaat, dan ontstaat indoxyl.

De nekrobiotische blauwe strook in gedeeltelijk gedoode weedebladen ontstaat door de werking van isatase op isatan.

Geologie. — De Heer VAN BEMMELEN biedt aan, namens den Heer EUG. DUBOIS, eene mededeeling: „*De grootte van den kringloop der koolzure kalk en de ouderdom der aarde*”. II.

In mijn eerste mededeeling zijn een aantal van meer betrouwbare gegevens aangevoerd ten bewijze, dat de in de zee vloeiende wateren van rivieren, in welker stroomgebied, zooals dat met de grootere rivieren meestal het geval is, veel kalkgesteenten voorkomen, meer dan verzadigd zijn aan koolzure kalk.

Ten gevolge van overmatige bedeeing van het rivierwater met organische stoffen daar, waar een stroomgebied zeer dicht bevolkt is, is het gehalte aan koolzure kalk bij vele rivieren van de bedoelde

soort in Europa, en voor een deel ook in andere werelddeelen, grooter dan in den oorspronkelijken toestand, voor het optreden van den mensch, alzoo gedurende den langsten tijd van het verleden der aarde. Er zij herinnerd aan het relatief hooger gehalte aan koolzure kalk in rivieren zooals de Theems en de Seine, en ook aan het verschil in dat gehalte tusschen kleine en groote rivieren en tusschen kleine en groote meren, die overigens in gelijke toestanden verkeerden, en enkele andere feiten, welke den invloed van de verontreiniging van het water met organische stoffen op het gehalte aan koolzure kalk aantoonen.

In aanmerking nemend, dat aan de monden der rivieren, waar veel organische stoffen bezinken, zeker ook in het algemeen de hoeveelheid van het door het vergaan van organische stoffen ontwikkeld koolzuur toeneemt, komt het mij, uitgaande van de voorhanden analyses, voor, dat een gemiddeld gehalte van 95 mG. koolzure kalk per liter water over het geheel genomen vrij juist den oorspronkelijken toestand aan de monden der rivieren, welke in zoo ruime mate met koolzure kalkgesteenten zijn in aanraking geweest, dat hare wateren zich daaraan konden verzadigen, weergeeft.

Die ruïne aanraking der stroomende wateren met kalkgesteenten blijkt bijna overal te bestaan, waar echt sedimentaire formaties overwegen. Waar in het stroomgebied kristallijne silicaatgesteenten de overhand hebben, daalt het gehalte aan opgeloste koolzure kalk in het rivierwater tot een meer of minder laag cijfer.

Aldus houdt de Rio de la Plata, 8 K. M. boven Buenos-Aires, naar de in mijn eerste mededeeling bedoelde analyses van KYLE, waarvan hij het resultaat ook elders heeft gepubliceerd ¹⁾, per liter water slechts 23 mG. koolzure kalk in oplossing. De Amazone, bevat tusschen de engten en Santarem, naar ééne analyse ²⁾, 27.5 mG., iets hooger, bij Obidos, naar twee andere analyses ³⁾ 11.4 tot 14.6 mG., de Rio Pará (Tocantins), naar eene analyse ³⁾ van het water der haven van Pará, bij diepe ebbe, 12.4 mG. koolzure kalk per liter water. De Dwina, boven Archangel, houdt, naar

¹⁾ Chemical News. Vol. 38 (1878), p. 28. De in mijn eerste mededeeling naar het totaalgehalte aan opgeloste stoffen gemaakte onderstelling betreffende het kalkgehalte dezer rivier blijkt onjuist te zijn; het gehalte aan opgeloste stoffen is even hoog als bij kalkrijke wateren, slechts wegens de bijzonder groote hoeveelheid kiezelzuur welke dit rivierwater bevat.

²⁾ De proef werd onderzocht door P. S. FRANKLAND en het resultaat medegedeeld door MELLARD READE, l. c., p. 295.

³⁾ P. KATZER, Das Wasser des unteren Amazonas. Sitzungsberichte der Kön. Böhmi-schen Gesellsch. d. Wissensch. Math. naturw. Classe. Jahrg. 1897. Prag 1898, N^o XVII, p. 3—6 en 8.

eene analyse van C. SCHMIDT¹⁾, slechts 20.2 mG. per liter water in oplossing. Van kleinere rivieren bevat bijvoorbeeld het water van de Hudson²⁾ 42 mG., dat van de Delaware, naar de analyse van eene proef geschept uit het reservoir te Trenton³⁾, 25 mG. koolzure kalk per liter. Verder bevat de Croton-rivier, die de stad New-York van water voorziet, en welker stroomgebied uit archaische gesteenten bestaat, slechts 28.5 mG. calciumcarbonaat per liter water⁴⁾. De proef was genomen uit het reservoir der stad New-York, en dat gevuld wordt uit den bovenloop van de kleine rivier. De Ottawa, die het grootste deel van haar water, dat vele kleine meren doorstroomt, ontvangt uit een gebied van kristallijne gesteenten, en in haar stroomgebied ook groote uitgestrektheden bosch en moeras heeft, houdt per liter water 24.8 mG. calciumcarbonaat bij 16.4 mG. organische stoffen in oplossing⁵⁾. Aan koolzuur is in dat geval dus zeker geen gebrek. Het water was geschept bij St.-Ann's loch en was „opmerkelijk vrij van eenig sediment of mechanische onzuiverheid.” De Boven-Bann in Ierland, die, totdat ze zich in de Lough Neagh stort, 50 K. M. ver over granietbodem stroomt, bevat slechts 17.7 mG. calciumcarbonaat per liter water⁶⁾. De wateren van de Moldau, een hoofdtak van de Elbe, die tot boven Praag nog minder met kalksteen in aanraking zijn geweest dan die van de Elbe bij Tetschen, bevatten zelfs minder dan de helft van het calciumcarbonaat van laatstgenoemde rivier, namelijk slechts 18.1 tot 28,8 mG. per liter⁷⁾. De Uruguay is een voorbeeld van eene rivier die hoewel niet over archaischen bodem stroomend toch arm is aan opgeloste koolzure kalk, omdat haar stroomgebied bijna geheel uit kwartsitische zandsteenen bestaat. Naar eene analyse van het water dezer rivier bij Salto door KYLE (l. c.) hield dit per liter 10 mG.,

1) In: Bull. Acad. imp. St.-Petersbourg. Tome 20 (1875), p. 152.

2) Berekend naar eene analyse van C. F. CHANDLER in Report of the American Public Health Association. Vol. I, p. 542—543, aangehaald door J. C. RUSSELL, l. c., p. 176. Table A.

3) RUSSELL, Ibid.

4) E. WALLER, Water supply of New-York City, 1881 en C. F. CHANDLER in JOHNSON's Cyclopedia, Vol. IV, aangehaald door J. D. DANA, Manual of Geology, Fourth Edition 1896, p. 121.

5) T. S. HUNT in: Geology of Canada. Geological Survey of Canada. Report of Progress from its commencement to 1863. Montreal 1863, p. 566.

6) HODGES in: Chemical News. Vol 30 (1874), p. 102.

7) Naar 7 analyses door BÉLOHOUBEK (Untersuchungen des Moldauwassers), medegedeeld in Sitzungsberichte der K. Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften in Prag. 1876, p. 37. Pehalve in het Silurische bekken van Praag is het water der Elbe ook nog in aanraking geweest met kalkgesteenten in de Cretaceische formatie van het noordelijk deel van Boheme.

naar eene andere analyse door R. SCHOELLER¹⁾ van het water derzelfde rivier beneden Fray-Bentos, 16.2 mG. calciumcarbonaat in oplossing.

Ook houdt het water van het Bovenmeer in Noord-Amerika, in welks stroomgebied slechts oude zandsteen, conglomeraten en kristallijne gesteenten met zeer weinig kalksteen voorkomen²⁾, per liter niet meer dan 30.8 mG. calciumcarbonaat en een totaal van 45.7 mG. vaste stoffen in oplossing. Het Tahoe-meer, dat gelegen is te midden van de graniet- en gneistoppen der Sierra Nevada, en welks water door de rivier Truckee afvloeit, bevat slechts 23.2 mG. calciumcarbonaat, in het geheel 72.3 mG. opgeloste vaste stoffen per liter water³⁾. Het Wenernermeer en het Wettermeer in Zweden bevatten 36.2 en 51.7 mG. opgeloste vaste stoffen⁴⁾. Naast kristallijne rotsen wordt het stroomgebied van beide groote meren slechts door diluvialen bodem gevormd, die uit kristallijne rotsen ontstaan is. Het Starnberger meer en Loch Katrine, reeds in mijne eerste mededeeling genoemd, die ook geheel of grootendeels door glaciële vormen omgeven zijn, welke uit kristallijne silicaatgesteenten ontstaan zijn (naast die gesteenten zelf bij het laatstgenoemde meer) zijn uit dien hoofde bijzonder arm aan koolzure kalk.

Behalve de vier laatsten zijn echter al de hier opgenoemde wateren van rivieren en meren niet uitsluitend in aanraking geweest met kristallijne silicaatgesteenten. Zoo komt in het stroomgebied van het Baikal-meer ook eenige palaeozoische kalksteen voor en ontvangt de Hudson veel water uit het Ontario meer, waarmede de rivier door een kanaal verbonden is.

Daarentegen zijn de wateren van eenige andere, meestal kleine, meren, evenals die van de genoemde zweedsche meren, het Starnberger meer en Loch Katrine, niet in aanraking geweest met kalkgesteenten. Aldus wordt het water van het Rendiermeer, dat gelegen is in het groote archaïsche gebied van midden-Canada, ten noorden van het

1) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin 1887, p. 1786.

2) R. D. IRVING, The copper-bearing rocks of Lake Superior, Monographs of the U. S. Geological Survey. Vol. V. Washington 1883, p. 340. De analyse van het water in: Geological and Natural History Survey of Minesota. Eleventh annual Report p. 175, aangehaald door WARREN Upham, The Glacial Lake Agassiz Washington 1895. Monographs of the U. S. Geol. Vol. 25. p. 544.

3) Naar analyses van F. W. CLARKE, aangehaald door J. C. RUSSELL, History of Lake Lahontan, p. 42.

4) A. ALMÉN in Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin 1871, p. 751.

5) Analyse in Geological and Natural History Survey of Minesota, Canada. Report of Progress for 1880—1882, p. 6. H.

Winipeg-meer slechts 29 mG. vaste stoffen met slechts een zwak spoor van kalk per liter in oplossing ⁵⁾. De kleine fransche meren met afvoer, in graniet en basalt gelegen, waarbij nog te noemen is dat van Godivelle-d'en-Haut, in basalt, met per liter 5 mG. CaCO_3 en 18.3 mG. totaal der opgeloste stoffen, van welker wateren het gehalte aan opgeloste koolzure kalk in mijne eerste mededeeling naar DELEBEQUE werd aangegeven, houden gemiddeld 8.9 mG. CaCO_3 per liter water in oplossing.

Men vergelijkte nu het gehalte aan calciumcarbonaat der vijf laatstbedoelde, in silicaatgesteenten gelegen riviermeertjes met dat van vijf even kleine meren in Frankrijk, in welker stroomgebieden kalkgesteenten overvloedig voorhanden zijn, en die eveneens hoog gelegen zijn ¹⁾.

Meren van	Hoogte boven zee, in M.	Inhoud, in millioen M ³ .	CaCO_3 , in mG. per L.
Issarlès	997	60.0	10.0
Pavin	1197	23.0	15.7
Gérardmer ²⁾	660	19.5	7.5
Chauvet	1166	17.3	6.5
Godivelle-d'en-Haut	1225	2.7	5.0
Gemiddeld	—	—	8.9
<hr/>			
Paladru	501	97.2	150.9
Chalain	500	46.6	136.4
Nantua	475	40.1	155.5
Remoray	851	12.1	182.0
Sylans	584	4.8	152.6
Gemiddeld	—	—	155.5

Het gehalte aan CaCO_3 is bij de laatste groep gemiddeld 17.5 maal zoo hoog als bij de eerste groep van riviermeren.

Bij de wateren van die rivieren en riviermeren, welke, ofschoon

1) Ook deze gegevens zijn ontleend aan en berekend naar de opgaven in DELEBEQUE's Lacs français. De aandachtige lezer zal opgemerkt hebben, dat in de kleine tabel op p. 7 (18) van mijne eerste mededeeling de inhoud bedoeld is in *millioen* M³.

2) Het hier medegedeelde gehalte aan CaCO_3 , dat eveneens aan DELEBEQUE's Lacs français (l. e.) ontleend is, betreft het water der oppervlakte van het meer, het vroeger medegedeelde, het bodemwater.

over een bodem van kristallijne gesteenten stroomend, een hooger gehalte aan calciumcarbonaat hebben dan die der evengenoemde meren in graniet en bazalt, kan men in de meeste gevallen nagaan, dat zij ook gelegenheid hebben gehad eenig calciet op te lossen. Aldus de Rio de La Plata, die 23, de Amazonas, die 11.4 tot 27.5 mG. en de Rio Pará, die 12.4 mG. CaCO_3 per liter water bevat, de Dwina met 20.2, de Delaware met 25, de Croton met 28.5, de Ottawa met 24.8, de Moldau met 19.4, de Uruguay met 16.2, het Bovenmeer met 30.8, het Tahoe-meer met 23.2, het Baikal-meer met 40.1 mG. CaCO_3 per liter water. De Hudson-rivier, met 42 mG. CaCO_3 per liter water, staat bovendien door een kanaal in verbinding met het Ontario-meer, dat rijk is aan opgeloste koolzure kalk. Voor het Tschaldyr-meer zijn niet genoeg gegevens ter beschikking om te beoordeelen of men daarbij aan dezelfde bijmenging van opgelost CaCO_3 te denken heeft, of wel dat het betrekkelijk hoog gehalte aan die stof toch door een bijzonder snelle omzetting van silicaten te verklaren is.

Duidelijk blijkt uit al de opgenoemde feiten, dat het gehalte der stroomende wateren aan opgelost calciumcarbonaat in hooge mate afhankelijk is van den aard van den bodem, waarmede zij in aanraking zijn geweest, in zoover namelijk dat er een zeer groote tegenstelling bestaat tusschen de wateren, die slechts de uitlooiingsproducten van kristallijne silicaatgesteenten bevatten en die, welke over echt sedimentaire formaties van eenigen omvang stroomen. In het laatste geval blijkt de aanraking der wateren met kalkgesteenten bijna altijd voldoende te zijn om zich met calciumcarbonaten te verzadigen.

Stelt men, dat in streken, waar de bodem uitsluitend uit kristallijne silicaatgesteenten bestaat, onder overigens gelijke omstandigheden, gemiddeld *een tiende* CaCO_3 door de stroomende wateren wordt afgevoerd als in streken waar de bodem rijk is aan kalkgesteenten, zoo blijft men met die schatting wel beneden de werkelijk bestaande verhouding. Neemt men dan verder aan, dat in de streken der aarde, waar de bodem uit kristallijne silicaatgesteenten bestaat, deze over het geheel met evenveel stroomend water in aanraking komt als waar hij alleen uit echt sedimentaire formaties bestaat — hetgeen men, zooals uit de vergelijking van regenkaarten met geologische kaarten blijkt, zonder eene fout van beteekenis te maken, doen mag — en met TILLO, dat de kristallijne silicaatgesteenten het vierde deel van de landoppervlakte der aarde innemen, zoo vindt men, dat deze laatsten 9.5 deelen opgeloste koolzure kalk leveren tegen het overige landoppervlak $3 \times 95 = 285$. Gemiddeld bevatten derhalve de wateren welke der zee worden toegevoerd 74 mG. kool-

zure kalk per liter en brengen alzoo per jaar 2 biljoen (of 2×10^{12}) KG. koolzure kalk in de zee, waarden, welke reeds in mijn eerste mededeeling genoemd, evenwel niet nader afgeleid zijn.

Volgens deze schatting bedraagt verder de hoeveelheid van het jaarlijks nieuwgevormd calciumcarbonaat slechts ongeveer *een dertigste* (nauwkeuriger $\frac{1}{31}$) van de geheele hoeveelheid, welke de zee per jaar ontvangt. Jaarlijks zouden alzoo uit silicaten gevormd worden 64.5 milliardi (64.5×10^9) KG. calciumcarbonaat, bevattende 28.4 milliardi (of 28.4×10^9) KG. vastgebonden CO_2 .

Daar de aarde uit een gloeiend vloeibaren toestand door afkoeling en dientengevolge omhulling met eene stollingskorst in haren tegenwoordigen toestand gekomen is, moet men aannemen, dat al de koolzure kalk uit silicaten der aardkorst ontstaan is. Reeds bij kookhitte toch zou, zooals men weet, kiezelzuur, dat in zoo groote overmaat in die korst aanwezig is, voorhanden carbonaten ontleed hebben. De vorming der korst moet echter reeds begonnen zijn omstreeks 1000°C ., want de smeltingspunten der meeste silicaten liggen tusschen 900° en 1500°C . De carbonaten kunnen derhalve eerst ontstaan zijn nadat eene vaste korst van aanzienlijke dikte zich reeds gevormd had. Door Lord KELVIN is aangetoond, dat al betrekkelijk spoedig na het begin van de vorming der aardkorst de temperatuur aan hare oppervlakte zoo goed als uitsluitend onder den invloed der zonnestraling moet gestaan hebben. Reeds na honderd jaren zou die temperatuur slechts 8°C . hooger, na honderd eeuwen 0.8°C . hooger zijn geweest dan zonder onderaardsche warmte ¹⁾. Men kan dus aannemen dat, van een geologisch standpunt beschouwd, ongeveer tegelijkertijd met het begin der temperatuurstoestanden, welke de aarde tot een voor levende wezens geschikt verblijf maakten de vorming van de carbonaten uit silicaten begonnen is.

Kende men derhalve de gemiddelde snelheid van dat vormingsproces en de geheele hoeveelheid der voorhanden carbonaten, zoude men ook den tijd kennen, welke verlopen is sedert de aarde als woonplaats voor levende wezens geschikt is geworden. Wat de hoeveelheid der carbonaten betreft, zoo komt naast het calciumcarbonaat alleen nog het magnesiumcarbonaat, in aanmerking; de overige carbonaten zijn in slechts betrekkelijk zoo geringe quantiteiten voorhanden, dat zij bij de zeer globale berekeningen, welke het hier geldt, kunnen verwaarloosd worden.

1) On the Secular cooling of the Earth. Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. 23. Vergelijk ook Lord KELVIN's jongste geschrift aangaande het onderwerp: On the Age of the Earth. Annual Address for 1897 of the Victoria Institute London, p. 21.

De verhouding van de hoeveelheden CO_2 , als CaCO_3 en als MgCO_3 gebonden, is voor het water van den Rijn bij Mainz ¹⁾ waarschijnlijk ongeveer 3.3, voor dat van de Maas bij Luik 6.05, van den Donau bij Weenen 2.47, van den Nijl bij Cairo waarschijnlijk ongeveer 2.8, van den Blauwen Nijl bij Khartoem 1.97, van de Syr-Darja 1.03, van het Peipusmeer 3.68, van het meer van Genève 4.57, van den St. Laurens-stroom 5.30, van het meer van Gmunden 2.97, van het meer van Saint Point ²⁾, 11.55. Gemiddeld is de verhouding in al deze wateren die over echt sedimentaire bodems stroomen en met calciumcarbonaat verzadigd zijn, 4.17. Geeft deze verhouding, volgens welke de beide carbonaten thans uit sedimentaire lagen weder worden opgelost, ook de verhouding aan, in welke zevroeger uit silicaten zijn gevormd, dan zou dus ongeveer $\frac{1}{5}$ van het voor vorming van carbonaten verbruikte CO_2 voor vorming van MgCO_3 uit silicaten zijn verbruikt geworden. In de meertjes der graniet en basaltbodems van Frankrijk is die verhouding gemiddeld $\frac{1}{3}$.

Tot eene globale berekening van de hoeveelheid van het voor de vorming dier carbonaten verbruikte koolzuur schijnen mij de volgende overwegingen te kunnen leiden.

Het is hoogst waarschijnlijk, dat al de zuurstof welke thans aan de samenstelling der atmosfeer deelneemt, en zelfs nog meer, geheel uit koolzuurgas, en wel door het assimilatieproces der planten, ontstaan is. In de aardkorst is nog een zeer groot tekort aan zuurstof, dat zeker niet zou bestaan, wanneer in den vroegeren, heeten toestand der aarde zuurstof in voldoende hoeveelheid ware aanwezig geweest. Naar CLARKE's analyses ³⁾ bestaan de gesteenten, welke de aardkorst samenstellen, voor gemiddeld 3.44 pCt. uit FeO , dus uit een onvolkomen geoxideerde ijzerverbinding. Naar de analyses van 83 basalten en diabasen, medegedeeld door ZIRKEL ⁴⁾ en ROSENBUSCH ⁵⁾ komen daarin gemiddeld 6 pCt. FeO voor, in 29 granieten gemiddeld 1.5 pCt., in 47 gneisen gemiddeld 3.8 pct. Neemt men de door CLARKE aangegeven verhouding aan, zoo kan men berekenen,

¹⁾ Naar de analyses gedurende een jaar door E. EGGER (Chemisches Centralblatt 1888, p. 1131 en Ref. in Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1888, p. 2762.)

²⁾ Het meer van Saint-Point, waardoor de Doubs stroomt, en welks water in 205 dagen vernieuwd wordt, bevat naar de opgave van DELEBECQUE (Les Lacs français, p. 202) 136.4 mg. CaCO_3 per liter water.

³⁾ F. W. CLARKE, The relative Abundance of the chemical Elements. Bulletin 78, United States Geol. Survey. Washington 1891, p. 37 en Ibid. No. 148. 1897, p. 12.

⁴⁾ F. ZIRKEL, Lehrbuch der Petrographie. Zweite Auflage, Leipzig 1893. Band II, p. 29 en p. 901; Band III, p. 80 en 223.

⁵⁾ H. ROSENBUSCH, Elemente des Gesteinslehre, Stuttgart 1898, p. 78, 308—309 en 468—471.

dat al de O der atmosfeer slechts voldoende zou zijn om het FeO, dat bevat is in minder dan $\frac{1}{2}$ K.M. dikte der aardkorst, te oxideeren. Al de niet echt sedimentaire deelen der aardkorst zijn echter, tot aan de oppervlakte, rijk aan FeO.

Daar nu bij de reductie van koolzuur door de planten zuurstof in gelijk volume werd vrijgesteld en de zuurstof in de atmosfeer thans een 700 maal zoo groot volumen als het koolzuur bezit, moet ten minste 700 maal zooveel koolzuur als de atmosfeer thans bevat daarin tegelijkertijd aanwezig geweest of door haar zijn heengegaan om die zuurstof te ontwikkelen. Een ander, niet te schatten, hoeveelheid van de door de planten vrijgestelde zuurstof is zeker verbruikt voor oxidatie van FeO en andere zuurstofarme bestanddeelen der aardkorst.

In den gloeiend vloeibaren toestand der aarde schijnt dus wel geen vrije zuurstof te hebben kunnen bestaan. Die welke niet aan koolstof gebonden was, zou door FeO zijn gebonden, en daar nog zeer veel FeO, zeker vele K.M. diep, in de aardkorst voorhanden is, blijkt, dat bij de vorming der aardkorst geen vrije O in de atmosfeer kan geweest zijn. Wel is deze verminderd, want zeker zijn jongere sedimenten armer aan FeO en hebben dus O opgenomen. Echter heeft naast oxidatie ook reductie van organische stoffen plaats gehad. Rijnklei in het delta van het meer van Constanz bevat naast 1.66 pCt. organische stof 3.23 pCt. FeO¹⁾, kleilei uit de carbonische formatie, naast 0.7 pCt. organische stof, 4.73 pCt. FeO. Ten gevolge van die reductie komt weder CO₂ in de atmosfeer, waaruit dan weder door de planten O wordt vrijgesteld. Aldus kunnen uit 1 volumen CO₂, dat oorspronkelijk in de atmosfeer was, 2 volumina CO₂ gevormd worden, die ook 2 volumina O leveren. Dat er op groote schaal reductie van Fe₂O₃-verbindingen plaats heeft bewijst het bestaan van den blauwen modder, die 37.6 millioen K.M.² of ruim $\frac{1}{10}$ van het bodemoppervlak van den oceaen bedekt, en aan organische stof en FeS₂ zijne kleur te danken heeft. Ook bevatten de kleileien veel FeO; als gemiddelde van 16 „slates” bij CLARKE is 3.25 pCt. FeO te berekenen. In de wateren van rivieren en meren komt daarentegen in oplossing slechts Fe₂O₃ voor.

Welke ook de bron van het CO₂ zij, waaruit de O der atmosfeer door het assimilatieproces der planten is vrijgesteld — want een ander proces is niet te bedenken, dat in de natuur O op groote schaal kan opleveren — men moet aannemen, dat een gelijk volume en dus ten minste 700 maal de tegenwoordig in vrijen staat in de atmosfeer aanwezige hoeveelheid CO₂ daarin is geweest, en wel hoogst waarschijnlijk er geleidelijk doorheen is gegaan. Ook nu heeft de oplevering

¹⁾ ROSENBUSCH, l. c., p. 413.

van koolzuur door de vulkanische werkzaamheid der aarde, welke zeker de hoofdbron is, en het verbruik door fossielworden van koolstofhoudende organische overblijfselen, en in nog veel hooger mate dat voor de nieuwvorming van carbonaten, die thans jaarlijks, naar de boven gemaakte schatting $\frac{1}{75400}$ van de in de atmosfeer voorhanden hoeveelheid koolzuur vereischt¹⁾, geleidelijk plaats. En in alle tijden is dat verbruik, zooals bewezen wordt door de ontzaglijke, in alle formaties voorhanden koolstofhoudende vormingen van organischen oorsprong en carbonaatgesteenten, zoo groot geweest, dat men zich nauwelijks anders kan voorstellen dan dat bedoeld verbruik en de toevoer uit het binnenste der aarde tegen elkander hebben opgewogen.

Nu heeft SCHLÆSING²⁾ aangetoond, dat voor water, dat andere zouten (van natrium, magnesium, kalk) bevat, wel de hoeveelheid van het gevormd bicarbonaat verschillend kan zijn van die welke in zuiver water zou gevormd worden, maar toch, evenals in laatstbedoeld geval, toeneemt met de spanning van het koolzuurgas, zoodat er weder een evenwichtstoestand ontstaat tussehen haar en de spanning van het koolzuurgas. SCHLÆSING wees er verder op, dat er naar dien evenwichtstoestand een aanhoudend streven is in het water der zee, dat sedert vele duizenden van eeuwen in aanraking is geweest met de atmosfeer en met het calciumcarbonaat van haren bodem, hare oevers en den aanvoer der rivieren. Veranderingen in het koolzuurgehalte der lucht zullen ontwikkeling van koolzuur uit het zee-water en afscheiding van vast carbonaat ten gevolge hebben, wanneer de verandering een vermindering is, of een opname van koolzuur en oplossing van carbonaat, wanneer de verandering een vermeerdering is. SCHLÆSING berekende dan de hoeveelheden koolzuur, die in vrijen staat, in de atmosfeer, en losgebonden aan bicarbonaat, in de zee bevat zijn en vond, dat de zee een hoeveelheid koolzuur in reserve houdt en voor uitwisseling met de lucht beschikbaar, tienmaal zoo groot als de geheele in de atmosfeer voorhanden hoeveelheid en besloot daaruit, dat de zee een reguleerende werking op het koolzuurgehalte der lucht uitoefent, als het ware een reservoir vormt, dat een hoeveelheid koolzuur ter beschikking heeft, die veel grooter is dan die waarin de veranderingen van de lucht bestaan.

¹⁾ De hoeveelheid van het in de atmosfeer voorhanden koolzuur is bij deze berekening, naar de onder voor het koolzuurgehalte en den luchtdruk aangenomen gemiddelden, gesteld op 2140 billioen KG., welke waarde gelijk is aan 75400×28.4 milliard.

²⁾ TH. SCHLÆSING, Sur la constance de la proportion d'acide carbonique dans l'air. Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. 1880. Tome 90, p. 1410—1413.

Het volume van het water der zee is echter veel grooter dan het door SCHLÆSING was aangenomen. Naar de nieuwste en meest betrouwbare gegevens voor het oppervlak en de gemiddelde diepte bedraagt het 1300 miljoen K.M³. Bij aanname van een gemiddeld gehalte aan losgebonden koolzuur van 43.6 mG. per liter zeewater, volgens DITMAR, den gemiddelden luchtdruk aan de oppervlakte der aarde van 740 mM. en het gemiddeld koolzuur gehalte der lucht, in volume, voor beide hemisferen naar MÜNTZ en AUBIN ¹⁾ van 0.00027385, vindt men, dat in de zee aanwezig zijn 26.5 maal zooveel losgebonden koolzuur als in de lucht in vrijen staat bevat zijn. Uitgaande van het door DITMAR medegedeelde gehalte van 55 mG. vastgebonden koolzuur per liter zeewater, of van 53 mG. naar andere opgaven, vindt men verder, dat in het water der zee 33.4 of 32.2, stel 33 maal zooveel in calciumcarbonaat en -bicarbonaat vastgebonden koolzuur in oplossing is, als de hoeveelheid van het vrije koolzuur der atmosfeer bedraagt. Slechts de hoeveelheid van het bicarbonaat alleen is afhankelijk van den koolzuurdruk.

Daar in de zee 26.5 maal zooveel los koolzuur is, als de atmosfeer koolzuur in vrijen toestand bevat, heeft de zee ook verreweg het grootste aandeel in iedere verandering van de totale hoeveelheid koolzuur. Van 27.5 deelen koolzuur, die ter beschikking komen of verbruikt worden, neemt of geeft zij er altijd 26.5, en heeft dat gedaan zoolang haar volumen, hare samenstelling en hare gemiddelde temperatuur en de koolzuurdruk niet merkbaar van den tegenwoordigen toestand afweken. Geringe wijzigingen van den koolzuurdruk, zooals die hoogst waarschijnlijk slechts hebben plaats gehad, kunnen op de genoemde verhouding evenmin invloed van beteekenis hebben gehad. Wanneer de hoeveelheid van het in de atmosfeer aanwezige vrije koolzuur zelfs met 60 pCt. veranderde, zou, naar de wet van SCHLÆSING, de hoeveelheid van het in de zee in losse verbinding opgenomen koolzuur slechts met 16 pCt. of ongeveer $\frac{1}{6}$ veranderen. Noemt men de hoeveelheid losse CO₂ in den oceaan o , die van het vrije CO₂ der atmosfeer a dan zou $\frac{o}{a}$ gelijk aan 19.23, in plaats van 26.5, worden. Tegen 1 deel in de atmosfeer voorhanden vrije CO₂ zoude dan slechts 19.23 los aan bicarbonaten gebonden CO₂ in den oceaan bevat zijn, dat is 0.725 van de tegenwoordige verhouding. Ten einde echter die verandering van 60 pCt. in den koolzuurdruk der atmosfeer te brengen zou eene verandering in de productie of het verbruik noodig zijn van 0.6×12.23 of meer dan 11.5 maal

¹⁾ l. c., p. A 82.

de tegenwoordig in den dampkring voorhanden hoeveelheid koolzuur.

Wijzigingen van het koolzuurgehalte der atmosfeer van zoodanige grootte, dat zij op de genoemde waarde $\frac{o}{a}$ belangrijken invloed kunnen uitoefenen zijn derhalve al hoogst onwaarschijnlijk, daar het verbruik van koolzuur zich naar de productie blijkt te regelen. Zooals door HÖGBOM ¹⁾ is uiteengezet heeft productie van koolzuur hoofdzakelijk plaats door vulkanische exhalaties en daarmede samenhangende geologische processen, verbruik hoofdzakelijk door verweering van silicaten en vorming van carbonaten. Daar men moet aannemen, dat de ontzaglijke, een drukking van tal van atmosferen voorstellende hoeveelheden koolzuur, welke thans in de kalksteenlagen der aarde zijn vastgelegd, slechts als een onbeduidend bestanddeel den dampkring gepasseerd hebben, sedert organisch leven op onze planeet verscheen, moeten die twee processen elkander ongeveer in evenwicht hebben gehouden.

Moge de genoemde bron van koolzuur ook niet regelmatig gevloeid hebben, doch, evenals afzonderlijke vulkanen, haar perioden van betrekkelijke rust en intensiever werkzaamheid gehad hebben, en nu eens minder, dan weder meer koolzuur geproduceerd hebben, daar tegenover staat, dat met vermeerderde productie stellig ook vermeerderd gebruik gepaard gaat. Zelfs de betrekkelijk geringe schommelingen van het koolzuurgehalte der lucht, welke volgens HÖGBOM, aldus toch nog zouden kunnen bestaan, worden echter geheel onmogelijk gemaakt door de plantenwereld. De ontleding van CO₂ door de groene planten verandert met de spanning van dat gas in zoo hooge mate, en de absolute hoeveelheid van het jaarlijks door de plantenwereld ontleede CO₂ is zoo groot (namelijk ongeveer $\frac{1}{20}$ van den geheelen voorraad van den dampkring), dat aldus zeer spoedig het oude gehalte der lucht, waarop de planten zijn ingesteld, weder zou worden tot stand gebracht.

Op grond van de in deze en de vorige mededeeling besproken waarnemingen mag men aannemen, dat stellig niet meer dan een dertigste der koolzure kalk, die de rivieren thans afvoeren is nieuwgevormde koolzure kalk. In het verleden, toen nog meer silicaatgesteenten aan de oppervlakte der aarde bloot lagen, moet die hoeveelheid grooter zijn geweest. Toen de aardkorst nog geheel daaruit bestond, zou, onder overigens gelijke omstandigheden, de afvoer van de nieuwgevormde koolzure kalk

¹⁾ Aangehaald door ARRHENIUS, On the Influence of Carbonic acid in the Air upon the Temperature of the Ground. Philosoph. Magazine. Vol. 41. (1896) 5th Series, pag. 272.

stellig niet meer dan *een achtste* hebben bedragen van de hoeveelheid der tegenwoordig afgevoerde en grootendeels circuleerende koolzure kalk. Naarmate de silicaatgesteenten meer en meer met sedimentaire lagen zijn bedekt geworden moet die verhouding gaandeweg kleiner geworden zijn. Neemt men het eenvoudigste en waarschijnlijkste geval, dat die vermindering gelijkmatig in den tijd plaats had, dan zou gemiddeld per jaar 0.08 van den tegenwoordigen jaarlijkschen afvoer van calciumcarbonaat der rivieren nieuwgevormd zijn geworden, dat is 160 milliard (of 160×10^9) K.G., bevattende 70.4 milliard (of 70.4×10^9) K.G. vastgebonden CO_2 .

Doch ook de hoeveelheid van de door de rivieren aan de zee toegevoerde bicarbonaten is, op dezelfde wijze als die van de bicarbonaten der zee, afhankelijk van den koolzuurdruk der atmosfeer. Alzoo is de verhouding van de hoeveelheden der bicarbonaten, welke de rivieren aan de zee toevoeren en die welke in de zee zijn opgelost, onafhankelijk van den koolzuurdruk. Verder moet tusschen de hoeveelheden van de circuleerende en de nieuwgevormde bicarbonaten, welke de zee bevat, dezelfde verhouding bestaan als in het rivierwater, daar immers het zeewater zijnen voorraad van die zouten aan de rivieren te danken heeft.

Op den langen duur zijn het verbruik van CO_2 voor de vorming van carbonaten en voor de vorming van zuurstof als twee in hun grootte parallel verloopende processen te beschouwen, die, wanneer de overige omstandigheden niet veranderen, afhangen van den koolzuurdruk. De door de plantenwereld slechts *circuleerende* zuurstof blijft, zooals van zelf spreekt, evenzoo buiten deze berekening als de eenvoudig opgeloste en dan weder in den vasten staat overgaande koolzure kalk. Het circuleerend calciumcarbonaat verbruikt geen koolzuur, daar voor de vorming van bicarbonaat evenveel wordt gebruikt als bij het vastworden daarvan weder vrij komt, en de circuleerende zuurstof dient weder ter oxidatie van organische stoffen.

Wanneer aldus ten minste 700 *a* deelen vrij koolzuur in de atmosfeer tot zuurstof geworden zijn, moeten in de wateren der rivieren en der zee ten minste $26.5 \times 700 \times 0.08 = 1484$ *a* deelen verbruikt zijn geworden voor de nieuwvorming van carbonaten uit silicaten. Men vindt dan, dat ten minste 7.22 trillioen (of 7.22×10^{18}) K.G. calciumcarbonaat, sedert onze planeet zich door afkoeling met eene korst omhuld heeft, gevormd zijn, die gelijkmatig over het geheele landoppervlak der aarde uitgespreid eene laag kalksteen zouden kunnen vormen van meer dan 18.5 M. dikte.

Er zouden derhalve ongeveer *vijf en veertig millioen jaren* noodig

zijn geweest voor de vorming van de geheele berekende hoeveelheid der koolzure kalk op de aarde.

Verder blijkt, dat aan den tegenwoordigen kringloop der koolzure kalk jaarlijks $\frac{1}{2.770.000}$ van de geheele hoeveelheid koolzure kalk der aarde deelneemt.

Het bedrag aan koolzuur, dat beantwoordt aan de kalkgesteenten en koolstofhoudende vormingen in de aardkorst is zeer verschillend geschat, tusschen 12.000 en 150.000 maal de hoeveelheid van het in vrijen toestand in de atmosfeer bevatte koolzuur. De nieuwste schattingen loopen minder uiteen. HOGBÖM ¹⁾ houdt het voor een waarschijnlijk te lage schatting, wanneer men aanneemt, dat 25.000 maal zooveel koolzuur in de kalkgesteenten der sedimentaire formaties is vastgelegd als in vrijen toestand in de lucht is. DANA ²⁾ berekent de hoeveelheid koolzuur, die aan de kalkgesteenten en aan de steenkolen, minerale oliën en gassen der aardkorst beantwoordt op 45 atmosferen, dat is dus 100.000 maal de hoeveelheid vrije koolzuur der atmosfeer. CHAMBERLIN ³⁾ schat, zonder de methode te noemen, die verhouding op 20.000 tot 30.000. In ieder geval wijken al die geologische schattingen al te zeer af van het boven langs indirecten weg berekende minimum van 1484 *a*, om niet het vermoeden te wekken, indien althans de gronden, waarop die schattingen berusten, eenigermate betrouwbaar zijn, dat de waarde 700 *a*, waarvan de hier opgezette berekening uitgaat, slechts een minimum is, en dat werkelijk zeer veel zuurstof uit de atmosfeer is verloren gegaan door oxidatie van zuurstofarme bestanddeelen en aan korst.

Aan de berekende hoeveelheid van 45 millioen jaren zijn eenige correcties aan te brengen. Ten eerste zou dat getal met ten minste een vijfde te verminderen zijn omdat de afvoer van magnesiumcarbonaat door de rivieren niet is medegeteld. Ten tweede is de erodeerende werking der zee niet in rekening gebracht; daar ook zij aan haren rand silicaten aantast en tot carbonaten maakt zou ook daardoor genoemd getal kleiner worden. Echter maar weinig, want die werking is, in vergelijking met die van de wateren op het land, slechts gering. DE LAPPARENT ⁴⁾ schat de verhouding op minder dan 1 : 10 en JULY ⁵⁾ zelfs

¹⁾ Geciteerd door S. ARRIENIUS, On the Influence of Carbonic acid in the Air upon the Temperature of the Ground. Philosoph. Magazine. Vol. 41, (1896) 5th. Series, p. 271.

²⁾ J. D. DANA in de laatste uitgaaf van zijn Manual of Geology. New-York 1896, p. 485.

³⁾ T. J. CHAMBERLIN, Journal of Geology, Chicago 1897, p. 656.

⁴⁾ A. DE LAPPARENT, Traité de Géologie. 4me Edition. Paris 1900, Tome I, p. 242.

⁵⁾ An Estimate of the Geological Age of the Earth. Scientific Transactions Roy. Dublin Society. Vol. VII (Series II). Dublin 1899, p. 63.

op 1 : 177. Ten derde kunnen de rivieren bij de warmere klimaten, die den langsten tijd van het verleden der aarde geheerscht hebben, meer water hebben afgevoerd. Ook die invloed, waardoor het genoemd getal kleiner zou worden, kan echter niet groot geweest zijn, want naar MURRAY ¹⁾ voeren de rivieren thans, bij gelijke grootte van stroomgebied, tusschen 30° N. en 30° Z. breedte gemiddeld slechts 1.55 maal zooveel water af als ten noorden en ten zuiden van die parallellen. Het zou dus al heel ruim genomen zijn als in den tijd toen de geheele aarde een tropisch klimaat bezat, de waterafvoer en derhalve ook de kalkafvoer (die bij hooger temperatuur van het water zelfs iets geringer wordt) anderhalf maal zoo hoog was als tegenwoordig. Ten vierde kan de verweering der silicaten en de vorming van carbonaten sneller zijn geweest, wegens over het geheel hooger temperatuur, grooter productie van koolzuur of sneller veranderingen in oro- en hydrographische toestanden. Ook deze factoren zouden genoemd getal verkleinen, waarschijnlijk echter niet in belangrijke mate. Ten vijfde is de zee in den beginne wel minder zout geweest, ofschoon reeds in zoo oude formaties als de cambrische, machtige steenzoutlagen gevonden worden, die bewijzen dat daarin over het geheel niet de oorzaak te zoeken is van belangrijke veranderingen van het absorbeerend vermogen der zee voor koolzuur en dus, door wijziging van de bovengenoemde verhouding $o : a$, van den tijd noodig voor de vorming der kalkgesteenten, eene verandering die eveneens de genoemde uitkomst kleiner zou maken. Ten zesde zou hooger gemiddelde temperatuur van het zeewater de verhouding kleiner maken dan $o : a$, bij een homogeen tropisch klimaat der aarde vermoedelijk ongeveer 20 pCt., met welk bedrag ook de berekende tijd zou te verminderen zijn. Ten zevende zou het volume van het zeewater kunnen verminderd zijn; maar de analyses der gesteenten leeren, dat aldus ten hoogste eene vermindering van eenige procenten zou kunnen hebben plaats gehad. Daarentegen wordt er bij vulkanische werkingen en dergelijke geologische processen ook veel water geproduceerd.

Al die invloeden, welke de uitkomst kleiner zouden maken, wegen echter te zamen wel niet op tegen den eenen invloed van het verlies van zuurstof uit de atmosfeer door oxidatie van FeO en dergelijke zuurstofarme stoffen, zoodat het wel schijnt, dat men aannemen mag, dat de vorming van de carbonaten uit silicaatgesteenten *ten minste eenige tientallen millioenen jaren* vereischt heeft, en dat ook de aardkorst een zoo langen tijd bestaat, eene uitkomst, die, hoe weinig aanspraak

¹⁾ l. c., p. 70.

op nauwkeurigheid zij ook maken kan, voor de geologische en de biologische wetenschappen, die zelfs nog grooter tijdsruimte eischen, toeh van groot belang mag worden geacht. Bovendien zou die uitkomst kunnen leiden tot nadere beproeving der zoogenoemde physische methoden van schatting van den ouderdom der aarde, door welke Lord KELVIN, ook voor de geologie en de biologie, zich onvergankelijken roem heeft verworven. In zijn reeds genoemd jongste geschrift ¹⁾ wordt door Lord KELVIN, op grond van die methoden, de ouderdom der aardkorst geschat op ongeveer 24 millioen jaren, en ongeveer even oud schat hij ook de zon. Het schijnt mogelijk te zijn enkele factoren in de berekeningen van Lord KELVIN zoodanig te wijzigen, dat hooger uitkomsten verkregen worden. De hier geschetste geologische methode kan die meening versterken. Moge zij zelf alzoo verder uitgewerkt worden en tot de, ook in menig ander opzicht wenschelijke en belangrijke resultaten belovende, nadere beproeving der physische schattingsmethode van den ouderdom der aarde, als voor levende wezens geschikt verblijf, aanleiding geven.

Scheikunde. -- De Heer FRANCHIMONT biedt voor de Boekerij der Akademie aan de dissertatie van Dr. L. VAN SCHERPENZEEL getiteld: „*De werking van veël salpeterzuur op de drie tohuylzuren en eenige hunner derivaten*” en licht den inhoud op de volgende wijze toe.

Het onderzoek van den Heer VAN SCHERPENZEEL sluit zich aan bij dat van den Heer MONTAGNE, waaromtrent ik in Januari ll. bericht heb en werd gelijktijdig ondernomen. Het vereischte de kennis van een twintigtal nieuwe verbindingen, die door den Heer VAN SCHERPENZEEL bereid en in de dissertatie beschreven zijn.

De vraag was ook hier — naar aanleiding der onderzoekingen van VAN ROMBURGH in 1885 en van TAVERNE in 1897 en 1898 omtrent de werking van salpeterzuur op benzolzuur en eenige zijner derivaten zooals den methylester, het amide en de beide methylamiden — welken invloed een in de benzolkern op verschillende plaatsen ingebrachte atoomgroep zou hebben op de werking van het salpeterzuur. Had de Heer MONTAGNE gekozen de monochoorderivaten en dus het negatieve element chloor in de kern gebracht, de Heer VAN SCHERPENZEEL nam het tegenovergestelde, nl. de mono-

¹⁾ On the Age of the Earth, p. 11 en 25.

methylderivaten met de positieve groep CH_3 , isomeer met het phenylazijnzuur en zijne derivaten, die TAVERNE onderzocht had.

Dat de temperatuur bij de werking van het salpeterzuur een groote rol speelt is sedert lang bekend. De Heer VAN SCHERPENZEEL vond dan ook, dat bij 0° altijd mononitro-, bij gewone temperatuur meestal dinitroderivaten ontstonden, ofschoon de langere duur der inwerking in 't tweede geval ook een aandeel heeft in 't resultaat. TAVERNE had bij 't phenylazijnzuur en zijn derivaten ook dinitrolichamen gekregen, terwijl bij 't benzoëzuur slechts mononitroderivaten ontstonden evenals bij de drie monochloorbenzoëzuren volgens MONTAGNE.

De geschiktheid van het reële salpeterzuur als nitreeringsmiddel bleek hier weder uit het gemakkelijk ontstaan der dinitroverbindingen zonder eenige oxydatie.

De invloed der groepen OH , OCH_3 , NH_2 , NHCH_3 en $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ op het resultaat der nitreering van de benzolrest vertoonde zich ook hier weer 't sterkst bij de stikstof bevattende. Bij ortho- en meta-toluyazuur (en hunne derivaten) waar twee isomeere nitroproducten geboren worden treedt dan de vorming van het als bijproduct ontstaande nitrolichaam sterk op den voorgrond. In geen enkel geval echter was de invloed der verschillende groepen van dien aard, dat de nitrogroep op eene andere plaats kwam te staan dan bij het vrije zuur.

Opmerking verdient, dat bij de dimethylamiden der drie toluyazuren geen tweede nitrogroep in de benzolkern trad, zelfs als zij gedurende 24 uren aan de werking van het salpeterzuur bij de gewone temperatuur waren blootgesteld, terwijl die van phenylazijnzuur en van phenylpropionzuur volgens TAVERNE dinitrozuur gaven.

Omtrent den invloed der genitreerde zuurresten op de stikstofhoudende groepen bleek 't volgende. Bij 0° werden nóch de amiden nóch de methylderivaten ontleed. Bij gewone temperatuur werden de amiden en monomethylamiden wél, de dimethylamiden echter niet ontleed maar gaven de dimethylamiden der mononitrozuren; terwijl de andere bij hunne ontleding dinitrozuren gaven.

Eenigszins bestendige methylnitramiden werden niet verkregen. Er zijn dus hier groote verschillen met de derivaten van benzoëzuur, de drie chloorbenzoëzuren, het phenylazijn- en phenylpropionzuur, verschillen die eerst door nauwkeuriger onderzoekingen, waarbij de temperatuur en de duur der inwerking worden nagegaan, tot hunne ware afmetingen teruggebracht zullen kunnen worden. Neemt men het resultaat zooals 't nu is, dan zouden de nitrotoluyazuren, waarvan hier sprake is, vergeleken moeten worden met het trichloorazijnzuur. Nu is het trichloorazijnzuur een buitengewoon sterk zuur, volgens de affiniteitsconstante, hetgeen voor de nitrotoluyazuren,

waarvan die constante nog niet bepaald schijnt te zijn, niet verwacht kan worden. Want het benzoëzuur is, volgens de affiniteitsconstante, een zwak zuur, dat door de ingevoerde methylgroep, behalve in één geval, nog zwakker wordt; para- en metatoluylzuur, ook phenylazijnzuur zijn zwakker, alleen voor orthotoluylzuur is een tweemaal grootere affiniteitsconstante opgegeven dan voor benzoëzuur. Nu wordt wel is waar door het invoeren der nitrogroep, vooral in ortho-stand ten opzichte van de carboxylgroep, de sterkte van het zuur aanzienlijk hooger — de affiniteitsconstante van orthonitrobenzoëzuur is meer dan honderdmaal grooter dan die van het benzoëzuur — maar hierdoor kan toch niet de sterkte der nitrotoluylzuren die van het trichloerazijnzuur evenaren; en dan blijft toch nog altijd het vreemde over dat tusschen de isomeere nitrotoluylzuren geen verschil is waargenomen, terwijl men groote verschillen verwachtte.

Uit alles blijkt dat niet de negativiteit der zuurrest alleen in staat is de waargenomen feiten te verklaren, maar dat nog andere momenten in 't spel zijn, zooals ook reeds vroeger in andere gevallen herhaalde malen is gebleken.

Het bij 145° smeltende nitro o-toluylzuur van JACOBSEN en WIERSS houdt de Heer VAN SCHERPENZEEL voor een mengsel en geeft dezelfde samenstelling nl. 6 nitro o-toluylzuur (CH₃ op 1) aan het zuur dat hij er uit heeft afgezonderd door omzetting in den methylester, uitzoeken der kristallen en verzeeping; het smelt bij 184°—184°5. De gronden voor zijne meening zijn de volgende:

- Het ontstaat tegelijk met het zuur dat de nitrogroep op 4 heeft en verschilt niet alleen daarvan maar ook van die waar de nitrogroep op 3 en 5 staat. Plaats 6 is na 4 de meest gunstige voor het intreden der nitrogroep nl. meta ten opzichte van de carbonyl-groep, ortho tegen CH₃. Door verder nitreeren ontstaat hetzelfde dinitrozuur dat ook uit 4 mononitrozuur geboren wordt.

Het tot nog toe onbekende, maar door den Heer VAN SCHERPENZEEL verkregen, dinitro-m-toluylzuur geeft hij de formule 4.2 (CH₃ op 1) omdat de beide mononitrozuren, die er aan voorafgaan, zijn 4 en 2 en dit ook 't waarschijnlijkst is omdat de nitrogroep bij de nitreering niet gemakkelijk den parastand ten opzichte van carboxyl inneemt.

Dit zuur kleurde zich met alkaliën violet, welke kleur langzamerhand in donkerrood overging, een verschijnsel dat bij andere nitroverbindingen door V. MEYER, LOBRY DE BRUYN, HANTZSCH en anderen ook is waargenomen en beschreven. Opmerkelijk is het dat het 2.6 dinitro p-toluylzuur en het 4.6 dinitro o-toluylzuur dit ver-

schijnsel niet vertoonden ofschoon de stand der nitrogroepen deed verwachten dat juist zij het zouden geven.

Eindelijk deed de Heer VAN SCHERPENZEEL nog eene zeer eigenaardige waarneming bij het dimethylamide van 4 nitrometatoluyazuur uit 't chloride van dit zuur door dimethylamine bereid. De kleurlooze, dikke kristallen namen door staan in 't licht, sneller door directe inwerking van 't zonlicht, een roode kleur aan, die niet oppervlakkig is, want bij het fijnwrijven vertoonden zich onder den microscop alle deeltjes rood gekleurd. De kleur verdwijnt niet door staan in het donker bij de gewone temperatuur. Bij het herhaald omkristalliseeren worden telkens kleurlooze kristallen verkregen, die zich in 't licht weder rood kleuren. Het verschijnsel gelijkt eenigszins op dat 'twelk door MARCKWALD met den naam van Phototropie bestempeld is. Opmerkelijk echter is 't dat hetzelfde lichaam langs een anderen weg bereid, nl. door nitreering van het dimethylamide van m-toluyazuur, dit verschijnsel niet vertoonde, waardoor men aan eene niet te verwijderen onzuiverheid zou denken waarvoor echter geen bewijs gevonden kon worden.

Hij bereidde daarom het chloride van o-nitrobenzoëzuur en daaruit het nog onbekende dimethylamide dat bij 78° smelt. Ook dit werd door 't licht rood, ofschoon niet zoo sterk.

Na de opmerking, dat de door hem gebruikte dimethylamiden oplosbaarder waren in water dan de monomethylamiden en deze weer oplosbaarder dan de amiden, vereenigt hij in de volgende tabel de smeltpunten der besproken stoffen. Zij vertoonen weinig afwijkingen van de gewone regelmatigheden. Eigenaardig is het dat, terwijl de smeltpunten van bijna alle derivaten van het 4 nitro-o-toluyazuur hooger zijn dan van hunne isomeeren, het zuur zelf en zijn chloride lager smelten.

SMELTPUNTEN.

	Zuur.	Methylester.	Chloride.	Amide.	Methyl-amide.	Dimethyl-amide.	Nitril.
p. tolylzuur.	179°	34°	-1°5	150°5	145°-145°5	41°	90°5
m. tolylzuur.	110°	-4°	-23°	93°-94°	44°5-45°	vl.	-23°5 tot -23°
o. tolylzuur.	102°5-103°	-54° tot -51°	—	138°5	75°	vl.	-13°
2 nitro. p. tolylzuur.	188°5-189°	49°	—	166°-166°5	149°	40°5?	—
4 nitro. m. tolylzuur.	223°	72°5	—	191°	135°-136°	88°5	—
2 nitro. m. tolylzuur.	184°-185°	—	—	135°5-136°	—	—	—
4 nitro. o. tolylzuur.	178°-178°5	69°	59°-60°	173°-174°	16°	105°5-106°	—
6 nitro. o. tolylzuur.	184°-184°5	66°	68°-68°5	163°	131°-132°	69°5-70°	—
2.6 dinitro. p. tolylzuur.	159°	—	—	—	—	—	—
2.4 dinitro. m. tolylzuur.	173°	104°-105°	—	—	—	—	—
4.6 dinitro. o. tolylzuur.	206°	73°-74°	—	—	—	—	—

Dierkunde. — De Heer HOFFMANN biedt eene mededeeling aan namens Dr. J. F. VAN BEMMELEN (te 's Gravenhage) getiteld: „*Tweede mededeeling van waarnemingen omtrent den schedelbouw der Monotremata*”.

I. *Verhemelte.*

In de eerste mededeeling¹⁾ werd met een enkel woord melding gemaakt van het merkwaardig feit, dat bij *Echidna* de pterygoëden in 't verband zijn getreden van de beenderen, die de hersenholte omsluiten, en dus zichtbaar zijn aan de binnenvlakte van den hersenschedel. Hieraan kan thans worden toegevoegd, dat ditzelfde het geval is met de palatina.

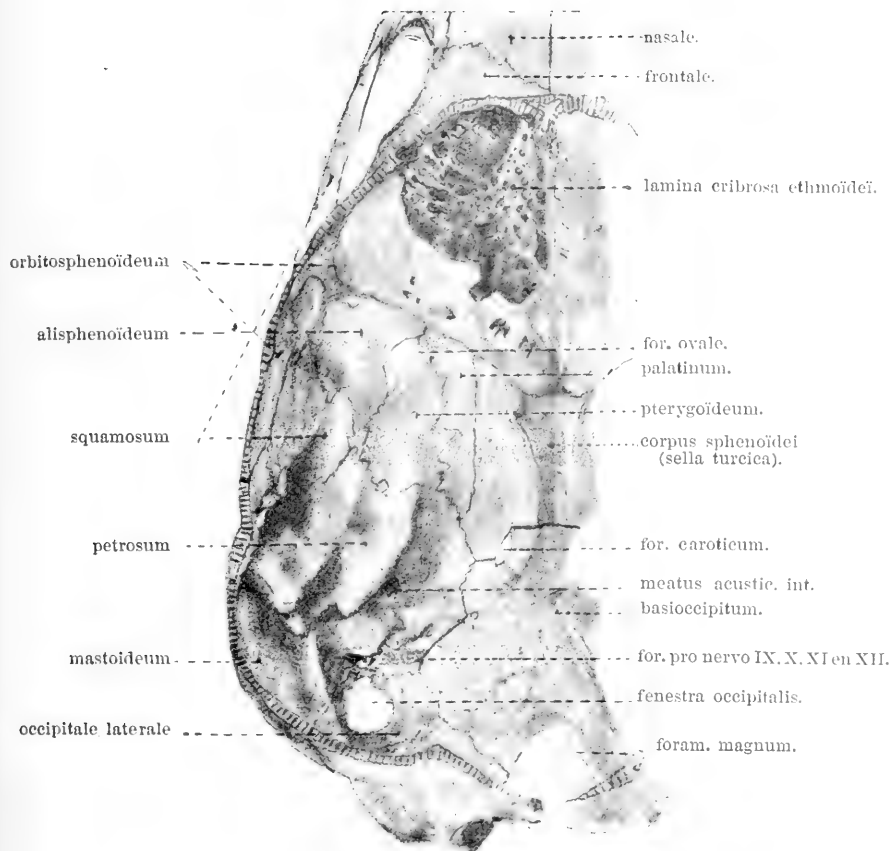
Bij een schedel, waaraan de naden nog duidelijk te onderscheiden zijn, vertoont zich aan de binnenvlakte van den bodem des hersenschedels ter weerszij van 't wiggebeenslichaam een smalle achterwaartsche uitlooper van 't palatinum. Eerst terzijde daarvan komt het pterygoïd voor den dag. Beide: palatinum en pterygoïd, nemen deel aan de vorming van den binnenrand van 't foramen ovale: het palatinum vormt daarvan het voorste, het pterygoïd het achterste stuk. De buitenrand van 't ovale gat wordt gevormd door die laatoptredende verbeening, die volgens schrijver's meening moet beschouwd worden als alisphenoïd, (Eerste mededeeling, bl. 158), en wier voorbinnenrand aansluit tegen 't eveneens reeds vermelde slaapvleugeltje van 't verhemeltebeen.

Natuurlijk kan slechts dat gedeelte van 't verhemeltebeen zichtbaar worden aan de binnenvlakte van den hersenschedel, dat niet bedekt wordt door 't wiggebeenslichaam. Dit deel nu bedraagt ongeveer één derde van 't achterste stuk der verhemelteplaat (het stuk achter 't temporaalvleugeltje), en wel het laterale derde-deel. Op het 2^{de} (mediane) derde-deel rust de platte zijrand van 't concaafgebogen wiggebeenslichaam, en het derde (mediale) steekt naar 't midden toe vrij uit en vormt den bodem van 't achterste deel der neusgangen. Deze bodem is, zooals men weet, niet volledig, daar de beide palatina achterwaarts door een diepe sleuf gescheiden blijven. Bij *Proechidna* echter is deze sleuf teruggebracht tot een ondiepe concaviteit.

Het spreekt vanzelf, dat de deelneming van dekbeenderen der mondholte, zooals de pterygoëden en palatina, aan de vorming van

¹⁾ Verslag van de Gew. Verg. der Wis- en Natuurk. Afd. van de Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam, van 12 Oct. 1899 bl. 157.

VAN BEMMELN. Waarnemingen omtrent den schedelbouw der Monotremata.



Echidna hystrix. Bodem van den Hersenschedel, linker helft van binnen ² 1.

den hersenschedelbodem zich slechts laat verklaren door aan te nemen, dat de primaire kraakbeenwand van den hersenschedel ter plaatse van die beenderen is verdwenen. Deze onderstelling geeft dan tegelijk de verklaring van 't feit, dat de alisphenoïdea van *Echidna* zoo laat optreden en niet in samenhang staan met het corpus sphenoïdei: het kraakbeen, dat den samenhang moest tot stand brengen, is verdwenen in plaats van te ossificeeren, en eerst veel later vormt zich terzelfder plaatse een dunne beenlamel, die de aan *Echidna* eigene groote schedelfontanel naast het foramen ovale tot sluiting brengt.

Aan een zeer jongen schedel van *Echidna* (buideljong) vond schrijver het bewijs voor de juistheid dezer onderstelling: onder de reeds verbeende pterygoïdea en palatina liep de kraakbeenige bodem van 't primordiaaleranium nog onafgebroken door, ofschoon in de streek der bedoelde laterale fontanel het kraakbeen reeds ontbrak. De resorptie boven de binnenvlakte van palatinum en pterygoïd schijnt dus in een betrekkelijk laat tijdperk plaats te grijpen.

II. *Slaapbeen.*

Naar aanleiding van een kortgeleden verschenen mededeeling van Prof. SIXTA ¹⁾, dat bij de Monotremen een os quadratum zou voorkomen, 'twelk bij *Ornithorhynchus* de gewrichtsvlakte voor de onderkaak zou dragen, bij *Echidna* daarentegen de ventrale afsluiting van het foramen stylo-mastoïdeum zou vormen, heeft schrijver dezes opnieuw zijn materiaal aan schedels onderzocht, en daaraan kunnen vaststellen, dat noch bij *Ornithorhynchus* noch bij *Echidna* eenig spoor van een afzonderlijk vierkantsbeen is te ontdekken, zelfs niet aan de bovenvermelde schedels van zeer jonge dieren (buideljong van *Echidna*). Bovendien is de bedoelde ventrale beenomlijsting van het foramen stylo-mastoïdeum evengoed bij *Ornithorhynchus* als bij *Echidna* aan te treffen, alleen is zij bij 't eerstgenoemde dier niet volledig naar de mediaalzijde toe. Ware zij dus bij *Echidna* als os quadratum te beschouwen, dan mocht bij *Ornithorhynchus* diezelfde benaming niet aan een ander, meer zijwaarts gelegen schedeldeel worden toegekend.

Bij beide vormen moet de omlijsting worden beschouwd als processus mastoïdeus; niet als proc. paramastoïdeus, zooals SIXTA haar bij *Ornithorhynchus* noemt, daar zij gevormd wordt door een uitsteeksel van het os mastoïdeum, niet van het occipitale laterale.

¹⁾ SIXTA. V. Vergleichend-osteologische Untersuchung über den Bau des Schädels von Monotremen und Reptilien. Zoologischer Anzeiger, Bd. XXIII, N^o 613. 23 April 1900.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt, namens Dr. A. SMITS een opstel aan: „*Over zeepoplossingen*”.

Kookpuntsbepalingen van geconcentreerde zeepoplossingen in den toestel van BECKMANN door E. KRAFFT ¹⁾ verricht, hebben tot het verrassende resultaat geleid, dat het kookpunt van een geconcentreerde zeepoplossing identisch is met dat van zuiver water.

Op grond van dit verschijnsel heeft KRAFFT gemeend de zeepen onder de colloïden te moeten rangschikken, hetgeen L. KAHLBERG en O. SCHREINER ²⁾ aanleiding gaf om de waterige zeepoplossingen in fysisch-chemische richting nader te onderzoeken.

Allereerst hebben zij de kookmethode toegepast, doch zij vonden in overeenstemming met de onderzoekingen van KRAFFT, dat bij gebruik van den toestel van BECKMANN een geconcentreerde zeepoplossing bij dezelfde temperatuur kookt als zuiver water. Verhitten zij niet direct met de vlam, doch door middel van een paraffinebad van 125°, dan trad koking in bij een temperatuur 0,191° lager dan de kooktemperatuur van zuiver water.

Door deze waarnemingen kwamen zij tot het resultaat, dat men hier niet met een eenvoudig kookverschijnsel te doen had en noemden het koken van een zeepoplossing dan ook „Pseudo-koken”.

Vervolgens hebben zij van de kookmethode afstappende, het electrisch geleidingsvermogen van *verdunde* zeepoplossingen bij 25° bepaald en gevonden, dat deze oplossingen alle goede geleiders voor den electrischen stroom zijn, waaruit zij met recht hebben afgeleid, dat *deze* zeepoplossingen niet tot de colloïden gerekend kunnen worden. De beteekenis van de verdunning hebben zij echter, dunkt mij, over het hoofd gezien. De grootste concentratie die in de tabellen is vermeld, bedraagt $\frac{1}{4}$ gr. mol. per liter bij Natriumoleaat, terwijl bij kaliumstearaat de grootste concentratie $\frac{1}{64}$ en bij kaliumpalmitaat $\frac{1}{16}$ gr. mol. per liter bedraagt.

Grootere concentraties konden bij 25° niet onderzocht worden, omdat dan gelatineering intrad. Zij deelen wel mede, zich overtuigd te hebben, dat zeepoplossingen, geconcentreerder dan $\frac{1}{4}$ gr.mol. per liter, bij temperaturen, waarbij zij vloeibaar zijn, goede geleiders voor den electrischen stroom zijn, doch hoe groot die concentraties geweest zijn wordt niet vermeld.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1747 (1894).

Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2566 (1895).

Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1328 (1896),

²⁾ Zeitschr. f. Phys. chem. 27, 552 (1898).

Ook is door KAHLBERG en SCHREINER de vriespuntsverlaging van verdunde natrium-oleaatoplossingen bepaald. De grootste concentratie was $\frac{1}{8}$ gr.mol. per liter. De uitkomsten, die zij verkregen, wijzen er op, dat de onderzochte oplossingen dubbelmoleculen bevatten.

In een volgende verhandeling getiteld: „Ueber das Sieden wässriger colloidaler Salzlösungen” ¹⁾ waarin KRAFFT niets anders over de onderzoekingen van KAHLBERG en SCHREINER zegt, dan dat het „höchst unzweckmässig ausgeführte Versuche” zijn, deelt hij een reeks kookpuntsbepalingen mede van verschillende meer of minder geconcentreerde zeepoplossingen. Het algemeene resultaat is, dat geconcentreerde zeepoplossingen hetzelfde kookpunt bezitten als zuiver water. Om te bewijzen, dat het koken der zeepoplossingen normaal was, voegde hij aan de kokende zeepoplossing een geringe hoeveelheid keukenzout toe, waarna in 't algemeen een normale kookpuntsverhoging werd waargenomen.

Daar KRAFFT, om aanbranden te voorkomen, genoodzaakt was om in zijn kookvat, inplaats van een 5 cm. hooge laag granaat, groote glaspalen ter hoogte van slechts 12—15 mm. te brengen, moet het kokende water merkbaar oververhit geweest zijn. Om deze fout te ontgaan heb ik met mijn laatst beschreven kooktoestel ²⁾ eenige kookpuntsbepalingen van Natriumpalmilaat uitgevoerd. Oververhitting even als aanbranden is bij dezen toestel geheel buitengesloten.

Het Natriumpalmilaat, dat ik gebruikte, werd volgens de methode van KRAFFT uit zéér zuiver palmitinezuur gemaakt. De verkregen zeep bevatte 8.26 pCt. Na, terwijl zij theoretisch 8.27 pCt. Na moet bevatten.

Het was te voorzien, dat bij de nieuwe methode van koken de zeepoplossing ontzettend schuimen zou. Op verschillende wijzen heb ik getracht dit schuimen te beperken, zoodat het schuim het kookvat niet verliet, doch ik heb geen afdoend middel kunnen vinden, zoodat ik ben geëindigd met het schuim de vrije loop te laten.

Nadat de maximum-temperatuur was afgelezen werden eenige eem. uit het kookvat gepipetteerd en afgewogen. De concentratie van deze afgewogen oplossing werd bepaald, door haar met een overmaat van zwavelzuur van bekende sterkte te verwarmen, totdat de zeep volkomen was ontleed en het palmitinezuur in gesmolten toestand op de vlacistof dreef. Nadat de oplossing was afgekoeld werd het vast geworden palmitinezuur afgefiltreerd en de overmaat van zwavelzuur door een KOH-oplossing van bekende sterkte terug getitreerd.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1584 (1899).

²⁾ Verslag 26 Mei 1900 blz. 31.

Ik ondervond toch dat het schuimen der zeepoplossing ook bij deze wijze van proefneming een groot bezwaar was, vooral bij geconcentreerde zeepoplossingen, omdat daarbij het schuimen zóó sterk is, dat de stoom uiterst langzaam door de oplossing moet strijken wil men nog oplossing in het keokvat overhouden. Ik ben daarom genoodzaakt geweest den stoom uiterst langzaam door te leiden, vooral bij de meer geconcentreerde oplossingen. Het resultaat is tengevolge daarvan minder nauwkeurig dan ik wenschte.

Ik vond op deze wijze het volgende:

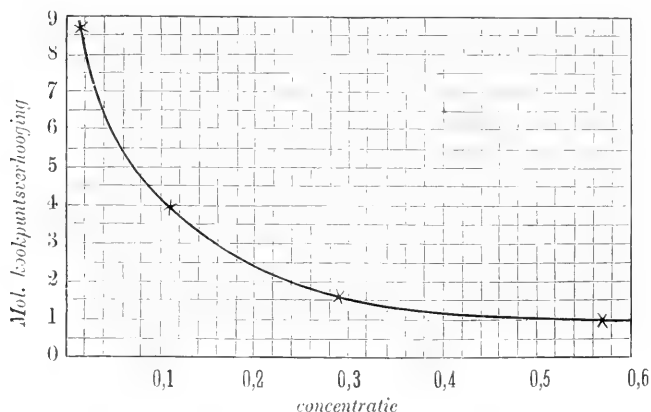
NATRIUM-PALMITAAT.

Concentratie in gr. mol per 1000 gr. H ₂ O.	Kookpuntsverhooging.	Mol. kookpuntsverhooging.	Normaal. 5,2
0.0282	0.024	8.6	
0.1128	0.045	4.0	
0.2941	0.050	1.7	
0.5721	0.060	1.0	

Wij zien hieruit, dat de mol. kookpuntsverhooging bij toeneming der concentratie voortdurend daalt.

De hier volgende graphische voorstelling laat zien, dat de kromme der mol. kookpuntsverhooging de concentratie-as nadert.

Fig. I.



Om na te gaan waar deze kromme practisch de concentratie-as ontmoet, had ik de kookpunten van meer geconcentreerde oplossingen moeten onderzoeken, doch op de zoeven beschreven wijze levert dit

tengevolge van het sterke schuimen zulk groot bezwaar op, dat ik hiervan moest afzien.

Om nu toch het gedrag van meer geconcentreerde zeep-oplossingen na te gaan, heb ik de dampspanningsmethode toegepast. Daartoe werd het eene bolletje van een olie-tensimeter van Bremen gevuld met natrium-palmitaat en water en het andere met zuiver water. Nadat de tensimeter met den automatische kwikluchtpomp luchtledig was gepompt, werd hij dicht gesmolten, vervolgens van een glazen schaal voorzien en in een waterbad geplaatst, waarvan de temperatuur op 80° constant werd gehouden. Op deze wijze werd de dampspanningsvermindering van drie verschillende concentraties bepaald.

Het resultaat was het volgende :

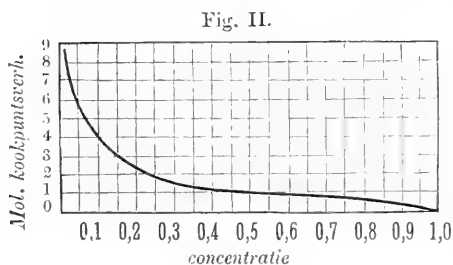
NATRIUM-PALMITAAT.

Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H ₂ O.	Dampspanningsvermindering in m.m. Hg van 0°.
1,00	0,00
0,75	0,5
0,50	1,3

Terwijl dus de zeepoplossing van de concentratie 1 gr. mol. volkomen dezelfde dampspanning scheen te bezitten als zuiver water, nam de dampspanningsvermindering bij afnemng der concentratie toe. Het is duidelijk, dat zij bij voortdurende afnemng der concentratie een maximum zal bereiken om daarna weer tot nul te dalen.

Wij hebben hier nu gegevens genoeg om aan te geven hoe het totale verloop der moleculaire kookpuntsverhooging ongeveer zijn zal.

De kromme, die dit verloop voorstelt zal ongeveer de volgende gedaante hebben en dus een buigpunt bezitten.



Wat nu de verklaring van dit verloop betreft, deze moet men, naar ik meen, zoeken in den sterken teruggang der hydrolytische dissociatie van de zeep bij toeneming der concentratie.

Bij de concentratie 1 gr. mol. is de hydrolytische dissociatie

practisch nul, hetgeen ook volgt uit de uiterst geringe alcalische reactie van deze geconcentreerde zeepoplossing. Bij deze concentratie hebben wij dus alléén het normale zout in oplossing, dat een kookpuntsverhooging noch een dampspanningsvermindering schijnt te weeg te brengen.

Overzicht der resultaten.

Door combinatie der kook- en dampspanningsmethode is aange-toond, dat natriumpalmitaatoplossingen beneden de concentratie 1 gr. mol. per 1000 gr. H_2O een kookpuntsverhooging en dampspanningsvermindering teweegbrengen, die van de concentratie 0 af een maximum moet bereiken om daarna bij \pm de concentratie 1 gr. mol. weer 0 te worden.

Dit verloop, dat tot nu toe niet nauwkeurig was nagegaan, is te verklaren uit het optreden en weer verdwijnen der hydrolytische dissociatie.

Daar een geconcentreerde Natriumpalmitaatoplossing een kookpunt- en dampspanning bezit als zuiver water, heeft men het recht om met KRAFFT te beweren, dat deze geconcentreerde oplossing colloïdaal is.

KAHLENBERG en SCHREINER vonden, dat verdunde zoowel als geconcentreerde zeepoplossingen den electrischen stroom goed geleiden. Dat verdunde zeepoplossingen dit doen moeten, is uit het voorgaande duidelijk. Geconcentreerde zeepoplossingen daarentegen zullen hoogstwaarschijnlijk slechte geleiders voor de electriciteit zijn. Het constateeren van dit feit zal echter zéér moeielijk zijn, daar voor dit doel een buitengewone groote zuiverheid van het materiaal vereischt wordt.

Amsterdam, Scheik. Laboratorium der Universiteit, Juni 1900.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt een opstel aan namens den Heer ERNST COHEN. „*Thermodynamica der Normaalelementen.*” (Derde Mededeeling).

1. In deze verhandeling is het mijn doel de vroeger ontwikkelde theorie op het WESTON-kadmiumnormaalelement toe te passen en aan te toonen, dat zij ook hier met de proef in volkomen overeenstemming is. In de eerste plaats worde dan het reaktiemechanisme nader beschouwd.

De cel is opgebouwd ¹⁾ volgens het schema:

¹⁾ JAEGER en WACHSMUTH, WIEDEMANN'S Annalen 59, 575 (1896),

Hg—Hg₂SO₄— verzadigde oplossing van kadmiumsulfaat—kadmiumamalgaam (14,3 pCt. Cd).

Wij moeten er hier, gelijk ik reeds in mijn tweede mededeeling zeide, op letten, dat kadmiumamalgaam zich elektromotorisch niet als zuiver kadmium gedraagt. De metingen van HOCKIN en TAYLOR ¹⁾ en die van JAEGER ²⁾ hebben dit duidelijk bewezen. Het volgende tabelletje, aan JAEGER's mededeeling ontleend, toont zulks aan:

T A B E L I.

Samenstelling van het amalgaam.		Elektromotorische kracht tegen het amalgaam van 14,3 proe. kadmium in Volt.
% Cd.	Cd: Hg.	
1	1 : 100	-- 0.021
2	2 : 100	— 0.013
5	5,3 : 100	bijna 0
10	11,1 : 100	0
11,4	12,9 : 100	0
13,0	15,0 : 100	0
14,3	16,7 : 100	0
15,4	18,2 : 100	0 tot + 0.001
20,0	25,0 : 100	+ 0.001 tot + 0.011
Cd. geamalga- meerd.		0 tot ongeveer + 0.044
Cd. zuiver.		+ 0.051

} tot op 1/100 millivolt

} met den tijd stijgend

Wanneer er 2×96540 Coulombs door het element gaan, zal:

a. 1 gramatoom Cd aan het kadmiumamalgaam onttrokken worden (Warmteeffekt W_1).

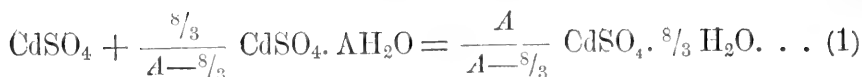
b. het vrijgeworden Cd zich met het SO₄ van het Hg₂SO₄ tot CdSO₄ omzetten (Warmteeffekt W_2).

c. het gevormde CdSO₄ aan de verzadigde kadmiumsulfaatoplossing water onttrekken en daarmede CdSO₄. $\frac{2}{3}$ H₂O-vormen (Warmteeffekt W_3). Dit zout zal in de verzadigde oplossing bezinken.

De genoemde wateronttrekking zal plaats vinden volgens de vergelijking:

¹⁾ Journal of the Society of Telegraph-Engineers, VIII p. 282 (1879).

²⁾ WIEDEMANN'S Annalen, 65, 106 (1898).



waarin A het aantal molekulen water voorstelt, dat zich naast 1 molekuul CdSO_4 in de verzadigde oplossing bevindt bij de temperatuur, bij welke het element werkt.

2. Het totale warmteeffect in de cel bij doorgang van 2×96540 Coulombs is nu:

$$W_1 + W_2 + W_3 \text{ kaloriën.}$$

De vormingswarmte van CdSO_4 en Hg_2SO_4 zijn bekend en bedragen resp. 219900 en 175000 kaloriën.

De warmte, die ontwikkeld wordt, wanneer 1 gramatoom Cd aan het amalgaam onttrokken wordt, (W_1) heb ik experimenteel bepaald (zie beneden), terwijl de warmte, die ontwikkeld wordt, (W_3) wanneer het proces, in vergelijking (1) voorgesteld, plaats heeft, afgeleid kan worden uit de thermochemische bepalingen van THOMSEN in verband met die, welke de Heer H. B. HOLSBOER, Chem. doct^s., heeft uitgevoerd, en die hij welwillend te mijner beschikking heeft gesteld.

α. Experimentele bepaling der Warmteontwikkeling (W_1), die plaats heeft bij de onttrekking van 1 gramatoom kadmium aan het amalgaam Cd 14.3 pCt.

3. Ik heb dit warmteeffect niet langs thermochemischen weg bepaald doch langs elektrochemischen, volgens een methode, die in gevallen als dit de voorkeur verdient, daar de nauwkeurigheid een zeer groote is.

Te dien einde konstrueerde ik een element naar het volgende schema:

Cd — verdunde kadmiumsulfatoplossing — Cd amalgaam 14.3 pCt.
(van willekeurige concentratie)

Wanneer in een dergelijk element de stroom gesloten wordt, zal zich Cd van de kadmiumelektrode naar het amalgaam begeven.

Passen wij op dit element de bekende vergelijking van GIBBS-VON HELMHOLTZ toe,

$$E = \frac{E_c}{n\varepsilon_0} + T \frac{dE}{dT} \dots \dots \dots (2)$$

dan kunnen wij door bepaling der E.K. van dit element en van zijn temperatuurcoëfficiënt E_c vinden, en deze grootheid is nu niets

anders dan de hoeveelheid warmte, die ontwikkeld wordt, wanneer 1 gramtoom kadmium aan het amalgaam wordt toegevoegd, dat is dus de kalorische grootheid, die wij willen bepalen, maar met tegengesteld teeken.

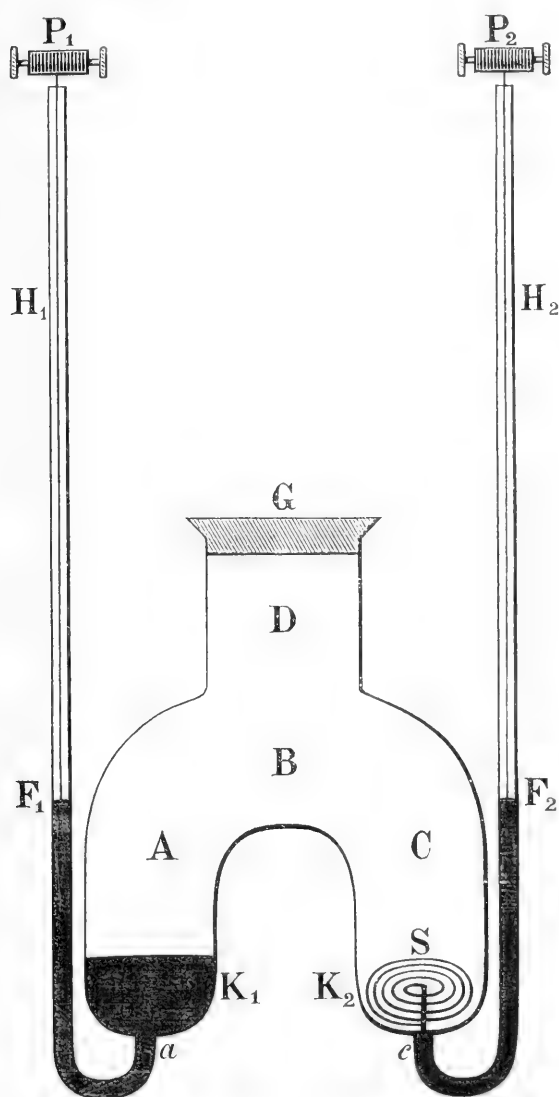


Fig. 1.

4. Het gebruikte element had den vorm, dien nevenstaande figuur aangeeft. Aan de beenen *A* en *C* van het fleschje *ABC* zijn kapillairen *F*₁ en *F*₂ aangesmolten. De kapillair *F*₁ staat met *A* in gemeenschap, *F*₂ daarentegen is op de plaats, waar zij aan *C* vastgesmolten is, gesloten en laat een platinadraad door die in *C* tot een spiraal *S* is opgewonden, en in over 1 em. lengte voortloopt.

In *A* wordt het amalgaam (14.3 pCt. Cd) gegoten, dat in direkt contact staat met den platina draad *H*₁, die tot in *A* loopt.

In *C* wordt metallisch, kristallijn kadmium gebracht, zoodat de platina spiraal *S* daardoor geheel omgeven is. In *F*₂ wordt kwikzilver gegoten, dat het contact tusschen *S* en den platinadraad *H*₂ vormt.

5. Het metallisch, kristallijn kadmium werd als volgt bereid ¹⁾: 200 gram gekristalliseerd kadmiumsulfaat (van MERCK te Darmstadt) wordt in warm water opgelost, met sterke ammonia neergeslagen,

¹⁾ Vergelijk RICHARDS en LEWIS, Proc. American Acad. of Arts and Sciences. Vol. XXXIV (Dec. 1898) p. 87. Zeitschrift für phys. Chemie 28, 1 (1899).

met behulp van geringe overmaat daarvan weer in oplossing gebracht, op 600 cc. verdund en tusschen twee platinaelektroden van 55 cm². oppervlak bij een spanning van 6 à 8 Volt en een stroomsterkte van 4 à 5 Ampère geëlektrolyseerd. Daarbij scheiden zich aan de negatieve elektrode prachtige vertakkingen van Cd af, die men in de oplossing laat liggen, totdat men genoeg van het metaal heeft afgescheiden.

Daarna wordt het kristallijne metaal eerst met zeer verdund zwavelzuur een groot aantal malen gewassen, vervolgens met dezelfde kadmiumsulfatoplossing, die later in het element Cd-CdSO₄ oplossing-Cd amalgaam 14.3 pCt. dienst zou doen. Die oplossing, welke concentratie men willekeurig kiezen kan, werd bereid door 200 gram gekristalliseerd kadmiumsulfat in 500 cc. water ¹⁾ op te lossen.

Het metallisch kadmium werd steeds na uitwassen (reactie met congorood!) in die oplossing bewaard; de aldus bereide elektroden zijn elektrisch goed gedefinieerd en vertoonden bij verschillende preparaties slechts een onderling potentiaalverschil van 0,00001 Volt.

6. Het kadmiumamalgaam 14.3 pCt. bereidde ik door afweging van de componenten. In het gebruikte kadmium (van MERCK) kon ik langs analytischen weg verontreinigingen niet aantoonen, terwijl ook de proef, door MYLIUS en FUNK ²⁾ aangegeven, die nog 0,01 pCt zink met zekerheid aanwijst, een negatief resultaat gaf.

Het kwikzilver was met mercuronitrat gereinigd en daarna tweemaal in vacuo gedistilleerd.

7. Nadat de elektroden in het element fig. 1 op hare plaats waren gebracht, werd de boven beschreven kadmiumsulfatoplossing (die bij 0° nog geheel onverzadigd was!) ingeschonken en het element met een elastieken stop, *g* gesloten.

De lengte der kapillairen F_1 en F_2 maakt het mogelijk het geheele element diep in een thermostaat te dompelen.

De E. K. van dit element, waarvan ik ter controle eerst 2 exemplaren (I en III) vervaardigde, werd bij 0°,0 C. en 25°,0 C. bepaald.

De elementen werden op nul graden gehouden in een thermostaat, bestaande uit een met wol geïsoleerden rood koperen cylinder, waarin een mengsel van fijn gestampt ijs en water. Slechts bij zeer sterke roering met drie stoombootschroeven op verschillende hoogten in den cylinder aangebracht, die door een heeteluchtmotor (HEINRICI)

¹⁾ Het gebruikte water was water, dat voor elektrische geleidbaarheidsbepalingen gebruikt werd en was dus zeer zuiver.

²⁾ Zeitschrift für anorg. Chemie. 13, 157 (1897).

in draaiing werden gehouden, was het mogelijk op alle plaatsen in de thermostaat de temperatuur van nul graden te handhaven ¹⁾.

De gebruikte thermometer was in $\frac{1}{10}^{\circ}$ verdeeld en gecontroleerd met een normaalinstrument van de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg.

Bij $25^{\circ},0$ C. werd de temperatuur met schommelingen van $0^{\circ},03$ met een toluol-regulator geregeld.

De E. K. werden gemeten door compensatie volgens POGGENDORFF. Als nul-instrument diende een spiegelgalvanometer van THOMSON, als werkelement een kleine akkumulator, als standaarden een normaal WESTON en 2 CLARK-normalen, die allen (ook bij de proeven bij 0°) in de thermostaat van $25^{\circ},0$ C. stonden ²⁾. Na iedere meting werd de akkumulator tegen het WESTON-element geijkt.

8. In de eerste plaats bepaalde ik de verhouding der E. K. van het WESTON element en die der beide CLARKS A en B.

$$\frac{2}{6}{}^{00} \quad \frac{\text{CLARK } A_{25^{\circ}}}{\text{WESTON } 25^{\circ}} = 1.3942 \quad \frac{\text{CLARK } B_{25^{\circ}}}{\text{WESTON } 25^{\circ}} = 1.3942.$$

Nemen wij als E. K. van het CLARK-element bij $25^{\circ},0$ 1.4202 Volt aan, dan is die van het WESTON element bij $25^{\circ},0 = 1.0185$ Volt terwijl in de Reichsanstalt daarvoor 1.0184 Volt bij deze temperatuur gevonden is.

9. Daarna werd de E. K. der elementen I en III bij $25^{\circ},0$ C. en $0^{\circ},0$ C. bepaald.

T A B E L II.

Elektromotorische kracht bij $25^{\circ},0$ C. van het element
Cd—CdSO₄ oplossing — Cd-amalgaam 14.3 % Cd. in Volts.

Datum	No. I.	Datum	No. III.
$\frac{2}{6}{}^{00}$ 4u.00 p.m.	0.04998	$\frac{5}{6}{}^{00}$ 3u.45 p.m.	0.04989
4u.30	0.04995		
5u.10	0.04999		
$\frac{4}{6}{}^{00}$ 12u.25 p.m.	0.04995		
gemiddeld 0.04997		gemiddeld 0.04989	

¹⁾ De zoo vaak ter controle van thermometers gevolgde methode, waarbij deze instrumenten in een trechter met fijngestootten ijs geplaatst worden, bleek mij onbruikbaar, daar hierbij temperatuurverschillen tot $0^{\circ},3$ toe werden waargenomen.

²⁾ Zie mijne verhandeling deze Verslagen 25 Nov. 1899. pag. 290.

Bij 0°,0 C. werd het volgende gevonden :

T A B E L III.

Elektromotorische kracht bij 0°,0 C. van het element
Cd—CdSO₄ oplossing — Cd. amalgaam 14.3 $\frac{0}{10}$ Cd. in Volts.

Datum	No. I.	Datum	No. III.
$\frac{2}{6}^{\circ}$ 1u.50 p.m.	0.05571	$\frac{5}{6}^{\circ}$ 4u.50 p.m.	0.05571
2u.25	0.05571	5u.24	0.05581
2u.50	0.05571		
$\frac{4}{6}^{\circ}$ 11u.15 a.m.	0.05591		
11u.50	0.05591		
gemiddeld 0.05579		gemiddeld 0.05576	

Wij vinden dus als gemiddelde der waarnemingen aan de beide elementen :

$$E. K. \text{ bij } 25^{\circ}, C. = 0,04993 \text{ Volt.}$$

$$E. K. \text{ bij } 0^{\circ},0 C. = 0,05577 \quad ,,$$

De temperatuurcoëfficiënt der E. K. is dus gemiddeld

$$\frac{0,04993 - 0,05577}{25} = - 0,000233 \text{ Volt.}$$

10. Op dit resultaat had ik een controle ¹⁾, die mij zeer welkom was. Immers JAEGER ²⁾ had de E. K. van een dergelijk element bepaald en had daarvoor gevonden 0,051 Volt, zonder echter de temperatuur op te geven, bij welke zijne bepaling was uitgevoerd. Nu heb ik uit mijne bepalingen de temperatuur berekend, bij welke $E = 0,051$ Volt volgens mijne waarnemingen zou zijn. Ik vind uit

$$E_t = E_{25} + (25-t) 0,000233$$

$$t = 20^{\circ}C.$$

Op mijne aanvraag was de heer JAEGER zoo vriendelijk mij mee te deelen, dat hij inderdaad zijne waarnemingen bij $\pm 20^{\circ} C.$ had verricht.

¹⁾ Latere proeven (zie de volgende mededeeling) bewezen mij de juistheid van de onderstelling, dat de temperatuurcoëfficiënt tusschen 0° en 25° met de temperatuur niet verandert.

²⁾ WIEDEMANN'S Annalen, 65, 106 (1895).

11. Voeren wij nu de gevonden waarden voor E en $\frac{dE}{dT}$ in vergelijking 2 op pag. 118 in, en berekenen E_c voor 18°C ., dan vinden wij:

$$(E_{291} = 0,0515; \frac{dE}{dT} = - 0,000233; T = 291)$$

$$E_c = 2(0,0515 + 291 \times 0,000233) \times 22782 \text{ kaloriën} = + 5436 \text{ kaloriën.}$$

Het warmteeffect bij de onttrekking van 1 gramatoom Cd aan het amalgaam van 14.3 pCt. Cd is dus

$$W_1 = - 5436 \text{ kaloriën } ^1).$$

β . *Bepaling van het Warmteeffect W_3 .*

12. Wij moeten nu nog het warmteeffect bepalen, dat de omzetting:



begeleidt.

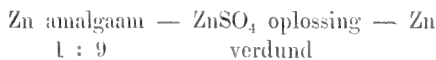
De grootheid A (zie pag. 118) kan ontleend worden aan de oplosbaarheidsbepalingen van MYLIUS en FUNK²⁾ en KOHNSTAMM en COHEN³⁾, die geheel identieke waarden hebben gevonden.

¹⁾ B. B. 30, 824 (1897).

²⁾ WIEDEMANN'S Annalen 65, 344 (1898).

³⁾ In mijne tweede mededeeling over de thermodynamica der normaalelementen (deze Verslagen 26 Mei 1900 pag. 36) werd uit oudere en nieuwere opgaven in de literatuur afgeleid, dat de onttrekking van 1 gramatoom zink aan het zinkamalgaam der CLARK-elementen zonder warmteeffect plaats had. Dat dit inderdaad zoo is, leert de volgende proef:

Ik konstrueerde een element volgens het schema:



geheel op de wijze als boven bij de Cd -elementen is beschreven. Van dit element werd bij $0^\circ,0 \text{C}$. en $25^\circ,0 \text{C}$. de E . K. bepaald. Gevonden werd bij:

$$\begin{array}{ll} 0^\circ,0 \text{C.} & 0,000488 \text{ Volt.} \\ 25^\circ,0 \text{C.} & 0,000570 \text{ " } \\ \text{dus } \frac{dE}{dT} & = + 0,00000328 \text{ Volt.} \end{array}$$

Hieruit volgt $E_c = 2(0,00048 - 273 \times 0,00000328) \times 22782 \text{ kaloriën}$

$$E_c = - 9 \text{ kaloriën.}$$

De gezochte warmtehoeveelheid is dus $+ 9$ kaloriën, d. i. practisch nul.

Bij 18°C. is $A = 15,17$.

De omzettingvergelijking wordt dus bij die temperatuur:



Lossen wij de systemen links en rechts van het gelijk teeken in zooveel water op, totdat aan beide zijden de concentratie $\text{CdSO}_4-400 \text{ H}_2\text{O}$ is bereikt, dan kunnen wij uit de aldus verkregen warmteeffecten de warmtehoeveelheid W_3 (zie pag. 118) vinden.

Nu ontleen ik aan de gegevens, mij door den Heer HOLSBOER verstrekt, het volgende:

Verdunningswarmte	$\text{CdSO}_4, 13,6 \text{ H}_2\text{O}$	tot	$\text{CdSO}_4, 30 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 1034$	kaloriën.
"	$\text{CdSO}_4, 15,6 \text{ H}_2\text{O}$	"	$\text{CdSO}_4, 20,6 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 405$	"
"	$\text{CdSO}_4, 20,6 \text{ H}_2\text{O}$	"	$\text{CdSO}_4, 30,6 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 285$	"
"	$\text{CdSO}_4, 30,6 \text{ H}_2\text{O}$	"	$\text{CdSO}_4, 50,8 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 231$	"
"	$\text{CdSO}_4, 50 \text{ H}_2\text{O}$	"	$\text{CdSO}_4, 100 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 220$	"
"	$\text{CdSO}_4, 100 \text{ H}_2\text{O}$	"	$\text{CdSO}_4, 200 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 171$	"
"	$\text{CdSO}_4, 200 \text{ H}_2\text{O}$	"	$\text{CdSO}_4, 400 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 103$	"

Hieruit bereken ik:

Verd.w.	$\text{CdSO}_4, 15,17 \text{ H}_2\text{O}$	$-\text{CdSO}_4, 20,6 \text{ H}_2\text{O}$	$= \frac{405}{5} \cdot 0,43 + 405 = + 440$	kaloriën.
"	$\text{CdSO}_4, 20,6 \text{ H}_2\text{O}$	$-\text{CdSO}_4, 30,6 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 285$	"
"	$\text{CdSO}_4, 30,6 \text{ H}_2\text{O}$	$-\text{CdSO}_4, 50 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 222$	"
"	$\text{CdSO}_4, 50 \text{ H}_2\text{O}$	$-\text{CdSO}_4, 400 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 499$	"
Verdunningswarmte	$\text{CdSO}_4, 15,17 \text{ H}_2\text{O}$	$-\text{CdSO}_4, 400 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 1446$	"

Verder is de oplossingswarmte van $\text{CdSO}_4-\text{CdSO}_4, 400 \text{ H}_2\text{O} = + 10740$ kaloriën (THOMSEN, Thermochem. Untersuchungen III, S. 201) en de oplossingswarmte van $\text{CdSO}_4, \frac{7}{3} \text{ H}_2\text{O}-\text{CdSO}_4, 400 \text{ H}_2\text{O} = + 2660$ kaloriën.

Het warmteeffect (W_3), dat de omzetting, in vergelijking (3) voorgesteld, begeleidt, is dus:

$$W_3 = 10740 + 0,212 \times 1446 - 1,212 \times 2660 = + 7822 \text{ kaloriën.}$$

13. De warmte, die bij 18° C. in het WESTON element ontwikkeld wordt bij doorgang van 2×96540 Coulombs bedraagt nu:

$$E_c = W_1 + W_2 + W_3 = - 5436 + (219900 - 175000) + 7822 = + 47286 \text{ kaloriën.}$$

14. Deze grootheid moeten wij nu vergelijken met die, welke uit de direkte waarnemingen der E. K. van het WESTON element door JAEGER en WACHSMUTH ¹⁾ wordt afgeleid.

¹⁾ WIEDEMANN'S Annalen 59. 575 (1896).

Uit hunne metingen volgt voor de E. K. bij t° :

$$E_t = 1,0186 - 0,000038(t-20) - 0,00000065(t-20)^2 \text{ Volt.}$$

dan is:

$$E_{15^{\circ}} = 1,0186 \text{ Volt.}$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18^{\circ} \text{ C.}} = -0,0000354 \text{ Volt.}$$

$$\text{dus } E_c = + 42880 \text{ kaloriën}$$

terwijl de thermodynamische berekening $E_c = + 42886$ kaloriën leverde.

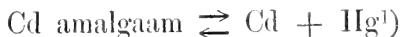
De overeenstemming tusschen theorie en proef is dus zeer bevredigend.

15. Ik wil niet nalaten er op te wijzen, dat de voorstelling, die men tot dusverre van het omzettingsmechanisme had, en die door de vergelijking:

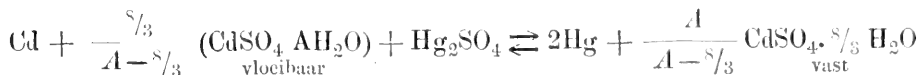


wordt voorgesteld, ook hier tot geheel verkeerde resultaten zou leiden.

Uit het bovenstaande blijkt, dat wij het omzettingsmechanisme der WESTON elementen kunnen voorstellen door:



en



Amsterdam, Scheikundig Laboratorium der Universiteit.

Juni 1900.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt, namens den Heer ERNST COHEN, een opstel aan, getiteld: „*De Metastabiliteit van het WESTON-kadmiumelement en zijne onbruikbaarheid als Standaard der elektromotorische kracht*”.

1. De bekende groote ongemakken, die de groote temperatuur-coëfficiënt (1 Millivolt-graad) van het CLARK-element met zich brengt, wanneer men nauwkeurige metingen wil uitvoeren, hebben er toe

¹⁾ Deze vergelijking geeft voorloopig slechts de *schematische* voorstelling van de omzetting van het amalgaam. De juiste *quantitatieve* vergelijking kan eerst gegeven worden, wanneer het gedrag der kadmiumamalgamen nader bestudeerd is. (Zie mijne volgende verhandeling over de metastabiliteit van het WESTON-element enz.)

geleid, dat JÄGER en WACHSMUTH zich in de Physikalisch-Technische Reichsanstalt gedurende een aantal jaren hebben beziggehouden met de studie van een element, dat die ongemakken niet bezit. Naar men weet, is het resultaat hunner onderzoekingen geweest ¹⁾, dat zij in 1896 als normaalelement het kadmiumelement van WESTON in eenigszins gewijzigden vorm voorstelden.

Dit element, opgebouwd volgens het schema:

Kadmiumamalgaam (14.3 pCt. Cd) — verzadigde kadmiumsulfatoplossing — $\text{Hg}_2\text{SO}_4\text{—Hg}$

bezit volgens hunne mededeelingen alle voortreffelijke eigenschappen van het CLARK-element wat konstantheid en reproduceerbaarheid betreft, doch heeft een temperatuurcoëfficiënt, die 25maal zoo gering is als die van de CLARK-cel.

De verandering der E. K. bedraagt per graad Celsius slechts $\frac{4}{1000}$ pCt., terwijl die van het CLARK-element $\frac{1}{10}$ pCt. bereikt.

Thermostaten worden zelfs bij zeer nauwkeurige metingen overbodig, een voordeel, dat niet gering te schatten is, wanneer men overweegt, dat ook de nijverheid veelvuldig gebruik maakt van normaalelementen.

2. De afhankelijkheid der E. K. van de temperatuur werd door JÄGER en WACHSMUTH vastgesteld. Zij vonden (tusschen 0° en 26° C.)

$$E_t = E_{20} - 3.8 \times 10^{-5} (t-20) - 0.065 \times 10^{-5} (t-20)^2,$$

doch zij merkten tevens op, dat sommige elementen die kurve niet volgden, maar bij lage temperatuur zekere onregelmatigheden vertoonden; deze elementen hadden een veel grootere E. K. (± 1 millivolt) dan de anderen.

In 1898 heb ik met het oog op die afwijkingen met den Heer KOHNSTAMM het gedrag van kadmiumsulfat nader bestudeerd en aangetoond ²⁾, dat de temperatuurcoëfficiënt der oplosbaarheid van $\text{Cd SO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ bij ongeveer 15° C. een plotselinge verandering ondergaat.

Oplosbaarheidsbepalingen, die met veel voorzorgen werden uitgevoerd, leverden het volgende resultaat.

¹⁾ WIEDEMANN's Annalen, 59, 575 (1896).

²⁾ WIEDEMANN's Annalen, 65, 344 (1898).

T A B E L I.

Grammen CdSO_4 opgelost in 100 gram water.

Temperatuur.	I.	II.	III.	Gemiddeld.
0°	75.52	—	—	75.52
5°	75.69	75.61	—	75.65
7°	75.73	—	—	75.73
9°	75.84	75.87	—	75.85
11°5	75.98	75.90	—	75.94
13°	76.00	76.07	—	76.04
15°	76°11	76.14	76.09	76.11
16°	76.16	—	—	76.16
17°	76.14	76.12	—	76.13
18°	76.13	76.15	—	76.14
19°	76.18	76.18	—	76.18
25°	76.82	76.78	76.84	76.79

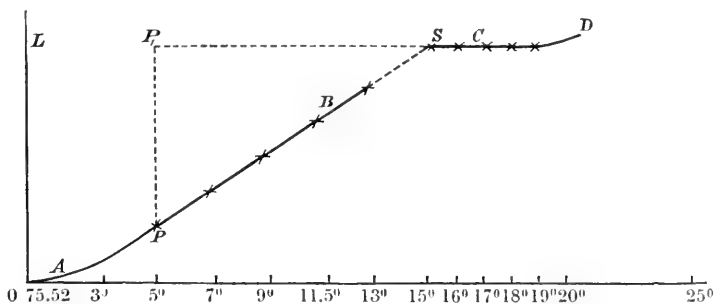
De nauwkeurigheid kon worden gecontroleerd door bepalingen, die MYLIUS en FUNK in denzelfden tijd in de Reichsanstalt hadden uitgevoerd. Bij vergelijking ontstaat het volgende tabelletje.

T A B E L II.

In 100 gram water lossen op gram CdSO_4 .

Temperatuur.	MYLIUS en FUNK	KOHNSTAMM en COHEN.
0°	75.47	75.52
10°	76.00	75.90
15°	76.06	76.11

Figuur I geeft het verloop der oplosbaarheid aan.



Bij $\pm 15^\circ$ C. moet het $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ dus een verandering ondergaan. Deze verandering werd indertijd ook dilatometrisch gekonstateerd ¹⁾.

De afwijkingen door JÄGER en WACHSMUTH in de E. K. gevonden, werden toen verklaard door aan te nemen, dat het $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$, dat de oplosbaarheid heeft, die door de kurve *SCD* wordt weergegeven, in het algemeen vrij hardnekkig metastabiel blijft. Met de grootere oplosbaarheid der metastabiele phase (kurve *P₁S*) correspondeert dan een kleinere E. K. der WESTON-elementen. Gaat het zout in de stabiele modifikatie (kurve *APBS*) over, dan daalt de oplosbaarheid en stijgt de E. K. der elementen, waarin zich die modifikatie bevindt.

Tegen deze opvatting zijn sedert de genoemde publicatie geen bezwaren in het midden gebracht, integendeel: in zijne publikatie over ook door hem gevonden afwijkingen in het gedrag der kadmiumelementen sluit BARNES ²⁾ zich bij deze opvatting aan. Ik wil echter niet nalaten er op te wijzen, dat het mij steeds bleef vreemden, dat een zóó gering verschil in oplosbaarheid als door de punten *P* en *P₁* bijv. wordt weergegeven, tot zulk een belangrijk verschil in E. K. zou leiden.

Aan het eind onzer verhandeling resumeerden wij, dat het WESTON-element, in den vorm dien de Reichsanstalt er aan gegeven heeft, d. i. dus met het vaste zout $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ op den bodem niet *beneden* 15° C. gebruikt mocht worden, wilde men niet de kans loopen een element te hebben, dat vrij belangrijk van de door JÄGER en WACHSMUTH gegeven temperatuurformule afwijkt.

3. Mijne onderzoekingen over de thermodynamica der normaal-elementen brachten mij weder tot het WESTON-element terug, dat nu in andere richting uitvoerig bestudeerd werd.

Een overzicht van dit onderzoek wensch ik in de volgende regels te geven.

4. Ten einde het warmteeffect te leeren kennen, dat de onttrekking van 1 gramatoom Cd aan het kadmiumamalgaam 14.3 pCt., zooals dat in de WESTON-elementen gebruikt wordt, begeleidt, konstrueerde ik (zie voorafgaande verhandeling pag. 118) een aantal elementen volgens het schema

Cd—verdunde kadmiumsulfaatoplossing—Cd-amalgaam 14.3 pCt.

¹⁾ l. c. pag. 355.

²⁾ Journ. of physical Chemistry, May 1900.

De kadmiumsulfaatoplossing was bij 0°,0 C. onverzadigd, er konden zich dus bij die temperatuur geen kristallen afzetten. De details der konstruktie der elementen alsmede de voorzorgen, welke met het oog op verontreinigingen der gebruikte stoffen genomen werden, heb ik in mijn derde mededeeling over de thermodynamica der normaal-elementen (zie de mededeeling pag. 119) uitvoerig beschreven.

Van die elementen I, II en III werd nu bij 25°,0 C. en 0°,0 C. de E. K. bepaald door ze in de combinatie van POGGENDORFF te schakelen. Ook daaromtrent vindt men in de aangehaalde verhandeling de beschrijving.

Het WESTON-element en de CLARK elementen die als standaarden bij de metingen dienden, hingen voortdurend in een thermostaat, die op 25°,0 C. gehouden werd.

Aldus werd gevonden:

T A B E L III.

Bij 25°,0 C.

No. I.		No. II.		No. III.	
Datum.	E. K. in Volt.	Datum	E. K. in Volt	Datum	E. K. in Volt.
$\frac{2}{6}^{\circ}$ 4u. p.m.	0.04998	$\frac{2}{6}^{\circ}$ 4u.0 p.m.	0.04999	$\frac{5}{6}^{\circ}$ 3u.45 p.m.	0.04989
4 30	0.04995	4 30	0.04992		
5 10	0.04999	5 10	0.04992		
$\frac{4}{6}^{\circ}$ 12 25 p.m.	0.04995	$\frac{4}{6}^{\circ}$ 12 25	0.04995		
gemiddeld	0.04997 Volt.	gemiddeld	0.04992 Volt.	gemiddeld	0.04989 Volt.

Bij 0°,0 C.

No. I.		No. II.		No. III.	
Datum.	E. K. in Volt.	Datum.	E. K. in Volt.	Datum.	E. K. in Volt.
$\frac{2}{6}^{\circ}$ 1u.50 p.m.	0.05571	$\frac{2}{6}^{\circ}$ 1u.50 p.m.	0.05520	$\frac{5}{6}^{\circ}$ 4u 50 p.m.	0.05571
2 25	0.05571	2 25	0.05408	5 24	0.05581
2 50	0.05571	2 50	0.05347		
$\frac{4}{6}^{\circ}$ 11 15 p.m.	0.05591	$\frac{4}{6}^{\circ}$ 11 15 p.m.	0.05082		
11 50	0.05591	11 50 p.m.	0.05092		
gemiddeld	0.05579 Volt.			gemiddeld	0.05576 Volt.

Bij deze tabel moet nog worden opgemerkt, dat de elementen I en II van $\frac{2}{6}^{\circ}$ tot $\frac{4}{6}^{\circ}$ in ijs bewaard werden. Daarna werden ze op $\frac{4}{6}^{\circ}$ eerst bij 0°,0 C. daarna bij 25°,0 C. gemeten.

Het resultaat dezer metingen is dus, dat terwijl I, II en III bij 25°,0 C. volkomen dezelfde E.K. hebben, nl.: Bij 25°,0 C.

$$\text{I.} = 0,04997 \text{ Volt.}$$

$$\text{II.} = 0,04992 \text{ Volt.}$$

$$\text{III.} = 0,04989 \text{ Volt.}$$

er bij 0°,0 C. een belangrijk verschil tusschen I en III eenerzijds en II anderzijds bestaat.

$$\text{I.} = 0,05579 \text{ Volt.}$$

$$\text{II.} = 0,05092 \text{ Volt.}$$

$$\text{III.} = 0,05576 \text{ Volt.}$$

Het is buitendien van belang, er op te wijzen dat I en III nadat ze van 25°,0 C. op 0°,0 C. waren afgekoeld zeer snel hunne eindwaarde bereikten, terwijl dit bij II eerst na eenige dagen het geval was.

5. De beschreven waarnemingen deden onmiddellijk het vermoeden rijzen, dat het in het element gebruikte Cd-amalgaam 14,3 pCt. een metastabiel lichaam is ¹⁾. Dit scheen, wel is waar, in tegenspraak met JAEGER'S onderzoek ²⁾, die meedeelt, dat de amalgamen van 5—15 pCt. Cd onveranderlijk tot op $\frac{1}{100}$ millivolt zijn, maar er waren zooveel aanwijzingen, die hiertegen pleitten, dat ik het onderzoek toch in de begonnen richting heb voortgezet. Wij zullen dan ook zien, dat de opvatting van JAEGER niet juist is, en later de redenen leeren kennen, waarom hij de veranderlijkheid van het gebruikte 14.3 pCt. kadmiumamalgaam niet heeft kunnen konstateeren.

6. Ik trachtte nu in de eerste plaats de temperatuur op te sporen, bij welke het verschillend bedrag der elementen I (en III) en II optrad.

Daartoe werd de E.K. van I en II bij verschillende temperaturen tusschen 0°,0 C. en 25°,0 C. bepaald.

De temperaturen 5°, 10°, 15° en 20° werden gedurende langen tijd konstant gehouden door in een bad, voorzien van roertoestel en

¹⁾ Denkbaar zou het zijn, dat het metallische kadmium, dat de negatieve elektrode der elementen vormde, evenals het tin, metastabiel zou zijn. Een speciaal onderzoek daaromtrent gaf echter aanwijzingen, dat zulks *niet* het geval was en daarom hield ik mij in de eerste plaats met het Cd-amalgaam bezig.

²⁾ WIEDEMANN, Annalen 65, 107 ((1898).

toluolregulator, uit een hooger staand reservoir ijswater te laten vloeien. Met behulp van een kraan werd de toevoer geregeld. De warmte, door de vlam aangevoerd, wordt gecompenseerd door de afkoeling, die 't ijswater teweegbrengt en men kan op deze wijze gedurende den geheelen dag de temperatuur binnen $0^{\circ},03$ C. konstant houden.

T A B E L IV.

ELEMENT I.			ELEMENT II.		
Temperatuur.	Tijd.	E. K. in Volt.	Temperatuur.	Tijd.	E. K. in Volt.
0°	9u.	0.0559 ¹⁾	0°	9u.10	0.0509
	10 30	0.0559		10 40	0.0509
5°	11 7	0.0549	5°	11 12	0.0515
	11 30	0.0549		11 35	0.0515
10°	12 0	0.0536	10°	12 10	0.0517
	12 17	0.0536		12 22	0.0517
15°	12 47	0.0524	15°	12 52	0.0517
	2 20	0.0524		2 30	0.0517
20°	3 10	0.0513	20°	3 15	0.0510
	3 45	0.0513		3 50	0.0510
25°	5 15	0.0501 ¹⁾	25°	5 20	0.0501 ¹⁾
	5 50	0.0501		6 0	0.0501

Konstrueren wij met deze gegevens eene kurve, die de temperaturen tot abscissen, de elektromotorische krachten tot ordinaten heeft, dan ontstaat figuur 2.

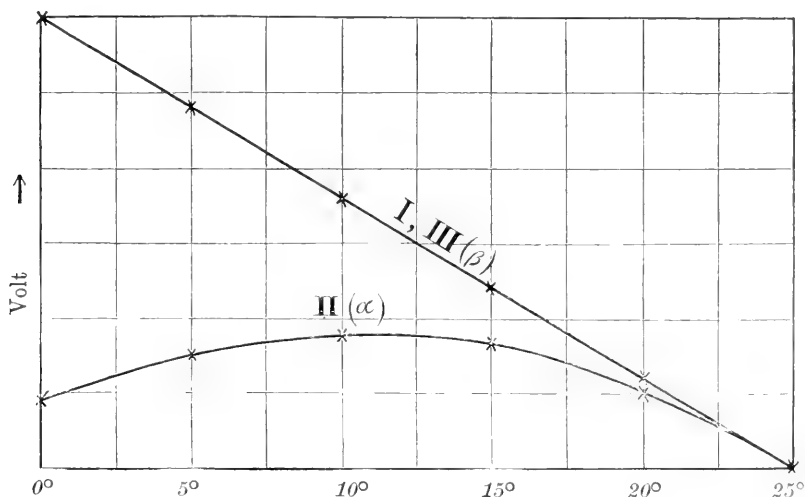


Fig. 2

¹⁾ Deze metingen vonden plaats 6 dagen nadat het element in elkaar was gezet. Men ziet, dat in dien tijd de E.K. ongeveer 0,0002 Volt gestegen is. Dit correspondeert met de opmerking van RICHARD en LEWIS, Zeitschr. für phys. Chemie 28, 1. (1899) over Cd-elektroden van dezen aard.

De beide kurven snijden elkaar bij ongeveer 23° C.

Hieruit blijkt, dat het kadmiumamalgaam (14.3 pCt. Cd) dat zich in element I en III bevindt, beneden 23° C. metastabiel is.

7. Daar deze waarnemingen, die zooals wij later zullen zien, van groot belang zijn, waar het de al of niet bruikbaarheid der WESTON-elementen als standaarden geldt, heb ik mij van de juistheid dier gevolgtrekking ook langs dilatometrischen weg overtuigd.

Daartoe werd het 14.3 pCt. kadmiumamalgaam, dat ter konstruktie der elektroden gediend had, in een dilatometer gebracht, die met petroleum als meetvloeistof werd aangevuld.

Dat het amalgaam bij 0° C. niet in evenwicht is, blijkt uit de volgende waarnemingen :

T A B E L V.

Tijd in uren.	Hoogte van het niveau in den dilatometer.
0	107
$2\frac{1}{2}$	99
4	96
$4\frac{3}{4}$	94
$5\frac{3}{4}$	92
$6\frac{2}{3}$	91
24	71
48	55
72	40

8. Uit de elektrische metingen (zie fig. 2) wordt nu ook duidelijk, waarom JAEGER, die volgens zijne meedeeling¹⁾ zijn metingen bij $\pm 20^{\circ}$ C heeft uitgevoerd, die metastabiliteit niet heeft opgemerkt. Immers die temperatuur ligt zóó dicht bij 23° C., dat onder die omstandigheden een eventueele verandering in het amalgaam slechts na uiterst langen tijd kan worden waargenomen.

9. Het amalgaam der elementen I en III blijft vrij hardnekkig metastabiel beneden 23° C. en herinnert aan de verschijnsels, die ik bij het tin gevonden heb. Des te meer is het zaak de omstan-

1) Zie mijne voorafgaande verhandeling pag. 122.

digheden te bestudeeren waaronder men den omslag te voorschijn kan roepen. Schijnbaar waren de amalgaamelektroden der elementen I (en III) en II op dezelfde wijze behandeld en toch was die van II in de stabiele modifikatie omgeslagen, terwijl I en III voortdurend metastabiël bleven. Dat de omslag dikwijls kan intreden, blijkt wel uit het feit, dat van de drie elementen, die ik gemaakt had, er één stabiel kadmium-amalgaam bevatte¹⁾

Voorloopig zullen wij het amalgaam, dat zich in de elementen I en III bevindt (de metastabiele modifikatie beneden 23° C.) het β -amalgaam noemen, terwijl dat in element II met den naam α -amalgaam bestempeld zal worden.

Uit tabel IV zien wij, dat elementen met het β -amalgaam bij 0° een E. K. hebben die niet minder dan 5 millivolt grooter is dan die van de elementen, bij welke het α -amalgaam de positieve elektrode vormt.

10. Al dadelijk rijst nu de vraag: Hebben de waarnemingen door JAEGER en WACHSMUTH aan het WESTON-element uitgevoerd, betrekking op elementen, waarin het stabiele amalgaam aanwezig is, of zijn zij aan elementen uitgevoerd, die het metastabiele lichaam tot negatieve elektrode hebben?

Het feit, dat zij bij enkele elementen bij 0° C. een hoogere E.K. vonden, dan bij de meeste andere, wijst er ten deele op, dat zij meestal met de metastabiele modifikatie hebben gewerkt. Met zekerheid kan men dit echter niet zeggen, daar in verband met de uitkomsten van ons onderzoek over het gedrag van kadmiumsulfaat (zie pag. 126) de mogelijkheid bestaat, dat de aanwezigheid van den stabielen vorm van dit zout bij 0° de E.K. verhoogde.

Ik heb daarom dit punt nader bestudeerd. Daartoe werden de elementen I, II en III tot WESTON-elementen omgevormd (tot element I^a, II^a en III^a) met dien verstande echter, dat zij met een heldere bij 0°.0 C., verzadigde oplossing van CdSO₄. $\frac{8}{3}$ H₂O (stabiele modifikatie) zonder kristallen op den bodem, gevuld werden.

De verdunde oplossing van CdSO₄ werd uit A B C (vooraangaande verhandeling) fig. 1 gegoten, het been A met een tampon van watten voorzien, het metallisch Cd uit C verwijderd en vervangen door in vacuo gedistilleerd kwikzilver met een laag mercuriosulfaat er op.

De bij 0° C. verzadigde oplossing van CdSO₄. $\frac{8}{3}$ H₂O (stabiele modifikatie) werd bereid door het anhydrische zout bij 0° met water

¹⁾ Vergelijk ook BARNES, l.c.

samen te brengen; door afkoeling werd er voor gezorgd, dat de temperatuur niet boven 15° C. steeg.

Daarna werden de fleschjes, waarin zich het zout met het water bevond, bij 0° C. gedurende 4 uren geschud en de oplossing gefiltreerd. De aldus ontstane bij 0° C. verzadigde oplossing, werd in I, II en III gebracht en de elementen, die van te voren met deze oplossing uitgespoeld waren, gesloten en in den thermostaat op $0^{\circ}.0$ C. gebracht.

Nu werd de E.K. der elementen (I^a , II^a , III^a) bepaald.

Aldus werd gevonden:

T A B E L VI.

	Temperatuur $0^{\circ}.0$ C.
WESTON-Element I^a	1.0198 Volt.
WESTON-Element II^a	1.0231 Volt. ¹⁾
WESTON-Element III^a	1.0197 Volt.

Nu geven JAEGER en WACHSMUTH op, dat de E.K. van het WESTON-element, dat de door hen gevonden temperatuurkurve geregeld volgt, bij 0° C. = 1,0191 Volt is.

Wij zien dus, dat alle metingen van JAEGER en WACHSMUTH aan WESTON-elementen zijn uitgevoerd, die *metastabiel* zijn ²⁾.

11. De formule door de Reichsanstalt gegeven voor de afhankelijkheid der E.K. der WESTON-elementen van de temperatuur en die tusschen 5° en 26° zou gelden, verliest dus op grond dezer feiten haar waarde en is met het oog op de metastabiliteit van het kadmiumamalgaam slechts bruikbaar tusschen 23° C. en 26° C. terwijl de metastabiliteit van het kadmiumsulfaat, gelijk wij vroeger hebben aangetoond, een tweede reden is voor haar onbruikbaarheid.

12. Reeds sedert 1892 wordt door WESTON te Newark een normaal-element in den handel gebracht (in Europa door de „European WESTON Electrical Instrument Co.“ te Berlijn) dat samengesteld is volgens het schema.

Cd-amalgaam 14.3 pCt. — kadmiumsulfaatoplossing — $Hg_2 SO_4$ — Hg.
(Verzadigd bij $+ 4^{\circ}$ C.) zonder vaste phase.

¹⁾ Men lette er op, dat terwijl bij $0^{\circ}.0$ C. het verschil in E. K. der elementen I (resp. III) en II 5 millivolt bedroeg, de daaruit gevormde WESTON-elementen bij die temperatuur een verschil van 3,4 millivolt vertoonen. Op de oorzaak daarvan, de aanwezigheid van merkurosulfaat, zal ik later uitvoerig terugkomen.

²⁾ Tusschen 0° C. en 23° C.

Men meende, ook na ons onderzoek over de omzetting, die $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ bij 15°C . ondergaat, in dit element een standaard te bezitten, die volkomen betrouwbaar was, daar hier, (wanneer men boven 4°C . werkt) de vaste phase ontbreekt.

Waar nu bewezen is, dat het kadmiumalgaam beneden 23°C . in twee modifikaties kan optreden, volgt hieruit, dat ook deze standaard beneden die temperatuur een verschillende E.K. kan vertoonen naar gelang de eene of de andere modifikatie van het amalgaam aanwezig is.

13. Uit het feit nu, dat in het WESTON-element volgens het schema der Reichsanstalt zoowel als volgens dat der WESTON Co. kadmiumamalgaam aanwezig is, dat zoo gemakkelijk metastabiel blijft (men denke er aan, dat de metingen der R.A. alle aan metastabiele elementen zijn uitgevoerd) en dit amalgaam geheel spontaan in zijn stabielen vorm kan overgaan, welke overgang met een verandering der E.K. gepaard gaat (tot $3,4$ millivolt bij 0°C .), moeten wij besluiten *dat beide vormen*¹⁾ *als standaarden voor de elektromotorische kracht onbruikbaar zijn.*

Zelfs wanneer men op zeker oogenblik een element gemaakt heeft, dat bij vergelijking met een anderen standaard (by. GOUY) de E.K. blijkt te bezitten, door de Reichsanstalt bij de gegeven temperatuur aangewezen, dan loopt men de kans, eenigen tijd later een standaard te bezitten, die eene geheel andere E.K. heeft.

Waar juist de eisch, dien men aan een normaal-element moet stellen, die is, dat bij bepaalde wijze van konstruktie zijn E.K. geheel gedefinieerd is bij bepaalde temperatuur, daar ziet men uit het voorgaande, dat de WESTON-elementen geenszins aan dien eisch voldoen.

14. Boven 23°C . bezitten alle WESTON-elementen, zooals uit het voorafgaande blijkt, een scherp gedefinieerde E. K., die de temperatuurformule, door de Reichsanstalt (tot 26°C .) gegeven, volgt. Alleen door gebruik te maken van een thermostaat, waarin zich het element gedurende het gebruik bevindt (en eenigen tijd van te voren, ten einde, mocht de metastabiele vorm van het amalgaam zich in het element gevormd hebben, dien in den stabielen om te zetten), zou men deze bezwaren kunnen ontloopen. Doch daarmee verdwijnt juist het groote voordeel, dat deze standaard boven andere, met grooter temperatuurcoëfficiënt scheen te hebben. Buitendien is het werken met thermostaten, zeker bij technisch gebruik, veel te omslachtig.

¹⁾ De eerstgencemde is buitendien dikwijls metastabiel door de aanwezigheid van het vaste zout $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ (zie boven).

15. Nadat men van het boven meegedeelde kennis heeft genomen, rijst als van zelf de vraag: treden er ook bij het CLARK-element dergelijke komplikaties op?

Het amalgaam, dat daar als negatieve elektrode gebruikt wordt, heeft de samenstelling $\text{Zn} : \text{Hg} = 1 : 9$.

Hoewel mijne onderzoekingen in die richting nog niet geheel afgesloten zijn, meen ik er toch reeds nu op te moeten wijzen, dat het zeer waarschijnlijk is, dat wij ook daar met soortgelijke verschijnsels te maken zullen hebben. Ik bespreek daarom in 't kort de onderzoekingen van WILLOWS ¹⁾ over de veranderingen in de elektrische geleidbaarheid van verschillende amalgamen bij konstante temperatuur, wanneer die amalgamen aan temperatuursveranderingen zijn blootgesteld geweest.

Kortheidshalve noem ik hier slechts één geval uit het groote aantal, door WILLOWS bestudeerd, en kies als voorbeeld het zink-amalgaam, dat 9,5 procent zink bevat en dus vrijwel de samenstelling heeft van het amalgaam, dat in de CLARK-elementen gebruikt wordt.

In fig. 3 is de weerstand van het amalgaam als functie van de

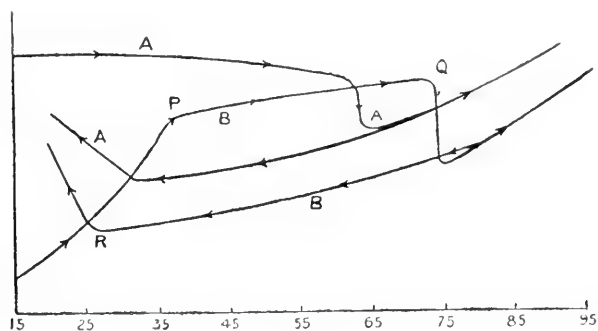


Fig. 3.

temperatuur geteekend. De pijltjes wijzen aan, of de temperatuur rijzend of dalend was. De kurve *A* werd verkregen onmiddellijk nadat het amalgaam eenige malen verhit was geweest, terwijl *B* de resultaten weergeeft, die gevonden werden, nadat het amalgaam gedurende eenige weken bij kamertemperatuur gestaan had.

Men ziet uit deze figuur duidelijk, dat het amalgaam bij dezelfde temperatuur zeer verschillende weerstanden kan hebben, wel een bewijs, dat zelfs na langen tijd een evenwichtstoestand in het amalgaam niet bereikt is.

¹⁾ Philos. Magazine, November 1899, 433.

Bij kadmiumamalgaam heeft WILLOWS dergelijke kurven gevonden. Het amalgaam, dat ons hier het meest interesseert (1 : 6) werd echter niet door hem onderzocht.

De waarnemingen van vroeger over het kadmiumsulfaat alsmede die, welke in deze verhandeling omtrent het kadmiumamalgaam (1 : 6) zijn medegedeeld, kunnen als volgt worden geresumeerd :

Resultaten van het Onderzoek.

1. Kadmiumsulfaat ($\text{Cd SO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$) kan beneden 15°C . in twee modifikaties bestaan.

2. Kadmiumamalgaam (14.3 pCt. Cd) kan beneden 23°C . in twee modifikaties ¹⁾ optreden.

3. Bij 0°C . bestaat er tusschen die modifikaties van het kadmiumamalgaam een potentiaalverschil van 5 millivolt.

4. *De WESTON Kadmiumelementen, zoowel de vorm, die door de Physikalisch-technische Reichsanstalt is bestudeerd en aanbevolen, als die, welke door de European Weston Electrical Instrument Co. wordt geleverd, zijn metastabiele systemen (beneden 23°), die geheel spontaan in den stabielen toestand kunnen overgaan. Daar die overgang gepaard gaat met een groote verandering der E. K., zijn deze elementen onbruikbaar als standaard der elektromotorische kracht.*

5. De onderzoekingen der Reichsanstalt zijn uitgevoerd aan *metastabiele* WESTON-elementen en de temperatuurformule, door JÄGER en WACHSMUTH gegeven, heeft dus op *metastabiele* elementen betrekking.

Eerst wanneer nader inzicht is verkregen in het gedrag der kadmiumamalgalmen, zal wellicht een nader voorstel kunnen worden gedaan omtrent een standaardelement, dat de voordeelen van het WESTON-element bezit zonder zijne nadeelen.

De Heer H. C. BIJL, chem. doct^s. alhier, heeft reeds met een onderzoek dier amalgalmen een aanvang gemaakt.

Amsterdam, Scheik. Lab. der Universiteit, Juni 1900.

¹⁾ De benaming „modifikaties” is hier slechts een voorloopige. Een nader onderzoek zal moeten leeren, welke omzettingen in het amalgaam plaats vinden.

Aardkunde. — De Heer MOLL biedt, namens den Heer J. H. BONNEMA een opstel aan, getiteld: „*Leperditia baltica* His. sp., hare identiteit met *Leperditia Eichwaldi* Fr. v. Schm. en haar voorkomen in Groninger diluviale zwerfblokken.”

In zijn *Miscellanea silurica* I (Mém. Acad. St. Pétersbourg, VII Série, Tome XXI, N^o. 2) en *Miscellanea silurica* III (Mém. Acad. St. Pétersbourg, VII Série, Tome XXXI, N^o. 5) beschrijft von SCHMIDT o. a. *Leperditia baltica* His. sp., die destijds nog niet in de russische Oostzee-provinciën gevonden was, maar menigvuldig voorkomt op Gotland in gesteenten, die in ouderdom overeenstemmen met die van de Onder-Oeselsche laag. Tevens werden de kenmerken opgenoemd van een nieuwe soort, nl. *Leperditia Eichwaldi*, die in dolomieten van de N.-kust van Oesel, tot de Onder-Oeselsche laag behorende, zou voorkomen.

Toen ik nu in de collectie sedimentaire zwerfblokken uit den Hondsrug, die zich in 't Geologisch Museum te Groningen bevinden, de resten van *Leperditia Eichwaldi* FR. v. SCHMIDT aan de hand van deze beschrijving bijeenzocht, trof 't mijne aandacht, dat ze alleen door rechterkleppen vertegenwoordigd was.

De literatuur nagaande bleek mij, dat 't zelfde verschijnsel zich ook bij anderen voorgedaan had. Zoo vond ik, dat KRAUSE in 't Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft, jaargang 1891 pag. 489, vermeldt tot *Leperditia Eichwaldi* eenige rechterkleppen van zijne verzameling te moeten rekenen. Ook KIESOW beschrijft in 't Jahrbuch der Königl. preuss. geologischen Landesanstalt für 1889 pag. 91 van deze soort alleen een rechterklep.

Tevens merkte ik op, dat van *Leperditia baltica* His. sp. vele linkerkleppen (direct te herkennen aan de dwarsche streping op 't buitenste gedeelte van den omslag) in bovengenoemde verzameling voorkomen, maar dat rechter bijna zouden ontbreken.

Dat alles aan toeval te moeten toeschrijven leek mij onwaarschijnlijk, te meer daar in een paar zwerfblokken, waarin zoowel linker- als rechterkleppen voorkomen, de eerste tot *Leperditia baltica* en de laatste tot *Leperditia Eichwaldi* zouden behooren.

Ik vermoedde dan ook, dat *Leperditia Eichwaldi* FR. v. SCHM. met *Leperditia baltica* His. sp. vereenigd moest worden. In overeenstemming hiermee was, dat hunne ouderdom dezelfde is.

Mijn eerste werk was een verklaring te zoeken voor 't ontbreken der strepen op den omslag der linkerkleppen van *Lep. Eichw.*, waardoor deze zich volgens von SCHMIDT zouden onderscheiden van die van *Lep. baltica*. Ik vond die spoedig in de omstandigheid, dat 't

voornaamste materiaal van VON SCHMIDT uit steenkernen van Kiddlemetz bestond. Op een doorsnee toch van den omslag eener linker-klep van *Lep. baltica*, in een richting loodrecht op die van de strepen, bleek mij, dat aan de verhevenheden op de onderzijde geen groeven aan de bovenzijde beantwoorden. Derhalve zullen op de steenkern geen sporen van de strepen aanwezig zijn.

Vervolgens ging ik 't verschil tusschen de rechterkleppen van deze beide *Leperditia*-soorten na. Dit bestaat volgens VON SCHMIDT in den vijfhoekigen vorm van de rechterklep van *Lep. Eichw.*, daar zij een stompen voorsprong in 't midden der buikzijde bezit. 't Bleek mij, dat VON SCHMIDT hiervan later teruggekomen was. In „*Einige Bemerkungen über das Baltische Obersilur in Veranlassung der Arbeit des Prof. W. DAMES über die Schichtenfolge der Silurbildungen Gotlands (Mélanges géologiques et paléontologiques tirés du Bulletin de l'Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg Tome I Livraison 1)*” schrijft hij toch op pag. 124: „Die rechte Schale der *pectinata* (*Lep. baltica*) zeigt einen mehr oder weniger starken Vorsprung in der Mitte des Bauchrandes.” In overeenstemming hiermee was 't feit, dat ik te Kiro (ten Z. van 't landgoed Tagamois) op Oesel, van welke plaats VON SCHMIDT in dezelfde verhandeling op pag. 123 't voorkomen van *Lep. baltica* vermeldt, een rechterklep met een duidelijken voorsprong gevonden had.

Ik kwam dan ook tot 't resultaat *Leperditia Eichwaldi* FR. v. SCHMIDT te moeten vereenigen met *Leperditia baltica* His. sp.

Niet zonder eenige zelfvoldoening bemerk ik nu, dat VON SCHMIDT gedeeltelijk reeds tot dezelfde conclusie gekomen is. In laatstgenoemde verhandeling schrijft hij nl. op pag. 133: „Auch ein Theil der von mir als *Lep. Eichw.* von KIDDEMETS beschriebenen Formen gehört hierher (*Lep. baltica*).”

Wat den vorm der schaal betreft, heeft *Leperditia baltica* (met inbegrip van *Lep. Eichw.*) dikwijls veel van *Leperditia arctica* Jones, beschreven en afgebeeld in *Ann. and Mag. Nat. Hist. Serie III, Vol. 7, pag. 87, Pl. VII figs. 1—5*. Bij deze soort is de oogtuberkel echter door een rhombische vlek omgeven. De kleppen van *Lep. baltica* zijn dik en de zijden meestal weinig gewelfd. Dikwijls loopen zij naar 't midden gelijkmatig op, waardoor ze plat-kegelvormig worden. Ze vertoonen vrij groote ingestoken punten, die in een van de middenvlek uitstralend netwerk van groeven geplaatst zijn. De voor- en achterrand verloop en vrij steil naar boven. Een vlakke randzoom aan de voor- en achterzijde der kleppen is gewoonlijk niet te onderscheiden, bij groote rechterkleppen treden ze op en wel 't duidelijkst aan de voorzijde.

De rechterklep bezit, zooals reeds meegedeeld is, in 't midden der buikrand een min of meer sterken voorsprong, waardoor zij min of meer vijfhoekig van vorm wordt. Op de plaatsen, waar de rechterklep van *Leperditia grandis* Schrenck sp. een ronde opening bezit, bevinden zich hier meerdere spleetvormige openingen, waarvan 't aantal niet gemakkelijk te bepalen is. Bij een klep tel ik voor 10 en bij een andere achter 6.

De linkerklep is direct te herkennen aan de dwarsgeplaatste streepvormige verhevenheden, die op 't buitenste gedeelte van de onderzijde van den omslag voorkomen.

De Groningsche zwerfblokken, die resten van *Leperditia baltica* bevatten, zijn kalksteen met een geelgrijze tot geelbruine kleur. Tevens komen daarin of in geheel overeenkomstige zwerfblokken resten voor van *Enerinurus punctatus* Wahlenb. sp., *Proetus concinnus* Dalm. sp. var. *Osiliensis* Fr. v. Schm., *Calymene tuberculata* Brunn., *Cyphaspis elegantula* Lov. sp., *Bumastes barriensis* Murch., *Beyrichia spinigera* Boll, *Primitia seminulum* Jones, *Primitia mundula* Jones, *Strophomena rhomboidalis* Wilk. sp., *Strophomena imbrex* Vern. (non Pander), *Atrypa reticularis* L. sp., *Zaphrentis conulus* Lindstr., *Halysites* sp. en *Tentaculites* sp. Hieruit blijkt voldoende, dat de ouderdom van deze zwerfblokken overeenkomt met die van de Onder-Oeselsche laag. Hunne herkomst is met 't mij ten dienste staande vergelijkingsmateriaal niet te bepalen.

Plantkunde. — De Heer C. A. J. A. OUDEMANS biedt eene mededeeling aan, getiteld: „*Bijdrage tot de kennis van eenige tot hiertoe onbeschreven of slechts oppervlakkig gekende Fungi.*” (1^e gedeelte).

Bij de aanvaarding van de taak, welke ik mij voorstel te volbrengen, is het mij eene behoefte, een woord van vriendelijken dank te richten tot de Heeren C. J. J. VAN HALL, Candidaat in de Plant- en Dierkunde aan de Amsterdamsche Universiteit en Adisistent van den Hoogleeraar Dr. J. RITZEMA BOS; den Heer C. J. KONING, Apotheker te Bussum, een mijner vroegere discipelen en schrijver van eene bij VAN HETEREN (Amsterdam) en ENGELMANN (Leipzig) uitgegeven Verhandeling, getiteld: „*Der Tabak. Studien über Seine Kultur und Biologie*”, opgedragen aan den Hoogleeraar Dr. J. FORSTER te Straatsburg, en den Heer C. A. G. BEINS, particulier te Nunspeet, die mij op verschillende wijzen die taak hebben helpen verlichten: zoowel door het verzamelen en toezenden van voorwerpen, en het

afstaan van hunne waarnemingen daaromtrent, als, en dit geldt de Heeren VAN HALL en KONING, door het ten dienste stellen van hunne teekeningen en hun penseel, waar ik die noodig had om den tekst mijner bijdrage hier en daar toe te lichten. Ik stel die hulp op hoogen prijs en durf vertrouwen dat zij mij ook in de toekomst niet zal worden onthouden.

I. ASCOMYCETAE.

PYRENOMYCETAE.

Sphaeriaceae.

a. *Phaeodidymae*.

DIDYMOSPHAERIA Fuckel.

1. DIDYMOSPHAERIA RHODODENDRI Oud. n. sp. — Op takken van een gekweekten uitlandschen *Rhododendron*; Wassenaar, 1894.

Perithecia fere destructa. Asci perfecte cylindricei, subsessiles, $116 \times 7 \mu$, paraphysibus quam plurimis filiformibus obvallati. Sporidia oblique monosticha, umbrina (Sacc. Chromotaxia, n^o. 9), bilocularia, cylindrica, ad polos rotundata, vix constricta, $14 \times 4 - 5 \mu$.

b. *Phacophragmiae*.

LEPTOSPHAERIA Cesati et de Notaris.

2. LEPTOSPHAERIA GENISTAE Oud n. sp. Op de peulen van *Genista anglica*. — Nunspeet, 2 Jan. 1899; de Heer BEINS.

Perithecia innato-erumpentia, in maculis pallescentibus vulgo aggregata, nigra, $\frac{1}{5}$ mill. in diam., vertice p.m. depresso perforato; asci cylindricei, breve pedicellati, 8-sporei; sporae distichae, amoene fuscae, 2-septatae (3-loculares), ad polos rotundatae, absque appendiculis, $14 - 18\frac{2}{3} \times 4\frac{2}{3} \mu$, loculo intermedio leniter incrassato.

Sporulis 2-septatis a pluribus affinibus descissit.

3. LEPTOSPHAERIA PHLOGIS Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Phlox decussata*, gekweekt te Dedemsvaart, 10 Nov. 1898. — Zending van Prof. Dr. RITZEMA Bos.

Perithecia parva, sparsa. Asci cylindriceo-clavati, curvuli, sessiles, $46 \times 9\frac{1}{3} \mu$. Sporidia disticha, cylindracea, curvula, ad polos obtusa, 3-septata, loculo penultimo antico ceteris ampliore, fuscidula, $23 - 25 \times 4 - 5 \mu$. (Pl. IV fig. 1).

4. LEPTOSPHERIA VAGABUNDA Sacc. Fgi Ven. Ser. II, 318; Sacc. Mycol. Ven. p. 97 et tab. IX f. 37—46, sub titulo erroneo „Sphaeria fuscella”; Sacc. Syll. II, 31; Fabre Ann. Sc. nat. 6, IX, 89; Berlese Icones Fung. I, Fasc. II, tab. XLV f. 1; Penzig, Funghi Agrumicoli p. 30 et tab. 1144 B; Winter Kr. Fl. II, 465; Oud. Ned. Kr. Arch. 2, V, 482 et 2, VI, 33; Oud. Rév. II, 288. (Pl. I fig. 1).

Ramicola. Perithecia corticola, sparsa vel aggregata, nigra, $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{2}$ mill. in diam., depresso-sphaeroïdea, ostiolo parum vel nequaquam prominulo, primitus peridermate tecta, postremo exposita. Asci cylindraceo-clavati (*d*), breve stipitati, vertice rotundati, paraphysibus filiformibus copiosis obvallati, 8-spori, 132 — $154 \times 22 \mu$. Sporidia disticha, primitus continua, hyalina, fusiformia, 4-guttulata; denique aequae hyalina, 2-locularia, ex partibus dimidiis conoïdeis conformata, singulis biguttulatis, basi sua sibi invicem arcte applicatis et coarctatis, infra apicem obtusum paullo collapsis; postremo cylindraceo-fusiformia, fusciscentia, quadrilocularia, ad septa constricta, recta vel curvula, nunc eguttulata, tunc vero loculo uno alterove guttula praedito, ad polos obtusata; sporidia hyalina $13\frac{1}{2}$, colorata $22\frac{1}{2} \mu$ longa, ultima praeterea $4\frac{1}{2} \mu$ lata; utriusque generis in iisdem ascis mixta, quum varia evolutionis stadia representent. Sporidia immatura mire simulant ea plurium specierum Diaporthes.

Op takken van *Tilia*. Bussum en elders in het Gooi. Maart 1900. — De Heer C. J. KONING.

Ofschoon reeds lang bekend, hebben wij aan *L. vagabunda* in dit opstel toch nog eene plaats ingeruimd, omdat wij 1^o eenige bijzonderheden uit het leven van den fungus zelven hebben meê te deelen; 2^o de veranderingen wenschten te schetsen, die zijne aanwezigheid in de dieper gelegen weefsels van *Tilia* te weeg brengt, en 3^o de uitkomst van eenige door den Heer KONING genomen proeven omtrent den aard en de hevigheid van het vergif, door de myceliumdraden van den fungus afgescheiden, in het licht wilden stellen.

De infectie van Lindetakken door de sporen van *Leptosphaeria vagabunda* kondigt zich aan door zwarte vlekjes aan de oppervlakte der groene of bruinroode, glanzige, jonge takken, van welke de jongste internodiën het eerst worden aangetast. Zij zijn korter of langer-ovaal, een halven tot anderhalven centim. lang en eenige millimeters breed, en in haar midden steeds voorzien van één of een paar witte stippen. Gaandeweg verandert de zwarte kleur in eene donkerbruine en nemen de vlekken het uiterlijk aan van vaste, broze schildjes, die zich na korter of langer duur van de

omgeving terugtrekken en op eilandjes gaan gelijken, die door eene cirkelvormige sleuf van de rest gescheiden zijn, en ten laatste ook het onder haar gelegen weefsel loslaten en afvallen. Het microscopisch onderzoek leert, dat zij uit platte, tafelvormige, bruine, luchtvoerende cellen bestaan, en dat hare kleur zoowel door eene verandering der celwanden, als door eene wijziging van haren inhoud, die tot eene verschrompelde massa verdicht is, wordt teweeg gebracht. De witte vlekjes zijn ruimten, met kleurlooze, los aaneenliggende, bolvormige cellen gevuld, m. a. w. lenticellen, die, zooals bij vele andere boomen en heesters, de oorspronkelijk door een huidmondje ingenomen plaats, zijn komen vervangen.

De uitkomst van dit onderzoek kan, in verband met het ontstaan der zwarte vlekken, niet anders leiden dan tot de voorstelling, dat de huidmondjes of lenticellen de plaatsen zijn, waar de sporen eener vroegere generatie op nederdaalden en kiemden, en dat de kiembuizen eene vergiftige stof afscheiden, die de hierboven beschreven veranderingen teweeg brengt.

Het lag voor de hand, die kiembuizen of de daaruit voortgekomen myceliumdraden op te sporen. Op de allereerst vervaardigde dwarse doorsneden van de zwarte vlekken en het daaronder gelegen weefsel, scheen echter het doel niet bereikt te zullen worden. Zeer enkel kwam een myceliumdraad in het gezicht, zoodat de indruk ontstond, dat eene verwoesting als op onze plaat I, fig. 17 wordt voorgesteld, in het minst niet in verhouding stond tot het aantal kiembuizen of myceliumtakken, noodig om zoo veel kwaad teweeg te brengen. Ondertusschen werden, nadat ook in andere, en vooral in tangentiale richting het mes door de vlekken, en dieper nog, gevoerd was geworden, hoe langs zoo meer draden ontdekt, zoodat de verhouding tusschen de veroorzaakte schade en de aanleiding daartoe geheel anders bleek te zijn, dan bij het begin van het onderzoek vermoed werd.

Alvorens tot deze uitkomst te geraken, was evenwel vrij wat tijd schijnbaar nutteloos verloren gegaan, en wel ten gevolge van de moeite die het inheeft, de myceliumdraden te herkennen. Deze kruipen in de intercellulaire gangen verder, doch zijn zoo uiterst dun en daarbij zoo geheel kleurloos, dat er tusschen hen en de gezonde celwanden, tusschen welke zij heenloopen, geen onderscheid valt waar te nemen. Eerst nadat men den fijnkorreligen inhoud der myceliumtakken, onder het gebruik van sterker lenzen, heeft leeren kennen, wordt de taak gemakkelijker, en wanneer ten slotte de celwanden van het omliggend schorsweefsel zelf, onder den invloed van het vergif, begonnen zijn van tint te veranderen, kan men verklaren, dat het zoeken geen bezwaar meer oplevert.

Er moet hier echter op eene toevallige bijzonderheid gewezen worden, die, aan het onderzoek der zieke *Tilia*-takken voorafgegaan, wel in staat was geweest onze verwachtingen teleur te stellen. Dat onderzoek betrof nl. zieke takken van *Negundo fraxinifolia* — eene in tuinen veelvuldig voorkomende soort van Esch — en had ons èn door de dikte der myceliumtakken, èn door de bruine tint van hun wand, én door de aanwezigheid van tusschenschotten, in verband met het daarmee knoopige voorkomen op enkele plaatsen, veel spoediger tot ons doel gevoerd. Onder den indruk van deze waarneming, was ons onderzoek van *Tilia* begonnen, en te verwonderen was het dus niet, dat wij in den beginne de taak om verder te komen veel bezwaarlijker vonden, dan zij later in werkelijkheid bleek te zijn.

Er kan geen twijfel bestaan of de veranderingen, die in de zoowel dichterbij als verderaf van de myceliumdraden gelegen weefsels worden opgemerkt, en waartoe 1^o de verkleuring der schors- en bast-parenchymcellen, der phloëemplaten, der mergstralen en van het houtparenchym, en 2^o de vernietiging of vervloeiing dier weefsels behooren, worden door de hoe langs zoo verder naar binnen dringende myceliumdraden met hunne takken voortgebracht, en wel in dien zin, dat door hen eene stof — een enzym — wordt afgescheiden, dat, als een vergif voor levende plantencellen, daarop een doodelijken invloed uitoefent. De oorspronkelijke inhoud toch der cellen wordt onkenbaar en vervangen door een bruinrood vormloos praecipitaat, dat voor tal van reagentia (alcohol, aether, kaliumchromaat, chloorijzer, kaliloog, ammonia, ioodkalium, salpeter- en zwavelzuur) onverschillig blijkt, en slechts door enkele oxydeerende middelen, zooals een mengsel van kalibichromaat en zwavelzuur, of chroomzuur, van zijne kleur beroofd wordt. Het vergif laat de bastvezels ongekleurd, en, voor zoo verre zulks bij microscopisch onderzoek te bepalen valt, onveranderd.

Ten einde de aanwezigheid van eene vergiftige stof proefondervindelijk aan te toonen, handelde de Heer KONING aldus:

Hij sneed een paar honderd zwarte vlekken uit jongen *Tilia*-bast weg, stampte die tot moes onder toevoeging van 20 cM³. gesteriliseerd water, en filtreerde de slijmerige vloeistof door eene Chamberland-Pasteur-kaars. Het filtraat bedroeg 7 cM³. en was lichtgeel van kleur.

Hiermede werden takken en takschijfjes eener gezonde *Tilia* behandeld: gene door ze met een geflambeerd en in de vloeistof gedompeld mes overlans in te snijden of in te spuiten; deze door ze in een horlogeglas of reageerbuisje met de vloeistof te overstelpen. Proeven, in beide richtingen met gesteriliseerd water en schorssap van gezonde

Tilia-takken genomen, moesten als contrôle-proeven dienst doen. De uitkomst van een en ander was, na 8 dagen voor de ingesneden of ingespoten takken, en na 2×24 uur voor de schijfjes:

„dat al wat met gesteriliseerd water of gezond schorsap behandeld was, ongekleurd was gebleven, maar dat de wondranden der ingesneden of ingespoten takken aan den eenen en de vlakke zijden der schijfjes aan den anderen kant, eene, zij het ook lichte, bruine verkleuring hadden ondergaan.”

Nog eene andere, later genomen, proef kwam met de zoeven geschetste uitkomst geheel overeen. Zij betrof eenige, onder de noodige voorzorgen afgesnedene, gezonde Tilia-takken, waarvan een deel met het snijvlak in het filtraat van gezonde, een ander deel in het filtraat van zieke Tilia-schors geplaatst werd. Na 3×24 uur bleek, dat, zooals te verwachten was, het vergif zijn invloed op ondubbelzinnige wijze had uitgeoefend, daar de oorspronkelijke kleur der in zuiver sap geplaatste takjes onveranderd was gebleven, terwijl die der in ziek sap gedompelde van licht bruinrood in donkerbruin veranderd was.

De perithecia van *Leptosphaeria vagabunda* worden aangelegd in het schorsparenchym, maar dringen langzamerhand tot de oppervlakte der takken door, waar zij dan ook, evenals de pycnidiën, gevonden worden. Eerstgenoemden zijn veel talrijker dan de laatsten, en komen: hetzij aan de oppervlakte der schildjes, of wel aan wondranden of in sleuven en diepten voor den dag. Zij hebben een stevigen zwarten wand en een klein ostium, met of zonder papilla, en bevatten talrijke smal-knotsvormige, 8-sporige asci. Hunne breedte of middellijn bedraagt van $\frac{1}{5}$ tot $\frac{1}{2}$ mill. De sporen zijn 132 tot 154 μ lang en 22 μ breed, en vertoonen zooveel verschil in uiterlijk naar gelang van haar leeftijd, dat men dikwerf geneigd zoude zijn aan de aanwezigheid van twee verschillende Pyrenomyceten te gelooven. Aan deze bijzonderheid wordt *Leptosphaeria vagabunda* onder de talrijke soorten van het geslacht dan ook gemakkelijk herkend.

In het allerjongste tijdperk van ontwikkeling zijn de sporen spoelvormig, kleurloos en éencellig; iets later ontstaat er in haar midden een dwars tusschenschot; nog later nemen de twee helften den vorm aan van een zeer stompen kegel (Pl. I, fig. 1 e. f), maar die op een derde van de hoogte als ingesnoerd zich voordoet en dan uit een kussenvormig onder- en een knopvormig bovenstuk bestaat; daarenboven komen er dan in elke der beide helften twee boven elkander gelegene olie-druppels voor. Thans komt er tusschen elke twee druppels een nieuw tusschenschot voor den dag, en worden er dus in plaats van 2, 4 hokjes waargenomen. Nu keeren de sporen tot haar oorspronkelijken

vorm terug. De druppels verdwijnen; de diepere insnoeringen worden door oppervlakkige vervangen, en de spœelvorm openbaart zich opnieuw. Thans echter zijn de sporen viercellig geworden en aangedaan door de lichte olijftint, welke beide eigenschappen den fungus eene plaats onder de soorten van *Leptosphaeria* verzekeren (ibid *g*).

Niettegenstaande de heftige werking van het vergif, dat de myceliumdraden van *Leptosphaeria vagabunda* voortbrengen, en waardoor een aangetast takje den ondergang te gemoet gaat, zijn toch de boomkweekers voor dezen parasiet niet zeer bevreesd, omdat, volgens hunne ondervinding, de zieke deelen afgestooten worden en, zooals zij zich uitdrukken, de boom door het kwaad heengroeit. De juistheid dezer opmerking wordt gestaafd door het feit, dat *Tilia* tot de boomen behoort, die zeer regelmatig, eerst in de diepte van het schors- en later van het bastweefsel, kurklagen voortbrengen, welke al wat zich daarbuiten bevindt van den toevoer van water buitensluiten, en dus aan verdroging prijs geven. Het dus gedoode weefsel, waarin de fungus zich genesteld had, wordt nu vroeger of later afgestooten, of althans onschadelijk gemaakt, en de afwezigheid van huidmondjes en lenticellen aan de oppervlakte van thans blootgekomen deelen, ontneemt aan de sporen elke gelegenheid om de takken opnieuw te besmetten.

Behalve een paar doorgesneden perithecia (*a*), geeft onze figuur aan de buitenzijde van het snijvlak nog een doorgesneden pycnidium (*b*) te zien, d.w.z. een sporenvruchtje, waarin enkel vrije, doch geene in aseï opgesloten sporen te vinden zijn. Dit vruchtje vereenigt in zich de eigenschappen van het geslacht *Phoma*, maar werd tot hertoe niet als soort onderscheiden. Ik noem het daarom: *Phoma Tiliae*, en ken daaraan de volgende eigenschappen toe:

PHOMA TILIAE n. sp. Perithecia primo peridermate velata, denique hoc rupto semilibera, subsphaerica, nigra, tandem vertice perforata, 154—225 μ in diam.; sporulae ellipticae, continuac, hyalinae, ad polos rotundatae, $4.5 \times 2.7 \mu$. Differt a *Ph. velata* Sacc. et *Phoma communi* Rob. sporulis enucleatis et multo minoribus ($4.5 \times 2.7 \mu$ contra $10-12 \times 2.5 \mu$ et $6-7 \times 1.5$).

Deze *Phoma* behoort zeer waarschijnlijk in den ontwikkelingskring van *Leptosphaeria vagabunda* te huis, d.w.z. wordt zeer waarschijnlijk door dezelfde myceliumdraden als de ascusvoerende vorm, maar vroeger, voortgebracht. Het bewijs voor deze stelling zou geleverd zijn, indien men òf uit één en hetzelfde mycelium beide sporenvruchtjes te voorschijn had zien komen; òf uit de sporen van een der beide vormen de tweede had zien ontstaan, òf eindelijk geen der beide vormen ooit (tenzij dan bij hooge uitzondering) afzonderlijk,

maar steeds in gezelschap van den anderen had aangetroffen. Tot nog toe echter hebben deze verschijnselen zich niet voorgedaan, en kan dus over de verwantschap der beide genoemde vormen het laatste woord nog niet gesproken worden.

In den loop van dit opstel hebben wij er reeds op gewezen, dat de boomkweker zich over de infectie zijner lindeboomen met *Leptosphaeria vagabunda* niet bekommert, omdat de zieke deelen afgevoerd en door geene nieuwe vervangen worden. Ondertusschen blijft het zaak, de aangedane takken onschadelijk te maken, en wel omdat de rijpe sporen zoowel der perithecia als der pycnidia in later tijd haar vernielenden invloed opnieuw zouden kunnen openbaren, en het vooruit niet te bepalen is of de smetstof, in sommige gevallen, zich niet verder zou kunnen verbreiden dan vroeger was waargenomen. Mijzelven toch kwamen onder de dunne, soms veel dikkere takken onder de oogen, die in geene geringe mate van de *Leptosphaeria*-ziekte geleden hadden.

VERKLARING DER FIGUREN.

Plaat I. Fig. 1. — Gedeelte eener dwarse doorsnede van een éénjarigen Lindetak, aangetast door *Leptosphaeria vagabunda* Sacc.

De kleurlooze blokjes α vertegenwoordigen de bastbundels; β bruine, in radiale richting zich uitstreckende mergstralen, waarvan sommige naar buiten waaivormig-verbreed; γ een waaivormig-verbreed gedeelte van eene mergstraal met een kleurloozen myceliumdraad en vernietigd weefsel.

- a. Twee perithecia met asci en paraphysen.
- b. Een perithecium met de asci en paraphysen afzonderlijk.
- c. Jonge ascus.
- d. Rijpe asci met sporen en paraphysen.
- e. f. g. Sporen van verschillende ouderdom; e. en f. 2-cellige ongekleurde; g. 4-cellige gekleurde.
- h. Pycnidium van *Phoma Tiliae* Oud.
- i. Takje bij het begin der ziekte. De zwarte vlekken met de witte stip in het midden zijn duidelijk te zien.
- j. Takje in een later tijdperk der ziekte. In plaats van de zwarte vlekken, ontwaart men een schildje (het hoogste) en eene na het afvallen van het schildje achtergebleven wond.
- k. Een oudere, knoestige tak, waarop eenige gesloten perithecia (l).
- m. Lenticel, van welke uit een myceliumdraad dieper is doorgedrongen en aanleiding tot verkleuring der schorsparenchymcellen en vernietiging van weefsel gegeven heeft.

Fig. 3. Een stukje Lindeschors, dwars doorgesneden, om het loslaten van een ziek gedeelte (a) van het nog ongeschondene, dieper gelegene (b) te doen zien. Bij c ziet men de kurklaag, die de scheiding tusschen ziek en gezond weefsel tot stand heeft gebracht.

c. *Hyalophragmiae*.

5. METASPHAERIA TAXI Oud. n. sp. Op de bladeren van *Taxus baccata*. — Nunspeet, 18 Sept. 1898; de Heer BEINS. — Perithecia epigena, valde numerosa, gregaria, $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$ mill. in diam., continuo sub epidermide abscondita, tandem prominentia, vertice perforata, nigra, carbonisata, appanato-globulosa; asci claviformes, saepe curvati, $65-70 \times 9-10 \mu$, paraphysibus filiformibus obvallati; spora 8, distichae, colore destitutae, lanceolatae vel obovato-lanceolatae, 3-septatae, ad septa non constrictae, $18-23 \times 4\frac{2}{3}-5\frac{1}{2} \mu$.

d. *Dictyosporae*.

6. PLEOSPORA NEGUNDINIS Oud. — Op de één- tot driejarige takken van *Negundo fraxinifolia* en *californica*, dikwerf in gezelschap van *Phoma Negundinis* Oud. — Maart, 1900. Bussum, en elders, in het Gooi. — De Heer C. J. KONING.

Ramicola. Perithecia gregaria, primo epidermate vel peridermate tumidulo velata, postea papilla apicali, postremo toto corpore exposita, globoso-depressa, $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ mill. in diam., papillata, nigra, glabra, contextu parenchymatico, fuligineo. Asci cylindraceuti vel cylindraceuto-clavati, subsessiles, vertice rotundati, $120-176 \times 22-23 \mu$, paraphysibus paullo longioribus obvallati, octospori. Sporidia disticha, oblonga, medio leniter constricta, utrimque rotundata, $25-35 \times 12-16 \mu$, primo hyalina, 1-septata, mox flavescens, 3- et 5-, postremo mellea, 7-septata, atque, loculamentis interseptalibus fere omnibus septis 1 vel 2 longitudinaliter denuo divisis, muriformia. A *Pleospora Gilletiana* Sacc. (Fgi ital. del. tab. 330 et Berlese Icon. Fung. vol. II, fasc. 1, tab. XX f. 2) differt ascis latioribus (23μ contra $14-15 \mu$), sporidiis distichis neque monostichis, rectis neque curvatis; absentia hypharum basilarium expositarum.

De hierboven beschreven fungus veroorzaakt zeer veel schade aan de planten, die hij aantast en te gronde richt, en verlies aan den kweeker. Volgens inlichtingen, door den Heer JAC. SMITS, boomkweeker te Naarden, welwillend aan den Heer KONING verschaft, openbaarden zich de ziekteverschijnselen aldaar het eerst in 1898, aan planten, op afgezonden grond geteeld. Op klei- en zavelgronden werden zij tot hiertoe niet waargenomen. In verreweg de meeste gevallen, hebben de bontbladerige exemplaren van *Negundo* veel te lijden, hoewel, als uitzondering op dien regel, vermelding verdient, dat op de kwekerij van den Heer VERSTEGEN te Naarden, p. m. 500 meter van die des Heeren SMITS verwijderd, exemplaren van *Negundo californica*, met enkel groene bladeren, door onze

Pleospora werden aangetast. Op de var. *Kosteriana* van *N. fraxinifolia* en op de goudbonte verscheidenheid dezer laatste, werd de ziekte tot hertoe niet gezien.

Aan takken, ouder dan 3 jaar, komt de *Pleospora* niet voor. De kwecker wordt de ziekte gewoonlijk niet gewaar vóór St. Jan (21 Juni), wat niet belet, dat er in de daarop volgende Septembermaand reeds vele takken gestorven kunnen zijn.

Pleospora Negundinis Oud. en *Phoma Negundinis* Oud., schijnen genetisch bij elkander te behooren. In den regel treft men ze aan denzelfden tak (Pl. I, Fig. 2 *d* en *a* en Fig. *k*, *l* en *m*) in elkanders nabijheid aan, in welk geval de perithecia der eerste aan hun grooteren omvang en lossere verspreiding, die der laatste daarentegen aan hun minderen omvang en meer gedrongen samenzijn herkend worden.

De perithecia van *Pleospora Negundinis* zitten verscholen in het schorsparenchym, maar schijnen, bij gedroogde takjes, door het krimpen van de weekere deelen, op de bastbundels te rusten. Aan hun voet, in het parenchym verborgen, ontdekt men talrijke bruinachtige myceliumdraden, die zich in de rondte verspreiden en vertakken (*d*). In onze afbeelding worden, onder dezelfde omstandigheden, een *Phoma*-pycnidium (*a*) en een bundel bruine, opstaande draden (*b*) van eene zwartschimmel waargenomen, allen op verscholen myceliumhyphen rustend, welke niet van die der *Pleospora*-peritheciën te onderscheiden zijn. Door deze draden wordt, evenals door die van *Leptosphaeria*, een vergif afgescheiden en eene, hoewel oogenschijnlijk niet zoo belangrijke, wijziging van den inhoud der schors- en in het verlengde der mergstralen gelegene parenchymcellen voortgebracht. De aangetaste plekken (*h*) worden aan de oppervlakte der takken over grootere of kleinere uitgestrektheden, van groen roodbruin, en zulks in overeenstemming met het onder de opperhuid gelegen schorsparenchym, dat echter, hoewel evenzeer roodbruin, lichter getint blijft. Sterft een ziekte geviekt takje (*k*), dan gaat de roodbruine kleur in eene grijze over, hoewel de tint van het mycelium onveranderd blijft, en ziet men op de scherp omschreven plekken de perithecia, dikwerf door pycniden voorafgegaan, voor den dag komen. Op de teekening is die roodbruine tint, juist omdat zij aan een gestorven takje ontleend werd, niet voorgesteld. Enkele cellen — de bladgroenhoudende — zijn tot nog toe aan den invloed van het ziekmakend vergif ontsnapt.

Wankleurige weefsel-elementen doen zich bij *Negundo* dikwerf op plaatsen voor, waar myceliumdraden niet te vinden zijn. Bast- en phloëmbundels schijnen aan den invloed van het vergif weerstand te bieden.

De grootste *Pleospora*-perithecia vindt men aan de oudste internodia, zoodat het niet twijfelachtig schijnt, dat deze organismen een geruimen tijd voor hunne volledige ontwikkeling noodig hebben. Hiermede in overeenstemming is het feit, dat de grootere perithecia het boven hen liggend periderma geheel kunnen hebben afgeworpen, terwijl bij kleinere en jongere dit beschuttend laagje nog steeds aanwezig en enkel door de papilla perithecii doorboord is.

Van verwoestingen in den vorm van resorbtie van weefsels en het ontstaan van cavernen, neemt men, geheel anders dan bij *Leptosphaeria vagabunda* op *Tilia*, niets waar. Desniettegenstaande is het vergiftigend vermogen van den *Negundo*- veel krachtiger dan dat van den *Tilia*-fungus, zooals hieruit blijkt dat, volgens de ondervinding der boomkweekers, de eenmaal aangetaste *Negundines* ten doode zijn opgeschreven, terwijl de *Tilia*'s, zooals men zich uitdrukt, door het kwaad heengroeien en stand houden.

Het lijden der *Negundo*-takken wordt, evenals bij *Tilia*, aangekondigd door plaatselijke verkleuringen van het kurkweefsel, waarop eerst roodbruine en later verbleekte, zwartomzoomde vlekken en vlekjes zichtbaar worden. Voornoemde vlekjes beginnen langzamerhand zich te rimpelen en van het lager gelegen schorsparenchym los te maken. Inmiddels worden kleine zwarte lichaampjes, door het periderma heen, zichtbaar, en nemen deze gaande weg zoodanig in hoogte toe, dat zij dit vlies bereiken. Door de drukking, welke zij daarop uitoefenen, wordt de oppervlakte van het takje een weinig oneffener, tot eindelijk de papillen der perithecia het periderma doorboren. In dezen toestand hebben de asci en de sporen, die in het binnenst der peritheciën werden aangelegd, nog geenszins den vollen wasdom bereikt. Eerst wanneer hun middellijn tot ongeveer $\frac{1}{2}$ mill. is toegenomen, zoekt men die organen niet te vergeefs, zoodat dan eerst met het beschrijven en meten begonnen kan worden. Zooals wij vroeger reeds mededeelden, hebben de rijpe sporen (*f*) nu eens een langwerpig-elliptischen, en dan eens een knotsvorm, en eene gele of geelbruine kleur. Bij goed ontwikkelde exemplaren vindt men 7 tusschenschotten en eene oppervlakkige insnoering op de hoogte van het derde. Meest is de voorhelft der spore, d. i. die, welke naar den top van den ascus gekeerd is, iets breder dan de achterhelft. Elk hokje is door overlans loopende kortere tusschenschotten, één of twee in getal, in kleinere kamertjes verdeeld, zoodat het geheel eenige gelijkenis heeft met die van een uit baksteen opgetrokken muur, waardoor de uitdrukkingen: „*Sporae muriformes*”, „*Spores muriformes*”, „*Spores murées*”, „*muriform spores*”, het burgerrecht gekregen hebben. Er zijn sporen, wier overlansche tusschen-

schotten in elkanders verlengde liggen en te zamen eene rechte lijn vormen, maar er zijn er ook, waar 1 en 2 tusschenschotten in de op elkander volgende kamertjes met elkander afwisselen.

De besmetting heeft bij *Negundo* niet door tusschenkomst van stomata, maar waarschijnlijk door die van wonden plaats, welke in de nabijheid van den voet der bladknoppen gevonden worden, en zonder twijfel het gevolg zijn van spanningen gedurende den groei. Dáár althans wordt men meestentijds de eerste wankleurige plekken gewaar. Andere plekken zijn niet buitengesloten; waarschijnlijk echter zullen ook daar wel wonden aan de sporen toegang hebben verleend.

Overzien wij nu nog eens de uitkomsten, waartoe ons het onderzoek der *Tilia*- en *Negundo*-ziekten geleid heeft, dan ontdekken wij, dat beide hierin *overeenstemmen*:

- 1^e. dat zij door Pyrenomyceten worden veroorzaakt: de *Tilia*-ziekte door *Leptosphaeria vagabunda*, de *Negundo*-ziekte door *Pleospora Negundinis*;
- 2^e. dat bij beiden dikwerf lagere vormen, zooals ééne of meer soorten van pycnidiën en Dematicieën aan de perithecia voorafgaan;
- 3^e. dat bij beiden niet de vruchten (perithecia of pycnidia), maar de myceliumdraden de deelen zijn, die het kwaad veroorzaken;
- 4^e. dat bij beiden door die draden een vergif wordt afgescheiden, 't welk bij *Tilia* — en zeer waarschijnlijk ook bij *Negundo* — zijne werking blijft uitoefenen, ook nadat het, door eene Chamberland-Pasteur-kaars gefiltreerd, en dus van alle vaste bestanddeelen bevrijd is geworden, en dat dus in beide gevallen de naaste oorzaak van het ziek worden der plantencellen aan de werking van een enzym moet worden toegeschreven;
- 5^e. dat in beide gevallen dezelfde onderdeelen der schors (de parenchymcellen) worden aangetast, terwijl de prosenchym- of bastvezels en de phloëemstrengen aan den nadeeligen invloed der myceliumdraden schijnen onttrokken te zijn.

Daarentegen wijken beide ziekten van elkander af, doordien:

- 1^o. de myceliumdraden der *Tilia*-ziekte kleurloos, van tusschenschotten verstoken, zeer dun en teeder, en dus niet gemakkelijk te ontdekken zijn, terwijl die der *Negundo*-ziekte aan eene bruinachtige tint het bezit van tusschenschotten en eene groote stevigheid paren en dus veel gemakkelijker in het oog loopen;

- 2°. dat het volumen van alle myceliumdraden gezamenlijk, vergeleken bij de ruimte, waarin zij verspreid liggen, veel geringer is bij *Tilia* dan bij *Negundo*;
- 3°. dat het enzym der *Tilia*-ziekten meer plaatselijk werkt, dat van *Negundo* ook op afstanden, en dat het eerste tot verfloeiing van weefsel aanleiding geven kan, het laatste niet.

VERKLARING DER FIGUREN.

Plaat I, fig. 2. — Gedeelte eener dwarse doorsnede van een éénjarigen tak van *Negundo fraxinifolia* (Acer Negundo), aangetast door *Pleospora Negundinis* Oud.

- a. Pycnidium met *Phoma Negundinis* Oud.
 a'. Hetzelfde, afzonderlijk.
 b. Een bundel onrijpe hyphen eener Dematiee.
 c. Gekleurd mycelium.
 d. Perithecium.
 d'. Hetzelfde, vergroot.
 e. Rijpe asci.
 f. Paraphysen.
 g. Mycelium.
 f'. Sporen.
 h. Een stervend meerjarig takje.
 i. Een stervend bruin stukje schors.
 j. Een gestorven kleurloos stuk schors.
 k. Dood takje.
 l. Perithecia met asci.
 m. Pycnidia van *Phoma*.

SCLEROPLEA n. g.

Genus *Pyrenomycetum* e familia *Sphaeriacearum* et e sectione *Dietyosporarum*, generi „*Pleospora*” proximum, tamen ab eo distinctum perithecio duplici: uno nempe interiore (spurio) tenuiore, incompleto (i.e. sursum hiante), e cellulis rotundatis composito, ascos sporigeros et paraphyses fovente; altero exteriore (vero) crassiore, magis resistente, nigro, carbonaceo, strato parenchymatoso hyalino, satis voluminoso, a priore distincto.

7. *SCLEROPLEA CLIVIAE* n. sp. — Perithecia innato-erumpentia, subgregaria, sphaerico-depressa, calva, 0.5 mill. in diam., summo apice tantum supra epidermidem prominentia et coriaceo-carbonacea; asci cylindraceo-subclavati, in pedicellum brevem et crassum abrupte desinentia, octospora, $100-140 \times 15-35 \mu$, paraphysibus longioribus articulatis obvallati; sporae distichae, fulvo-flavescentes, elliptico-obovatae, utrimque obtusissime rotundatae, muriformes, 7-, rarius 6-septatae, loculis interseptalibus omnibus, ultimis tantum vulgo exceptis, septis 1 vel 2 longitudinaliter divisae, ad septum medium

constrictae, parte dimidia anteriore parum tumidiore, $35 \times 10 - 12 \mu$; paraphyses ascis paullo longiores, articulatae.

Op de bladeren van gekweekte exemplaren van *Clivia nobilis*. December 1899. Hees bij Nijmegen.

In de Vergadering der Afdeeling van 28 November 1896, werd door mij een opstel aangeboden, getiteld: „Notice sur quelques Champignons nouveaux”, dat den 9^{en} December deszelfden jaars in de Zittingsverslagen der Afdeeling in het licht verscheen. Tot de nog onbekende Fungi, in dit opstel behandeld, behoorde ook *Chaetostroma Cliviae*, waarvan op bladz. 226 van genoemde Verslagen eene nauwkeurige beschrijving wordt aangetroffen.

Het door de *Chaetostroma* aangetaste gewas was de welbekende *Clivia nobilis*, en het mij door den Hoogleraar Dr. J. RITZEMA Bos toegezonden zieke exemplaar afkomstig uit den tuin van den Heer GERRITSEN, te Hees bij Nijmegen.

Na sedert 28 November 1896 niets meer van zieke *Clivia*-bladeren vernomen te hebben, ontving ik op den 27^{en} December 1899 een schrijven van den Heer C. J. J. VAN HALL, Candidaat in de Planten Dierkunde en assistent van den Hoogl. RITZEMA Bos te Amsterdam, ter begeleiding van eenige *Clivia*-bladeren uit denzelfden tuin, ook weder door *Chaetostroma Cliviae* aangetast, maar daarenboven in het bezit van perithecia met rijpe asci en sporen, welke laatsten, op grond van haar welbekenden bijzonderen bouw, door den Heer VAN HALL als *Pleospora*-sporen werden herkend.

De zieke bladeren zagen er uit als in Pl. II fig. 4. Aan hunne bovenzijde kon men steeds twee, door eene duidelijke donkere streep van elkander gescheidene onderdeelen onderscheiden, waarvan alleen het kleinere voorstuk met groepjes van peritheciën bezet, het grootere achterstuk daarentegen geheel van deze zwarte stippen verstoken was. De zuiver groene kleur van voorheen was aan het onderstuk niet meer waar te nemen, maar door eene geelgeklekte of gele vervangen, welker gelijkmatigheid in het laatste geval uit de ineen-smelting van aanvankelijk kleinere, later echter in omvang toegenomen vlekken was voortgesproten. Aan het voorste, perithecium-dragende, stuk werd de verandering van groen in geel nooit waargenomen, maar wel een achteruitgang in de frischheid van het groen, gepaard aan het ontstaan van eene bruine tint, en, in verband daarmee, eene opdroging en verdorring, zoodat gezegd konde worden, dat volkomen rijpe peritheciën uitsluitend aan de verdorde toppen der bladeren werden waargenomen. Zooals vroeger werd medegedeeld, kwamen de *Chaetostroma*-puisten wel op de gele onderdeelen van het blad voor, maar ontbraken daar dan ook de verdorde partijen, en bleek de donkere

streep niet de grens tusschen grijsbruine, verdorde perithecium-dragende, en groene of vlekkerige, onvruchtbare, maar wel tusschen gele peritheciumdragende en groene onvruchtbare gedeelten te zijn.

Eene vertikale doorsnede van *Chaetostroma Cliviae* (Pl. II, fig. 2) geeft een denkbeeld van den bouw van dezen fungus, waarvan in ons vroeger opstel slechts een conidium, door zijn basidium ondersteund, werd afgebeeld (Pl. II, fig. 3). De onaangeroerde fungus, 25-maal vergroot, vindt men in Pl. II, fig. 1.

De, wat zijne sporen betreft, met het geslacht *Pleospora* vermaagschapte fungus is, 25-maal vergroot, voorgesteld in Pl. III, fig. 2. In het bladparenchym, tot vollen wasdom gekomen, tracht hij door de opperhuid des blads heen te boren, wat hem dan ook eindelijk gelukt. Zooals men ziet, wordt deze beschuttende laag daarbij nu eens in 2 en dan weder in 3 lipvormige slippen uiteengedreven.

Eene verticale doorsnede door het perithecium en zijne omgeving is afgebeeld op Pl. II, fig. 5. Hier doet zich het merkwaardige geval voor, dat het ware perithecium (*a*) den zoogenaamden nucleus (asci en paraphysen) niet terstond omvat, maar daarvan door eene breede laag parenchymweefsel (*c*), en daarenboven door een valschen peritheciumwand (*d*) gescheiden is. De vraag of deze bijzondere toestand, waarvan ons geen tweede voorbeeld onder de enkelvoudige dictyospore *Pyrenomyceten* bekend was, wellicht door andere mycologen reeds was waargenomen, lokte een nader onderzoek uit, en zoo vonden wij dat daarop reeds eenigermate gezinspeeld werd door SACCARDO, op blz. 277 van Deel II zijner Sylloge, waar de 3^e onderafdeeling van het geslacht *Pleospora*, „*Scleroplea*” geheeten, in behandeling genomen wordt.

SACCARDO nl. verdeelde de talrijke soorten van *Pleospora* in drie rubrieken, met name:

- I. *Eu-Pleospora*.
- II. *Catharinia*.
- III. *Scleroplea*.

Hiervan omvat de 1^e (p. 241) de soorten met dunwandige (vliezige) peritheciën en gekleurde sporen;

de 2^e (p. 275) de soorten met dunwandige (vliezige) peritheciën en kleurlooze sporen, en eindelijk

de 3^e (p. 277) de soorten met dikwandige, als verkoolde peritheciën, en gekleurde sporen.

Eu-Pleospora omvat de meeste en reeds van ouds bekende soorten, steeds met den eenvoudigen naam van *Pleospora* aangeduid; terwijl aan *Catharinia* niet meer dan een achttal, en aan *Scleroplea* slechts twee soorten werden toegeschreven. Ondertusschen werd *Catharinia*

in 1896 door SACCARDO in deel XI zijner Sylloge, en in 1897, onafhankelijk van SACCARDO, door mijzelf in deel II mijner „Révision des Champignons des Pays-Bas”, van ondergeslacht tot zelfstandig geslacht verheven. Eene dusdanige onderscheiding echter viel aan *Scleroplea* niet ten deel.

Met het oog op de hierboven medegedeelde diagnosen, was er geen twijfel of de door Clivia voortgebrachte *Pleospora* moest tot *Scleroplea* behooren, omdat beide kenmerken: een dikke, als verkoolde, wand en gekleurde sporen, aanwezig waren.

De vraag deed zich thans voor of, nu *Catharinia* tot een zelfstandig geslacht verheven was geworden, dezelfde maatregel niet tevens op *Scleroplea* moest worden toegepast. Het kwam ons voor dat daaromtrent geen rechtmatige twijfel konde bestaan, en dat wel op grond: niet alleen dat een dikke, als verkoolde, ondoorzichtige peritheciumwand zeker eene even groote uitzondering onder de soorten van *Pleospora* genoemd konde worden als de kleurlooze sporen van *Catharinia*, maar ook omdat de bouw der perithecia, zooals wij gezien hebben, bij *Scleroplea* veel samengestelder van aard is dan die, welke bij de soorten van *Eu-Pleospora* en *Catharinia* wordt aangetroffen.

Men zoude er zich over kunnen verwonderen, dat SACCARDO den door ons waargenomen bijzonderen bouw der perithecia van *Scleroplea* niet onder de kenmerken van zijn ondergeslacht heeft opgenomen, edoch, de reden daarvan is niet ver te zoeken. De twee soorten toch van *Pleospora*, welke in de Sylloge onder voornoemd ondergeslacht staan opgeteekend, werden, daar zij de organen van exotische, in Nieuw-Zeeland en Argentinië tierende, planten tot verblijfplaats hadden uitverkoren, niet of niet anders dan in verdroogden staat door hem onderzocht, zoodat hij op de beschrijvingen van anderen was aangewezen, die wellicht eveneens onder ongunstige omstandigheden gewerkt hadden of wier aandacht niet bij voorkeur op den inwendigen bouw der perithecia was gevestigd geweest.

Slechts bij *Pleospora nuda* (Sac. Syll. II, 277 = *Pyrenophora nuda* Cooke, *Grevillea* VIII, 68) — door COOKE „nuda” geheeten, omdat hij in de meening verkeerde dat bij dezen fungus geen perithecium tot ontwikkeling was gekomen, maakt SACCARDO eene zinspeling op het door ons waargenomen verschijnsel, en dat wel onder deze bevoordingen: „Secundum COOKE stratum perithecii exterius brunneo-cellulosum a perithecio vero interiore separabile est.”

Ondertusschen dient er op gewezen, dat COOKE, die in het Engelsch schreef, de hem door SACCARDO in de pen gegeven uitdrukking niet gebezigd heeft, maar eenvoudig verklaarde: “These are no true

perithecia. The cells surrounding the perithecial cavity are brown, globose and readily separable." SACCARDO heeft dus de woorden van COOKE verkeerdelijk opgevat, maar is toch, althans wat *Scleroplea Cliviae* betreft, de waarheid zeer nabij gekomen. Hoezeer de uitingen der beide mycologen evenwel uit elkander loopen, ziet iedereen in, die er op let, dat COOKE het bestaan van een waar perithecium ontkent, terwijl SACCARDO, omgekeerd, van twee perithecia gewag maakt, en dat de Engelsche mycolcog onze laag *d* niet als een peritheciumwand erkent, terwijl de Italiaansche geleerde daarop den naam van „perithecium interius” toepast.

Laten wij echter de beide genoemde auteurs voor hunne uitingen verantwoordelijk en raadplegen wij thans uitsluitend de uitkomsten van ons mikroskopisch onderzoek, neêrgelegd in de door den Heer VAN HALL zeer gelukkig weêrgegeven Fig. 5 op plaat II, dan komen wij tot de voorstelling, dat de peritheciën van *Scleroplea Cliviae* zijn opgebouwd uit:

- 1^o. eene dikke, vaste, als verkoolde, zwarte laag cellen (*a*) (het „stratum perithecii externum” van SACCARDO; waarschijnlijk de voortzetting naar beneden en binnen van de „cuticula nigrefacta” van COOKE);
- 2^o. eene verscheidene cellen dikke laag dunwandig parenchym, uit veelhoekige elementen opgebouwd (*c*);
- 3^o. eene onvolkomene, d. i. naar boven niet gesloten laag van lichtbruine afgeronde cellen (*d*), die den nucleus perithecii, d. w. z. de asci en de paraphysen omvat (“the brown and easily separable cells, surrounding the perithecial cavity” van COOKE; “perithecium interius” van SACCARDO),

en dat de verheffing van het ondergeslacht *Scleroplea* tot geslacht bij ons voornamelijk berust op de aanwezigheid van een uit- en inwendig perithecium, van elkander gescheiden door een vrij krachtig ontwikkeld tusschengeschoven parenchym, dat op later leeftijd waarschijnlijk in verweering overgaat en zoo doende het verband tusschen beide genoemde lagen opheft.

Nemen wij aan — wat echter nog door een nader onderzoek zou moeten worden uitgemaakt — dat *Pleospora nuda* Sacc. (= *Pyrenophora nuda* Cooke) en *Pleospora sclerotoides* in den bouw hunner perithecia met *Scleroplea Cliviae* overeenkomen, dan zoude laatstgenoemd geslacht, in te voegen tusschen *Pleospora* en *Pyrenophora*, op dit oogenblik uit 3 soorten bestaan, die allen aan uitheemsche planten gebonden zijn.

Door de toevoeging van jodium neemt de ascuswand van *Scleroplea Cliviae* eene roodbruine (aanwezigheid van glycogeen), de sporewand

Fig 2

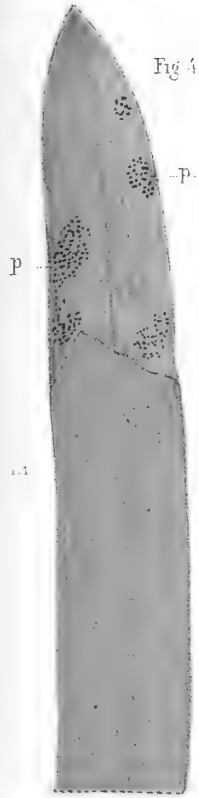


Fig 3



Fig 1

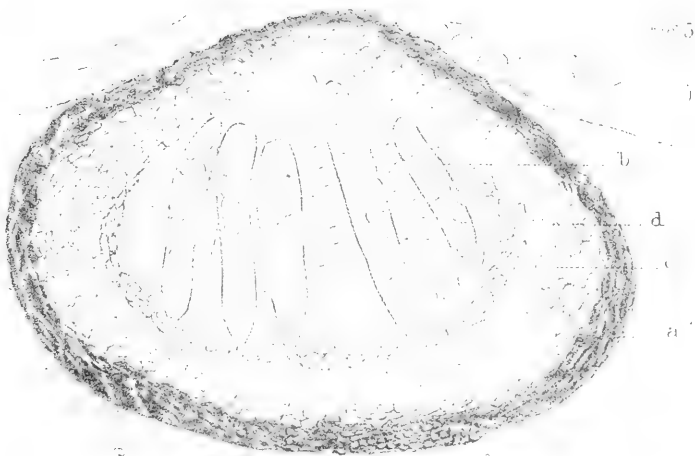
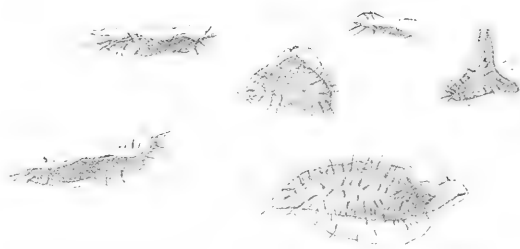
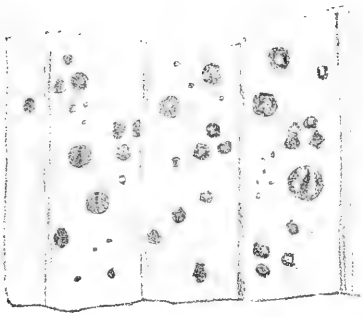


Fig. 1.



1.8.

Fig. 2.



1.25

Fig. 5.

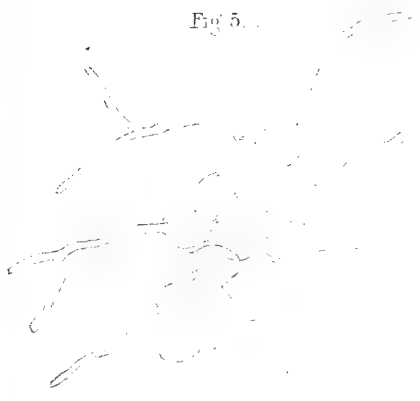


Fig. 3.

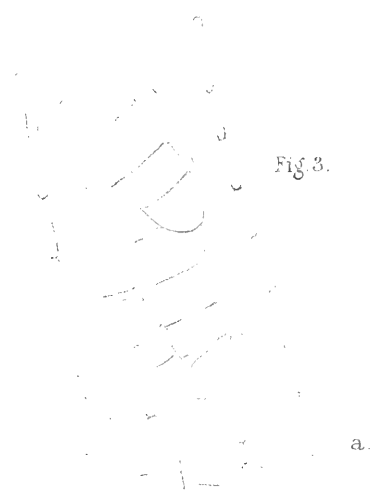


Fig. 4.



1.800

eene blauwgroene, en de inhoud der sporen eene blauwe kleur aan.

De kieming der sporen, door den Heer VAN HALL beproefd in een afkooksel van *Clivia*-bladeren, gelukte naar wensch. Nadat de afzonderlijke sporen sterk gezwollen waren, begonnen velen daarvan kiembuizen uit te zenden (Pl. III, fig. 5.).

De vraag of *Chaetostroma Cliviae* en *Scleroplea Cliviae* als parasieten, dan wel als saprophyten te beschouwen zijn, meenen wij in laatstgenoemden zin te moeten beantwoorden, op grond dat in het weefsel der geel geworden bladeren of onderdeelen van bladeren, waarop zich geene zwarte stippen vertoonden, geen spoor van myceliumdraden te vinden zijn ¹⁾. De verkleuring, waarvan de oorzaak ons onbekend bleef, gaat dus aan het verschijnen van den fungus vooraf.

Door den Heer VAN HALL werd beproefd, een afstervend *Clivia*-blad met de in staat van kieming verkeerende ascosporen van *Scleroplea* te infecteeren. De uitkomst van die proef is niet bijzonder gunstig geweest. Wel ontwikkelden er zich kleine zwarte stipjes in den omtrek der gemaakte wond, maar zij hielden spoedig met groeien op, zoodat het onbeslist bleef of zij al dan niet tot *Chaetostroma* behoorden.

VERKLARING DER FIGUREN.

Plaat II, fig. 4. Een door *Scleroplea Cliviae* aangetast blad. Het voorste bruine gedeelte draagt groepjes van perithecia, waarvan slechts de toppen zichtbaar zijn. Het achterste gele gedeelte draagt geen der beide fungi en bevat geene myceliumdraden.

Fig. 2. Vertikale doorsnede door eene puist van *Chaetostroma Cliviae* Oud., op blz. 226 van het Zittingsverslag der Afdeeling van 28 Nov. 1896 nader omschreven.

Fig. 1. Eenige *Chaetostroma*-puisten, 25-maal vergroot. De borstels, waaraan het geslacht zijn naam te danken heeft, zijn duidelijk waar te nemen.

Fig. 3. Een conidium van *Chaetostroma Cliviae*, rustend op zijn basidium, 500-maal vergroot.

Fig. 5. Vertikale doorsnede door een perithecium van *Scleroplea Cliviae* (216-maal vergroot).

a. buitenst of primair perithecium.

d. binnenst of secundair perithecium.

c. parenchymweefsel tusschen het primair en secundair perithecium.

b. asci.

Plaat III, fig. 1. Oudere en jongere perithecia van *Scleroplea Cliviae* (8-maal vergroot).

Fig. 2. Eenige perithecia van dezelfde, die de opperhuid hebben doen scheuren (25-maal vergroot).

Fig. 5. Eene in kiemenden staat verkeerende spore van dezelfde.

Fig. 3. Een sporevoerende ascus met zijne paraphysen (800-maal vergroot).

Eig. 4. Een viertal sporen van verschillenden ouderdom en grootte, van dezelfde (800-maal vergroot); a. a. a. bevochtigde, b. in water geweekte sporen.

¹⁾ Op ons verzoek had Prof. P. MAGNUS te Berlijn de welwillendheid, de juistheid van ons onderzoek aan eenige hem toegezonden bladeren te toetsen; hij bevestigde die geheel.

Geologie. — De Heer SCHROEDER VAN DER KOLK biedt voor het verslag een opstel aan: „*Over de kleur der zoogenaamd ondoorschijnende mineralen in doervallend licht.*”

Onder de uitwendige kenmerken der mineralen neemt de kleur, zooals bekend is, een voorname plaats in. Bij vele mineralen en wel voornamelijk bij de sulfiden is deze kleur zoo donker, dat zij dikwijls zwart schijnt. Aan het poeder is de ware kleur dezer mineralen daarentegen niet zelden beter op te merken. Bij mineralogisch onderzoek verschaft men zich dit poeder gewoonlijk in geringe doch voldoende hoeveelheid door met het mineraal een streepje op een niet verglaasd biscuitplaatje te zetten. Niet weinige schijnbaar zwarte mineralen geven dan een gekleurde streep, maar niet weinige blijven over, waar de streep even zwart of althans even weinig kleurig is als het mineraal zelf. Vandaar dat bij eenige dozijnen mineralen de streep weinig of geen waarde bezit als onderscheidingskenmerk. Het ligt voor de hand de afwezigheid van kleur toe te schrijven aan de te groote grofheid van het poeder, zoodat de afzonderlijke korrels nog niet doorschijnend zijn. En werkelijk treedt in zeer vele gevallen een duidelijke kleur op, zoodra men het poeder fijnwrijft. Dit fijnere poeder verkrijgt men gemakkelijk door de streep met een hard voorwerp, een kwartsbrokje of een ander biscuitplaatje uit te wrijven.

De volgende mineralen leveren treffende voorbeelden:

Pyriet licht bruinachtig lila; galeniet bruin tussehen bistre en oostindischen inkt; clauthaliet roodbruin; pentlandiet lila; covellien min of meer bruinachtig groen; antimoniet zeer helder geelbruin; chalkopyriet prachtig donkerviolet; boulangeriet roodbruin; bornoniet bruin.

Het behoeft wel nauwelijks gezegd te worden, dat een beschrijving dezer kleuren in woorden niet anders dan gebrekkig kan zijn; een juist begrip is slechts te verkrijgen, wanneer men zelf deze proeven herhaalt. Het verdient daarbij aanbeveling de kleur steeds met een uitgewreven grafietstreep te vergelijken. Om deze proeven te vergemakkelijken moge hier een lijst volgen, waarin die mineralen, wier streepkleur eenigszins overeenkomt zijn bijeengevoegd. Volkomen overeenstemming heb ik echter nooit aangetroffen en ook is zelfs matige gelijkenis van de kleuren van twee verschillende mineralen nog zeer zeldzaam.

groen: molybdaeniet, covellien en borniet;

violet: chalkopyriet en pentlandiet;

lichtbruin met lila tint: pyriet en eenigszins smaltien, cobaltien

en ilmeniet: dit laatste mineraal nadert tot sommige meer roodbruine tetraedrietten;

lichtgeelbruin: antimoniet en jamesoniet, terwijl hausmanniet en mangaaniet tot de volgende groep naderen;

roodbruin: boulangeriet en elauthaliet: de bournoniet is minder rood en vormt wat kleur betreft een overgang tot stephaniet, die nadert tot geelzwart;

geelzwart: bij de eerste mineralen dikwijls met een groenachtigen tint. Galeniet, enargiet en chalkosien; verder nog seleenkoper, argentiet en berthieriet. Eindelijk zou hier nog anthraciet kunnen worden genoemd;

licht bruin grijs: magnetiet en polianiet; dan nog stannien en koryniet, heewel de streep dezer laatstgenoemde mineralen vrij zuiver grijs is.

Nog zuiverder is het grijs van grafiet en pyrrhotien.

De bovengenoemde kleuren waren een onmiddellijk gevolg van de fijnheid van het poeder, welks deeltjes tengevolge dier fijnheid doorzichtig waren. Intusschen heeft deze fijne verdeling bij sommige mineralen nog een anderen invloed, dien ik hier voorloopig wil vermelden, al is het mijn plan er naderhand uitvoeriger op terug te komen.

Het verschijnsel laat zich het best bij sommige koperhoudende mineralen en bijzonder goed bij cupriet waarnemen. Wanneer men de bruinroode streep hier uitwrijft wordt de kleur meer en meer groenachtig en eindigt met in een blauwachtig groen over te gaan. Wanneer men de atmosfeer met een druppel glycerine afsluit treedt deze verkleuring echter niet op. Deze zelfde eindkleur verkrijgt men met azuriet en malachiet.

Ik behoef er wel nauwelijks op te wijzen dat al deze kleurverschijnselen veel kunnen bijdragen tot een gemakkelijke herkenning der mineralen.

Sterrenkunde. — De Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN biedt eene mededeeling aan, getiteld: „*De beweging der Aardpool volgens de waarnemingen van de laatste jaren*”.

1. In mijne laatste mededeeling over de beweging der aardpool in *Archives Néerlandaises. Série II, Tome II* vermeldde ik in een naschrift met een enkel woord, hoe de uitkomsten uit de nieuwste waarnemingen, door ALBRECHT in zijn „*Bericht am Schlusse des Jahres 1898*” afgeleid, zich aan mijne formules aansloten.

Sedert dien tijd heeft Prof. ALBRECHT zijne samenstellingen en berekeningen wederom over een jaar verder uitgestrekt en daarom trent

eene nieuwe verhandeling¹⁾ in het licht gegeven. Hiermede wordt in het onderzoek van ons vraagstuk in zeker opzicht een tijdvak afgesloten. Tot het jaar 1899 berustten de verkregen uitkomsten op de vrijwillige samenwerking van een aantal sterrenwachten. Op het einde van dat jaar is echter de nieuwe internationale organisatie in werking getreden, volgens welke op een zestal opzettelijk daartoe ingerichte stations, op den parallel van 39°8' noorderbreedte gelegen, op volkomen gelijkvormige wijze waarnemingen volgens de methode van Horrebow uitgevoerd worden.

Het kwam mij daarom voor dat er aanleiding bestond, nu eene nieuwe vergelijking uit te voeren tusschen mijne formules en de door ALBRECHT afgeleide uitkomsten uit alle waarnemingen der laatste 10 jaren.

2. ALBRECHT beschouwt voor het tijdvak 1890—1895.0 de uitkomsten in zijn „*Bericht im December 1897*” verkregen als definitief. In zijn laatste „*Bericht*” behandelt hij dus alleen het tijdvak van 1895.0 tot 1899.8, voor hetwelk hij over de waarnemingen van nagenoeg dezelfde sterrenwachten als vroeger beschikken kon.

Ter vergelijking koos ik voor de 14-maandelijksche beweging mijne elementen II op pag. 481 (35) van *Archiv. Néerl.* T. II, voor de jaarlijksche mijne uitkomsten uit het tijdvak 1890—96 afgeleid in *Verst. Akad. v. Wet. Amst.* 1898 Juni.

Hieronder volgen de uitkomsten dezer vergelijking. De verschillen tusschen waarneming en berekening zijn uitgedrukt in duizendste deelen van seconden.

x ALBRECHT — x berekend.

	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
1890	— 93	— 48	— 3	+ 29	+ 22	+ 22	+ 6	— 32	— 75	— 88
91	— 90	— 36	+ 6	+ 20	+ 50	+ 44	+ 17	+ 1	+ 6	+ 29
92	+ 46	+ 49	+ 2	— 23	— 43	+ 21	+ 43	+ 29	— 10	— 29
93	— 20	— 9	+ 8	+ 14	+ 3	+ 41	+ 20	+ 6	— 2	+ 6
94	+ 18	+ 34	+ 50	+ 56	+ 22	+ 9	— 5	— 8	+ 9	+ 42
95	+ 49	+ 19	— 26	— 70	— 85	— 63	— 15	— 17	— 4	+ 18
96	+ 44	+ 50	+ 22	— 11	— 44	— 44	— 36	— 19	+ 8	+ 42
97	+ 65	+ 58	+ 22	— 21	— 59	— 77	— 84	— 66	+ 7	+ 53
98	+ 113	+ 130	+ 95	+ 52	— 15	— 89	— 103	— 72	— 55	— 46
99	+ 11	+ 81	+ 130	+ 150	+ 123	+ 20	— 69	— 109	— 98	

¹⁾ TH. ALBRECHT, Bericht über den stand der Erforschung der Breitenvariation am Schlusse des Jahres 1899. Berlin 1900.

y ALBRECHT — y berekend.

	0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
1890	- 26	+ 55	+ 90	+ 70	+ 24	+ 4	- 25	- 27	- 28	- 47
91	- 54	- 13	+ 23	+ 74	+ 41	- 38	- 100	- 125	- 74	+ 5
92	+ 70	+ 91	+ 33	- 29	- 75	- 2	+ 36	+ 45	0	- 13
93	- 8	+ 11	+ 10	- 10	- 22	+ 9	- 11	- 5	- 5	- 19
94	- 15	- 12	+ 16	+ 49	+ 17	+ 6	- 4	- 6	0	+ 4
95	- 14	- 7	- 20	- 32	- 26	- 21	+ 41	+ 50	+ 42	+ 10
96	- 5	- 22	- 43	- 36	+ 5	+ 56	+ 64	+ 58	- 8	- 2
97	- 6	- 28	- 42	- 61	- 42	- 2	+ 71	+ 127	+ 169	+ 88
98	+ 59	+ 26	- 36	- 85	- 93	- 60	+ 7	+ 56	+ 87	+ 87
99	+ 72	+ 23	- 14	- 52	- 67	- 64	- 23	+ 3	+ 28	

Daaruit volgt als middelbare waarde der afwijkingen :

$$\sqrt{\frac{\sum \Delta x^2}{n}} = \pm 0'',054 \qquad \sqrt{\frac{\sum \Delta y^2}{n}} = \pm 0'',050.$$

of als men de uitkomsten voor 1899.0 tot 1899.8, die waarschijnlijk voorsnog minder zeker zijn, buiten rekening laat :

$$\sqrt{\frac{\sum \Delta x^2}{n}} = \pm 0'',047 \qquad \sqrt{\frac{\sum \Delta y^2}{n}} = \pm 0'',050.$$

Vroeger werd voor de middelb. afwijking resp. $\pm 0'',040$ en $\pm 0'',045$ gevonden en men ziet dus dat de overeenstemming er in de laatste jaren niet beter op geworden is. Dat ik nu voor de 14-maandelijksche beweging niet de uitkomsten uit het beschouwde tijdvak alleen gebruikte kan de afwijkingen iets vergroot hebben, doch zal zeker niet van grooten invloed zijn.

3. In de eerste plaats moest nu onderzocht worden, of de overeenstemming zoude kunnen verbeterd worden door uit het geheele tijdvak nieuwe elementen voor de jaarlijksche beweging af te leiden, al was het reeds dadelijk onwaarschijnlijk dat daardoor de afwijkingen in eenigszins aanzienlijke mate zouden kunnen verkleind worden.

Voor die afleiding is uitgegaan van bovenstaande verschillen

waarn.—rek., en zijn daarnaar verbeteringen der aangenomen elementen bepaald. De waarden sedert 1899.0 werden buiten rekening gelaten en de uitkomsten van de gebruikte 9 jaren 1890.0 tot 1898.9 werden weder tot 10 middentallen saamgetrokken.

Zoo werden voor de componenten der jaarlijkse beweging de volgende verbeterde waarden gevonden :

$$x = + 0''.100 \cos 2 \pi \frac{t-270}{365} \quad y = + 0''.054 \cos 2 \pi \frac{t-148}{365}$$

en daaruit verder :

Stand groote as ellips 19° Oost v. merid. v. Greenw.

Bewegingsecomponenten volgens de hoofklassen :

$$x' = + 0''.104 \cos 2 \pi \frac{t-Oct. 5}{365} \quad y' = - 0''.044 \sin 2 \pi \frac{t-Oct. 5}{365}$$

dus slechts weinig anders dan vroeger.

De veranderingen welke de berekende coördinaten (op de oorspronkelijke assen) voor de 10 punten van uitgang ondergaan, benevens de verschillen waarn.—rek. volgen hieronder :

Δx ber.	W—R.	Δy ber.	W—R.
+ 0''018	— 0''003	+ 0''007	— 0''007
+ 22	+ 05	— 01	+ 12
+ 19	+ 01	— 09	+ 13
+ 08	— 03	— 14	+ 07
— 06	— 10	— 13	— 06
— 18	+ 03	— 07	+ 02
— 22	+ 05	+ 01	+ 08
— 19	— 01	+ 09	+ 10
— 08	— 05	+ 14	+ 06
+ 06	— 03	+ 13	00

Leidt men nu weder de middelbare waarden af van de overblijvende verschillen W.—R. voor de oorspronkelijke coördinaten van ALBRECHT, dan vindt men :

uit de 99 waarden van 1890.0 tot 1899.8

$$\sqrt{\frac{\sum \Delta x^2}{n}} = \pm 0''.050 \qquad \sqrt{\frac{\sum \Delta y^2}{n}} = \pm 0''.048$$

uit de 90 waarden van 1890.0 tot 1898.9

$$\sqrt{\frac{\sum \Delta x^2}{n}} = \pm 0''.045 \qquad \sqrt{\frac{\sum \Delta y^2}{n}} = \pm 0''.049$$

De middelbare waarde der afwijkingen blijft, zooals men ziet, ook nu nog grooter dan vroeger voor de jaren 1890 tot 1897 gevonden was, en voor de laatste jaren behouden die afwijkingen een zeer duidelijk systematisch karakter. Het wordt dus, ook al blijft de mogelijkheid open, dat systematische waarnemingsfouten hier toch nog eene grootere rol spelen dan vermoed kon worden, waarschijnlijk dat de ware poolbeweging reeds nu merkbaar van mijne eenvoudige formules afwijkt.

Is dat zoo, dan kan men 3 onderstellingen maken:

1^o. De jaarlijksche beweging is saamgesteld er dan aangenomen werd.

2^o. De elementen der 14-maandelijksche beweging zijn niet standvastig.

3^o. Nevens die beide bestaan nog andere partieele bewegingen.

Iedere waargenomen beweging zal *mathematisch* in elk der 3 onderstellingen kunnen verklaard worden en het blijft dan nog slechts de vraag welke van haar *physisch* tot de meest eenvoudige verklaring zal leiden.

Eene beslissing daaromtrent zal waarschijnlijk eerst na lang voortgezette nauwkeurige waarnemingen mogelijk zijn. Toch heb ik, om latere onderzoekingen in deze richting voor te bereiden, reeds nu nagegaan tot welke gevolgtrekkingen het hier bewerkte materiaal *in de twee eerste onderstellingen* voeren zou.

4. In de eerste plaats is ondersteld dat de aangenomen 14-maandelijksche beweging juist is en dat hare elementen standvastig zijn. Er is dan onderzocht welke jaarlijksche beweging zou gevonden worden, achtereenvolgens voor de drie tijdvakken: 1890—1892, 1893—1895 en 1896—1898.

De volgende uitkomsten werden verkregen:

1890—1892.

$$x = + 0''.118 \cos 2 \pi \frac{t - 247}{365} \qquad y = + 0''.092 \cos 2 \pi \frac{t - 117}{365}$$

1893—1895.

$$x = + 0''.113 \cos 2 \pi \frac{t - 268}{365} \quad y = + 0''.065 \cos 2 \pi \frac{t - 149}{365}$$

1896—1898.

$$x = + 0''.090 \cos 2 \pi \frac{t - 302}{365} \quad y = + 0''.047 \cos 2 \pi \frac{t - 217}{365}$$

Daaruit werd verder afgeleid:

1890—1892 Groote as ellips 34° Oost.

1893—1895 " " " 19° Oost.

1896—1898 " " " 4° West.

Bewegingscomponenten volgens de hoofdassen:

1890—1892.

$$x' = + 0''.135 \cos 2 \pi \frac{t - \text{Sept. 21}}{365} \quad y' = - 0''.063 \sin 2 \pi \frac{t - \text{Sept. 21}}{365}$$

1893—1895.

$$x' = + 0''.119 \cos 2 \pi \frac{t - \text{Oct. 5}}{365} \quad y' = - 0''.055 \sin 2 \pi \frac{t - \text{Oct. 5}}{365}$$

1896—1898.

$$x' = + 0''.090 \cos 2 \pi \frac{t - \text{Oct. 27}}{365} \quad y' = - 0''.047 \sin 2 \pi \frac{t - \text{Oct. 27}}{365}$$

Wanneer men de verschillen tussehen deze uitkomsten niet aan storingen bij de waarnemingen wil toeschrijven, zou dus, bij de gemaakte onderstelling, volgen, dat de elementen der jaarlijkse beweging geleidelijk veranderd zijn. De pool zou in hare beweging teruggebleven zijn, of haar omloop feitelijk in meer dan een jaar volbracht hebben, terwijl de baanellips kleiner geworden en tevens gedraaid zou zijn in eene richting tegengesteld aan die der pool zelve ¹⁾.

5. Vervolgens ben ik uitgegaan van de tweede onderstelling. Ik nam de jaarlijkse beweging als standvastig aan en voerde daarvoor in de eerste plaats de elementen in, die ik hierboven in § 3 afleidde. De 14-maandelijke beweging werd dan afzonderlijk afgeleid voor dezelfde driejaarlijkse tijdvakken die in § 4 beschouwd werden.

¹⁾ Zie ook: CHANDLER, *Astr. Journ.* Vol. XIX, N^o. 446.

De verkregen uitkomsten waren de volgende:

	Amplitude.		Corr. Epoche.	
	naar x	naar y	naar x	naar y
1890—1892	0''188	0' 175	— 12 d.	— 11 d.
1893—1895	0.131	0.138	— 2	— 2
1896—1898	0.119	0.132	+ 24	+ 28

Daarna werd in de tweede plaats de jaarlijkse beweging aangenomen zooals zij vroeger uit de jaren 1890—1896 afgeleid was en dan de berekening op dezelfde wijze herhaald.

De uitkomsten waren nu:

	Amplitude.		Corr. Epoche.	
	naar x	naar y	naar x	naar y
1890—1892	0'173	0''168	— 9 d.	— 8 d.
1893—1895	0.146	0.146	— 4	— 4
1896—1898	0.105	0.126	+ 29	+ 32

dus in hoofdzaak gelijk aan die der eerste berekening.

Wanneer men de jaarlijkse beweging als standvastig aanneemt, vindt men dus voor de 14 maandelijksche vrij sterk en vrij regelmatig afnemende waarden der amplitude, en dit zoowel uit de x als uit de y ¹⁾. Voor de epoche vindt men uit het eerste en tweede tijdvak eene vrij goede overeenstemming ²⁾, doch uit het derde eene aanmerkelijk afwijkende waarde.

Daar nu de realiteit dier laatste afwijking niet waarschijnlijk is, wordt hierdoor ook afbreuk gedaan aan de kracht der argumenten, welke voor het aannemen eener amplitude-vermindering zouden pleiten³⁾, welke door wrijvingsinvloeden kon verklaard worden.

¹⁾ Zie ook *Archiv. Néerl.* T. II, p. 475 (29).

²⁾ Zie ook *Archiv. Néerl.* T. II, p. 469 (23).

³⁾ CHANDLER vindt volgens zijne empirische theorie de amplitude periodiek veranderlijk, en wel zoo dat zij in deze jaren zoude afnemen. De grondslagen voor zijne formule komen mij eeliter ook nu nog niet genoegzaam zeker voor.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAAALS biedt een opstel aan: „*Eigenschappen der druklijnen voor coëristeerende fasen van mengsels*”,

In de Verslagen en Mededeelingen der Akademie voor 1891 heb ik een expliciete uitdrukking voor de drukking afgeleid voor het geval, dat een der fasen van een mengsel als een verdund gas mag worden beschouwd.

Sedert is op verschillende wijze langs proefondervindelijken weg de loop der waarde van de drukking voor verschillende mengsels bepaald, zoodat er aanleiding is om de gegeven formule aan de uitkomsten van het experiment te toetsen.

In de gegeven formule komt een hulpgrootheid μ_x voor, welke voorstelt: $pv - \int p dv$ of $pv - MRT \log(v - b_x) - \frac{ax}{v}$, terwijl het differentiaalquotient dezer grootheid naar x , nl. $\left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_{pT}$ bij benadering

gelijk gesteld kon worden met $-\frac{d\frac{ax}{b_x}}{dx}$.

Als voorbeelden wijs ik op twee vormen dezer lijnen, welke in de Verslagen dezer Akademie zijn medegedeeld: 1^o door den Heer HARTMAN bij mengsels van Chloormethyl en CO₂ en 2^o door den Heer CUNAEUS bij mengsels van Aceton en Ether. De lijn door den Heer HARTMAN geteekend is merkwaardig wegens het eenvoudig beloop van $p = f(x_1)$, welke bijna een rechte lijn is, en die van den Heer CUNAEUS, wegens de omstandigheid, dat in de lijn $p = f(x_2)$ een duidelijk buigpunt optreedt. Wij zullen door het onderzoek in hoever deze lijnen in de gegeven formule passen, gelegenheid hebben op te merken, dat deze twee vormen in zeker opzicht mogen beschouwd worden als twee grensgevallen. Om de schrijfwijze der gegeven formule te vereenvoudigen zal ik voor $\frac{\mu_x}{MRT}$ voortaan slechts

μ_x schrijven. Evenzoo zal ik $\frac{\left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_{pT}}{MRT}$ voorstellen door μ'_x , en een dergelijke uitdrukking voor het tweede differentiaalquotient door μ''_x . De waarde dezer grootheden voor $x = 0$ en $x = 1$ zullen dan zijn: μ_0 , μ'_0 , μ''_0 en μ_1 , μ'_1 en μ''_1 . Dan kan p voorgesteld worden door de formule:

$p = MRT(1-x_1) e^{\mu x_1 - x_1 \mu' x_1 - 1} + MRT x_1 e^{\mu x_1 + (1-x_1) \mu' x_1 - 1}$
 of

$$p = p_0 (1-x_1) e^{\mu x_1 - \mu_0 - x_1 \mu' x_1} + p_1 x_1 e^{\mu x_1 - \mu_1 + (1-x_1) \mu' x_1}$$

De gedaante van p als functie van x_2 is in het algemeen niet expliciet te geven. Maar men heeft bij gelijke waarde van p tus-
 schen x_1 en x_2 de betrekking welke uit de gelijkheid van $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{p,1}$
 voor beide fasen volgt:

$$\frac{x_1}{1-x_1} e^{\mu' x_1} = \frac{x_2}{1-x_2}.$$

Nemen wij nu in aanmerking, dat bij zeer lage temperaturen,

de waarde van μ'_x approximatief gelijk is aan $-\frac{d \frac{ax}{bx}}{dx}$, dan zijn
 er een paar grensgevallen aan te geven omtrent den loop der
 grootheden $\frac{ax}{bx}$, en de vormen welke de druklijnen in die grens-
 gevallen zullen aannemen, zullen dan evenzeer als grensvormen

mogen beschouwd worden. Dat μ'_x bij benadering aan $-\frac{d \frac{ax}{bx}}{dx}$
 mag gelijkgesteld worden, heb ik reeds aangenomen in mijn: Théorie
 Moléculaire — en de gevolgen welke uit die gelijkstelling daar zijn
 afgeleid zijn sedert door de eigenschappen van de plooi puntlijnen
 voor mengsels, die een minimum kritische temperatuur vertoonen,
 in die mate bevestigd, dat ik met gerustheid verdere gevolgen uit
 die approximatieve gelijkstelling meen te mogen afleiden. Ik zal
 echter eerst uit de gegeven waarden voor p andere vergelijkingen
 afleiden, welke onafhankelijk van die gelijkstelling zijn.

Schrijven wij $p = MRT e^{\mu x_1 - x_1 \mu' x_1 - 1} \{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'}\}$, dan volgt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{p} \frac{dp}{dx_1} &= -x_1 \mu''_{x_1} + \frac{(e^{\mu' x_1} - 1) + x_1 e^{\mu' x_1} \mu''_{x_1}}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu' x_1}} = \\ &= \frac{(e^{\mu' x_1} - 1) [1 + x_1 (1 - x_1) \mu''_{x_1}]}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu' x_1}} \end{aligned}$$

Deze laatste waarde komt geheel overeen met die welke men vindt door uit te gaan van de streng juiste vergelijking:

$$v_2 \frac{dp}{dx_1} = (x_2 - x_1) \left(\frac{d^2 \zeta}{dx_1^2} \right)_{pT}$$

als men tegenover v_2 , het volume van een molekuul in de damp-phase, verwaarloost de waarde van v_1 en $\left(\frac{dv_1}{dx_1} \right)_{pT}$ en v_2 gelijkstelt aan $\frac{MRT}{p}$. Voor ζ kan men n.l. stellen $\psi + pv$, dan vindt men

$$\left(\frac{d\zeta}{dx_1} \right)_{pT} = MRT \log \frac{x_1}{1-x_1} + \left(\frac{d\mu}{dx_1} \right)_{pT}$$

en

$$\left(\frac{d^2 \zeta}{dx_1^2} \right)_{pT} = \frac{MRT}{x_1(1-x_1)} + \left(\frac{d^2 \mu}{dx_1^2} \right)_{pT}$$

Na eliminatie van x_2 vindt men:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dx_1} = \frac{x_2 - x_1}{x_1(1-x_1)} \left\{ 1 + x_1(1-x_1) \mu''_{x_1} \right\} = \frac{(e^{\mu'_{x_1}} - 1) [1 + x_1(1-x_1) \mu''_{x_1}]}{(1-x_1) + x_1 e^{\mu'_{x_1}}}$$

De bekende gevolgen van deze vergelijking zijn 1^o. $\frac{dp}{dx_1} = 0$ als $e^{\mu'_{x_1}} = 0$ of $\mu'_{x_1} = 0$ of $x_2 = x_1$ en 2^o. $\frac{dp}{dx_1} = 0$ als $1 + x_1(1-x_1) \mu''_{x_1} = 0$ of $\left(\frac{d^2 \zeta}{dx_1^2} \right)_{pT} = 0$.

Uit

$$\frac{dp}{dx_1} = p \frac{(e^{\mu'_{x_1}} - 1) [1 + x_1(1-x_1) \mu''_{x_1}]}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}}$$

leiden wij af

$$\begin{aligned} \frac{\frac{d^2 p}{dx_1^2}}{\frac{dp}{dx_1}} &= \frac{1}{p} \frac{dp}{dx_1} \frac{(e^{\mu'_{x_1}} - 1) + x_1 e^{\mu'_{x_1}} \mu''_{x_1}}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}} + \frac{e^{\mu'_{x_1}} \mu''_{x_1}}{e^{\mu'_{x_1}} - 1} + \\ &+ \frac{(1 - 2x_1) \mu''_{x_1} + x_1(1-x_1) \mu'''_{x_1}}{1 + x_1(1-x_1) \mu''_{x_1}} \end{aligned}$$

of

$$\frac{\frac{d^2p}{dx_1^2}}{\frac{dp}{dx_1}} = \mu''_{x_1} \left\{ -x_1 + \frac{e^{\mu'_{x_1}}}{e^{\mu'_{x_1}} - 1} + \frac{(1 - 2x_1)}{1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}} \right\} + \mu'''_{x_1} \frac{x_1(1 - x_1)}{1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}} .$$

Stellen wij eenige bijzondere gevallen.

Zij $e^{\mu'_{x_1}} = 1$ of $\mu'_{x_1} = 0$, (a)

dan vinden wij:

$$\frac{d^2p}{dx_1^2} = p \mu''_{x_1} \{ 1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1} \}$$

Mocht μ''_{x_1} positief zijn, dan is $\frac{d^2p}{dx_1^2}$ mede positief; in dat geval is er dus een minimumdruk. Maar uit de gelijkstelling van

$MRT \mu'_{x_1}$ met $\frac{d\left(\frac{a_{x_1}}{b_{x_1}}\right)}{dx_1}$ volgt: $MRT \mu''_{x_1} = -\frac{d^2\left(\frac{a_{x_1}}{b_{x_1}}\right)}{dx_1^2}$. Wij besluiten

dus, dat bij zeer lage T er een minimumdruk is voor dat mengsel, waarvoor $\frac{a_x}{b_x}$ een maximumwaarde bezit. Een mengsel, dat een maximum-

waarde voor $\frac{a_x}{b_x}$ zou bezitten, is echter nog niet gevonden, en er is twijfel gerezen of voor normale stoffen dit ooit zal voorkomen.

Mocht μ''_{x_1} negatief zijn, dan is zoolang $1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}$ posi-

tief is $\frac{d^2p}{dx_1^2}$ negatief. Dus dan is er voor p een maximumwaarde

voor dat mengsel dat een minimum aanwijst voor $\frac{a_x}{b_x}$. En hiervan

zijn tal van voorbeelden gevonden. Mocht μ''_{x_1} zoo sterk negatief

zijn, dat $1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}$ mede negatief is, dan heeft p weder

een minimumwaarde. Dat $1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}$ negatief is, beteekent

echter dat $\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1^2}\right)_{p,T}$ negatief is, en kan dus alleen bij labiele fasen

voorkomen. En ook hiervoor geldt de uitspraak, dat er ernstige

twijfel is gerezen, of dit ooit voor mengsels van normale stoffen het geval kan zijn.

Zij

$$x_1 = 0, \quad (b)$$

dan vinden wij:

$$\left(\frac{d^2 p}{dx_1^2} \right)_0 = p_1 \mu''_0 (2 e^{\mu'_0} - 1)$$

Is bij $x_1 = 0$ de drukking toenemende, dan heeft $\left(\frac{d^2 p}{dx_1^2} \right)_0$ hetzelfde teeken als μ''_0 . Mocht ook aan de zijde, waar $x_1 = 1$ is, de drukking toenemen, en er dus voor zekere waarde van x_1 een maximumdruk zijn, dan heeft over de geheele lijn $p = f(x_1)$ de grootheid $\frac{d^2 p}{dx_1^2}$ het teeken van μ'' , hetwelk dan noodwendig negatief is. De onderstelling

dat $MTR \mu''_{x_1} = - \frac{d^2 a}{dx^2}$ mag gesteld worden, doet het teeken van μ''_{x_1} afhangen van

$$- 2 b_1^2 b_2^2 \frac{\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - 2 \frac{a_{12}}{b_1 b_2}}{[b_1(1-x) + b_1 x]^3},$$

ten minste als voor b_{12} de benaderde waarde $\frac{b_1 + b_2}{2}$ in de plaats gesteld wordt. Maar al mocht dit niet geheel juist zijn, dan is toch niet voor μ''_x een waarde te verwachten, die veel van den gegeven vorm afwijkt. De gegeven vorm doet het teeken van μ''_x afhangen van $\left(\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - 2 \frac{a_{12}}{b_1 b_2} \right)$, zoodat over de geheele kromme dat teeken onveranderlijk blijft.

Mocht aan een der kanten de druk afnemen, dan is, als wij aan dien kant $x_1 = 0$ stellen, de waarde van $e^{\mu'_0}$ kleiner dan 1. Wij hebben dan $\frac{x_2}{x_1} < 1$. Maar eerst als $\frac{x_2}{x_1} < \frac{1}{2}$, zal het teeken van $\left(\frac{d^2 p}{dx_1^2} \right)_0$ van dat van μ''_0 verschillen.

Mocht aan een der zijden juist een maximumdruk zijn, dan is $e^{\mu'_0} = 1$, en dus $\left(\frac{d^2 p}{dx_1^2} \right) = p_1 \mu''_0$. Dit is of geheel of bijna het geval bij de mengsels van acetone en ether door CUNAEUS onderzocht. Aan

de etherzijde is de druk maximum, en de eenvoudige loop der lijn $p = f(x_1)$, waarbij de kromming steeds zoodanig is dat $\frac{d^2p}{dx_1^2} < 0$ is, volgt dus onmiddellijk uit deze onderstelling.

Hebben wij in deze lijn van CUNAEUS het geval dat een van de mengsels een minimum kritische temperatuur bezit, al is dit ook juist een der componenten, bij de lijn van HARTMAN hebben wij of geheel of bijna het geval dat μ'_x voor alle waarden van x standvastig is, en er dus van een minimumkritische temperatuur geen sprake is — zelfs niet al mochten wij x ook nemen vèr buiten de grenzen van $x = 0$ en $x = 1$. Het is niet te verwachten, dat dit ooit strikt het geval zal zijn. Eerst als wij voor b_x de benaderde waarde $b_1(1-x) + b_2 x$ stellen, zou $\frac{a_x}{b_x}$ een lineaire functie van x zijn, in geval $\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - 2\frac{a_{12}}{b_1 b_2}$ gelijk nul is. Maar zelfs als wij deze benaderde waarde van b_x niet invoeren, kunnen wij ten minste als limietgeval een zoodanige waarde van $\frac{a_x}{b_x}$ denken dat zij tussehen 0 en 1 weinig van een rechte lijn verschilt. Als grensgeval zullen wij dus kunnen stellen $\mu'_x = \text{constant}$.

Dan wordt $\mu_{x_1} - x_1 \mu'_{x_1} = \mu_0$ en $\mu_{x_1} + (1-x) \mu'_{x_1} = \mu_1$, en

$$p = MRT(1-x_1) e^{\mu_0-1} + MRT x_1 e^{\mu_1-1}$$

of

$$p = p_0 (1-x_1) + p_1 x_1$$

Bijgevolg $p = f(x_1)$ is strikt een rechte lijn, wat HARTMAN bij mengsels van koolzuur en chloormethyl bij benadering gevonden heeft.

Trouwens, uit de waarde, die wij voor $\frac{d^2p}{dx_1^2}$ gevonden hebben, volgt onmiddellijk, als wij μ''_{x_1} en dus ook μ'''_{x_1} steeds gelijk 0 stellen, dat de waarde dezer grootheid voortdurend gelijk 0 is, en de druk door een rechte lijn zal moeten worden voorgesteld.

In dit bijzonder geval is het ook mogelijk $p = f(x_2)$ expliciet te geven. Wij hebben nl. als betrekking tussehen x_1 en x_2

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{x_1}{1-x_1} e^{\mu'_{x_1}} = \frac{x_1}{1-x_1} e^{\mu_1 - \mu_0} = \frac{x_1}{1-x_1} \frac{p_1}{p_0}$$

of

$$1-x_1 = \frac{1-x_2}{1-x_2 + \frac{p_0}{p_1} x_2}$$

en

$$x_1 = \frac{\frac{p_0}{p_1} x_2}{1-x_2 + \frac{p_0}{p_1} x_2}$$

Deze waarden substitueerende, vinden wij:

$$p = \frac{p_0 p_1}{p_1 (1-x_2) + p_0 x_2}.$$

De lijn $p = f(x_2)$ door HARTMAN geteekend, gelijk op een hyperbool, maar wijkt er toch te sterk van af om de afwijkingen aan fouten van het experiment te kunnen toeschrijven. Maar eigenlijk zijn deze waarnemingen van HARTMAN ook bij te hooge temperatuur verricht om de dampphase als een verdunde gasphase te mogen beschouwen. In het bijzonder bij koolzuur, waar de druk zelfs grooter was dan 45 atmosferen moeten de afwijkingen, daardoor veroorzaakt, aanzienlijk zijn geweest. Het zou interessant zijn om te onderzoeken of bij daling der temperatuur (HARTMAN nam bij $9^{\circ},5$ waar) de dampdruk meer tot een hyperbool nadert.

Wij kunnen $p = f(x_2)$ voor dat geval ook schrijven:

$$\frac{1}{p} = \frac{1-x_2}{p_0} + \frac{x_2}{p_1},$$

waaruit, daar het hier gasphasen geldt, volgt:

$$v = v_0 (1-x_2) + v_1 x_2.$$

Neemt men dus een willekeurige hoeveelheid van den verzadigden damp van de eerste stof, benevens een willekeurige hoeveelheid van den verzadigden damp van de tweede, en laat men die in een volume, dat de som is der beide volumes, zich met elkander mengen, dan is het mengsel weder verzadigde damp. Deze uitkomst wijkt ten eenenmale af van wat de wet van DALTON als regel voor verzadigde dampen stelt. Maar deze regel van DALTON kan ook alleen dan maar als benadering gelden, wanneer de vloeistof, die zich bij neerslag vormen zou, als ongemengde vloeistof is te beschouwen.

Het is bekend dat DANIEL BERTHELOT de betrekking $a_{12}^2 = a_1 a_2$ heeft gesteld. Ik heb indertijd deze meening tegengesproken, voor eerst omdat de grond, welke aangevoerd werd om tot deze betrekking te besluiten mij onjuist toescheen, gelijk zij mij nog onjuist toeschijnt, maar ten tweede omdat de groote verscheidenheid welke de kritische verschijnselen van mengsels vertoonen mij in strijd schenen, met het aannemen van zulk een vaste betrekking tusschen a_{12} , a_1 en a_2 . Sedert ik een groot deel der complicaties, welke mengsels vertoonen, aan de anomalie van de componenten zelven, heb leeren toeschrijven, is een groot deel van de bezwaren, die ik had tegen de betrekking $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ vervallen, en in elk geval acht ik het wenschelijk bij elk verschijnsel de mogelijkheid dat deze betrekking vervuld zou zijn, in het oog te houden. Doen wij dit ook in dit geval, dan wordt de voorwaarde dat $\frac{a_x}{b_x}$ een lineaire functie van x_1 zij, ten minste bij benadering de volgende:

$$\left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 = 0$$

of de kritische drukkingen der componenten aan elkander gelijk. Nu is het inderdaad opmerkelijk, dat bij het mengsel van HARTMAN, waarbij de kritische temperaturen bijna in de verhouding van 3 tot 4 staan, de kritische drukkingen betrekkelijk weinig verschillen — zijnde die van CO_2 gelijk aan 73 en die van $\text{CH}_3 \text{Cl}$ 65 à 66 atmosferen. De voorwaarde, dat de kritische drukkingen gelijk zijn voor de componenten, is voldaan als $T_{c_2} = T_{c_1} \frac{b_2}{b_1}$, dus als de kritische temperaturen evenredig zijn aan de molekuulgrootte. En al is deze voorwaarde voor CO_2 en $\text{CH}_3 \text{Cl}$ niet geheel vervuld, dan toch zeker in onvergelykelyk veel grootere mate dan bij de andere onderzochte mengsels, waarbij dikwijls de stof met het kleinste molekuul de hoogste kritische temperatuur bezit. Zoo is ook bij aceton en ether de kritische temperatuur van ether lager dan die van aceton terwijl de molekuulgrootte van ether die van aceton overtreft. Bij aceton en ether is dus de voorwaarde $\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} = \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}$ zeker niet vervuld, en daarmede hangt samen het groote verschil in de door CUNAEUS bepaalde lijn, vergeleken bij die van HARTMAN ¹⁾.

¹⁾ De door QUINT bij mengsels van ClH en $\text{C}_2 \text{H}_6$ berekende waarde van a_{12} voldoet echter niet aan de betrekking $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$.

Wij hebben ons in het voorafgaande voornamelijk beziggehouden met het verschil in den loop van $p = f(x_1)$ voor deze mengsels. Laten wij ook op $p = f(x_2)$. Daar zoodra μ'_{x_1} van x_1 afhangt, de eliminatie van x_1 uit de vergelijking:

$$\frac{x_1}{1-x_1} e^{\mu'_{x_1}} = \frac{x_2}{1-x_2}$$

niet mogelijk is, kan p in het algemeen niet expliciet in x_2 worden uitgedrukt. Toch kunnen wij formules afleiden voor $\frac{dp}{dx_2}$ en $\frac{d^2p}{dx_2^2}$, die voor het beoordeelen van de verschillende vormen dezer lijnen van belang zijn.

Uit de twee streng richtige vergelijkingen:

$$v_{21} dp = (x_2 - x_1) \left(\frac{d^2\zeta}{dx_1^2} \right)_{pT} dx_1$$

en

$$v_{12} dp = (x_1 - x_2) \left(\frac{d^2\zeta}{dx_2^2} \right)_{pT} dx_2$$

volgt, ingeval de tweede phase een verdunde dampphase is, en dus $v_{21} = v_2$ en $v_{12} = -v_2$ kan gesteld worden:

$$\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1^2} \right)_{pT} dx_1 = \left(\frac{d^2\zeta}{dx_2^2} \right)_{pT} dx_2$$

of

$$\frac{dx_1}{x_1(1-x_1)} \left\{ 1 + x_1(1-x_1) \mu''_{x_1} \right\} = \frac{dx_2}{x_2(1-x_2)}.$$

Zoolang de tweede phase genoegzaam de gaswetten volgt, is het tweede lid tot den hier gegeven vorm vereenvoudigd.

Met behulp van deze betrekking tusschen dx_1 en dx_2 en van de

betrekking $\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{x_1}{1-x_1} e^{\mu'_{x_1}}$, vindt men:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dx_2} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dx_1} \frac{dx_1}{dx_2} = \left(1 - e^{-\mu'_{x_1}} \right) \left(1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}} \right)$$

of

$$\frac{dp}{dx_2} = p \left(1 - e^{-\mu'_{x_1}} \right) \left(1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}} \right)$$

Uit dezen vorm blijkt, dat p als functie van x_2 slechts dan een maximum of minimum bezit als $e^{\mu'x_1} = 1$ is. De twee overige waarden van x_1 , die p als functie van x_1 in het labiele gebied een maximum of minimum zouden kunnen maken, ingeval van de aanwezigheid van een lengteplooi, maken dit niet p als functie van x_2 . Voor de waarden van x_2 , welke aan de waarden van x_1 geconjugeerd zijn, die $1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}$ gelijk aan 0 zouden maken, bezit, zooals reeds in de Théor. Mol. is aangetoond, de lijn $p = f(x_2)$ twee keerpunten.

Ter bepaling van $\frac{d^2p}{dx_2^2}$ differentieeren wij de logarithmus der laatste vergelijking, waardoor wij vinden:

$$\frac{\frac{d^2p}{dx_2^2}}{\frac{dp}{dx_2}} = \frac{dx_1}{dx_2} \left\{ \frac{1}{p} \frac{dp}{dx_1} + \frac{(e^{\mu'x_1} - 1) + x_1 e^{\mu'x_1} \mu''_{x_1}}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'x_1}} + \frac{e^{-\mu'x_1} \mu''_{x_1}}{1 - e^{-\mu'x_1}} \right\}$$

of

$$\frac{d_2p}{dx_2^2} = \frac{dp}{dx_2} \frac{dx_1}{dx_2} \left\{ \frac{2(e^{\mu'x_1} - 1)}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'x_1}} + \mu'_{x_1} \left[\frac{2x_1 e^{\mu'x_1}}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'x_1}} - x_1 + \frac{1}{e^{\mu'x_1} - 1} \right] \right\}$$

Bijzondere gevallen zijn:

(a) Zij $1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1} = 0$, dan is $\frac{d^2p}{dx_2^2} = \infty$, daar $\frac{dx_1}{dx_2}$ in dat geval oneindig groot is. Reeds hiervoor hebben wij opgemerkt dat in de aan deze waarden van x_1 geconjugeerde punten de lijn $p = f(x_2)$ keerpunten vertoont.

(b) Zij $\mu'_{x_1} = 0$, dan is $\frac{d^2p}{dx_2^2} = p \frac{\mu''_{x_1}}{1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}}$. Vergelijken wij deze waarde met $\frac{d^2p}{dx_1^2}$, dan blijkt dat de beide lijnen $p = f(x_1)$ en $p = f(x_2)$ in het punt, waarin zij elkander raken aan dezelfde zijde der raaklijn liggen. Maar de krommingen zijn ongelijk, behalve in het geval, dat voor zulk een punt $x_1 = 0$ is, zooals bij het mengsel van aceton en ether ten minste approximatief het geval is aan de etherzijde.

(c) Zij $x_1 = 0$, dan is $\left(\frac{d^2p}{dx_2^2}\right)_0 = p_0 \frac{2(e^{\mu'_0} - 1)^2 + \mu''_0}{(e^{\mu'_0})^2}$.

Deze vergelijking leert, dat $\left(\frac{d^2p}{dx_2^2}\right)_0$ slechts bij uitzondering negatief zal zijn. Alleen bij negatieve waarde van μ''_0 en dan nog maar wanneer de waarde van $(e^{\mu'_0} - 1)^2$ kleiner is dan de getallenwaarde van μ''_0 . Toch kan dit voorkomen en wel aan beide kanten bij mengsels met maximumdruk. In de volgende drie figuren zijn de lijnen $p = f(x_1)$ en $p = f(x_2)$ geteekend, die dan kunnen voorkomen.

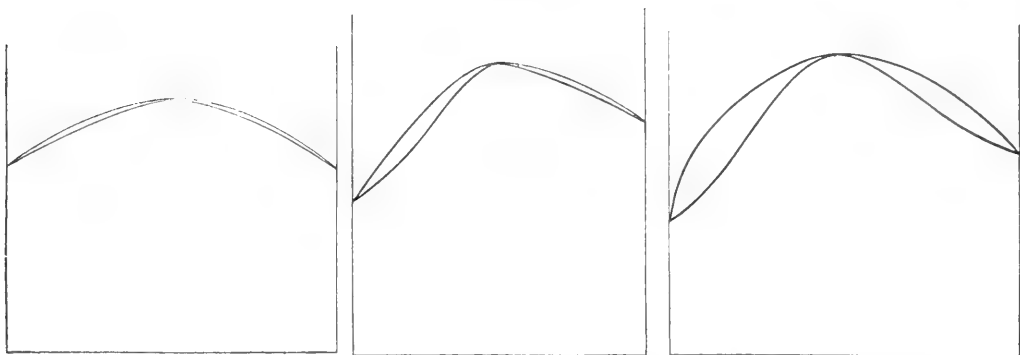


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

In fig. 1 is een kromme geteekend, waarbij de maximumdruk slechts weinig grooter is dan begin- en einddruk, en waarbij dus zelfs aan de kanten $e^{\mu'_0} - 1$ slechts een geringe waarde heeft. Daar als er een maximumdruk is de grootheid μ'' negatief is, kan dus $\left(\frac{d^2p}{dx_2^2}\right)_0$ aan beide zijden negatief zijn.

In fig. 2 is dit slechts aan een zijde het geval, terwijl in fig. 3 de waarde van $(e^{\mu'_0} - 1)$ groot genoeg ondersteld is om $\frac{d^2p}{dx_2^2}$ positief te doen zijn aan beide zijden.

De lijn, welke CUNAEUS heeft geteekend naar aanleiding van zijn onderzoek over aceton en ether moet dus beschouwd worden als òf de linker- òf de rechter helft van fig. 3, en het buigpunt, dat hij gevonden heeft, was dus inderdaad te wachten, daar aan de zijde van aceton de waarde van $e^{\mu'_0} - 1 = \left(\frac{x_2 - x_1}{x_1}\right)_0$ vrij groot is nl. $> 3,5$.

Uit de waarde van x_1 en x_2 , waarbij het buigpunt gevonden is, kan met behulp van de voor $\frac{d^2p}{dx_2^2}$ gevonden formule de waarde van μ''_{x_1} gevonden worden. Wij hebben daartoe den factor van $\frac{dp}{dx_2} \frac{dx_1}{dx_2}$ gelijk 0 te stellen. Deze factor kan, als wij voor $e^{\mu'_{x_1}}$ de waarde

$\frac{x_2^2}{1-x_2} \frac{1-x_1}{x_1}$ in de plaats stellen, aldus geschreven worden :

$$\frac{1}{x_2 - x_1} \left\{ 2 \frac{(x_2 - x_1)^2}{x_1(1-x_1)} + \mu''_{x_1} \left[2(x_2 - x_1)^2 + x_1(1-x_1) \right] \right\}$$

Hieruit vinden wij voor het buigpunt :

$$-\mu''_{x_1} = \frac{2 \frac{(x_2 - x_1)^2}{x_1(1-x_1)}}{2(x_2 - x_1)^2 + x_1(1-x_1)}$$

Daar wij bij de proeven van CUNAEUS, niet volkomen zeker zijn van de waarden van x_1 en x_2 voor het buigpunt ¹⁾, zal dus de getallenwaarde van $-\mu''_{x_1}$ niet met juistheid kunnen gevonden worden. Stelt men $x_1 = \frac{1}{2}$ en $x_2 = \frac{2}{3}$, dan vindt men $-\mu''_{x_1} = \frac{8}{11}$, stelt men $x_1 = 0,45$ en $x_2 = 0,65$, dan vindt men $-\mu''_{x_1}$ iets kleiner dan 1.

Uit de eigenschappen der druklijnen voor mengsels van aceton en ether bij lage temperaturen, zijn wij in staat den loop der kritische krommen voor deze mengsels te voorspellen. Denken wij de kritische kromme, hetzij de plooiptuuskromme, hetzij de raakptuuskromme van Cl H en $\text{C}_2 \text{H}_6$, en nemen wij daarvan de bovenste helft, nl. dat gedeelte, wat boven de minimumtemperatuur ligt, dan zal die minimumtemperatuur, het kritisch punt van ether, het beginpunt zijn. Er is dus aanleiding om te wachten dat mengsels van ether, waarin betrekkelijk weinig aceton is opgelost *rc II* zullen vertoonen. Maar ook bij deze kritische krommen is het te wachten, dat zij zoo weinig van elkander verschillen zullen, dat de retrograde condensatie slechts met moeite zal zijn waar te nemen. ²⁾

1) Bij de bepaling van de samenstelling der dampphase, door middel van de bepaling van het brekend vermogen, heeft de omstandigheid, dat de glasplaten bedekt worden door een gecondenseerde laag, waarschijnlijk een invloed groot genoeg, om de gevonden waarden van x_2 merkbaar te vitieeren.

2) Merken wij bij deze gelegenheid op, dat de regel welke KUENEN gegeven heeft om *rc II* te vinden niet geheel juist is. KUENEN meende, dat *rc II* moest gezocht worden bij mengsels van stoffen, waarvan die met de hoogste kritische temperatuur ook bij gelijke temperaturen de hoogste dampspanning heeft. Beschouwen wij een plooiptuusklijn, die beginnen zou juist bij de minimum kritische temperatuur, en die dus juist met *rc II* zou aanvangen, dan is de dampdruk van den component, welke de hoogste T_c heeft, *kleiner* dan die van den anderen component. En des te meer naar mate de waarde van T_{c_2} die van T_{c_1} overtreft.

Schrijven wij de waarde van $\frac{d^2p}{dx_2^2}$ nog onder den volgenden vorm:

$$\frac{d^2p}{dx_2^2} = p \left[\frac{x_1(1-x_1)}{x_2(1-x_2)} \right]^2 \left\{ 2 \left[\frac{(x_2-x_1)}{x_1(1-x_1)} \right]^2 + \frac{\mu''_{x_1}}{1+x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}} \right\}.$$

Deze vorm stelt ons in staat om over de kromming van den damp-
tak te besluiten, als hij door de aanwezigheid van een lengteplooi,
welke den vloeistoftak snijdt, een labiel gedeelte bezit ¹⁾. Voor
dat labiel gedeelte is $1+x_1(1-x_1)\mu''_{x_1} < 0$, en heeft μ''_{x_1} en
 $1+x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}$ gelijk teeken. Voor dat labiel gedeelte van den damp

tak is dus $\frac{d^2p}{dx_2^2} > 0$. Denken wij twee waarden van x_1 , zeer weinig
verschillende van die welke $1+x_1(1-x_1)\mu''_{x_1} = 0$ maakt, en ter
wederzijde daarvan gekozen, dan heeft $1+x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}$ òf een
kleine positieve òf een zeer kleine negatieve waarde, en dus

$\frac{\mu''_{x_1}}{1+x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}}$ een zeer groote positieve òf een zeer groote

negatieve waarde. Dit doet ons besluiten dat het teeken van $\frac{d^2p}{dx_2^2}$
omkeert bij die waarden van x_2 , welke geconjugeerd zijn aan die,
bij welke de vloeistoftak het labiele gebied binnentreedt of verlaat.
Aan de uiteinde van het labiele gedeelte van den damp-
tak zijn dus *keer-
punten*. Bij gevolg eindigen de twee stabiele gedeelten van den damp-
tak met negatieve waarde van $\frac{d^2p}{dx_2^2}$. Daar in den regel de damp-
tak

bij $x=0$ en $x=1$, een positieve waarde van $\frac{d^2p}{dx_2^2}$ bezit, bestaan er

dus ook in den regel twee punten, waar $\frac{d^2p}{dx_2^2}$ gelijk 0 zal zijn. Waar-
schijnlijk liggen deze punten altijd dicht bij de keerpunten. De
volgende figuur geeft een aan deze eischen beantwoordende gedaante
van den damp-
tak.

Mocht de damp-
tak, vóór zij eindigt, nog een maximum bezitten,

¹⁾ Wij gebraken hier dezen term „labiel gedeelte” om aan te duiden, dat de
fasen, daardoor voorgesteld, slechts met labiele zouden kunnen coëxisteeen. Op zich
zelve beschouwd zijn deze fasen stabiel.

dan is het tweede buigpunt onnoodig en zal fig. 5 de gedaante voorstellen

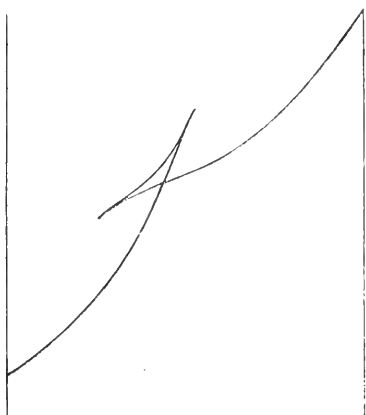


Fig. 4.

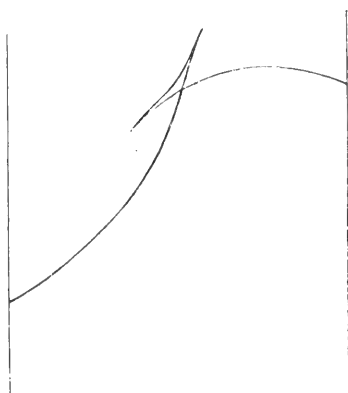


Fig. 5.

Deze laatste figuur stelt de dampdruk voor van mengsels van phenol en water beneden de kritische mengtemperatuur.

Als de tweede phase een verdunde gasphase is, waarvan p de drukking is, dan stelt $p(1-x_2)$ den partieldruk voor van den eersten component en $p x_2$ dien van den tweeden component. De waarde dezer grootheden is gegeven door

$$p(1-x_2) = MRT(1-x_1) e^{\frac{\mu_{x_1} - x_1 \mu'_{x_1}}{RT} - 1}$$

en

$$p x_2 = MRT x_1 e^{\frac{\mu_{x_1} + (1-x_1) \mu'_{x_1}}{RT} - 1}$$

of

$$p(1-x_1) = p_0(1-x_1) e^{\frac{\mu_{x_1} - \mu_0 - x_1 \mu'_{x_1}}{RT}}$$

en

$$p x_2 = p_1 x_1 e^{\frac{\mu_{x_1} - \mu_1 + (1-x_1) \mu'_{x_1}}{RT}}$$

Wij leiden hieruit af:

$$\frac{dp(1-x_2)}{dx_1} = -p \frac{1-x_2}{1-x_2} \left\{ 1 + x_1(1-x_2) \mu''_{x_1} \right\}$$

$$\frac{dp x_2}{dx_1} = p \frac{x_2}{x_1} \left\{ 1 + x_1(1-x_1) \mu''_{x_1} \right\}$$

en

$$\frac{d^2 p (1-x_2)}{dx_1^2} = p \frac{1-x_2}{1-x_1} \left\{ x_1 \mu''_{x_1} \left[1 + x_1 (1-x_1) \mu''_{x_1} \right] - \frac{d \left[1 + x_1 (1-x_1) \mu''_{x_1} \right]}{dx_1} \right\}$$

$$\frac{d^2 p x_2}{dx_1^2} = p \frac{x_2}{x_1} \left\{ (1-x_1) \mu''_{x_1} \left[1 + x_1 (1-x_1) \mu''_{x_1} \right] + \frac{d \left[1 + x_1 (1-x_1) \mu''_{x_1} \right]}{dx_1} \right\}$$

Door bijeenvoeging der twee laatste vergelijkingen vinden wij:

$$\frac{1}{p} \frac{d^2 p}{dx_1^2} = \mu''_{x_1} \left\{ 1 + x_1 (1-x_1) \mu''_{x_1} \right\} \left\{ \frac{x_2 (1-x_2)}{x_1 (1-x_1)} + \frac{(x_2-x_1)^2}{x_1 (1-x_1)} \right\} + \frac{x_2-x_1}{x_1 (1-x_1)} \frac{d \left\{ 1 + x_1 (1-x_1) \mu''_{x_1} \right\}}{dx_1},$$

een vorm, waartoe ook de op blz. 169 gegevene terug te brengen is. Uit de waarde voor de eerste differentiaalquotienten leiden wij af, dat bij stoffen, die volkomen mengbaar zijn, de particeeldruk van een component afneemt, bij substitutie door den tweeden component. Daaruit volgt, dat de totaaldruk kleiner zijn moet, dan de som der spanningen van de afzonderlijke componenten. Mocht $1+x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}$ negatief zijn, dan neemt de particeeldruk van een component integraal toe bij substitutie door den tweeden component. Dan wordt het een vraag, die echter zonder de kennis van de eigenschappen der functie μ niet kan beantwoord worden, of de particeeldrukking niet weder zoo hoog stijgen kan, dat zij de beginwaarde overtreft.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N^o 58 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: Dr. E. VAN EVERDINGEN JR., „*Het verschijnsel van HALL en de magnetische weerstandstoename in bismuth bij zeer lage temperaturen, II*”.

1. Nadat door de meting van het HALL-effect in bismuth bij de kookpunts-temperaturen van vloeibaar stikstofoxydule en vloeibare zuurstof, beschreven in de Verslagen der Vergaderingen van 28 October 1899, p. 221 en 30 December 1899, p. 380, gebleken was dat de HALL-coëfficiënt zeer sterk toenam bij daling van temperatuur, scheen het wenschelijk deze toename nauwkeuriger te bepalen. De metingen in vloeibaar stikstofoxydule hadden reeds aangetoond, dat de sterkte van het magneetveld grooten invloed had op den temperatuur-coëfficiënt; ook de metingen in vloeibare zuurstof moesten dus nu bij verschillende veldsterkten geschieden. Met het oog op de theorie van het verschijnsel was het wenschelijk, den weerstand van het bismuth in het magneetveld bij dezelfde temperaturen te kennen, teneinde den hoek waarover de equipotentiaal-lijnen gedraaid worden te kunnen berekenen. Het plan werd dus opgevat bij kamertemperatuur, in vloeibaar stikstofoxydule en in vloeibare zuurstof HALL-effect, weerstand en weerstandstoename bijv. in een vijftal magneetvelden te meten. Bij de uitvoering zijn nog ingelascht waarnemingen in vloeibaar chloormethyl, en volledigheidshalve zijn ten slotte dezelfde metingen verricht bij de temperatuur van kokend water. Daar uit vroegere onderzoekingen ¹⁾ bekend is, dat bij nog hoogere temperaturen zowel HALL-effect als weerstandstoename zeer klein worden, kon het overbodig geacht worden de temperatuurgrens verder naar boven te verschuiven. Het waarnemingsgebied omvat dus de temperaturen — 182° tot + 100° Celsius of 91° tot 373° absoluut.

2. *Inrichting der proeven.* Voor alle waarnemingen behalve die bij + 100° was het te onderzoeken bismuthplaatje geplaatst in den toestel, beschreven in § 6 van de mededeeling van 30 December 1899 ²⁾. De eenige wijziging welke deze sedert heeft ondergaan is dat de versterkingsrand onderaan *s*₂ (zie fig. 2 van de bovengenoemde mededeeling) werd weggenomen. In plaats daarvan werden terzijde van het bakje *b* twee glazen buizen bevestigd, om welke het dunne

¹⁾ Zie bijv. LEBRET, Verslag der Vergadering van 28 September 1893, p. 103, Comm. Phys. Lab. Leiden N^o 19, p. 26; HENDERSON, Wied. Ann. 53, p. 912, 1894.

²⁾ Verslag der Vergadering van 30 December 1899, p. 380, Comm. N^o. 53, p. 10,

papier van s_3 gespannen werd. In de gewijzigde doorsnede van den toestel, fig. 1^a van deze mededeeling, zijn deze buizen aange-

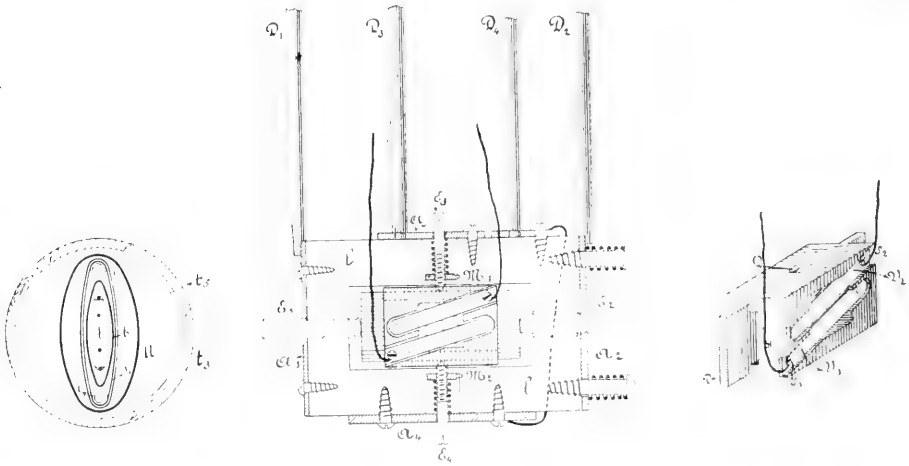
Fig. 1^a.

Fig. 1.

geven door de letters *i*. Deze wijziging maakte het mogelijk, het bakje tusschen de poolstukken te plaatsen en weer weg te nemen zonder den afstand der poolstukken te veranderen. Daardoor werd 1^o de goede sluiting van den toestel bij t_1 (fig. 2 Med. N^o. 53) in stand gehouden, 2^o gedurende het geheele onderzoek de poolsafstand, en daarmede de veldsterkte bij een bepaalden magnetisatiestroom behoorende, onveranderd gelaten en 3^o het herstellen gedurende de proeven van kleine gebreken in de verschillende geleidingen gemakkelijker gemaakt.

De inrichting van het vloeistofbad voor lage temperaturen heeft ook bij deze proeven zeer goed voldaan en was na afloop nog in goeden staat.

Voor de proeven bij 100° C, werd het plaatje gebracht in een koperen bak, met asbest bekleed en in wol gepakt, die van boven met kurk werd gesloten en waardoor stoom geleid werd.

Terwijl dus het verkrijgen van baden van constante temperatuur geen bijzondere moeilijkheden opleverde, gaf het verzekeren van goede contacten aan de HALL- en de weerstandselectroden veel zorg. Evenals bij vorige proeven werd soldeeren niet wenschelijk geacht wegens het gevaar van verontreiniging van het bismuth. Er moesten dus klem-electroden gebezigd worden. Spoedig bleek, dat deze veerend moesten zijn, wanneer het contact bij de sterke afkoeling bewaard zou blijven. Stalen veeren waren uitgesloten wegens de storing, die zij in 't magneetveld teweeg zouden brengen. Koperen veeren, die eerst beproefd werden, bleken niet elastisch genoeg te zijn, zoodat

de contacten bij afkoeling toch slecht werden. Deze moeilijkheid is ten slotte overwonnen, althans grootendeels, door het gebruik van veeren uit een alliage van Platina met 30 pCt. Iridium.

In aansluiting aan fig. 1 zullen we thans beschrijven hoe het bismuthplaatje bevestigd werd in den drager zooals die ten slotte was ingericht.

Beginnende met de perspectivische teekening rechts, zien we daar het bismuthplaatje P gestoken door de verticale sleuf van het raampje R , waaraan de Platina-Iridium veeren V_1 en V_2 met schroeven S_1 en S_2 zijn bevestigd. Aan het eind van deze veeren bevinden zich Platina-stiftjes, gaande door ronde boringen van R en uitkomende op de horizontale lijn in het midden van het plaatje P ; dit zijn de weerstands-electroden, wier afstand ongeveer 10 mm. bedraagt. De veeren V_1 en V_2 zijn ingelaten in het raampje om de breedte van het geheel niet te vermeerderen, en zijn tevens daardoor beter beschermd. Ten einde de vloeibaar gemaakte gassen toegang tot het plaatje te verzekeren is het middengedeelte van de verticale sleuf verwijld en bovendien in de beide zijwanden een groote opening gelaten.

In het midden van onder- en bovenzijde is een kleine opening O . Hierdoor steken de secundaire electroden van den plaatjesdrager l , die in de figuur in doorsnede is geteekend. De primaire electrode E_1 is geschroefd door een koperen reep A_1 en door het raampje l en dus niet veerend. E_2 daarentegen is alleen geschroefd door het koperen plaatje A_2 en gaat vrij door l , terwijl A_2 veerend aan l bevestigd is. Ook de secundaire electroden E_3 en E_4 zijn veerend gemaakt; ze gaan vrij door de koperen plaatjes A_3 en A_4 , maar zijn geschroefd door de moertjes M_1 en M_2 , die door Platina-Iridium spiralen naar binnen gedrukt worden, terwijl een nokje verhindert dat ze bij 't aanschroeven meedraaien. Het plaatje A_1 staat door een dunnen geïsoleerden koperdraad in verbinding met den koperdraad D_4 . Aan de draden $D_1 \dots D_4$ zijn met klemschroeven de dunne koperdraden m_1, m_2, n_1, n_2 bevestigd (zie fig. 1 mededeeling N^o. 53). Van de schroeffjes S_1 en S_2 gaan koperdraden van 0,1 mm. door dezelfde glazen buizen als m_1 en m_2 naar buiten voor de weerstandsmeting.

Bij de proeven bij 100° C. was de plaatjesdrager l van hout en het raampje R van ivoor; bij de overige proeven waren beide van eboniet.

3. *Waarnemingen van het verschijnsel van HALL.* Het plaatje dat bij alle waarnemingen gediend heeft was een ander dan dat van de voorloopige proeven van Med. N^o 53, daar dit laatste, nadat reeds bij eenige temperaturen vollediger waarnemingen waren gedaan,

is gebroken. Het is echter op dezelfde wijze electrolytisch vervaardigd, bij een iets zwakkere stroomsterkte. De soortelijke weerstand van het nieuwe plaatje bleek iets kleiner te zijn dan die van het oude; HALL-effect en weerstandstoename zijn iets grooter, waaruit men kan afleiden dat de zuiverheid grooter is. Dat volkomen zuiverheid nog niet bereikt is volgt echter uit het gevoeligste criterium: den weerstand bij lage temperatuur buiten het magneetveld; we zullen hierop lager nogmaals de aandacht vestigen.

De afmetingen van het plaatje waren: lengte 21 mm., breedte 9,1 mm., dikte 0,795 mm.

Omtrent de methode van waarneming behoeft niets nieuws te worden vermeld ¹⁾. Evenals bij de laatste metingen van Med. N^o 53 werd de weerstand in de secundaire geleiding buiten die in de weerstandsbank onmiddellijk na de bepaling van den weerstand, noodig in den compensatiestroom, bij beide richtingen van het magneetveld gemeten. Om deze meting snel te kunnen verrichten ging men als volgt te werk: Als uitgangspunt diende de uitslag, die een WESTON-element bij inschakelen van een weerstand van 50.000 Ohm in de secundaire geleiding gaf, wanneer de polen van het element met twee van de kwikbakjes van den commutator dier geleiding ²⁾ verbonden werden, terwijl de beide andere kwikbakjes door een korten beugel verbonden waren. Deze uitslag bleef gedurende een waarnemingsreeks constant en behoefde dus slechts eenmaal waargenomen te worden. Om den weerstand te meten werd nu opnieuw de uitslag waargenomen, wanneer tusschen de beide eerste kwikbakjes een shunt was aangebracht van bekenden weerstand, ongeveer gelijk aan dien van de secundaire geleiding, zoodat de uitslag ongeveer tot de helft gereduceerd was. Noemen we den volledigen uitslag a , den gereduceerden b , en den weerstand van den shunt w , dan is de weerstand van de secundaire geleiding $w \frac{a-b}{b}$.

In de eerste plaats geven we nu de uitkomsten voor den HALL-coëfficient R in verschillende magneetvelden M (in C. G. S. eenheden)

¹⁾ Verslag v. d. Vergadering van 30 Mei 1896, p. 47. Comm. N^o 26, p. 3.

²⁾ Zie plaat III mijner dissertatie.

Coefficient van HALL R.

Temperatuur in Celsius graden.

+ 100°		+ 11° 5		- 23°		- 90°		- 182°	
M	R	M	R	M	R	M	R	M	R
1090	7.23	1050	13.24	1060	16.90	1020	27.88	1050	61.8
2200	7.16	2100	12.69	2120	15.83	2140	24.80*	2100	54.5
3920	6.99	3100	12.06	3110	14.98	3070	22.87	3830	46.2*
4800	6.87	4440	11.42	3770	14.55	3730	21.85	6050	39.8
4870	6.82	6010	10.61	4320	14.13	4370	21.10		
5970	6.75			4440	13.94	5180	19.97		
				5260	13.39	6050	18.68*		
				6010	12.90				

Deze uitkomsten zijn voorgesteld in fig. 2, waar de kruisjes de waargenomen punten aangeven.

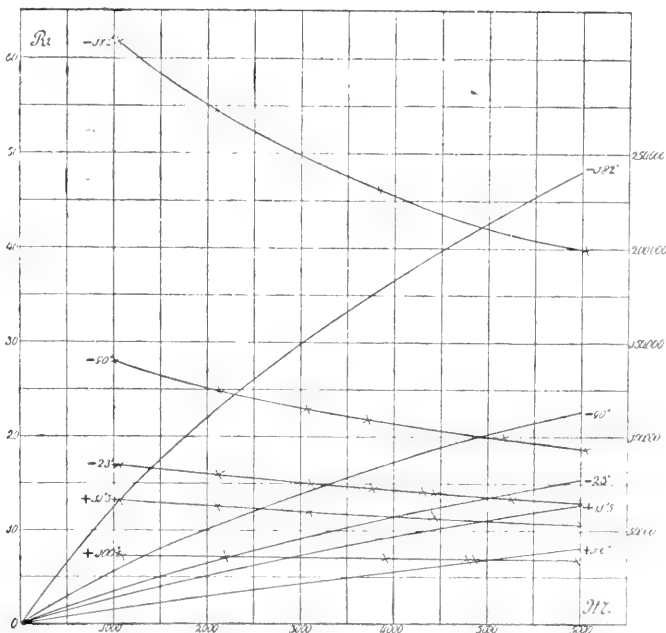


Fig. 2.

Nadat een serie waarnemingen was verricht zijn gewoonlijk één

of meer bepalingen herhaald; aan den eenen kant gaf dit een contrôle van de nauwkeurigheid der bepalingen, aan den anderen kant van de standvastigheid der temperatuur. Bij $+100^{\circ}$ dienen de beide waarnemingen in de buurt van 4800 als contrôle, bij -23° die bij 4400; bij de temperaturen -90° en -182° geeft een sterretje in de tabel aan dat de waarneming herhaald werd *en dezelfde uitkomst gaf*; de waarde 46.2 in het veld 3830 bij -182° is het resultaat van *drie* geheel overeenstemmende proeven¹⁾.

Voor of na een waarnemingsreeks is gewoonlijk een bepaling bij kamertemperatuur gedaan. Ook deze stemden altijd goed overeen, zoodat, althans gedurende de drie maanden welke het onderzoek geduurd heeft, van een verandering met den tijd niets te bespeuren is.

Bij de proeven in chloormethyl en stikstofoxydule kostte het geen moeite gedurende ± 5 uren het bakje steeds met vloeistof gevuld te houden, zoodat er ruim tijd was voor waarnemingen. Bij de proeven in vloeibare zuurstof echter was meestal het bakje bijna leeg eer een nieuwe voorraad vloeistof kon worden uitgeschonken, zoodat hier het aantal waarnemingen wat beperkt is.

Gedurende de proeven bij $+11^{\circ},5$ werd ter verzekering van temperatuurevenwicht met de omgeving lucht door den toestel gezogen.

De bovenstaande uitkomsten bevestigen ten volle den reeds vroeger²⁾ vastgestelden regel, dat de wijziging van den HALL-coëfficient bij verandering van het magneetveld sterker is naarmate de temperatuur daalt, — of wel, dat de invloed van de temperatuur het sterkst is in zwakke velden.

De HALL-coëfficient in het zwakste veld bij -182° C., **61.8**, is weer aanzienlijk hooger dan de hoogste waarde, vroeger³⁾ (in het magneetveld 4400) verkregen.

Met behulp van de door of tusschen de waargenomen punten getrokken lijnen van fig. 2 zijn de HALL-coëfficienten in de velden 1000, 2000...6000 geïnterpoleerd en vermenigvuldigd met het bijbehorende magneetveld. De waarden van het aldus verkregen product RM , dat als maat kan genomen worden van het totale transversale potentiaalverschil, zijn in dezelfde figuur grafisch voorgesteld. De schaalwaarde der ordinaten is voor deze lijnen rechts aangegeven.

¹⁾ Ook de uitkomsten, bij het later gebroken plaatje verkregen, stemden in 't algemeen met de bovenstaande overeen.

²⁾ Versl. 30 Mei '96, p. 59. Comm. N^o 26, p. 20.

³⁾ " 30 Dec. '99, p. 382. Comm. N^o 53, p. 13.

Ten slotte is in fig. 3 de verandering met de temperatuur van den HALL-coëfficient voor bepaalde waarden van het magneetveld weer-

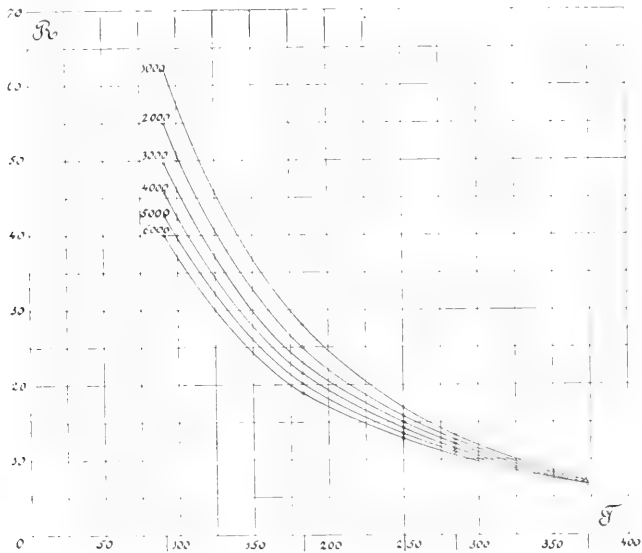


Fig. 3.

gegeven voor de velden 1000 tot 6000. De temperaturen zijn gerekend van het absolute nulpunt. De gegevens voor deze figuur vindt men ook in onderstaande tabel.

Coëfficient van HALL R.

T _{abs.}	Magneetveld in C. G. S. eenheden.					
	1000	2000	3000	4000	5000	6000
91	62.2	55.0	49.7	45.8	42.6	40.1
183	28.0	25.0	22.9	21.5	20.2	18.9
250	17.0	16.0	15.1	14.3	13.6	12.9
284°	13.3	12.7	12.1	11.5 ³	11.0 ³	10.6
373	7.28	7.17	7.06	6.95	6.84	6.72

In alle velden neemt R bij daling van temperatuur sneller toe dan omgekeerd evenredig met de eerste macht van T .

4. *Waarnemingen van weerstand en weerstandstoename.* Voor de methode van waarneming kunnen we weer verwijzen naar Mededeeling

N^o. 48 ¹⁾. (De weerstand in de geleiding van de weerstands-electroden werd op dezelfde wijze bepaald als die der secundaire geleiding bij het HALL effect.)

Bij de proeven werd steeds vóór een bepaling van den weerstand van het bismuth in het magnetisch veld een bepaling zonder magneetveld verricht, en de weerstandsvermeerdering, door het magneetveld veroorzaakt, door directe vergelijking dezer weerstanden berekend.

Voor den weerstand buiten het magneetveld verkreeg men dus evenveel waarden als er bepalingen gedaan waren. De overeenstemming tusschen deze waarden was steeds zeer voldoende, opnieuw bevestigende dat de temperatuur gedurende de proeven constant bleef. Deze waarnemingen geschieden nl. tegelijkertijd met die voor het HALL effect.

Voor de berekening van den soortelijken weerstand waren ten slotte noodig de afmetingen van het plaatje in de doorsnede, nauwkeurig bekend, en de afstand der weerstandselectroden, die niet met dezelfde nauwkeurigheid gemeten kon worden, al was het alleen omdat de aanrakingsvlakjes betrekkelijk groot waren vergeleken met hun afstand. Ten einde nu toch bij de verschillende temperaturen goed bij elkaar passende waarden voor den soortelijken weerstand te krijgen, werd onmiddellijk vóór of na een waarnemingsreeks een bepaling van den weerstand van het bismuth bij kamertemperatuur gedaan.

Weerstandstoename Δr in $\frac{0}{0}$.

Temperatuur in Celsius graden.									
+ 100°		+ 11°5		— 23°		— 90°		— 182°	
M	Δr	M	Δr	M	Δr	M	Δr	M	Δr
2200	0.9	1050	0.9	1060	1.5	1020	3.5	2050	35.9
3950	2.6	2060	3.0	2140	5.2	2140	12.5	3730	90.2
4830	4.0	3060	5.8	3110	9.7	3100	22.4	4740	127.1
6100	5.8	4430	10.4	3790	13.2	3760	29.9	6000	175.7
		6030	16.6	4410	16.6	4150	34.6		
				5250	21.5	5200	47.7		
				6050	26.5	6110	59.6		

1) Versl. 25 Maart '99, p. 486, Comm. N^o. 48, p. 6

Zoo werd de verhouding tusschen dezen weerstand en dien bij lagere of hoogere temperatuur nauwkeurig bepaald. Ten slotte werd nu voor den weerstand bij $+ 11^{\circ},5$ C. een waarde als juist aangenomen, en met behulp van deze de waarde bij de andere temperaturen berekend. Het verschil tusschen de aldus en de direct berekende waarde bedroeg in het ongunstigste geval niet meer dan 2 pCt.

Een correctie voor inkrimping van bismuthplaatje en drager door afkoeling zou te klein zijn om in aanmerking te komen.

We deelen nu eerst mede de uitkomsten voor de procentische toename van den weerstand, door het magneetveld veroorzaakt.

Het bleek dat de in Mededeeling N^o. 48 gegeven formule voor de weerstandstoename ¹⁾:

$$\Delta r = \frac{C_2 M^2}{1 + C_1 \sqrt{M^2}}$$

bij al de waarnemingstemperaturen de waarnemingen zeer bevredigend kan voorstellen. Ter bekorting zullen we de berekende waarden hier niet vermelden en volstaan met de opgave van de waarden van C_1 en C_2 , en van de grootste afwijking tusschen waarneming en berekening.

$T_{\text{abs.}}$	C_1	C_2	Grootste afwijking in $\frac{0}{0}$.
91	0.312	14.027	3.7
183	0.285	4.381	0.69
250	0.219	1.681	0.34
284 ⁵	0.187	0.968	0.29
373	0.069	0.220	0.12

In fig. 4 zijn de lijnen getrokken door de berekende punten, terwijl de kruisjes de waarnemingen aangeven. Ook hieruit blijkt de goede overeenstemming, terwijl de afwijkingen niet systematisch zijn.

Met de overeenkomstig deze formules berekende procentische toename en de uitkomsten voor den weerstand buiten het magneetveld (tweede kolom) werden nu de volgende waarden voor den weerstand in het magneetveld gevonden.

¹⁾ Versl. 25 Maart '99, p. 485. Comm. N^o. 48, p. 4.

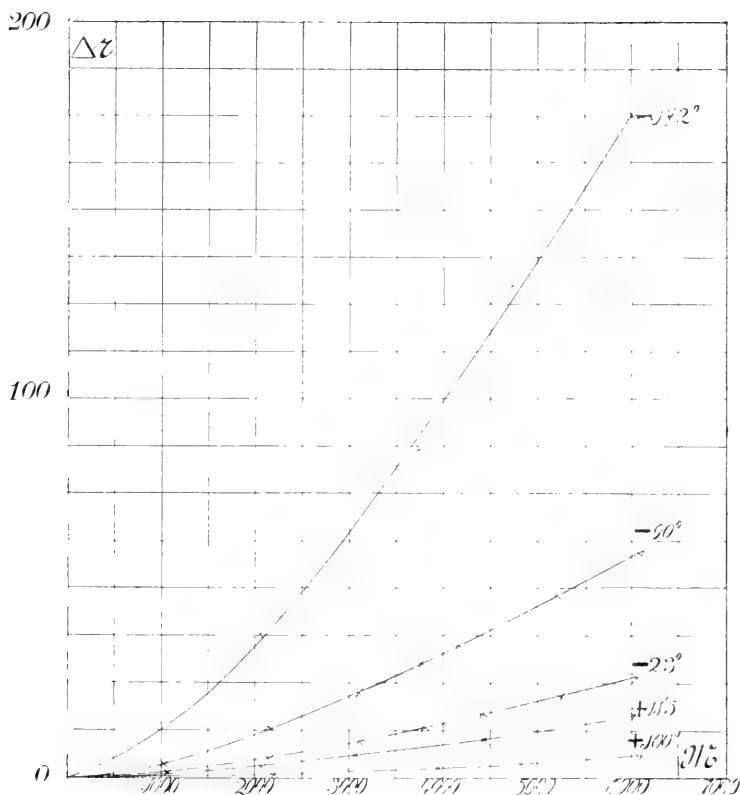


Fig. 4.

Weerstand r (vermenigvuldigd met 10^{-5}).

$T_{\text{abs.}}$	Magneetveld in C. G. S. eenheden.						
	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000
91	1.711	1.894	2.316	2.826	3.418	4.054	4.718
183	1.526	1.578	1.701	1.853	2.023	2.219	2.425
250	1.600	1.623	1.683	1.744	1.828	1.920	2.020
284 ⁵	1.690	1.703	1.738	1.783	1.839	1.904	1.967
373	2.094	2.098	2.111	2.129	2.152	2.180	2.212

In fig. 5 vindt men deze uitkomsten grafisch voorgesteld. Vergelijkt men ze met die van FLEMING en DEWAR ¹⁾, dan blijkt het

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 60, p. 425, 1896.

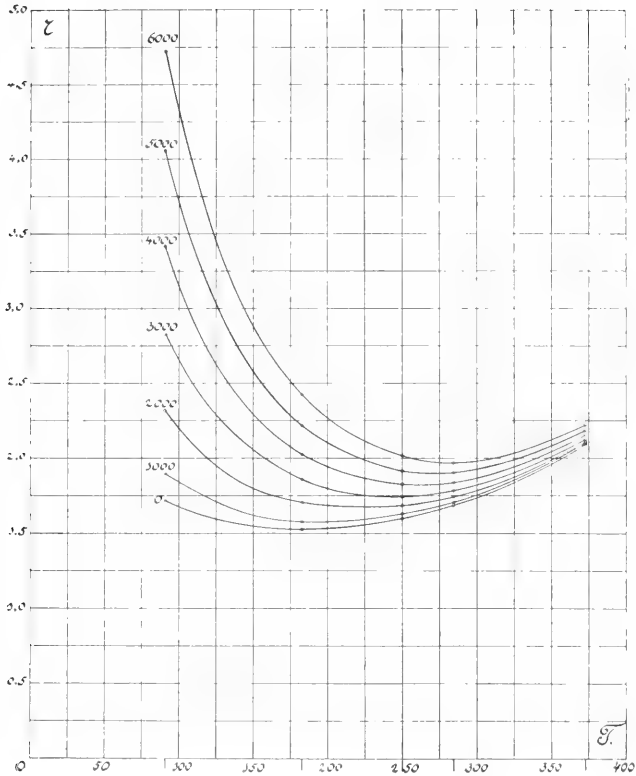


Fig. 5.

algemeen karakter der lijnen wel overeen te stemmen. De weerstand buiten het magneetveld neemt hier echter niet geregeld af, zooals bij het electrolytisch bismuth van HARTMAN en BRAUN, maar bereikt een minimum en stijgt daarna weer ongeveer tot dezelfde waarde als bij kamertemperatuur. Een dergelijk gedrag vonden FLEMING en DEWAR ¹⁾ bij eenige bismuthsoorten die zorgvuldig langs chemischen weg gezuiverd waren; onze lijn is toevallig nagenoeg identiek met die, welke zij vonden bij „MATTHEY's Bismuth (B)". Het bismuth van ons plaatje bevat dus waarschijnlijk eveneens slechts een zeer geringe onzuiverheid. Voor ons onderzoek is deze onzuiverheid van geen belang.

5. *Draaiingshoek der equipotentiaallijnen.* De verbinding van de uitkomsten van § 3 en 4 stelt ons in staat te berekenen, over welken hoek de equipotentiaallijnen gedraaid worden in het magneetveld. Men vindt nl. den tangens van dien hoek door het product RM te deelen door den weerstand r . Deelt men R door r , dan vindt men den tangens voor het magneetveld 1, welke groot-

¹⁾ Proc. Roy. Inst. June 5, 1896, p. 16.

heid het eerst is ingevoerd door LEDUC¹⁾ en die we in navolging van hem D zullen noemen. Uit het vervolg zal blijken, dat D theoretisch een eenvoudiger beteekenis heeft dan R .

De uitkomsten der berekening van D vindt men in onderstaande tabel en in fig. 6.

Draaiingscoëfficiënt D (vermenigvuldigd met 10^5).

$T_{\text{abs.}}$	Magneetveld in C. G. S. eenheden.					
	1000	2000	3000	4000	5000	6000
91	32.9	23.8	17.6	13.4	10.5	8.5
183	17.7 ⁵	14.7	12.3 ⁵	10.6	9.1	7.8
250	10.48	10.48	9.50	8.66	7.82	6.39
284 ⁵	7.81	7.31	6.79	6.28	5.80	5.39
373	3.47	3.40	3.32	3.23	3.14	3.04

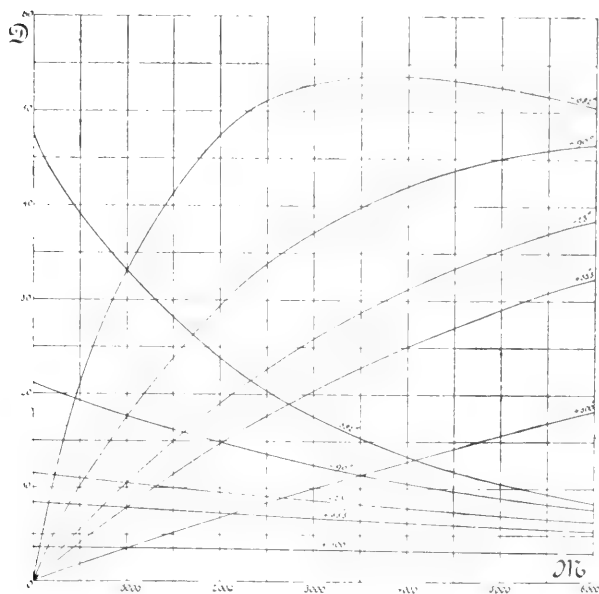


Fig. 6.

Ten einde den invloed van temperatuur en magneetveld overzichtelijker te maken, werd beproefd bij elk der vijf temperaturen

¹⁾ La Lumière Electrique 29, p. 230, 1888.

de resultaten door een formule van gelijke gedaante voor te stellen. Dit gelukte zeer goed met de formule

$$D = \frac{D_0}{1 + D_1 \sqrt{M^2} + D_2 M^2}$$

Evenals bij de weerstandstoename zullen we alleen de constanten en de grootste afwijking van de berekende waarde opgeven. Voor de berekeningen is M uitgedrukt in de eenheid 1000 C.G.S., D in de eenheid 10^{-5} C.G.S.

$T_{\text{abs.}}$	D_0	D_1	D_2	Grootste afwijking.	$\frac{D_0}{D_1}$
91	47.48	0.3708	0.06603	0.14	128
183	21.13	0.1850	0.01714	0.18	114
250	11.50	0.0885	0.00736	0.03	130
281 ⁵	8.40	0.0663	0.00451	0.03	126
373	3.53	0.0155	0.00188	0.002	(227)

In fig. 7 zijn de lijnen, door deze formule voorgesteld, geteekend.

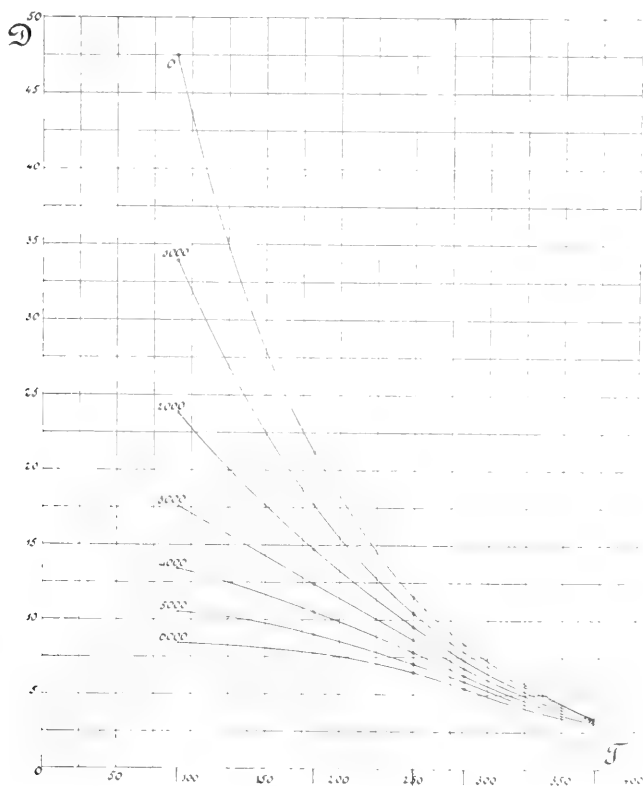


Fig. 7.

D_0 is blijkbaar de grenswaarde waartoe D in zeer zwakke velden nadert; deze grootheid zal het meest geschikt zijn voor de beoordeeling van den invloed der temperatuur alleen, daar men den invloed van het magneetveld op den weerstand van bismuth in dergelijke zwakke velden wel verwaarloozen kan.

De coëfficiënten D_0 en D_1 vertoonen een enigszins parallellen gang, zooals blijkt uit de kolom $\frac{D_0}{D_1}$. Alleen de verhouding bij $T = 373^\circ$ wijkt sterk af; hier is evenwel de lijn bijna recht en de geheele verandering met M klein, zoodat de interpolatie en daarmede de bepaling der coëfficiënten wat willekeurig wordt. Stelt men de waarde van D_2 bij 373° C. op nul, dan worden de uitkomsten bij die temperatuur op fouten van hoogstens 0,03 na voorgesteld door een formule met $D_0 = 3,56$ en $D_1 = 0,0266$, dus met $\frac{D_0}{D_1} = 134$.

Alle coëfficiënten nemen sneller af dan omgekeerd evenredig met de eerste macht van T , vooral D_2 .

Terwijl we zagen dat ook bij de laagste temperatuur het product RM blijft toenemen met M , zien we hier in figuur 6 dat het product DM (geteekend op 1000 maal kleinere schaal dan D) bij -182° C. een maximum ¹⁾ vertoont. Dit ligt ook opgesloten in den vorm van onze formule, waarin bij een bepaalde M de term $D_2 M^2$ in den noemer gaat overheerschen; zelfs zou men er uit afleiden dat in sterke velden (17 à 20.000 C.G.S.) het product bij de *hoogste* temperatuur de hoogste waarde zou hebben, wat wel onwaarschijnlijk is. Het is nu wel mogelijk dat bij de zeer hooge waarde die het transversale potentiaalverschil in dit plaatje bereikt, de electroden van den hoofdstroom, die 3,5 mM. breed en dus niet als puntvormig te beschouwen zijn, storend werken, zoodat men niet het volle HALL-effect meet. VON ETTINGSHAUSEN en NERNST ²⁾ vonden dat bij een verhouding van breedte tot lengte als 2 tot 3, en primaire electroden over de volle breedte, het volle HALL-effect reeds bijna bereikt werd. Bij hun onderzoek kwamen echter lang niet zulke hooge waarden van R voor. Is dus ons vermoeden juist, dan zou men kunnen veronderstellen dat het ware effect wordt voorgesteld door dezelfde formule met $D_2 = 0$. DM nadert dan, bij alle temperaturen tot een *gemeenschappelijke* waarde $\frac{D_0}{D_1}$.

¹⁾ Dit maximum, 0,536, is kleiner dan de waarde 0,740, in Meded. No. 53 opgegeven. Daarbij was evenwel voorloopig een waarde voor den weerstand aangenomen die nu blijkt te laag geweest te zijn.

²⁾ Wien. Sitz. Ber. 94, p. 568, 1887.

6. *Opmerkingen over de theorie van het verschijnsel.*

Voor de thermodynamische theorie van VOIGT ¹⁾ zouden deze resultaten iets kunnen bijdragen tot het bepalen van de waarde der temperatuurfuncties $v\Theta'$ en Θ_1 .

De theorie van het verschijnsel van HALL op den grondslag van de nieuwere theorieën van de geleiding der electriciteit in metalen, zooals die van LORENTZ ²⁾, of om met DRUDE ³⁾ te spreken, als onderdeel van de „Elektronen-theorie der metalen”, verkeert op 't oogenblik nog in staat van worden. Toch geloof ik dat het mogelijk is, uit het bovenstaande reeds eenige gevolgtrekkingen te maken voor die theorie en aan te geven, in hoeverre deze theorie een verklaring kan geven van den invloed van temperatuur en magneetveld op de constanten die het HALL-effect bepalen.

De eenige volledig uitgewerkte theorie op dezen grondslag is tot nu toe die van RIECKE ⁴⁾. Deze geeft voor den coëfficiënt van HALL de formule ⁵⁾.

$$P = \frac{1}{\gamma} \frac{u^2 g_n - v^2 g_p}{u g_n + v g_p}$$

(γ = elektrische geleidbaarheid, u en v snelheden der geladen deeltjes door het potentiaalverval 1, g_p en g_n snelheden door het temperatuurverval 1).

Voor D vinden we dus:

$$D = \frac{u^2 g_n - v^2 g_p}{u g_n + v g_p}.$$

Volgens RIECKE's theorie worden u en v bij verandering van temperatuur met denzelfden factor vermenigvuldigd, en evenzoo g_n en g_p . Hieruit volgt onmiddellijk, dat D bij verandering van temperatuur met denzelfden factor verandert als u of v .

Tot juist hetzelfde resultaat voert de formule, door mij in mijn dissertatie en in mededeeling n^o. 41 ⁶⁾ afgeleid voor het verschijnsel van HALL in electrolyten, die geheel overeenstemt met een formule door WIND ⁷⁾ afgeleid voor het HALL-effect in metalen. Deze luidt:

¹⁾ Wied. Ann. 67, p. 717, 1899.

²⁾ Versuch einer Theorie der electricischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leiden, 1895.

³⁾ Ann. der Physik. 1, p. 566, 1900.

⁴⁾ Wied. Ann. 66, p. 345 en 545, 1898.

⁵⁾ ib. p. 563.

⁶⁾ Diss. (Juli 1897) p. 107. In Med. n^o. 41. (Versl. d. Verg. 28 Mei 1898, p. 53, Comm. n^o. 41, p. 9.) staat de formule voor D met een anderen getallen factor.

⁷⁾ Verh. Kon. Ak. v. Wet. Deel V N^o. 3, § 17.

$$R = v(u-v) \quad \text{dus} \quad D = (u-v).$$

Wanneer u en v evenredige veranderingen ondergaan met de temperatuur, verandert ook hier D met denzelfden factor. Hetzelfde zou het geval zijn als u vele malen grooter was dan v of omgekeerd. We zullen daarom voor 't gemak aannemen dat de temperatuurverandering van D door die van u bepaald wordt. Zoowel volgens de afleiding in mijn dissertatie als volgens de theorie van RIECKE en die van DRUDE is:

$$u = K \cdot \frac{l}{v} \quad (1)$$

waar K niet van de temperatuur afhangt, l de gemiddelde weglengte en v de gemiddelde snelheid der geladen deeltjes is.

Van de onderstellingen, die men maakt omtrent de verandering van l en v met de temperatuur zal nu afhangen welke temperatuurfactor u krijgt.

RIECKE stelt:

$$l = l_0(1 - \beta t)$$

$$v = c\sqrt{T}(1 + \delta t)$$

zoodat de temperatuur-factor van D wordt

$$\frac{1 - (\beta + \delta)t}{\sqrt{T}}$$

waarin t de temperatuur in Celsius-graden, T de absolute temperatuur voorstelt. De formule houdt dezelfde gedaante al stelde men v strikt evenredig aan \sqrt{T} , daar alleen δ dan nul wordt.

Passen we nu deze formule eens toe op de waarden voor D_0 , dan blijken deze met de formule overeen te brengen te zijn wanneer $(\beta + \delta)$, resp. β positief is. In 't laatste geval beteekent dit dat de gemiddelde weglengte bij stijging van temperatuur afneemt, wat ook RIECKE's bedoeling geweest is.

Verdeelen we het temperatuur-interval van 373 tot 91 (abs.) in drieën, dan vinden we als gemiddelde waarde van $(\beta + \delta)$ of β

373 — 284 ⁵	0,00549
284 ⁵ — 183	0,00898
183 — 91	0,01481

RIECKE zelf berekent ²⁾ uit de verandering van geleidingsvermogen

¹⁾ Diss. p. 104, RIECKE l. c. p. 277, DRUDE l. c. p. 575.

²⁾ l. c. p. 573.

voor warmte en electriciteit bij bismuth tusschen 0° en 100° C. waarden voor β en δ , echter met behulp van een betrekking tusschen δ en een anderen temperatuur-coëfficient, die misschien niet vrij van bedenking is, en vindt voor β 0,00205, voor δ — 0,0000103, dus

$$\beta + \delta = 0,00204$$

een uitkomst van dezelfde orde van grootte. Ook op zichzelf beschouwd kunnen de boven gevonden uitkomsten niet onwaarschijnlijk genoemd worden.

Berekenen we echter nu de waarden voor dezen zelfden temperatuur-coëfficient in het magneetveld 6000, dan vinden we:

373 — 284 ⁵	0,00382
284 ⁵ — 183	0,00159
183 — 91	—0,00207

Het schijnt onaannemelijk, dat in het magneetveld de waarde van β zoo geheel anders zou kunnen zijn.

Een verklaring van deze schijnbare tegenstrijdigheid kan nu gevonden worden met behulp van de hypothese, dat in het magneetveld het aantal vrije geladen deeltjes verminderd wordt, dezelfde hypothese dus, die een verklaring geven kan van de toename van den weerstand in het magneetveld, en van de evenredigheid tusschen longitudinaal-effect en weerstandstoename ¹⁾.

In mijn dissertatie heb ik nl. de onderstelling geopperd ²⁾, dat deze vermindering veroorzaakt zou worden doordat de deeltjes met snelheden beneden een zeker bedrag (laten we zeggen beneden een kritische snelheid x) in het magneetveld gesloten banen gaan doorloopen en op deze wijze niet meer aan de overbrenging van den stroom deelnemen. Het is duidelijk dat de gemiddelde snelheid der overblijvende, vrije deeltjes grooter zal zijn dan de gemiddelde snelheid van *alle* deeltjes. In onze formule moeten we dus voor v stellen de gemiddelde snelheid van alle deeltjes, *vermenigvuldigd met een factor g* . In een magneetveld van bepaalde sterkte heeft de kritische snelheid x een bepaalde waarde, welke ik in mijn dissertatie evenredig aan M stelde. Hoe lager de temperatuur, hoe grooter het aantal deeltjes met snelheden beneden de kritische. Nemen we nu voor een oogenblik de snelheidsverdeeling volgens de wet van MAXWELL voor de vrije deeltjes aan, dan blijkt g steeds sneller te

¹⁾ Zie Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 25 Maart 1899, p. 496. Comm. N^o. 48 p. 23.

²⁾ Zie pag. 112.

klommen naarmate de kritische snelheid grooter wordt vergeleken met de gemiddelde snelheid van alle deeltjes, m. a. w. q klimt steeds sneller bij daling van temperatuur.

Voor een constante waarde van het magneetveld, dus van x , kan men dit resultaat zeer eenvoudig in de formule invoeren door aan δ een, voor een magneetveld 6000 vrij groote, *negatieve* waarde toe te kennen, waarmede het negatieve teeken van $\beta + \delta$ verklaard zou zijn.

Bij gebrek aan de noodige gegevens kunnen we voorloopig nog niet nagaan in hoeverre onze onderstelling de verschijnselen ook quantitatief verklaart. We willen echter nog even opmerken dat de onderstelling voldoende is om ook andere bijzonderheden in het verloop der grootheid D te verklaren.

Beschouwen we daartoe nogmaals fig. 6 en 7.

De afname van D bij stijging van de magneetkracht, bij een constante temperatuur, (fig. 6) is nu onmiddellijk verklaard door het stijgen van x ; immers daar de gemiddelde snelheid van alle deeltjes constant blijft, stijgt daarmede ook q . Deze afname is het sterkst bij de laagste temperatuur: ook dit is verklaarbaar, daar dan de kritische snelheid grooter is in vergelijking met de gemiddelde en q dus sneller toeneemt. Werde de kritische snelheid veel grooter dan de gemiddelde, dan zou v ongeveer onafhankelijk van de temperatuur worden; dit zou dus de verklaring zijn van den geringen temperatuurinvloed in sterke velden, en inderdaad waarschijnlijk maken dat in een zeer sterk veld de waarde van D onafhankelijk van de temperatuur werd. Een maximum van de grootheid D bij de temperatuur -182° C. zou niet verklaard worden, maar een constant worden zou men kunnen verwachten, daar de kritische snelheid en daarmede de middelwaarde van v voor de vrije deeltjes evenredig met M toeneemt, zoodat D ongeveer omgekeerd evenredig met M zou afnemen, geheel in overeenstemming met onze formule, wanneer daarin $D_2 = 0$ gesteld mag worden.

Onze hypothese geeft ook enig inzicht in de reden, waarom de toename van den weerstand in het magneetveld bij kleine veldsterkten evenredig met een hoogere macht van de magneetkracht is. Neemt men n.l. de MAXWELL'sche snelheidsverdeeling aan, dan is de waarschijnlijkheid dat een deeltje een snelheid heeft, kleiner dan x ,

evenredig aan $\int_0^x x^2 e^{-x^2} dx$; voor zeer kleine waarden van x kan

men den factor e^{-x^2} gelijk 1 stellen, en vindt dan dat het aantal der deeltjes met snelheden kleiner dan x evenredig zou zijn aan de derde macht van x , d.w.z. aan de derde macht van M .

De sterke toename van de weerstandsverandering bij lage temperatuur kan verklaard worden door het dalen van de gemiddelde snelheid in vergelijking met de kritische snelheid. Ten slotte wijzen we er nog op, dat, aangezien bij -182°C . de weerstand door het magnetisme in een veld 6000 ongeveer in de verhouding 1 tot 3 vergroot wordt, ongeveer $\frac{2}{3}$ van de vrije deeltjes daarbij hun vrijheid schijnen te verliezen. Bij $+100^\circ\text{C}$, daarentegen is dit aantal zeer gering; tusschen die temperaturen moet dus de grootheid q een sterke verandering ondergaan. Dit is in overeenstemming met de groote wijziging van de waarde van $\beta + \delta$.

Dit overzicht is uit den aard der zaak nog oppervlakkig en laat allerlei vragen onbesproken; ik meen echter dat het voldoende grond oplevert om te mogen aannemen, dat met de invoering van deze hypothese in de elektronen-theorie der metalen een stap in de goede richting is gedaan.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N^o. 59^a uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: „*Bijdragen tot de kennis van het ψ -vlak van VAN DER WAALS*”. I. *Grafische behandeling van de dwarsplooi.*

1. Volgens de theorie van VAN DER WAALS is het mogelijk door een genoegzaam aantal geschikt gekozen waarnemingen met mengsels van twee bekende normale stoffen de constanten (a_{12} en b_{12} bij VAN DER WAALS) te bepalen, met welke de algemeene toestandsvergelijking voor de mengsels dezer stoffen kan worden opgesteld, en in 't bijzonder de condensatieverschijnselen door uit die toestandsvergelijking afgeleide ψ -vlakken kunnen worden voorspeld.

Reeds in de dissertatie van KUENEN, die zich o. a. ten doel stelde de constanten van VAN DER WAALS voor mengsels van chloormethyl en koolzuur te bepalen, werd vermeld dat berekeningen waren uitgevoerd om de ψ -vlakken voor mengsels van deze stoffen uit de waarnemingen op te bouwen.

Vrij volledig werden deze berekeningen door mij uitgevoerd voor de temperatuur bij welke KUENEN zijn meest belangrijke waarnemingen, nl. die over de retrograde condensatie, heeft verricht.

KUENEN geeft voor de moleculaire gehalten aan CO_2 $x = 0$, $x = \frac{1}{4}$,

$v = 1/2$, $x = 3/4$, $x = 1$ zijner mengsels de constanten R_x , b_x , β_x , $K_x = Ta_x$ in de toestandsvergelijking

$$p = \frac{R_x T}{v - b_x} - \frac{K_x}{T(v + \beta_x)^2}$$

($p =$ druk in atmosferen, $v =$ volume uitgedrukt in het normaal-volume, $T =$ absolute temperatuur).

Met behulp hiervan berekende ik de vrije energie voor mengsels van het gehalte x ,

$$\psi_x = - \int p dv + R T \left\{ x \log x + (1-x) \log (1-x) \right\},$$

(waarbij¹⁾ een temperatuur functie in x gevoegd kan worden²⁾) voor gelijke moleculaire hoeveelheid en stelde ze grafisch voor als in Pl. II, fig. 1, waar de abscissen 100000^e deelen van het theoretisch normaal-volume en de ordinaten, naar beneden geteld, ψ_x in atmosferen \times het theoretisch normaalvolume) aangeven, zoodat deze lijnen projecties op het xv -vlak zijn van doorsneden van het ψ -vlak met vlakken $x = 0$, $x = 1/4$, $x = 1/2$, $x = 3/4$, $x = 1$ (de x coordinate als bij VAN DER WAALS loodrecht op het ψv -vlak gekozen zijnde). Voor de gehalten $x = 3/8$ en $x = 5/8$ werden zoo goed mogelijk waarden van a_x , b_x , β_x , R_x bij de door KUENEN gegeven waarden aangesloten, en met deze eveneens ψ -lijnen berekend.

Uit deze lijnen werden vervolgens afgeleid de projecties op het $x\psi$ -vlak van de doorsneden van het ψ -vlak met vlakken $v = \text{const.}$, die in Pl. II fig. 2 zijn voorgesteld en andere hulplijnen getrokken, welke evenals de projecties er van op het xv -vlak in fig. 3 voorgesteld in de volgende §§ nog ter sprake zullen komen.

Het gelukte op deze wijze werkelijk met de aan de waarneming ontleende constanten a_x en b_x tot een voorstelling van de geheele eerste plooi in het geval van KUENEN's waarnemingen te geraken.

Ik had mij echter oorspronkelijk voorgesteld langs grafischen weg meer te kunnen bereiken. Terwijl de condensatieverschijnselen in alle bijzonderheden gemakkelijk kunnen worden nagegaan, wanneer men de binodale lijn en de ligging van de raakkoorden kent (zie

¹⁾ In de teekeningen is voor gebruikt $\int_{\infty}^v + 9.4353$.

²⁾ VAN DER WAALS Théor. Moléc. p. 11.

volgende Med. § 5), is de bepaling zoowel van de binodale lijn als van de raakcoorden zelve uit de toestandsvergelijking langs analytischen weg, zoo zij al uitvoerbaar is, zeker uiterst omslachtig. Door dit vraagstuk, uitgaande van de zooeven genoemd grafische voorstellingen, grafisch volgens de theorie van VAN DER WAALS op te lossen, had ik gehoopt alle condensatie verschijnselen uit de kennis van een gering aantal constanten (VAN DER WAALS a_{12} en b_{12} , desnoods vermeerderd met een paar empirische correctie constanten) numerisch op de in den aanhef bedoelde wijze voor elk mengsel bij elke temperatuur te bepalen. Doch dit bleek met groote bezwaren verbonden te zijn.

2. De moeilijkheden, die aan het verkrijgen van een nauwkeurige numerische oplossing in den weg staan, zijn daarin gelegen, dat zoowel de door KUENEN volgens CLAUSIUS empirisch gewijzigde als de oorspronkelijk door VAN DER WAALS gekozen theoretische toestandsvergelijking niet voldoende nauwkeurig het werkelijk gedrag der stoffen en mengsels weergeven.

Beproefd werd of soms door uit bij hogere temperaturen door KUENEN experimenteel bepaalde isothermen met de eenvoudige betrekking voor RAMSAY voor de verandering van den druk met de temperatuur, $p = AT + B$, de isothermen in het labiele deel konden worden geëxtrapoleerd. Doch dit bleek niet tot het doel te kunnen voeren.

Het is dus bepaald noodzakelijk van een toestandsvergelijking, in welken empirischen vorm dan ook, gebruik te maken om uit andere waarnemingen omtrent mengsels van een paar stoffen de condensatieverschijnselen dier zelfde stoffen onder bepaalde omstandigheden te voorspellen.

Wat nu de door KUENEN gebruikte toestandsvergelijking betreft zoo is daarbij in aanmerking genomen, dat a_{11} en a_{22} , gelijk ook door VAN DER WAALS bij andere ontwikkelingen werd aangenomen, temperatuurfuncties zijn. De door KUENEN gebruikte vorm $Ta_x = K_x$ waar $K_x = K_{11} x^2 + 2K_{12} x(1-x) + K_{22}(1-x)^2$ ¹⁾ maakt wel dat in plaats van a_{12} , die ook wel een temperatuurfunctie moet zijn, de meer standvastige K_{12} in plaats treedt, doch de K_{12} is evenmin als de a_{12} uit de waarnemingen voldoende scherp te bepalen.

En wat de empirische correctie met behulp van CLAUSIUS' β betreft zoo is niet aan te nemen, dat door deze bereikt zou kunnen worden het berekenen van den druk der mengsels bij een bepaald

¹⁾ KUENEN, Metingen betreffende het oppervlak van VAN DER WAALS voor mengsels van koolzuur en chloormethyl. Diss. Leiden 1892, p. 48.

gehalte, volume en temperatuur, zeker althans niet het berekenen van den druk bij toestanden als de coëxisterende fasen, met een nauwkeurigheid binnen de grenzen der waarnemingsfouten gelegen. Immers voor een enkelvoudige stof geeft die empirische correctie slechts voor een beperkt gebied verbetering. Veel meer belooft in deze richting de rationeele methode tot het bepalen van empirische correcties van VAN DER WAALS' a en b , door REINGANUM¹⁾ in zijne dissertatie gevolgd.

Ik heb om, los van eenige toestandsvergelijking empirisch juiste, voorstellingen van waargenomen isothermen te krijgen getracht deze door reeksontwikkeling binnen de grenzen der waarnemingsfouten nauwkeurig voor te stellen. Het onderzoek dat hierop betrekking heeft is reeds vrij ver gevorderd, zoodat ik daarover spoedig eene mededeeling hoop te kunnen doen. Het volgende is echter onafhankelijk van de daarbij verkregen uitkomsten bewerkt.

Zelfs wanneer men beschikt over eene genoegzaam nauwkeurige reeksontwikkeling of andere empirische voorstelling voor één enkelvoudige normale stof, uit welke men dan met behulp van twee constante verhoudingen (bijv. die van de kritische drukken en die van de kritische temperaturen), die voor een tweede met de eerste gelijkvormige²⁾ (d.i. tot de zelfde klasse van stoffen behoorende) enkelvoudige normale stof volgens de wet der overeenstemmende toestanden van VAN DER WAALS zou kunnen berekenen, zoo blijft het nog de vraag in hoeverre de ongesplitste mengsels van twee gelijkvormige normale stoffen aan de wet der overeenstemmende toestanden voldoen. Voorshands toch kan betwijfeld worden of dit wel in dezelfde mate als bij enkelvoudige stoffen van dezelfde groep het geval is omdat een mengsel in 't algemeen niet mechanisch gelijkvermig met een enkele stof is³⁾. Volgens de theorie van VAN DER WAALS echter voldoen de ongesplitste mengsels wel aan zijne wet der overeenstemmende toestanden. Wij mogen deze theorie dan ook de theorie der *ideale mengsels* noemen. Voor elk mengsel kan volgens die theorie dus door 2 constante verhoudingen, die van de kritische temperaturen T_{xk} en kritische drukken p_{xk} bijv. van mengsels van het gehalte x , mits ongesplitst, uit de isothermen van de enkelvoudige stof berekend worden, of m. a. w. de ψ -lijn verkregen worden uit die der enkelvoudige stof door lineaire vergrooting in twee richtingen⁴⁾. Daar een bepaald ψ -vlak bij een

¹⁾ M. REINGANUM, Theorie u. Aufstell. einer Zustandsgleichung. Diss. Göttingen 1899.

²⁾ KAMERLINGH ONNES, Verh. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam, 1881 pg. 11.

³⁾ Vergelijk *ibid.* p. 24.

⁴⁾ Verg. *ibid.* p. 23.

bepaalde T behoort zijn dus de daarop voorkomende ψ_x -lijnen (volgens

$$\psi_x = - \int p dv + RT \left\{ x \log x + (1-x) \log (1-x) \right\}$$

$$\Psi_x = \frac{\psi_x}{C_{p_x} v_k} = \frac{\psi_x}{RT_{kx}} = - \int \frac{p dv}{C_{p_k} v_k} + \frac{T}{T_{kx}} \left\{ x \log x + (1-x) \log (1-x) \right\}$$

$$\Psi_x = \frac{\psi_x}{RT_{kx}} = - \frac{1}{C} \int \pi d\omega + \tau_x \left\{ x \log x + (1-x) \log (1-x) \right\},$$

waar π en ω de gereduceerde druk en het gereduceerd volume Ψ_x de gereduceerde ψ_x en C eene zelfde constant voor alle stoffen van dezelfde groep is ¹⁾), te ontleenen aan de ψ -lijnen voor een enkelvoudige (gelijkvormige) stof, doch zij hebben betrekking op verschillende gereduceerde temperaturen $\tau_x = \frac{T}{T_{xk}}$.

In hoeverre mengsels van normale stoffen van dit ideale geval afwijken is nog niet onderzocht, waarnemingen niet minder omvangrijk dan die van AMAGAT voor enkele stoffen zullen noodig zijn om deze vraag uit te maken.

Wordt aangenomen dat de mengsels voldoen aan de wet der overeenstemmende toestanden, zoo blijft het nog de vraag in hoeverre of men mag aannemen, dat de kritische temperaturen, drukkingen (en volumina) voor de mengsels wanneer zij aan de wet der overeenstemmende toestanden voldoen met behulp van twee constanten a_{12} en b_{12} door de vergelijkingen

$$T_{xk} = C_1 \frac{a_{11} x^2 + 2 a_{12} x (1-x) + a_{22} (1-x)^2}{b_{11} x^2 + 2 b_{12} x (1-x) + b_{22} (1-x)^2}$$

$$p_{xk} = C_2 \frac{a_{11} x^2 + 2 a_{12} x (1-x) + a_{22} (1-x)^2}{\{b_{11} x^2 + 2 b_{12} x (1-x) + b_{22} (1-x)^2\}^2}$$

$$v_{xk} = C_3 \{b_{11} x^2 + 2 b_{12} x (1-x) + b_{22} (1-x)^2\}$$

waar C_1 , C_2 en C_3 voor alle stoffen dezelfde getallen zijn, kan worden uitgedrukt, of dat meer samengestelde functies van x daartoe noodig zijn.

¹⁾ Verg. *ibid.* § 4.

²⁾ De voorwaarden voor thermodynamische gelijkvormigheid van verschillende stoffen zijn door mij opgesteld in *Med. n°. 23, Zittingsverslag 25 Jan. '96*. Alleen als aan die voorwaarden voldaan is, zal ook de in x lineaire temperatuurfunctie voor de verschillende temperaturen op overeenstemmende wijze veranderen.

Voor de behandeling van deze twee laatste vragen bij de proeven van KUENEN verwijs ik op een gemeenschappelijke mededeeling van Dr. M. REINGANUM en mij zelve¹⁾.

Wat deze proeven van KUENEN betreft zij nog vermeld, dat eene nieuwe vereffening der gezamentlijke waarnemingen (met behulp van grafische voorstellingen en van reeksontwikkelingen) in bewerking is, waaruit ook beter dan thans mogelijk is zal kunnen worden opge- maakt, welke nauwkeurigheid aan deze proeven mag worden toegekend.

3. Keeren wij thans terug tot de behandeling van het gestelde vraagstuk.

Van twee methoden heb ik daarbij, soms de uitkomsten der eene met die der andere aanvullende, gebruik gemaakt.

In de eerste plaats worden uit de in § 1 genoemde teekeningen door constructie andere grafische voorstellingen afgeleid, die tot oplossing van het voorgestelde vraagstuk voeren (zie bijv. § 8); ik zal dit noemen de *grafische methode in het platte vlak*. In de tweede plaats werd van het oppervlak van VAN DER WAALS werkelijk een model in gips vervaardigd²⁾ om daarop constructies uit te voeren bijv. de connodale te bepalen door een met roet bedekte glasplaat over de plooi te laten rollen. Ik zal dit noemen de *grafische methode met behulp van het model*. Bij de eerste methode kan de nauwkeurigheid, als de toestandsvergelijking $p = f(v, x, T)$ eenmaal gegeven is, zonder materieele bezwaren onbepaald worden opgevoerd. Het is slechts noodig van gedeelten van het oppervlak, die men nauwkeuriger wil onderzoeken, nieuwe teekeningen op grooteren schaal te vervaardigen.

Bij de tweede klimmen de materieele bezwaren, hetzij men modellen van grootere afmeting wenscht te maken of deelmodellen op grootere schaal als hulpfiguren aan de oorspronkelijke modellen wenscht toe te voegen, zoodra men een hoogere nauwkeurigheid wenscht te bereiken. Men ziet dit terstond in wanneer men er op let, hoe weinig sprekend de plooiingen zijn waardoor de condensatieverschijnselen bepaald worden, wat bijv. voor die in de nabijheid van het plooi punt bij een beschouwing van Pl. I onmiddellijk in het oog valt.

Bij mijn eerste behandeling van de proeven van KUENEN gebruikte ik alleen de grafische methode in het platte vlak. Naarmate

¹⁾ Ditzelfde Verslag, volgende Mededeeling.

²⁾ Een schematisch model van het ψ -vlak is door VAN DER WAALS vervaardigd en reeds afgebeeld in Théor. Mol. p. 28.

echter de numerische behandeling van het vraagstuk moeilijker bleek, won de qualitative behandeling aan waarde.

Zoodra ik dan ook over de hulp van een modelleur, den Heer ZAALBERG VAN ZELST kon beschikken, heb ik de grafische voorstelling in het platte vlak laten omwerken tot een model van het ψ vlak in gips. Daarbij dienden mallen volgens de door mij berekende en geteekende krommen $\psi_x = f(v)$ en $\psi_v = f(x)$ (zie § 1).

Toen het model — lang 30, breed 20, hoog circa 40 cM. — gereed was, bleek het ofschoon geschikt om een duidelijk beeld van de plooi te geven te klein voor verschillende constructies en werd dus een nieuw gemaakt van de dubbele afmetingen, waarbij van dezelfde teekeningen werd uitgegaan. Wel is dat grooter model, ofschoon uitgehold, vrij zwaar (ruim 80 K.G.), doch het bleek zeer geschikt om allerlei constructies uit te voeren. Door het rollen met de glasplaat werd een vrij regelmatige binodale lijn met de raakkoorden verkregen en kon de ligging van het kritische raakpunt en van het plooi punt duidelijk worden gemaakt. Voor de constructie der lijnen

$\frac{d\psi}{dv} = p = \text{const.}$, de *druklijnen*, en $\frac{d\psi}{dx} = \text{const.}$, de *substitutielijnen*, welke bij de grafische voorstelling van het platte vlak door het trekken van raaklijnen waren verkregen, werd bij het model gebruik gemaakt van een aanslagsecharnier met waterpas en graadboog (zie fig. 1), hetwelk met de twee taudjes (1 cM. afstand) op het model wordt geplaatst. De op het model getrokken lijnen kunnen met behulp van een net van lijnen $v = \text{const.}$ en $x = \text{const.}$ gemakkelijk in projectie worden gebracht. De raakkoorden aan het model werden door stijve draden voorgesteld.

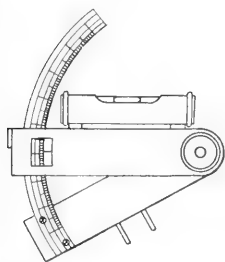


Fig. 1.

Het zoo verkregen model kwam nagenoeg overeen met dat hetwelk fotografisch op Plaat I is afgebeeld. Er werd bijv. aan ontleend de fig. 5 op Plaat I van HARTMAN's dissertatie¹⁾. Photo's van dit oppervlak werden door mij o.a. bij gelegenheid van de Naturforscherversammlung te Dusseldorf (1898) aan eenige collega's aangeboden, evenzoo werden aan een paar belangstellenden afgietsels van het kleine model en van een deel van het groote model in de nabijheid van het plooi punt gezonden.

4. Was het nu al voorshands op grond van de in § 2 genoemde

¹⁾ CH. M. A. HARTMAN, Metingen omtrent de dwarsplooi op het ψ -vlak van VAN DER WAALS bij mengsels van chloormethyl en koolzuur. Diss. Leiden 1899.

moelijkheden bezwaarlijk het model nauwkeurig aan de werkelijkheid te doen beantwoorden, het kwam mij naarmate het aantal der toepassingen van de theorie van VAN DER WAALS toenam, meer en meer wenschelijk voor de eigenschappen van de verkregen plooi in 't bijzonder in de nabijheid van het plooi punt nader te leeren kennen en de grafische afleiding van de connodale, de raakcoördinaten en de condensatie verschijnselen thans meer dan tot numerische afleiding der waarnemingen uit de theorie van VAN DER WAALS, te doen dienen tot toelichting van deze theorie. Het is toch duidelijk, dat een juiste kennis van het gedrag der ideale mengsels een onmisbare gids is bij proefondervindelijke onderzoeken van mengsels. En het zal wel niet zoo heel veel verschil maken of men de ψ -lijnen bij deze toelichting naar de zijde der kleine volumina van de werkelijkheid laat afwijken, mits men dit maar op overeenstemmende wijze doet. Ik besloot dus het model nog iets te wijzigen, om het voor het thans beoogde doel nog meer geschikt te maken.

Daarbij moest er voor gezorgd worden, dat in allen gevalle de voor de mengsels der enkelvoudige stoffen aangenomen ψ -lijnen streng aan de wet der overeenstemmende toestanden voldeden.

Doch anderzijds bleef de wensch om de theorie van VAN DER WAALS toe te lichten voor een geval, dat zoo na mogelijk overeenkwam met werkelijk verrichte metingen — in casu die van KUENEN — gerechtvaardigd. Daarom scheen het mij gewenscht de empirische correctie aan te brengen, gelegen in het opnemen van CLAUSIUS β_x in de toestandsvergelijking, welke opname ook analytisch weinig wijziging brengt in de meeste ontwikkelingen van VAN DER WAALS. Daarbij moeten dan de β_x volkloen aan de voorwaarde dat $\frac{\beta_x}{b_x} = n$ voor alle mengsels een zelfde waarde heeft als voor de beide gemengde stoffen.

Voor een bepaald ψ vlak, doet het natuurlijk niet ter zake of $Ta_x = K_x$ gesteld wordt, toch is deze onderstelling in de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS opgenomen ten einde de laatste ook bij de waargenomene isothermen voor andere temperaturen te doen aansluiten en de kritische temperaturen en kritische drukkingen der ongesplitste mengsels T_{xk}, p_{xk} beter af te kunnen leiden.

(De besproken beide empirische correctiën hadden bij CLAUSIUS voornamelijk ten doel beter aansluiting met de dichtheid en de spanning van den verzadigden damp te bereiken. Het ligt dus wel voor de hand ze aan te brengen waar wij hoofdzakelijk de behandeling der condensatieverschijnselen op het oog hebben.)

Wat K_x en b_x betreft hiervoor werd vastgehouden aan den (idealen) vorm van den tweeden graad in x van VAN DER WAALS.

Dit alles samenvattende werd als toestandsvergelijking gekozen

$$p = \frac{R T}{v - b_x} - \frac{K_x}{T(v + \beta)^2}$$

$$K_x = K_{11} x^2 + 2 K_{12} x (1-x) + K_{22} (1-x)^2$$

$$b_x = b_{11} x^2 + 2 b_{12} x (1-x) + b_{22} (1-x)^2$$

$$\beta = n b$$

v uitgedrukt in het theoretische normaalvolume.

Wat de keuze der nieuwe waarden voor a_{11} , a_{22} , a_{12} , b_{11} , b_{12} , b_{22} en voor $n = \frac{\beta}{b}$ betreft, deze wordt nader toegelicht in een gemeenschappelijke mededeeling met Dr. REINGANUM, dien ik tot mijn genoegen bereid vond het nauwkeurige grafische onderzoek van het deel van het oppervlak in de nabijheid van het plooi punt, dat op de figuur 3 van Pl. II door den gestippelden rechthoek wordt aangegeven, met mij te ondernemen. Het oorspronkelijk model werd in verband met dat gemeenschappelijk onderzoek gewijzigd tot het in overeenstemming was met de nieuwe gegevens. Voor de daarbij en bij de in het volgende vermelde constructies betoonde hulp betuig ik Dr. REINGANUM gaarne mijn dank.

5. Pl. I geeft een fotografische afbeelding van het op deze wijze verkregen model, genomen van de zijde welke overeenkomt met het chloormethyl. De ψ lijn van zuiver chloormethyl teekent zich door de schaduw duidelijk af en is ten overvloede gestippeld. De diepte in de plooi komt tot uitdrukking door de schaduw, welke de raakkoorden werpen. De plastische voorstelling bleek door stereoscopische fotografieën niet zooveel vermeerderd te worden, dat dit opwoog tegen de meerdere complicatie van voorstelling.

Fig. 1, 2 en 3 van Pl. II zijn de in de vorige §§ reeds besproken projecties op het ψv , ψx en xv vlak van op het ψ vlak getrokken lijnen ¹⁾. In fig. 2 (projectie op het $x\psi$ vlak) zijn gestippeld de projecties van de substitutie lijnen of kortweg de *substitutie lijnen*, ($\frac{d\psi}{dx} = \text{const.}$). In fig. 3 (projectie op het xv vlak) zijn vol getrokken de *druklijnen* ($-\frac{d\psi}{dv} = p = \text{const.}$), gestippeld de substitutie lijnen

¹⁾ Ten einde de teekeningen niet onduidelijk te maken is het trekken van een rechthoekig coördinaten net, wat ieder, die numerische aflezingen op de teekeningen wenschte te doen, gemakkelijk kan aanbrengen, achterwege gelaten.

In fig. 4 zijn gestippeld de substitutie lijnen en vol getrokken de lijnen voor welke $\psi + \frac{d\psi}{dx}(1-x) - \frac{d\psi}{dv} v = \mu_2 = \text{const.}$, de *potentiaallijnen* van het tweede bestanddeel. Dit drietal lijnen is volgens de theorie van VAN DER WAALS (Théor. Moléc.) voldoende voor de bepaling van de coëxisterende fasen.

Hoe de substitutie- en druklijnen verkregen worden is in § 3 vermeld. De grafische bepaling op het model werd daarbij gecontroleerd met die in het platte vlak.

6. Met een enkel woord dient nog vermeld te worden hoe de potentiaallijnen bepaald zijn, zoowel door constructie in het platte vlak als door constructie op het model. In het eerste geval ging ik uit van de figuren 1 en 2, Pl. II, met behulp van welke men de doorsnede aangeeft van het ψ -vlak met platte vlakken gaande door de lijn $v=0$, $x=1,000$ (de ψ -as aan de zijde van het chloormethyl). Slaat men ¹⁾ in fig. 1 het xv -vlak met de daarin getrokken lijnen $x = \text{const.} = A$, $x = B$ enz., (de projecties der ψ_x -lijnen) om de v -as neer op het ψv -vlak, het vlak van teekening, zoo worden de doorsneden a , b enz. van de zoeven genoemde vlakken, gelegd door de lijn $x=1,000$, $v=0$, met het xv -vlak, in het vlak van teekening neergeslagen, aangegeven door stralen gaande van uit het punt $x=1,000$, $v=0$, wier snijpunten a_A , a_B met de neergeslagen lijnen $x = A$, $x = B$ enz. de waarde van v aanwijzen voor het snijpunt a_A , a_B , enz. van het vlak a met de lijnen ψ_A , ψ_B enz. De lijn door dit snijpunt in figuur 1 (de teekening) loodrecht op de v -as getrokken bepaalt dus door de snijding met de ψ_A -lijn de waarde van de loodrechte hoogte boven de v -as, voor het punt Aa' in de neergeslagen figuur, terwijl de waarde van v voor dit punt in de neergeslagen figuur gevonden wordt door de uit $x = 1,000$, $v = 0$ naar Aa getrokken straal neer te slaan op de v -as. De punten Aa' , Ba' enz. geven vereenigd de neergeslagen schuine doorsnede a' . Men trekt nu uit eenzelfde punt μ_2 op de ψ -as (lijn $x = 1,000$ $v = 0$ voor het ψ -vlak, $v = 0$ voor de teekening, op fig. 1) raaklijnen aan deze neergeslagen schuine doorsneden, a' , b' wier raakpunten $\mu_{a'}$, $\mu_{b'}$, $\mu_{c'}$ de om de lijn $x=1,000$, $v=0$ op het vlak van teekening neergeslagen raakpunten van een door het punt μ_2 gelegd plat vlak met het ψ -vlak zijn. De coördinate $\psi_{\mu_{a'}}$ van $\mu_{a'}$ in de teekening is ook de coördinate ψ_{μ_a} van het raakpunt in de weder in haren oorspronkelijken stand gebrachte

¹⁾ De teekening met deze constructies, een weinig overzichtelijk figuur met veel lijnen, kan hier achterwege blijven.

doorsnede met het vlak a , terwijl de abscis $v_{\mu a}$, afgepast op den straal a de ligging van de projectie in het xv -vlak van het raakpunt μa aangeeft. De punten $\mu a, \mu b, \dots$ worden dus door een vloeiende lijn vereenigd tot de potentiaallijn voor de waarde μ . De verschillende lijnen, verkregen door de laatste constructiën met verschillende waarden van μ te herhalen, geven de schaar van potentiaallijnen in het xv -vlak, fig. 4 Pl. II, waarbij de v -as van fig. 1 wederom v -as en de ψ -as van fig. 1 als x -as te beschouwen is.

De constructie met behulp van het model is hieruit onmiddellijk afgeleid. Gebruik wordt gemaakt van een stangpasser met stiften, lang genoeg om de constructie ook binnen de plooi voort te kunnen zetten. De eene stift heeft den gewonen vorm en wordt geplaatst

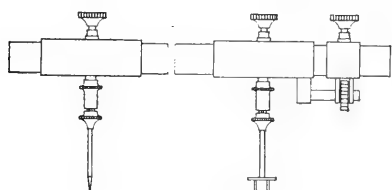


Fig. 2.

op het uiteinde van een stang in de lijn $x = 1,000 v = 0$ verschuifbaar opgericht en eindigende ter hoogte μ . De andere verschuifbare stift heeft den vorm van een vork (zie fig. 2), waarvan de twee tanden (onderlinge afstand 1 cM.)

liggen in een rechte lijn met de punt van de vaste stift. Door bij verschuiving van de vork te zoeken waar beide tanden op het model rusten, vindt men de plaats waar een raaklijn aan het vlak gelegd gaat door het punt μ . Om de projectie van de op het model gevonden potentiaallijn te verkrijgen wordt weder gebruik gemaakt van het uit de lijnen $v = \text{const. } x = \text{const.}$ op het ψ -vlak gevormde net.

7. De ontworpen figuren schijnen mij wel geschikt om een bijzonder heldere voorstelling van de thermodynamische eigenschappen der mengsels volgens de theorie van VAN DER WAALS te verkrijgen.

Er zijn vele eigenaardigheden in den loop der verschillende lijnen op te merken. Slechts op enkele zal ik hier de aandacht vestigen.

De grensvormen van de druklijnen zijn voor zeer groote volumina rechte lijnen dwars over het vlak, evenwijdig aan de x as; bij kleine volumina nadert de vorm weder tot een rechte lijn, doch in dit geval is de algemeene richting daarvan eenigszins hellend ten opzichte van de x as. Dit volgt onmiddellijk uit de theorie. Het buigpunt van de druklijnen door het plooi punt ligt van de vloeistofzijde af gerekend verder dan het plooi punt (deze eigenschap werd mij vroeger door VAN DER WAALS mondeling medegedeeld).

Door de eindpunten van een raakkoorde gaan een zelfde druklijn, substitutie lijn en potentiaallijn (waarvan men zich kan overtuigen door de calque van de eene figuur op de andere te leggen). Ook gaat

door deze punten nog de potentiaallijnen voor het eerste bestanddeel. Dit zijn de grondvoorwaarden door VAN DER WAALS opgesteld.

De druklijn raakt aan de raakkoorden in het kritisch raakpunt. Hierop is door HARTMAN gewezen (Meded. N^o. 56).

De snijpunten van de theoretische en de experimenteele isotherme liggen nagenoeg op een rechte lijn gaande door het kritisch raakpunt. Het buigpunt van de druklijnen in het labiele deel ligt eveneens op een weinig van een rechte afwijkende lijn naar de zijde der kleine volumina; evenzoo ligt ook het kritisch punt van het ongesplitste mengsel naar de zijde der kleine volumina, ten opzichte van het snijpunt met de experimenteele isotherm (verg. HARTMAN noot Proceedings, Comm. N^o. 56).

De substitutielijnen loopen voor groote volumes evenwijdig aan de v as. Voor kleinere volumes beginnen zij af te buigen naar de plooi, deze inbuiging wordt eerst grooter naarmate zij dieper in de plooi vallen, bereikt een maximum en neemt dan weder af naar kleinere waarden van x . Het laagste punt van den knik valt buiten de plooi.

De substitutieliijn van het plooi punt omhult de connodale, volgens door KORTEWEG gevonden eigenschappen, en vertoont een buigpunt, dat van de zijde der kleinere volumina binnen de plooi komt. Zij snijden de druklijnen binnen de connodale. De uitspreiding van hun algemeene richting in de plooi komt het meest overeen met die der raakkoorden.

De algemeene richting der potentiaallijnen voor grootere volumina is schuin over het ψ vlak van de zijde der kleinere volumina en kleinere gehalten naar de zijde der groote gehalten en groote volumina. Naar de plooi toe vertoonen zij een inbuiging, die sterker is dan die der substitutieliijn en bij het doordringen in de plooi zeer snel in scherpte toeneemt, zoodat zij evenals de druklijnen buiten de grenzen van het vlak treden. Het laagste punt van de inbuiging ligt binnen de plooi. De grootste uitbuiging naar het plooi punt toe van de substitutielijnen en van de potentiaallijnen komende van de zijde der groote volumina binnen de plooi ligt met de grootste uitbuiging van de druklijnen aan die zijde ongeveer in de as van de parabool door welke de projectie der connodale bij benadering (in andere opzichten beter door een hyperbool) wordt voorgesteld.

8. *De bepaling der coëxisteevende fasen door grafische oplossing in het platte vlak.* Er is reeds gewezen op de moeilijkheden, die nauwkeurige grafische oplossingen met behulp van het model medebrengen. Deze ondervindt men in hooge mate bij het bepalen van de connodale met behulp van het rollen van een met roet bedekte glasplaat

over het model, welke constructie overigens de meest onmiddellijke uitdrukking van de door VAN DER WAALS gevonden oplossing van het vraagstuk is. Nauw merkbare afwijkingen in het oppervlak hebben een grooten invloed op den loop dezer lijn. Het is dus wenschelijk de connodale en de raakkoorden ook te kunnen bepalen door eene constructie bij welke enkel in het platte vlak geteekend behoeft te worden ¹⁾. De in de vorige §§ besproken grafische voorstellingen doen daartoe het middel aan de hand. Immer keeren wij terug tot de door VAN DER WAALS opgestelde voorwaarde voor de coëxistentie van twee phasen nl.

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)' = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)'', \quad \left(\frac{d\psi}{dv}\right)' = \left(\frac{d\psi}{dv}\right)'', \quad \mu_2' = \mu_2'',$$

waar ' op de eene, '' op de andere phase betrekking heeft, zoo leeren wij de coëxisterende phasen kennen als zulke, voor welke μ_2 opgevat als functie van $\frac{d\psi}{dx}$ en $\frac{d\psi}{dv}$ voor derzelfde waarde van $\frac{d\psi}{dv}$ en $\frac{d\psi}{dx}$ twee malen dezelfde waarde heeft.

Gaan wij nu na hoe een $\mu_2 = \text{const.}$ -lijn loopt door het kromlijngige net der druk- en substitutie-lijnen in de xv projectie en vervormen wij dit kromlijngig net tot een, hetwelk rechtljngig en rechthoekig is en waarop langs de ordinaten as een geschikte functie van $\frac{d\psi}{dx}$ langs de abscissen as een geschikte functie van $\frac{d\psi}{dv}$ is uitgezet, zoo zal de μ -lijn bij deze vervorming worden tot een lusvormige figuur, waarvan het dubbelpunt valt bij de waarden van $\frac{d\psi}{dv}$ en $\frac{d\psi}{dx}$, die overeenkomen met gehalte en volume van de coëxisterende phasen.

In de fig. 3 is voor het voorstellen van μ_2 als ordinaat eene zoodanige functie van $\frac{d\psi}{dx}$, $s = f\left(\frac{d\psi}{dx}\right)$ gekozen, dat de substitutieliijn behoorende bij gelijkmatig opklimmende waarden van deze s voor groote volumina in het xv -vlak op gelijke afstanden loopen. Eenvoudigheidshalve is om s op deze wijze te bepalen niet een ∞ groot volume, voor hetwelk

$$s = \frac{1}{1 + e^{\frac{1}{RT} \frac{d\psi}{dx}}}$$

¹⁾ RIECKE, Ueber die Zustandsgleichung von CLAUDIUS. Wied. Ann. 54, p. 739, behandelt grafisch de coëxisterende phasen van een enkelvoudige stof en vermeldt pag. 744 dat men met behulp der thermodynamische potentiaal dit op een dergelijke wijze voor mengsels zou kunnen doen.

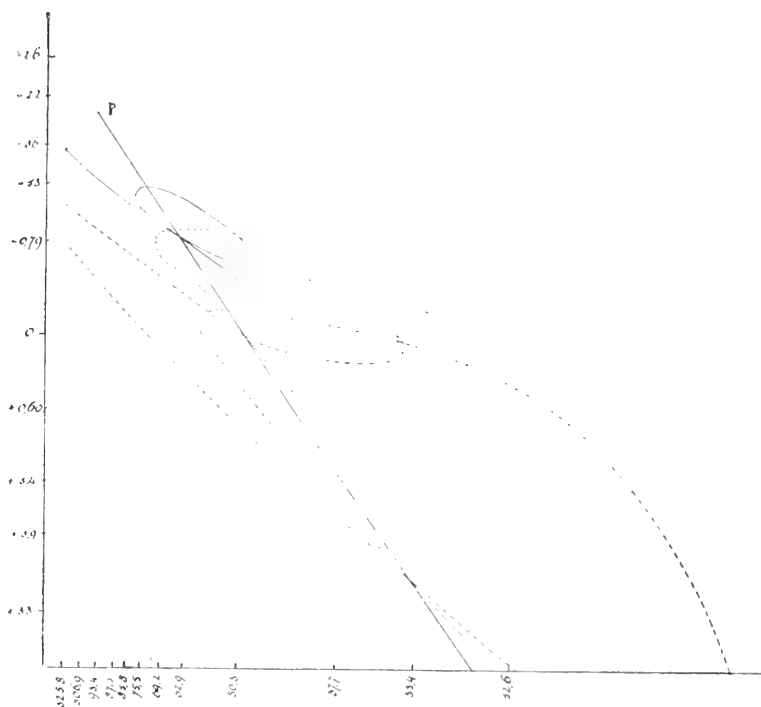


Fig. 3.

zou zijn, genomen, maar het volume aan het eind der teekening (0,034) fig. 3 Pl. II, waar dus de waarde direct kan worden afgelezen. Zij wijkt niet veel van die voor een ∞ groot volume af. Als

functie van $\frac{dp}{dv}$ zou gekozen kunnen worden $w = \left(\frac{dw}{dv}\right)^{-1} = \frac{1}{p}$ zoo-

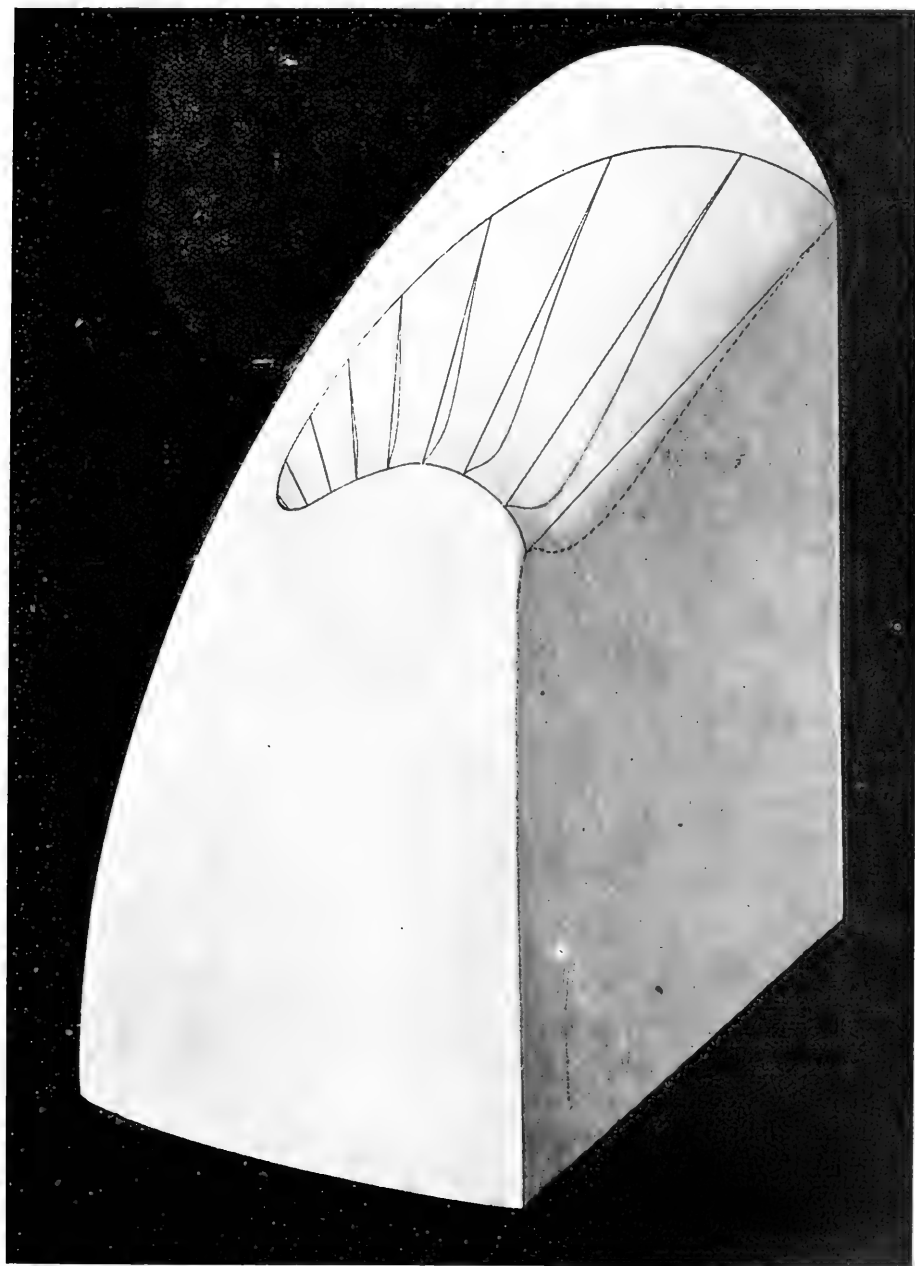
dat wij ons dan zouden voorstellen dat voor groote volumina de druklijnen behorende bij gelijkmatig opklimmende waarden van deze w op gelijke afstanden loopen. Om de waarde echter direct op de teekening fig. 3 Pl. II te kunnen aflezen, is gekozen die functie van p , welke voor $x=0, v$ wordt. De vorm der gesloten lussen in bovenstaande fig. 3, op deze wijze verkregen, toont nog kleine onregelmatigheden, die aan gebreken in de nauwkeurigheid der constructie zijn te wijten. Ik achtte echter de figuur van genoegzaam belang om haar reeds in onvolkomen vorm mede te deelen. Een deel van de lusvormige figuur voor kleine gehalten van de meest vluchtige stof wordt in het hier behandelde geval door de lijn $s=0$ afgesneden. De lijn, die de dubbelpunten verbindt en die dus den druk voor coëxisterende phasen als functie

van de *substitutiepotential* $\frac{d\psi}{dv}$ bepaalt, is in deze figuur een rechte

lijn. Daar de substitutie- en de druklijnen behorende bij gelijkmatig opklimmende waarden van w en s in het xv -vlak voor groote

Dr. H. KAMERLINGH ONNES. „Bijdragen tot de kennis van het ψ -vlak van VAN DER WAALS.
I. Grafische behandeling van de dwarsplooï.”

PLAAT I.



volumina een nagenoeg gelijkmatig rechthoekig net vormen, zal dus ook voor groote waarden van de volumina de connodale in het α -vlak nagenoeg een rechte lijn zijn. Bij deze uitkomst kan ik opmerken, dat VAN DER WAALS volgens eene mondelinge mededeeling uit de theorie heeft afgeleid, dat de connodale voor de plooi in welke de hier onderzochte overgaat bij $9^{\circ}.5$, de temperatuur waarbij de proeven van HARTMAN verricht zijn, aan de zijde der groote volumina nagenoeg een rechte lijn zou moeten zijn, hetgeen werkelijk door die proeven vrij wel bevestigd wordt.

Dit blijkt uit de volgende door Dr. HARTMAN vervaardigde teekening, fig. 4 waarin de projecties der connodale lijn met de raakcoorden voor $9^{\circ}.5$ zijn voorgesteld; ter vergelijking is de plooi op het in deze Mededeeling behandelde overzichtsmoedel (nagenoeg die van KUENEN) op dezelfde schaal in de teekening opgenomen.

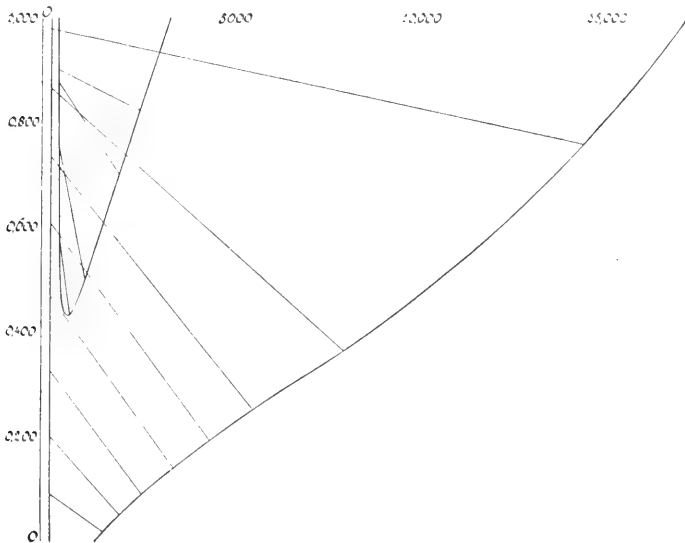


Fig. 4.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N^o. 59^b uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. Dr. H. KAMERLINGH ONNES en Dr. M. REINGANUM: „*Bijdragen tot de kennis van het ψ -vlak van VAN DER WAALS*” II. *Het gedeelte der dwarsplooi in de nabijheid van het plooi punt bij KUENEN's proeven over de retrograde condensatie.*

1. Het belangrijkste deel van een dwarsplooi in het ψ -vlak van VAN DER WAALS is wel dat in de nabijheid van het plooi punt. Voor

het onderzoek van dit deel is echter een grootere nauwkeurigheid noodig dan met welke bij het uitvoeren van het in Med. N^o. 59^a beschreven model van de geheele plooi en van de daarbij behoorende constructies kon worden volstaan.

In het volgende geven wij voor het op fig. 3 en 4 van Pl. II door een rechthoek aangegeven deel van het oppervlak een voorstelling, berustende op meer nauwkeurige berekeningen van p (in 5 decimalen) uitgevoerd voor minder uiteenlopende waarden van x en v , met behulp van dezelfde toestandsvergelijking, die ook aan het overzichtsmodel ten grondslag werd gelegd.

De gronden waarop deze toestandsvergelijking bij de in het volgende bedoelde toelichting van de theorie van VAN DER WAALS werd gekozen zijn in § 4 van Med. N^o. 59^a uiteengezet, hier hebben wij nog aan te geven op welke wijze de in die vergelijking voorkomende constanten zijn verkregen, en in hoeverre door deze keuze van constanten de aangenomen toestandsvergelijking met de waarnemingen van KUENEN kan worden overeengebracht. Twee vragen treden daarbij, gelijk in § 2 Med. N^o. 59^a is uiteengezet, op den voorgrond:

In hoever stemmen de door KUENEN onderzochte mengsels overeen met de wet der overeenstemmende toestanden en in hoeverre kunnen de kritische grootheden der ongesplitste mengsels met de formules van den tweeden graad van VAN DER WAALS worden voorgesteld.

2. Ten einde hierover een oordeel te verkrijgen kan men op de waarnemingen van KUENEN niet onmiddellijk de gewone methode toepassen om met behulp van de kritische grootheden de gereduceerde waarden van druk en volume en temperatuur te berekenen. Immers de kritische temperatuur van de niet gesplitste mengsels (het punt K in figuur 3 Pl. IV) ligt volgens de theorie van VAN DER WAALS in het labiele gedeelte en is dus niet waargenomen.

Ook RAVEAU's methode om de logarithmen van druk en volume als ordinaten en abscissen uit te zetten en dan het systeem van isothermen van de beide stoffen door verschuiving evenwijdig aan zichzelf tot dekking te brengen, voert in ons geval zelfs niet bij benadering tot het doel. Dit is hoofdzakelijk toe te schrijven aan de beperktheid van het gebied, waarover zich ieder der isothermen uitstrekt. Die stukken van isothermen, welke men in teekening kan brengen, vertoonen slechts weinig in 't oog springende krommingen en loopen nagenoeg evenwijdig. Men heeft dus te veel speelruimte bij het verschuiven, zoodat het niet mogelijk is de juiste ligging, waarbij het eene stelsel op het andere past, scherp genoeg te bepalen.

Derhalve kan men de verhouding van de kritische temperaturen

van twee op deze wijze tot dekking gebrachte isothermen slechts zeer ruw als de verhouding van de daarbij hoorende kritische temperaturen beschouwen; hetzelfde geldt van druk en volume.

Het ligt voor de hand het product pv , dat ook overigens voor het onderzoek der isothermen van zooveel belang is, in plaats van den druk zelf te gebruiken, voor een zelfde temperatuur $\log pv$ als functie van $\log v$ uit te zetten en door verschuiving van de kromme $\log pv = f(\log v)$ de verhoudingen $\frac{p_{k1}v_{k1}}{p_{k2}v_{k2}}$ (of wat hetzelfde is $\frac{T_{k1}}{T_{k2}}$) eenerzijds en $\log \frac{v_{k1}}{v_{k2}}$ anderzijds te bepalen. Dit blijft echter nog verschuiving van het net in de richting van *beide* coördinatenassen onderstellen en geeft daarom weder te veel speling.

Men kan zich van de verschuiving in de richting van een der assen vrij maken, wanneer men niet $\log pv$ maar $\frac{pv}{RT}$, hetwelk bij moleculaire hoeveelheden voor overeenstemmende toestanden dezelfde waarde heeft, uitzet. Voor groote volumina heeft deze grootheid de waarde 1, voor den kritischen toestand ongeveer 0,29.

Bij toepassing van deze methode bleek het, dat het niet mogelijk was de schaar van $\frac{pv}{RT}$ lijnen van de eene stof met die van de andere volledig tot dekking te brengen. Er vertoonden zich onregelmatige afwijkingen, welke men waarschijnlijk voor een groot deel aan waarnemingsfouten mag toeschrijven. Daardoor bleef ook thans een zekere speling in de verschuiving over en werden de grenzen gezocht binnen welke de bedekking bevredigend mocht worden genoemd.

De verhouding der kritische volumina volgt onmiddellijk uit de op elkaar vallende $\log v$, die verhouding kon dan ook slechts tusschen de zooeven genoemde grenzen worden ingesloten.

De verhouding der kritische temperaturen wordt geleverd door de temperatuur bij welke twee tot dekking gebrachte $\frac{pv}{RT}$ lijnen behooren, zoodat ook deze slechts tusschen grenzen kunnen worden ingesloten, terwijl van de kritische drukkingen, die men met behulp van $C_{pkvk} = T_k$, verkrijgt, hetzelfde geldt. Voor C werd de waarde die AMAGAT voor koolzuur gevonden heeft, genomen.

De volgende tabel bevat de uitkomsten van deze bewerkingen. Uitgaande van $p_{k1} = 72.9$, $v_{k2} = 0,00426$, $T_{k2} = 304.35$ voor koolzuur volgt

Gehalte aan CH_3Cl .	$V_{kr.}$	$V_{kr.}$ gemiddelde.	$T_{kr.}$	T_{kr} gemiddelde.	$p_{kr.}$
$x = 1.0$	0.00668 tot 0.00728	0.00698	413 tot 419	416	63.2 tot 57.8
$x = 0.75$	633 tot 588	610	382 tot 391	386.5	middelwaarde 64.7
$x = 0.50$	654 tot 675	665	337.5 tot 340	339	middelwaarde 52.2
$x = 0.25$	501 tot 562	531	Onbepaald.	Onbepaald.	

Voor zuiver chloormethyl vinden wij voor de kritische temperatuur dezelfde waarde als KUENEN experimenteel vond (416.0). De middelwaarde van den kritischen druk (60.5) wijkt echter veel (7,5 pCt.) af van de door KUENEN gevonden waarde (64.98). De hoogste waarde stemt beter overeen (3 pCt.).

De vraag ligt voor de hand hoe de door ons gevonden *kritische temperaturen van de ongesplitste mengsels* T_{kr} liggen ten opzichte van de door KUENEN waargenomen *kritische raakpunttemperaturen* T_{xR} .

Hierover laat de volgende tabel oordeelen :

Mengsel.	T_R	T_k
$x = 3/4$	396	386.5
$x = 1/2$	370.1	339
$x = 1/4$	338.4	onbepaald.

In overeenstemming met de theorie worden de T_k lager gevonden dan de T_R , en men zou geneigd zijn voor $x = 1/4$ in te vullen symmetrisch met $x = 3/4$, $T_k = 328$. Toch doet het verschil van 31° dat voor $x = 1/2$ gevonden wordt, wel eenige bedenkingen rijzen tegen het hechten van veel vertrouwen aan de bepalingen. Brengen wij daarbij in herinnering de onregelmatige afwijkingen, die tusschen de op elkaar gelegde netten overbleven, waardoor het onbeslist blijft of de mengsels meer dan de enkele stoffen afwijken van de wet der overeenstemmende toestanden, en verder de groote afwijkingen gevonden bij den druk van chloormethyl, dan blijft er een zeer groote onzekerheid omtrent de kritische waarde zelve over.

Het is dus wenschelijk te trachten ook langs anderen weg omtrent

de kritische temperaturen en drukkingen der ongesplitste mengsels uit het geheel der waarnemingen van elk mengsel iets af te leiden. Daartoe vinden wij een middel in de vergelijkingen, die KUENEN heeft opgesteld en die voor elk mengsel zoo goed mogelijk het geheel der waarnemingen uitdrukken, van welke vergelijkingen wij echter eerst geen gebruik wenschten te maken, om zoo onbevangen mogelijk uit de waarnemingen zelve ons een oordeel omtrent de vragen die ons hier bezig houden, te vormen. Het laat zich echter ook al weer niet verwachten dat men de kritische grootheden goed kan bepalen, daar bijv. voor a door KUENEN niet voor alle mengsels een zelfde temperatuurfunctie genomen wordt, en daar bij de extrapolatie ver van het kritisch punt gelegen toestanden, welke op de vaststelling van de vergelijkingen van invloed zijn geweest, door de gebrekkige toestandsvergelijkingen een foutieven invloed verkrijgen kunnen.

Echter mag het als een bevestiging van onze gevolgtrekkingen uit de overdekkingen beschouwd worden, wanneer zij ook uit deze vergelijkingen kunnen worden afgeleid.

Wat dan in de eerste plaats het voldoen aan de wet der overeenstemmende toestanden betreft, zoo zou uit het niet overeenstemmen der verhoudingsgetallen $n_x = \frac{\beta_x}{b_x}$, welke door KUENEN gegeven worden voor

$x = 1$	$n_1 = 1,40$
$x = 3/4$	$n_{3/4} = 1,26$
$x = 1/2$	$n_{1/2} = 1,66$
$x = 1/4$	$n_{1/4} = 1,38$
$x = 0$	$n_0 = 1,09$

de gevolgtrekking moeten worden gemaakt, dat de onderzochte mengsels niet aan de wet der overeenstemmende toestanden voldoen¹⁾. Deze gevolgtrekking verliest aan waarde, wanneer men overweegt, dat KUENEN b_x eenigszins willekeurig heeft aangenomen. Zoowel dit als de keuze van verschillende temperatuurfuncties voor a moest invloed hebben op de gevonden waarden voor β , en al mag nu wel worden aangenomen, dat het verloop der waarden van n wijst op een eigenaardigheid in de nauw verwante grootheden b en β , zoo kunnen zij toch aan de gevolgtrekking, dat de mengsels minder goed dan de eenvoudige stoffen aan de wet der overeenstemmende toestanden voldoen, slechts een zeer geringen steun geven.

¹⁾ Dat n een zelfde waarde voor alle stoffen, die aan de wet der overeenstemmende toestanden voldoen, moet hebben, is aangetoond. KAMERLINGH ONNES, Verh. Kon. Akad. v. Wet. XXI, 1881, p. 20; Arch. Néerl. T. XXX, p. 112.

Laten wij thans nagaan wat uit de vergelijkingen van KUENEN volgt voor de kritische volumes en temperaturen.

x	$V_{kt.}$	$T_{kx.}$	$T_{Rr.}$
1	0.00725		
$\frac{3}{4}$	606	402 (397.5)	396
$\frac{1}{2}$	620	350	370.1
$\frac{1}{4}$	489	338 (332.5)	331.4
0	435	304	

Opmerkelijk is het dat de kritische volumina (zooals uit de zooeven medegedeelde waarden van n bij het lineair verloop van b trouwens onmiddellijk volgt, wegens $v_k = 3b + 2\beta'$) denzelfden gang vertoonen als die door de methode der bedekkingen werd gevonden. Uit de gezamenlijke proeven van KUENEN schijnt dus werkelijk te moeten worden afgeleid dat bij mengsels van chloormethyl en koolzuur de kritische volumina niet, zooals bij de theorie der ideale mengsels door VAN DER WAALS wordt aangenomen, als een functie van den tweeden graad door het gehalte kunnen worden uitgedrukt, maar dat daartoe minstens een functie van den 3^{en} graad noodig is.

In fig. 5 zijn geteekend met een streepstippelijijn de lijn der v_k zooals zij uit de bedekkingen, met een streeplijijn de lijn der v_k zooals zij uit de vergelijking van KUENEN volgt, en getrokken de lijn der v_k van het ideale mengsel dat in de volgende § wordt behandeld.

Over de kritische temperaturen is uit de vergelijkingen van KUENEN niet veel af te leiden. Bij de waarden tusschen haakjes in de zooeven gegeven tabel is a berekend met $\frac{K}{T}$ waarbij voor K gebruik gemaakt is van de door KUENEN tusschen haakjes

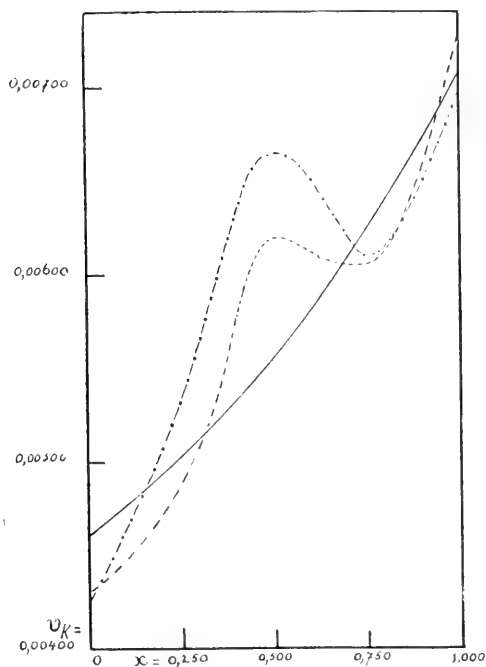


Fig. 5.

gegevene getallen. De temperatuurwaarden zonder haakjes in de zooveen gegeven tabel zijn berekend met waarden van a verkregen door interpolatie tussehen de door KUENEN voor verschillende temperaturen afzonderlijk opgegeven waarden van a .

Alleen voor het tweede mengsel wordt een waarde van $T_R - T_k$ gevonden, die aannemelijk is, nl. 20° , maar het is duidelijk, dat dit verschil niet negatief kan zijn als bij $x = 3/4$ of nul als bij $x = 1/2$ op deze wijze zou gevonden worden. De waarden uit KUENEN's vergelijkingen kunnen dus niet voor of tegen de met behulp van de methode der bedekkingen gevonden waarden worden aangevoerd.

Andere gronden, dan die gelegen in de te voren besproken afwijkingen van het kritisch volume, kunnen dus voorshands niet worden aangewend om den twijfel te wettigen aan de mogelijkheid om de kritische grootheden der ongesplitste mengsels in het geval der proeven van KUENEN uit te drukken door de formules, welke VAN DER WAALS voor de kritische grootheden van ongesplitste mengsels heeft gegeven, daarbij met KUENEN stellende $T_{ax} = K_x$.

§ 3. Ten einde nu voor K_{11} , K_{12} , K_{22} , b_{11} , b_{12} , b_{22} in de vergelijking.

$$p = \frac{RT}{v - b_x} - \frac{K_x}{T(v + u b_x)^2}$$

$$K_x = K_{11} x^2 + 2 K_{12} x(1-x) + K_{22} (1-x)^2$$

$$b_x = b_{11} x^2 + 2 b_{12} x(1-x) + b_{22} (1-x)^2$$

(p , druk in atmosferen, v volume uitgedrukt in het theoretisch normaalvolume, R gasconstante, T absolute temperatuur, x moleculair gehalte terwijl voor u werd genomen 1.4610) waarden te verkrijgen. die zooveel mogelijk zich aansluiten aan KUENEN's proeven, werd ongeveer aansluitend aan de uit de overdekking gevonden kritische volumina een lijn in den tweeden graad getrokken, waaruit b_{11} , b_{12} en b_{22} werden gevonden. De kromming werd naar de x -as toe gekozen, omdat dan een waarde voor K_{12} gevonden kon worden, bij welke K_x duidelijk van den tweeden graad was. Gerechtaardigd is dit daar de ten slotte verkregen vergelijkingen de isothermen van KUENEN nog binnen 2 pCt. voorstellen.

Vervolgens werd voer de bepaling van de a 's uit gegaan van de waargenomen kritische raakpuntstemperatuur bij het mengsel $x = 1/2$.

Nu het verschil $T_{xR} - T_{xk}$ uit de waarnemingen niet met eenige zekerheid kon worden afgeleid moesten wij ons tot eene schatting bepalen.

Volgens de uitkomsten van de grafische bepaling van de connodale

op een vroeger geconstrueerd overzichtsmodeel, (zie de daaraan ontleende figuur van HARTMAN (verg. 59^a § 3)), ligt de kritische temperatuur van het ongesplitste mengsel lager dan het plooi punt en hoewel de plaats vrij onzeker blijft, meenden wij het op den dubbelen afstand te mogen zoeken.

Voor het beoogde doel kwam het ons in allen gevallen voldoende voor van de kritische raakpunttemperatuur bij het gehalte $1/2$, 7° af te trekken. Met $T_{R\frac{1}{2}} - 7^\circ = T_{k\frac{1}{2}}$, T_{k0} en T_{k1} konden nu K_{11} , K_{12} , K_{22} berekend worden.

Toen ons model voor het deel van het oppervlak in de nabijheid van het plooi punt vervaardigd was, bleek, dat bij het onderstelde ideale mengsel $T_{R\frac{1}{2}} - T_{K\frac{1}{2}}$ ongeveer 19° bedraagt, hetgeen van het eerst aangenomene afwijkt in den zin van wat uit de waarnemingen van het mengsel $1/2$ was afgeleid (nl. door de bedekkingsmethode 30° , uit de vergelijkingen van KUENEN 20°).

In het volgende tabelletje zijn de gevonden constanten en de daaruit afgeleide kritische grootheden vereenigd.

$$K_{11} = 6.276 \quad b_{11} = 0.001193$$

$$K_{12} = 3.314 \quad b_{12} = 0.000893$$

$$K_{22} = 2.176 \quad b_{22} = 0.000780$$

	T_{kx}	p_{kx}	v_{kx}
$x = 0$	416	64.8	0.007065
$x = 1/4$	391	68.9	6249
$x = 1/2$	363	71.8	5568
$x = 3/4$	336	73.0	5022
$x = 1$	303	72.2	4620

De waarde van $\frac{p_k v_k}{RT_k}$ wordt dus $= \frac{1}{3.33}$ gevonden. De loop van p_k is in overeenstemming met die van p_R (zie het bekende pT diagram).

§ 4. Bij de constructie van het detailmodel kwam het er nu op aan niet alleen gebruik te maken van de gelegenheid om voor v en x een grooteren maatstaf te kunnen kiezen bij nagenoeg onveranderde afmeting van het geheele model, maar ook de kromming van het

ψ -vlak in de nabijheid van het plooi punt zoo sprekend mogelijk en daardoor de bepaling van de connode en de raakkoorden zoo nauwkeurig mogelijk te maken.

Daar nu het oppervlak bij het plooi punt zich slechts weinig van het raakvlak verwijderd, zal een vergrooting van ψ , waarbij de verschillen $\psi' = \psi - \psi_c$, wanneer wij ψ_c de waarde van ψ voor punten in het raakvlak gelegen bij dezelfde waarde van x en v noemen, in dezelfde verhouding vergroot worden, onafscheidelijk daarvan zijn, dat het oppervlak in zijn geheel een sterk vergroote helling ten opzichte van het xv -vlak verkrijgt, waarvan weder het gevolg zou zijn, dat om de kromming goed tot uitdrukking te brengen het model in de x - en v -richting, bij dezelfde afmeting in de ψ -richting, slechts beperkte afmetingen zou kunnen hebben. Wij hebben deze moeilijkheid ontgaan door een model te vervaardigen, bij hetwelk de behoorlijk vergroote waarden ψ'' van $\psi - \psi_c$ bij x en v als onafhankelijk veranderlijken rechthoekig op het xv -vlak zijn uitgezet. Op deze wijze wordt de algemeene scheeve ligging van het oppervlak ten opzichte van het xv -vlak geëlimineerd, en kan men $\psi - \psi_c$ zooveel vergrooten als de grootste afmeting, die men aan het model in de ψ coördinate wenscht te geven toelaat, waardoor de krommingen op de gewenschte wijze duidelijk worden. Het raakvlak aan dit model, tot $v = \infty$ voortgezet gedacht, zou voor $x = 1/2$ en voor $v = \infty$ worden een vlak hellende op het xv -vlak, met de hellingstangenten a en b , terwijl het in dat geval bij het ψ -vlak evenwijdig aan het xv -vlak zou zijn.

ψ_c in $\psi' = \psi - \psi_c$ is een lineaire functie van x en v . Dat het toevoegen van een lineaire functie in x op de eigenschappen, die bij de thermodynamische beschouwing van het ψ -vlak in aanmerking komen niet van invloed zijn, is reeds door VAN DER WAALS aange- toond. Ook wat een lineaire functie van v betreft is dit het geval.

Stellende $\psi' = \psi + av + bx$ wordt

$$\frac{d\psi'}{dx} = \frac{d\psi}{dx} + b$$

$$\frac{d\psi'}{dv} = \frac{d\psi}{dv} + a$$

$$\mu_1' = \psi' - v \frac{d\psi'}{dv} - x \frac{d\psi'}{dx} = \psi - v \frac{d\psi}{dv} - x \frac{d\psi}{dx} = \mu_1$$

$$\mu_2' = \psi' - v \frac{d\psi'}{dv} + (1-x) \frac{d\psi'}{dx} = \psi - v \frac{d\psi}{dv} + (1-x) \frac{d\psi}{dx} = \mu_2 - b.$$

Voor den loop der projecties van de lijnen $\frac{d\psi''}{dx} = \text{const.}$ $\frac{d\psi''}{dv} = \text{const.}$ $\mu_1 = \text{const.}$ $\mu_2 = \text{const.}$ op het xv -vlak is het onverschillig of ieder met een constante grootheid vermeerderd is, bij μ_1 bestaat zelfs geen verschil tusschen de beide waarden der grootheden μ_1 en μ_1' .

Wat de voor de constructie van het model en voor de teekeningen gebruikte waarden van ψ'' betreft, zij nog opgemerkt, dat zij in verband met de absolute waarden van ψ welke in het overzichtsmodel van de geheele plooi (zie Med. 59^a) zijn gebruikt, door de volgende vergelijkingen worden bepaald.

$$\psi'' = -31786 \psi - 0,25 v + 49000 x - 164780$$

$$- \psi = \int_{\infty}^v p dv - R T (x \lg x + (1-x) \lg 1-x) + 9.4383.$$

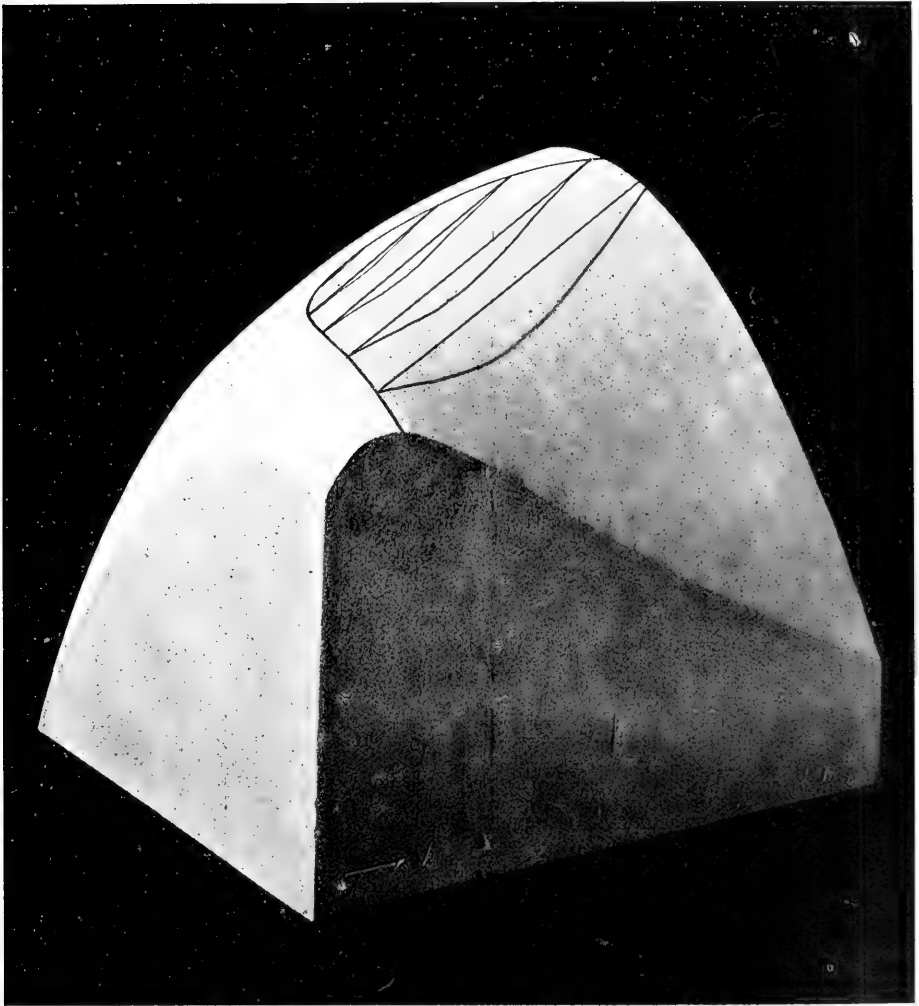
§ 5. Plaat III geeft een photographische voorstelling van het detailmodel waarop de connode en de raakkoorden zijn aangegeven, de diepte van de plooi wordt door de schaduw der raakkoordelijnen duidelijk gemaakt. Fig. 1 en 2 Pl. IV geven de doorsneden $\psi''_x = f(v)$ en $\psi''_x = f(x)$. Verder geeft Pl. IV fig. 3 de druklijnen $\frac{d\psi''}{dv} = \text{constant}$ en de substitutielijnen $\frac{d\psi''}{dx} = \text{const.}$, fig. 4 de druklijnen en de potentiaallijnen $\mu_1' = \mu_2 = \text{const.}$ (alles op het xv -vlak). In de beide laatste figuren is x ordinate en v , in 100000^e deelen van het theoretisch normaalvolume, abscisse.

Op fig. 3 en 4 is met een streepstippellijn getrokken de connode; door een schaduw is aangegeven tot hoever de onzekerheid van deze lijn ongeveer reikt. Wat betreft de juiste plaats van P op de connode, deze is nog vrij onzeker. Een detailonderzoek als het voorgaande zou nu weer moeten worden uitgevoerd met betrekking tot een beperkt gedeelte rondom P . Een dergelijk onderzoek van de beide deelen rondom de twee raakpunten van een raakkoorde zal omtrent de juiste ligging dier raakkoorde meerdere zekerheid kunnen verschaffen. Zoo kan ook het punt R nog beter worden vastgesteld.

Men mag aannemen dat vrijwel verkregen is het verschil $x_{TR} - x_{TK}$ van het kritisch raakpuntsgehalte en van het plooi puntsgehalte bij de temperatuur $T = 373^\circ$. Hieruit kan men door een betere schatting meer geschikte waarden afleiden voor het verschil $T_{R/2} - T_{K/2}$, hetgeen door ons aan de afleiding van a_{12} enz. werd

Dr. H. KAMERLINGH ONNES en Dr. M. REINGANUM. „Bijdragen tot de kennis van het ψ -vlak van VAN DER WAALS. II. Het gedeelte der dwarsplooï in de nabijheid van het plooi-punt bij KUENEN's proeven over de retrograde condensatie.”

PLAAT III.



ten grondslag gelegd, waardoor dan weder waarden voor a_{12} enz. gevonden kunnen worden, met welke een nadere aansluiting aan KUENEN's proeven in de nabijheid van het plooi-punt is te verwachten.

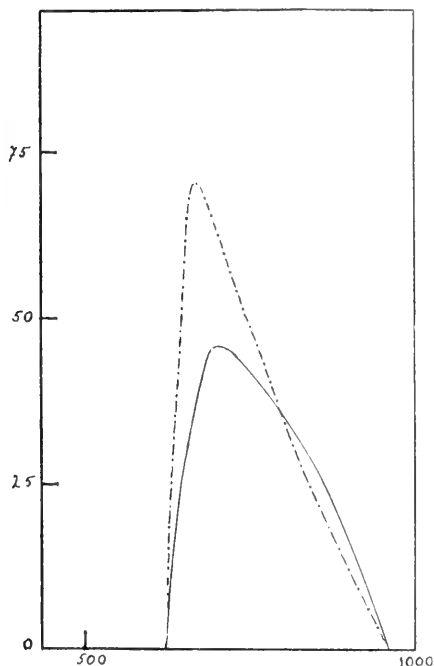


Fig. 6.

Wanneer wij met behulp van de graphisch gevonden connode nu de condensatieverschijnselen volgen voor een mengsel met gehalte x tussehen het plooi-puntsgehalte x_{PT} en het kritisch raakpuntsgehalte x_{RT} , zoo zal dit ons eene voorstelling geven van KUENEN's waarnemingen bij 103° en het gehalte 0,41, deze voorstelling zal echter slechts eene benaderde zijn. De bijgaande figuur 6 is verkregen door de verhouding $\frac{S_{2a}}{S_{1a} + S_{2a}}$ van een der

stukken waarin de raakkoorde a door de lijn, die het gehalte x aangeeft voor hetwelk men de condensatie verschijnselen onderzoeken wil, verdeeld wordt (dat aan de dampzijde) tot de raakkoorde — welke verhouding het aantal moleculen aangeeft, dat in vloeibaren toestand is — op de fig. 4 van Pl. IV voor elke a af te lezen, en hieruit door vermenigvuldiging met v_x , het vloeistofvolume aan de raakkoorde a te bepalen. In de figuur¹⁾ is als ordinaat de lijn uitgezet, die het vloeistofvolume aangeeft, en als abscis het totaal volume.

De gestippelde lijn geeft de lijn van KUENEN aan. Het gehalte voor hetwelk de constructie is uitgevoerd is zoo gekozen, dat het begin en het einde der condensatie in dezelfde verhouding staan als bij de waarnemingen van KUENEN.

Door de waarden van den druk bij de snijpunten der raakkoorden in fig. 4 van Pl. IV af te lezen, vinden wij dat de druk bij de condensatie nagenoeg lineair met het totaalvolume verandert. Dit is ook bij de proeven van KUENEN vrijwel het geval. Ook de grootte van den druk stemt vrijwel overeen. Terwijl KUENEN eene toename van 73,5—83,8 vindt, volgt uit onze figuur eene van 78,6—93,2.

¹⁾ Verg. ook de figuur voor de retrograde condensatie bij mengsels van koolzuur en waterstof van VERSCHAFFELT, Med. N^o. 45, fig. 2 op de Plaat (Versl. d. Verg. 24 Dec. '98).

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N^o. 60 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: Dr. H. KAMERLINGH ONNES en M. BOUDIN, „*Over het meten van zeer lage temperaturen. III. De Spanningscoëfficiënt van zuivere waterstof tusschen 0° en 100°.*”

15. Zeer zorgvuldige bepalingen van den spanningsecoëfficiënt van zuivere waterstof als door een van ons (H.K.O.) werden besproken in § 8 van Meded. N^o. 27 (Verslag van de Vergad. v. Juni '96, van welke deze Meded. eene voortzetting is), zijn verricht met het grootere model (zie N^o. 27 §§ 2 en 3) van den aldaar beschreven waterstofthermometer voor zeer lage temperaturen.

Zulk eene bepaling omvat bij plaatsing van den thermometerbol in ijs (i.e. § 7), en in stoom (i.e. § 8), metingen van de drukking van het gas, van de temperatuur in de verschillende deelen van den toestel en eindelijk van het door het gas ingenomen volume.

16. *Meting der drukkingen.* Deze worden bepaald door het hoogte verschil van de kwikmenisci in den manometer (§ 2) vermeerderd met den druk, welke boven op den manometer werkt en die aangewezen wordt door een naast den toestel geplaatste kwikbarometer¹⁾²⁾. Voor elk van de menisci worden met een kathetometer de hoogte van den top en de grootte van den pijl van den meniscus afgelezen. Uit den pijl wordt de correctie voor de capillariteit volgens de tafel van MENDELEJEFF opgemaakt. De temperatuur van elk der kwikzuilen wordt afgelezen op symmetrisch geplaatste thermometers. Verder wordt in rekening gebracht het hoogteverschil tusschen den top van de manometerzuil en den benedenmeniscus van den barometer.

De manometerbuis is reeds vroeger (i.e. §§ 2 en 3) beschreven. De barometer heeft 14 mM. diameter, hij is te voren met bijzondere zorg in het luchtledige gekookt en wordt beschermd door een droogfleschje.

De verplaatsbare kathetometer, een door de Societé Gènévoise geconstrueerd uitstekend instrument, berekend op hoogte verschillen tot 110 cM., is, ten einde de 4 menisci af te kunnen lezen, met 3

¹⁾ Door de kwikzuil, die den druk van het gas aangeeft in tweeën te verdeelen, ontgaat men het groote bezwaar dat het aflezen van groote hoogte verschillen oplevert, wegens de onhandelbaarheid van den daartoe noodigen Kathetometer.

²⁾ Voor metingen bij welke het meer op vlugge dan op uiterst nauwkeurige aflezing aankomt, wordt evenals door WIEBE en BÖTCHER Ztsch. f. Instr. X p. 26. 1890. een aneroïde gebruikt.

kijkers ¹⁾ voorzien. Het is toch van groot voordeel, zoowel voor nauwkeurige als voor snelle aflezingen, dat men de sleden niet over de verticale zuil behoeft te verschuiven. De twee benedenste menisci worden derhalve op ongeveer dezelfde hoogte gebracht en met den benedensten kijker afgelezen, de twee bovenste menisci met de twee andere kijkers ²⁾.

Eene moeilijkheid doet zich voor, wanneer het verschil tusschen twee te meten hoogten zou liggen tusschen 1 en 10 cM. ongeveer. Men kan dan op de 2 hoogten noch met een zelfde, noch met twee kijkers instellen, daar de constructie der sleden niet toelaat de kijkers tot op een kleineren onderlingen afstand dan 10 cM. te brengen. Een vierde kijker of wel een tweede kathetometer met twee kijkers zou natuurlijk de moeilijkheid op kunnen heffen. In § 18 wordt echter eene methode medegedeeld, bij welke deze moeilijkheid kan worden ontgaan, zoodat wij steeds de vier menisci met den kathetometer met drie kijkers hebben af kunnen lezen zonder de kijkers te verstellen.

Elk der kijkers is voorzien met een oculairmicrometer (schroefgang 0,25 mM., trommel verdeeld in 100 deelen). De micrometer schroeven zijn onderzocht op den ons vriendelijk ter beschikking gestelden, voortreffelijken toestel tot het uitmeten van fotografische ster-opnamen voor de Leidsche Sterrewacht door REPSOLD volgens aanwijzing van H. G. v. D. SANDE BAKHUYZEN ³⁾ geconstrueerd. De voortgaande fout bleef met uitzondering van een enkel tandje onder 2 micron. Van een van deze micrometer schroeven werd verder de formule voor de periodieke fout ⁴⁾ opgemaakt. Gevonden werd in trommeldeelen $\varphi(u) = 0,402^5 \cos u - 0,730 \sin u$, zoodat bij herhaalde instellingen hiervan mag worden afgezien.

De collimatiefouten der kijkers zijn twee aan twee op ver uiteenloopende tijden gemeten door verschillende waarnemers, nadat intusschen de kijkersleden van de kathetometerstang verwijderd en opnieuw er op geplaatst waren, en de kijkers geheel uit elkaar waren genomen. Toch werd gevonden bij aflezing op de nonii der sleden :

¹⁾ CHAPPUIS heeft 3 kijkers aan zijn vast opgestellten kathetometer gebruikt om 3 menisci af te lezen. *Mém. Bureau Intern. T. VI. p. 31.*

²⁾ In de zeer schematische figuur 1, Pl. I van *Med. N^o. 27* zijn slechts twee kijkers geteekend.

³⁾ H. G. v. D. SANDE BAKHUYZEN, *Mesure des clichés d'après la méthode des coordonnées rectangulaires* (Bulletin, Comité de la Carte du ciel, 3e fasc. 1889.)

⁴⁾ F. KAISER, *Eenige opmerkingen omtrent de periodieke fouten van Micrometer-schroeven.* (Versl. en Med. K. Akad. v. W. Amsterdam, 2e Reeks, Deel 1. 1866.)

I—II	Dr. DIJKEN	direct	50.26
I—II	BOUDIN	„	50.27
III—II	„	3.12	} indirect 50.25
III—I	„	53.38	
III—II	„	3.13	

Verder werd met den kathetometer gewaterpast tusschen twee menisci in communicerende kwikbuizen bij een azimuth verschil van 90° , en werd geen verschil in hoogte gevonden, dat 0,01 mM. bereikte.

De waterpassen zijn met den niveauonderzoeker onderzocht en van de correctiewaarden bij afstanden van 10, 20, 30, 40 en 50 cM. zijn tabellen opgesteld. Bij elke aflezing van een micrometertrommel werd telkens ook het waterpas van den kijker afgelezen.

Wij maakten gebruik van de methode om niet op de kathetometerstang zelf maar op een verdeelde staafmaat¹⁾ het hoogte-verschil af te lezen, dat door de kijkers wordt waargenomen. Als zoodanig diende een standaardmeter vervaardigd door de Société G n voise²⁾ van 120 cm. lengte, opgesteld op een bijzonder in de werkplaats van het laboratorium vervaardigd statief, draaibaar om een verticale as en voorzien met stelschroeven, welke het mogelijk maakten de staaf met behulp van den kathetometer verticaal te stellen. (Vergelijk de Plaat VI bij deze Mededeeling).

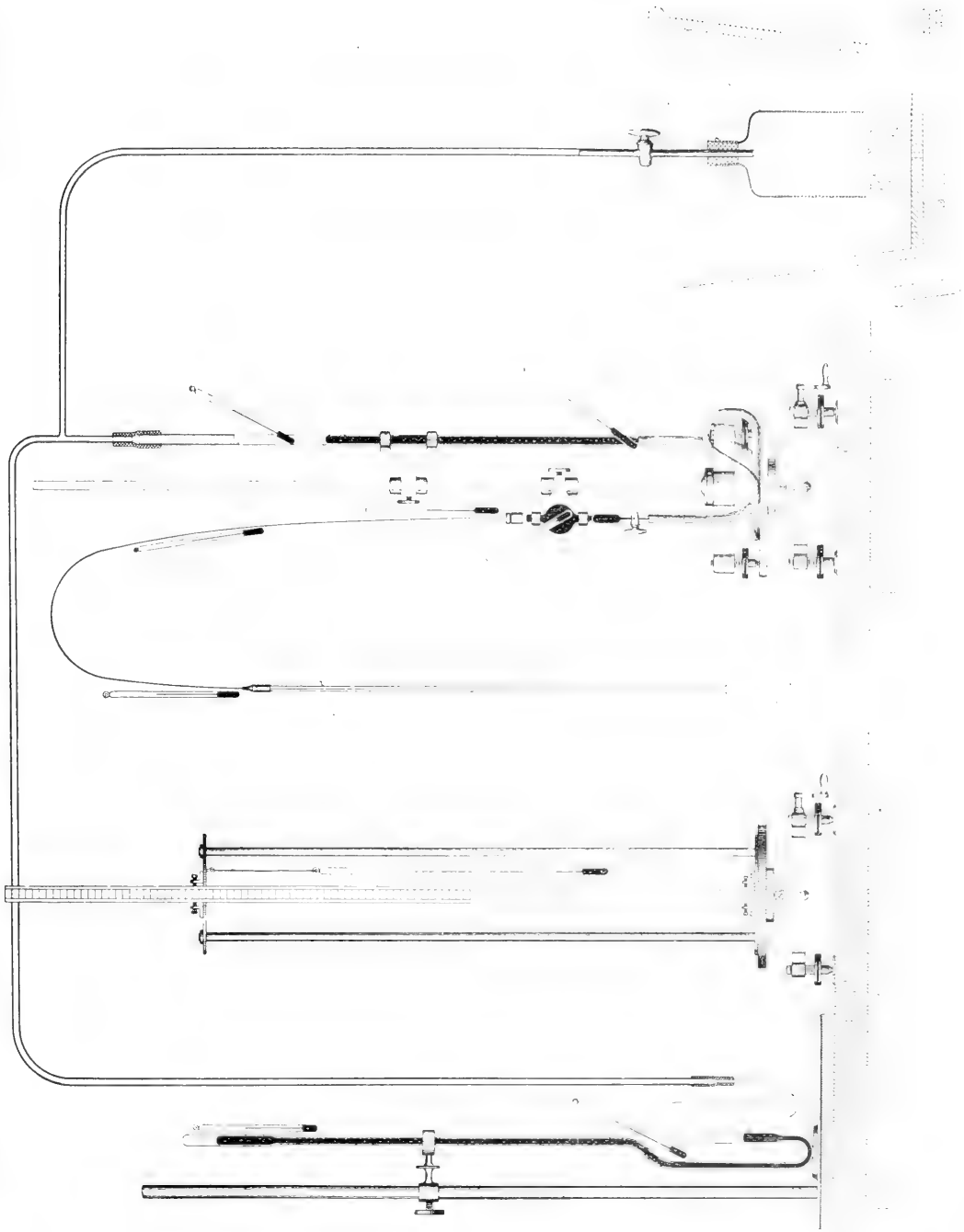
17. *Het instellen.* De barometer, de manometer, de verdeelde staaf, en de kathetometer zijn alle geplaatst op steenen zuilen, die rusten op een hardsteenen blad, hetwelk zelf weder rust op een der vaste pijlers van het laboratorium. De gemakkelijk op te bouwen steenmassa is met gips tijdelijk tot een onwrikbaar geheel verbonden.

Om bij onveranderde kijkers scherp in te kunnen stellen moeten noodzakelijk twee der drie toestellen verschoven kunnen worden. Deze worden daartoe geplaatst op fijn bewerkte dubbele sleden, (verg. de Plaat VI bij deze Mededeeling) aan welke men, door micrometer-schroeven met krukjes, bewegingen in twee rechthoekig op elkaar staande richtingen kan geven. Op de schuifsleden plaatsen wij den manometer en de schaal; de barometer en de kathetometer worden vast opgesteld en de kijkers op de barometermenisci ingesteld. Vervolgens wordt de verdeelde staaf verticaal gesteld en met de schuifbewegingen op den goeden afstand gebracht. Moeilijker is het regelen van den stand van den manometer; men doet het best een der schuif-

¹⁾ CHAPPUIS l.c. p. 31.

²⁾ Het onderzoek van ISAACHSEN van H₁₂ heeft getoond hoe nauwkeurig deze verdeelde staafmaten zijn, zie Bureau Internat. l. c. p. 39.

III. De Spanningscoëfficiënt van zuivere waterstof tusschen 0° en 100° .



bewegingen van de dubbelslede, waarop de toestel geplaatst is, in de richting van den kathetometer te brengen, vervolgens door het draaien van het statief de menisci op denzelfden afstand van den kathetometer te brengen en dan met de schuifbeweging beide gelijktijdig in te stellen.

18. *Het opheffen van de verandering in den barometerdruk.* De snelle veranderingen van den dampskingsdruk zijn een belangrijke oorzaak van onzekerheid in drukmetingen met behulp van den barometer³⁾. Er gaat niettegenstaande de kijkers niet verschoven behoeven te worden altijd nog een minuut of vijf heen met het aflezen der 4 hoogten, en gedurende dezen tijd zijn dikwijls de veranderingen in barometerstand niet te verwaarloozen.

Zoo lazen wij op 15 Febr. af:

2 ^u	762.50
2 ^u 30	761.92
3 ^u	761.51
3 ^u 30	761.30
4 ^u 30	760.80

De hieruit voortvloeiende onzekerheid kan voor bijzondere gevallen van den gang door een geschikte combinatie der waarnemingen natuurlijk veel verminderd worden. Stel bijv. dat de barometerstand p lineair met den tijd t verandert, zoodat $p = p_0 + 2 \pi t$ kan worden gesteld, laat verder de veranderingen in de beide beenen gelijk en van tegengesteld teeken zijn, zocwel bij den barometer als bij den manometer. Stel bij $t = 0$, n_1 het benedenniveau, n_2 het bovenniveau van den manometer, n_3 en n_4 hetzelfde voor den open barometer, stel verder, dat telkens na eene minuut weder eene hoogte wordt afgelezen en dat in de zooeven opgestelde formule de tijd in minuten wordt geteld. De werkelijke druk is $n_2 - n_1 + n_4 - n_3$. Lezen wij af in de volgorde n_1, n_4, n_3, n_2 dan wordt in werkelijkheid afgelezen $n_1, n_4 + \pi, n_3 - 2\pi, n_2 - 3\pi$. Wij leiden er uit af

$$[n_2 - 3\pi - n_1] + [n_4 + \pi - n_3 + 2\pi] = (n_2 - n_1) + (n_4 - n_3).$$

De combinatie n_3, n_1, n_2, n_4 leidt tot hetzelfde resultaat. Ook het inlasschen van de aflezing van den barometer tussehen twee van den

³⁾ REGNAULT, Mém. de l'Inst. XXI p. 69 zegt: Je ne crains pas d'exagérer en posant en fait, qu'on ne peut pas répondre d'une mesure barométrique à plus de $\frac{1}{10}$ de millimètre, quelque perfectionnés que soient d'ailleurs les appareils de mesure.

manometer, $n_1, n_2, n_3, n_4, n_1, n_2$ elimineert een lineaire stijging of daling van den barometerstand.

Men kan ook talrijke combinaties vinden door welke een tweede graads variatie geëlimineerd wordt. Stel dat $p = p_0 + 2 \pi t + 2 z t^2$.

Een eerste aflezing $n_1 n_2 n_3 n_4$ geeft

$$\begin{array}{r} n_1 \\ n_4 + \pi + z \\ n_3 - 2\pi - 4z \\ n_2 - 3\pi - 9z \end{array}$$

$$n_4 - n_3 + n_2 - n_1 - 4z$$

Een tweede $n_3 n_2 n_1 n_4$ geeft

$$\begin{array}{r} n_3 - 4\pi - 16z \\ n_2 - 5\pi - 25z \\ n_1 + 6\pi + 36z \\ n_4 + 7\pi + 49z \end{array}$$

$$n_4 - n_3 + n_2 - n_1 + 4z$$

zoodat het gemiddelde van beide de druk op den tijd nul geeft onafhankelijk van π en z

Maar in de eerste plaats zijn hiermede niet weggenomen de dikwijls vrij aanzienlijke grillige veranderingen in druk, en buitendien al was de druk in de manometerruimte op een bepaald oogenblik ook juist bepaald, dan zou men daarvan nog niet kunnen zeggen, dat dit de druk van het gas is, en in 't bijzonder om zeker te zijn van het laatste is het wenschelijk zooveel mogelijk de veranderingen van den druk op te heffen.

Tot dit doel is de manometerbuis met het open been van den manometer verbonden door glazen buizen van 3 mM. wijdte, flink ingepakt in wol (op de plaat is het inpakken in wol niet aangegeven om de teekening niet onduidelijk te maken). Om de veranderingen van den druk tengevolge van de temperatuursverandering van de in deze buizen bevatte lucht te verminderen is aan de verbindingsbuis gekoppeld een flesch van twee liter, met de voorzorgen van l.c. § 7, geplaatst in geschaafd ijs¹⁾.

Het gezamenlijk volume van de lucht, die in de verbindingsbuizen, barometer en manometerruimte aan temperatuursverandering blootstaat is ongeveer 60 cM³. 1° temperatuursverandering zal dus slechts 0,07 à 0,08 mM. drukverandering ten gevolge hebben. Deze verandering kan alleen zeer langzaam en regelmatig plaatsgrijpen, zoodat men verder met de boven aangegeven eliminatiemethode door de keuze

¹⁾ Wij kunnen den geheelen toestel thans als een differentiaal luchtthermometer beschouwen. Met dergelijke toestellen heeft, meenen wij, zich het eerst PFAUNDLER Sitzb. Wien (2) LXXII, 729, 1876, beziggehouden. Wij vonden verder dat ook CALLENDAR voor den luchtthermometer met constanten druk heeft voorgesteld dezen te verbinden met een ruimte op standaarddruk om vrij te worden van het aflezen van kwikzuilen, Phil. Mag. 5. 48. p. 540. 1899.

van de volgorde der waarnemingen kan volstaan. De veranderingen zijn in een geheele serie van waarnemingen altijd beneden een tiende millimeter gebleven en zijn zeer regelmatig. Zoo werd bijv. 10 Maart waargenomen :

3 ^h	750.47
3 ^h 30	750.50
4 ^h	750.51
4 ^h 30	750.52

De beschreven inrichting stelt ons tevens in staat de boven in § 16 genoemde moeilijkheid, die zich bij het aflezen van twee hoogte verschillen met slechts drie kijkers voor kan doen, te ontgaan. Wij behoeven daartoe den druk in de verbindingsbuis van barometer en manometer en in de reserveflesch slechts enkele centimeters te veranderen, om twee der hoogten voor aflezing door eenzelfde of wel door twee verschillende kijkers geschikt te maken.

19. *Bepaling der temperaturen.* Men moet de temperatuur van het reservoir en van de verschillende deelen van de schadelijke ruimte kennen, welke laatste bestaat uit het deel van de glazen thermometer capillair buiten de omgeving op standvastige temperatuur, uit de stalen capillair en uit het volume in de nabijheid van de spits (zie N^o. 27 § 2 en N^o. 27 Pl. II, fig. 4a.) bij welke op constant volume wordt ingesteld.

Bij de bepaling van het nulpunt is het thermometerreservoir en ongeveer 30 cM. van de capillair in smeltend ijs gedompeld (§ 7). Een thermometer geeft de temperatuur van het uitstekende deel van de capillair, dat trouwens slechts een zeer klein volume heeft.

Drie thermometers zijn tegen de stalen capillair geplaatst (verg. de Plaat bij deze Meded.) en verdeelen deze in twee deelen voor elk van welke wij als temperatuur aannemen het gemiddelde der temperatuur aan de einden. Voor het volume in de nabijheid van de stalen punt nemen wij de temperatuur van den laatsten thermometer tegen de staalcapillair en van die aan elke zijde naast den manometer. Deze verschillen slechts 2 of 3 tiende graden.

Bij de bepaling van het kookpunt is het reservoir en bijna de geheele glazen capillair in het kooktoestel gedompeld. De kooktemperatuur wordt berekend uit de tafels van BROCH ¹⁾, waarbij gebruik gemaakt werd van de waarde van $g = 9.81318$ ²⁾ te Leiden.

¹⁾ GUILLAUME, Thermométrie de précision, pag. 327.

²⁾ Bepaling van DEFFORGES en BOURGEOIS 1892,

Het drukverschil waargenomen op het watermanometertje (§ 8), werd daarbij in rekening gebracht. De barometerstand (dampkringsdruk) werd afgelezen met een aneroïde, die herhaaldelijk met den barometer gecontroleerd wordt.

10 cM. capillair komen uit den kooktoestel te voorschijn, voor dit deel wordt genomen het gemiddelde van de temperatuur van den kooktoestel en van den eersten thermometer bij de staalcapillair; de temperatuur van de staalcapillair wordt als bij de bepaling van het nulpunt in rekening gebracht.

Bijzondere voorzorgen moeten echter genomen worden, opdat niet door opstijgende heete gassen en straling de temperatuur van de stalen capillair te onzeker wordt. In een geval dat de stalen capillair alleen in wol ingepakt was, doch overigens de toestand bij den kooktoestel was zooals in Fig. 1, Pl. III N^o. 27, werd afgelezen op de drie thermometers

3 ^h 30	20° 7	14° 3	13° 5
4 30	20° 6	14° 3	13° 4

De gemiddelden waren dus vrij onzeker vooral ook door de warmtegeleiding, die bij het begin van de capillair plaats grijpt.

Ten einde de capillair meer afdoende te beschermen werd boven op de dikke wolbescherming van den kooktoestel eerst een door stroomend water afgekoelde gewonden caoutchoueslang gelegd; daarboven werden groote vellen grof papier uitgespannen op een paar centimeters afstand van elkaar. Waar de capillair deze beschermende lagen, welke de straling ophieven, doorboorde, was er voor gezorgd dat de capillair goed in de opening sloot en dus geen heete lucht kon worden doorgelaten. De heete gassen, welke langs den kooktoestel opstegen, werden tot op een afstand van twee meter van den kooktoestel geleid door een schoorsteen eveneens uit licht hellende en tegen den toestel goed sluitende groote vellen papier gevormd. Met deze eenvoudige inrichtingen gelukte het de temperatuurverschillen langs de capillair te houden binnen dezelfde grenzen als bij de nulpuntsbepaling, en hangen deze verschillen alleen nog van de kamertemperatuur af.

Waargenomen werd bijv. 10 Maart :

3 ^h	15° 6	15° 2	15°
4 ^h 30	15° 4	15° 1	14° 5

Wij hebben geen bijzondere inrichtingen getroffen om de kamertemperatuur standvastig te houden. Het is gemakkelijk door regeling van verwarming en ventilatie te bereiken, dat de veranderingen gedurende eene waarnemingsreeks niet grooter dan 1° zijn.

De invloed van de verschillende bronnen van fouten gelegen in de onzekerheid van de temperatuurbepalingen wordt in § 24 besproken.

20. *Het meten der volumina.* Het calibreeren van de glazen deelen van den toestel is in § 2 besproken. Wat de stalen capillair betreft, deze wordt vooraf afzonderlijk gec calibreerd (gevuld aan de kwikpomp), vervolgens nog eens nadat hij aan de volumometerbuis verbonden is, waarbij de vulling weder met de kwikpomp geschiedt. Op deze laatste wijze wordt de geheele schadelijke ruimte in eens bepaald. Daar nu ook het bovendeel van de volumometerbuis gec calibreerd is (Meded. N^o. 27 pag. 6) leveren beide methoden eene onderlinge contrôle.

3 metingen op de eerste wijze gaven gemiddeld	749	mM ³ .
5 " " " tweede " " "	752	mM ³ .

Het volumen van den meniscus, hetwelk men noodig heeft om het daardoor afgesloten volume van het gas te bepalen, kan bij een buis als de onze niet gesteld worden op een standvastig bedrag ¹⁾, afgeleid uit den diameter en een bepaalden aangenomen randhoek.

Immers de pijlen wisselden tusschen 1^{mm},38 en 1^{mm},54, hetgeen overeenkomt met een verandering van volume van 10 mM³. ongeveer, bij een zelfden stand van den top van den meniscus, welke toevallige fout, gelijk wij zullen zien, niet kan worden toegelaten. De inhoud is dus telkens uit den pijl en den diameter als die van een bolvormig segment berekend. De daarmede overblijvende systematische fout mag klein genoeg geacht worden om niet in aanmerking te komen (verg. § 24). Bovendien stellen wij ons voor het volume van den meniscus nog nauwkeuriger te bepalen, door in het bovenzvlak der schadelijke ruimte over één diameter meerdere bijv. drie spitsen aan te brengen en den verticalen afstand van elk van deze drie tot het kwik te meten, waardoor het juiste profiel van den meniscus te bepalen is.

Daar de meniscus van 1^{mm},46 pijl herhaaldelijk voorkwam, hebben wij dezen op de nader te behandelen wijze als den normalen meniscus beschouwd.

De uitzettingscoëfficiënt van het gebruikte Jena-glass 16^{III}, dien wij k zullen noemen, werd door ons zelf tusschen 0° en 100° volgens de methode van den gewichtsthermometer bepaald. Wij vonden $k = 0,0000242$. Het kleine verschil met hetgeen men voor 16^{III} gewoonlijk opgegeven vindt, nl. 0,0000244 komt niet in aanmerking.

De verandering van het volume onder den invloed van de drukking

¹⁾ Zooals CHAPPUIS doet l. c. p. 51.

werd bepaald als in § 2. Bij een druk van 1 atm. was de volumeverandering van het reservoir 4,27 mM.³ bij 15°. Wij stellen ons voor de grootte van deze correctie bij 0° en 100° afzonderlijk te bepalen. Voorshands hebben wij de correctie, die bij 15° geldt, onveranderd toegepast op 0° en 100°.



Fig. 5.

21. *Wijzigingen in den thermometer.* Sedert de beschrijving gegeven in l. c. §§ 2, 3, 4 zijn de volgende kleine verbeteringen aangebracht. In l. c. Pl. II fig. 4 wordt het hoedje met de capillair op de afgeslepen glazen capillair van den thermometersteel gedrukt. Men kan echter op deze wijze niet absoluut zeker zijn, dat er een volkomen aanraking van het hoedje met het bovenzak van de capillair verkregen is, en is dit niet het geval, dan zou de schadelijke ruimte met een onbekend bedrag vermeerderd worden. Thans smelten wij aan het uiteinde van de thermometercapillair een tweede iets wijdere (2 mM. diameter) binnen welke de staalcapillair wordt gebracht (zie fig. 5). Deze gaat nu over de volle lengte door de hoed heen en steekt er aan het andere einde een paar millimeters uit. De verbinding wordt nu geheel tot stand gebracht als bij het volumenometerdeel (l. c. § 4): De ruimte tusschen de capillair en het hoedje wordt geheel met lak gevuld, dan wordt de glazen capillair er in gebracht, hetgeen zeer gemakkelijk gaat zonder gevaar voor het verstopping van de stalen capillair op te leveren, daar deze een paar millimeter boven het hoedje uitsteekt.

Om het onregelmatig deel van de capillair bij de verbindingsplaats te begrenzen, zijn twee merkteekens op het glas aangebracht. De inhoud van de ruimte tusschen deze merkteekens is nauwkeurig bepaald als ook de doorsneden van de glazen en de stalen capillair; zoodat men het volume volkomen nauwkeurig kent.

De verbinding van het volumenometerdeel met het grotere stalen hoedje van de stalen capillair is in hoofdzaak dezelfde gebleven. In plaats van lak gebruiken wij thans daarbij om minder kans van scheuren, waardoor het schadelijk volume onzeker zou worden, en van lekkage te hebben, marinelijm. Dit brengt echter mede, dat het hoedje met een paar koperdraden moet worden vastgehouden om te voorkomen, dat het onder den invloed van den druk die bij de bepaling van het kookpunt in den thermometer heerscht, door de weeke marinelijm wordt afgeschoven.

Eindelijk wordt het buisje *m* fig. 1 en fig. 7 pl. II l. c. niet meer afgesmolten, maar is daarin een glazen kraantje aangebracht. Daar

de toestel reeds met een kraan (*k* *ibid.*) voorzien is, brengt dit geen enkele nieuwe complicatie mede; het kraantje levert groot gemak op, wanneer men den druk van het gas wil veranderen of den thermometer met een ander gas wil vullen.

22. *Bereiding van de zuivere waterstof.* Ook de daarvoor dienende toestel (l. c. § 5) heeft eenige kleine verbeteringen ondergaan.

In de eerste plaats zijn verscheidene caoutchouverbindingen afgeschaft. De twee voorraadflesschen van zoutzuur en kalihydraat *d* en *e* fig. 3 pl. I Meded. n^o. 27 zijn thans evenals de Woulfscbe waschflesch gesloten met geslepen stoppen, de klemkraan *c* is vervangen door een kwiksluiting. In plaats van de groote droogtorens *i*, *i* is een *U* vormige buis, gesloten met geslepen glazen stoppen gekomen. Zelfs bij zorgvuldig verwarmen van glas en caoutchouc beide levert het toch last op de caoutchoussluitingen met lak op glas volkomen betrouwbaar te maken; brengt men tusschen glas en caoutchouc, zooals veelal geschiedt, een of andere oplossing van caoutchouc, zoo verdampft het oplossingsmiddel in de luchtledige ruimte, en is er van zuiverheid van het gas, zooals die bij onze waterstof beoogd wordt, geen sprake.

Eindelijk wordt voor de aanvankelijke vulling niet meer gebruik gemaakt van waterstof uit den handel, doch van in een afzonderlijken glazen toestel uit zuiver zink en zoutzuur bereide waterstof.

23. *Berekening.* Eene bepaling omvat het aflezen der menisci en van de verschillende thermometers.

Stel het reservoir gebracht op t^0 . Zij H_T de daarbij behorende druk gecorrigeerd voor de temperatuur van het kwik en de samendrukking onder het eigen gewicht (te verwaarloozen) (het aanbrengen der correctie voor de zwaartekrachtswaarde wordt later besproken), V_0 het volume van het reservoir bij 0^0 en onder den druk, welke het gas daarbij heeft,

u_1 het volume van de glazen capillair voor zoover die is, op de temp. t van het reservoir,

u_2 het volume van de glazen capillair voor zoover die is, niet op de temp. van het reservoir, maar op de temp. t_2 ,

u_3 en u_4 de volumina van de deelen der stalen capillair waar de temp. t_3 en t_4 zijn,

u_5 het volume bij de stalen punt in het volumenometer deel,

β' de verandering van het volume V_0 van het reservoir door den druk.

Het volume u_5 en de temperaturen zijn verschillend bij de verschillende bepalingen, en het is wenschelijk de aflezingen terug te brengen tot zulke onder geheel bepaalde omstandigheden.

Met behulp van de waargenomen temperaturen berekenen wij derhalve

den druk, dien men zou vinden onder de volgende omstandigheden : wij denken de geheele thermometercapillair met het glazen reservoir op dezelfde temperatuur θ , zeer weinig verschillend van t , gebracht. Verder worde de schadelijke ruimte geheel op 15° gebracht en deze ruimte afgesloten door een meniscus met 1,46 mM. pijl rakende aan de instelpunt in de volumenometerbuis. Noemen wij het zoo bepaalde schadelijke volume u . Dan zal voor den druk, onder deze omstandigheden, dien wij den gereduceerden druk H_b zullen noemen, de volgende betrekking gelden :

$$\begin{aligned}
 H_T \left[\frac{V_0(1+kt)+\beta+u_1}{1+\alpha t} + \frac{u_2}{1+\alpha t_2} + \frac{u_3}{1+\alpha t_3} + \frac{u_4}{1+\alpha t_4} + \frac{u_5}{1+\alpha t_5} \right] = \\
 (1) \qquad \qquad \qquad = H_b \left[\frac{V_0(1+k\theta)+\beta+u_1+u_2}{1+\alpha \theta} + \frac{u}{1+\alpha 15} \right],
 \end{aligned}$$

waar k de uitzettingscoëfficiënt van het glas en α de spanningscoëfficiënt van het gas tussehen 0° en θ is.

De verschillen van de kleine u 's bij de temperatuur van calibratie en bij de temperatuur van waarneming zijn te klein om in aanmerking te komen. De correctierekeningen van H_T tot H_b geschieden met een benaderde waarde van α , waarvoor wij namen 0,003662.

De waarden van θ , die thans voor ons van belang zijn, zijn 0° en 100° . Voor alle correcties bij eenzelfde temperatuur θ heeft de factor van H_b een vast bedrag, dat dus eens voor al berekend kan worden. De berekening van de waarde tussehen [] links kan, daar de temperaturen t_3, t_4, t_5 nooit veel van 15° afwijken, afgekort worden door tabelletjes van de waarden van $\frac{u_n}{1+\alpha t_n}$ op te stellen ¹⁾.

De op deze wijze gereduceerde drukkingen beantwoorden dus aan de volgende omstandigheden :

bij 0° een volume $V_0 + u_1 + u_2$ op de temperatuur 0°

$\begin{matrix} n & n & u & n & n & 15^\circ \end{matrix}$

Bij 100° is het volume van het reservoir geworden

$$V_0(1+100k) + \beta,$$

dus zijn alsdan de omstandigheden

$$\begin{matrix}
 V_0(1+100k) + \beta + u_1 + u_2 & \text{op de temperatuur} & 100^\circ \\
 u & n & n & 15^\circ.
 \end{matrix}$$

¹⁾ Verg. CHAPPUIS l. c. pg. 55.

α wordt dan gevonden ¹⁾ uit

$$H_0 \left[V_0 + u_1 + u_2 + \frac{u}{1 + 15\alpha} \right] = H_{100} \left[\frac{(V_0 + u_1 + u_2)(1 + 100k) + \beta}{1 + 100\alpha} + \frac{u}{1 + 15\alpha} \right]$$

$$(1 + 100\alpha) \left\{ 1 - \frac{u}{V_0 + u_1 + u_2} \frac{1}{1 + 15\alpha} \frac{H_{100} - H_0}{H_0} \right\} =$$

$$= \frac{H_{100}}{H_0} \left[1 + 100k + \frac{\beta}{V_0 + u_1 + u_2} \right] \quad (2)$$

Deze vergelijking kan door opvolgende benadering opgelost worden, met inachtneming daarvan dat ook in H_{100} en H_0 reeds met α gerekend is. Men zou daarbij H_{100} en H_0 opnieuw kunnen berekenen met de nieuwe waarde van α , en de vergelijking opnieuw oplossen. Het door ons in eerste benadering gebruikte getal 0,003662 stemt echter zoodanig met de juiste uitkomst overeen, dat het in ons geval niet noodig was een tweede serie van berekeningen te maken.

24. *Invloed van fouten* ²⁾. Men vindt gemakkelijk $100 d\alpha = \frac{dh}{H_0}$ als dh eene fout in een der drukbepalingen H_0 of H_{100} is.

Voor de nauwkeurigheid van aflezing met den kathetometer kan gesteld worden $dh = 0,^{\text{mm}}01$ en bij deze waarde behoort $d\alpha = 10^{-7}$, eene fout die zich dus als een eenheid in de zevende decimaal van den spanningscoëfficiënt bemerkbaar zal maken, en de waarde 0,0036628 bijv. zal doen overgaan in 0,0036629. De andere fouten beoordeelen wij het best door ze om te rekenen tot fouten in de aflezing van den druk.

Wat de schadelijke ruimte betreft, die wegens de bijzondere inrichting van den thermometer voor zeer lage temperaturen in verhouding tot het reservoir zeer groot was (ruim 0,01) ³⁾, zoo geeft 0,01 mM. aflezingsfout in den afstand van den meniscus tot de spits, wat overeenkomt met 1,2 mm³ fout in u , een van 0,^{\text{mm}}01 in den druk bij het nulpunt of van 0, 02 " " " kookpunt; onjuiste volumebepaling van deelen der schadelijke ruimte geeft een dergelijke systematische fout.

De capillariteit laat een onzekerheid over die wij schatten op minder dan 0,03 mM., de onzekerheid van den vorm van den meniscus blijft

1) Vergel. CHAPPUIS l. c. p. 52.

2) CHAPPUIS, l. c. p. 56.

WIEBE en BÖTTCHER, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 10, p. 233. 1890.

3) Als bij WIEBE en BÖTTCHER l. c.

beneden 3 mM³., overeenkomend met 0,03 mM. en 0,06 mM. in den druk; de systematische fout, die hierdoor ontstaan kan in α blijft beneden $2 \cdot 10^{-7}$.

Wat de temperatuur betreft, geeft 0°,01 fout in het kookpunt een fout van 0,04^{mm} in den druk; 0°,2 fout in de temperatuur van de capillair verandert den druk ongeveer 0,01 mM. bij het nulpunt. In dit opzicht zijn wel niet anders dan toevallige fouten te vreezen.

Om goed uit te laten komen den gunstigen invloed van de boven in §§ 18 en 19 besproken voorzorgen, in 't bijzonder van die aangaande opheffing van de verandering van den barometerstand, voeren wij eenige waarnemingen van het nulpunt aan, in Februari verricht zonder deze voorzorgen, doch onder overigens dezelfde omstandigheden als de reeks van Maart besproken in § 26.

In Februari vonden wij op 4 dagen.

$H_0 = 1098.24$
 1098.15
 1098.08
 1098.65

In Maart op 3 dagen.

$H_0 = 1098.35$
 1098.36
 1098.37

In de eerste reeks klimt de afwijking van het gemiddelde tot 0,4 mM., hetgeen overeenkomt met bijna 0°,1 in temperatuur, eene voldoende nauwkeurigheid wel is waar voor de meeste bepalingen bij lage temperaturen, maar veel lager dan die wij met onze toestellen hebben weten te krijgen bij inachtneming van al de genoemde voorzorgen. De afwijking van het gemiddelde bij de op deze laatste wijze behandelde serie 0,01 mM. komt overeen met 0°,02, of, als boven gezegd, met een eenheid in de zevende decimaal van den spanningscoëfficiënt.

Bij het kookpunt vonden wij op 3 dagen (zie § 26)

$H_{100} = 1491.02$
 1491.00
 1491.05

De afwijking is hier tweemaal grooter, doch nog uiterst klein, terwijl vroeger, toen ook de capillair nog niet zoo goed beschermd was, afwijkingen van verscheidene tienden van mM. voorkwamen.

Het mag dan ook overbodig geacht worden de vroegere bepalingen van nulpunt en kookpunt met het oog op den daaruit telkens af te leiden spanningscoëfficiënt te bespreken. Deze hebben geen verder belang dan voor de destijds verrichte metingen bij zeer lage temperaturen.

25. *Overzicht van eene bepaling.* In de volgende tabel zijn voor

eene bepaling al de instellingen opgenomen; om echter het schema niet te samengesteld te maken zijn als normaalaflezingen de gemiddelden, meestal van drie enkele aflezingen, die nimmer meer dan een paar honderste uiteenloopen, ingevuld.

In kolom A zijn opgenomen de aflezingen op de micrometer-trommels van de kathetometer-kijkers, in kolom B die op de waterpassen dier kijkers ¹⁾, in kolom C de naastbij gelegen deelstrepen op den standaardmeter, in D en E de trommelaflezingen en de waterpasaflezingen bij het instellen op deze deelstrepen. De drie laatste kolommen hebben betrekking op de temperaturen. F bevat de temperatuuraflezingen van den manometer en den barometer, G van de capillair, H van den meetstaaf.

10 Maart. 3h 10		A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.	
Manometer.	Spits.	24.19	5.5	1028 1029	23.42 25.51	5.5 5.5				
	beneden meniscus.	top.	24.36	5.5	1028 1029	23.42 25.51	5.5 5.5			
		basis.	27.44	6.0	1029 1030	25.51 27.61	5.7 5.7	15°0 14°3	16°2 15°8	14°5
	boven meniscus.	top.	20.37	7.0	282 283	18.86 20.86	7.0 7.0	15°6	15°6	
		basis.	21.97	7.0	283 284	20.86 22.89	7.0 7.0			
	Barometer.	beneden meniscus.	top.	21.42	5.5	1027 1028	21.30 23.42	5.5 5.5		
basis.			22.30	5.5	1027 1028	21.30 23.42	5.5 5.5	14°2 14°6		
boven meniscus.		top.	7.88	6.0	276 277	6.70 8.73	6.0 6.0			
		basis.	8.99	6.0	277 278	8.73 10.75	6.0 6.0			
Manometer.		beneden meniscus.	top.	24.41	5.2	1028 1029	23.42 25.51	5.7 5.7		
			basis.	27.43	6.0	1029 1030	25.51 27.61	5.7 5.7	15°2 14°0	16°5 16°
	boven meniscus.	top.	20.40	6.8	282 283	18.86 20.86	7.0 7.0	16°0	15°2	
		basis.	21.90	7.0	283 284	20.86 22.89	7.0 7.0			
	Spits.	24.22	5.5	1028 1029	23.42 25.51	5.5 5.5				

Aneröide 771.3
Watermanometer

Temp. 14°,3
- 1 mM.

1) Deze aflezing wordt bij CHAPPUS niet vermeld.

Met deze getallen worden eerst berekend de aflezingen op den standaardmeter, met in achtneming van de waterpassen. Verder worden de thermometeraflezingen gecorrigeerd.

In de volgende tabel geeft kolom *A'* de hoogte van den top van elken meniscus en de waarde van den pijl, kolom *B'* deze hoogte gecorrigeerd voor de capillaire neerdrukking, *C'* de gecorrigeerde temperatuur der kwikzuilen. In *D'* is gegeven de gecorrigeerde temperatuur van de capillair, in *E'* de som der kwikhoogten, gecorrigeerd voor de temperatuur, en eindelijk in *F'* de afstand van den top van den meniscus tot de spits.

		A'	B'	C'	D'	E'	F'
Manometer.	meniscus beneden.	1028.45	1028.29	14°4			
	pijl.	1.46		13.9			
	meniscus boven.	282.76	282.69	15.0	15°6		
	pijl.	0.76			15°2	mm 1492.57	mm 0.09
Barometer.	meniscus beneden.	1027.05	1027.05		15°0		
	pijl.	0.37		14.2			
	meniscus boven.	276.58	276.58	14.5			
	pijl.	0.54					

Drukking van den waterdamp 771.6mm. Leiden.

d.i. 772.15 op den zeespiegel bij 45° B.

Uit de gemiddelden twee aan twee van kolom *D'* volgt de temperatuur van de capillair, uit den pijl en de in kolom *F'* gegeven afstand van meniscus en punt volgt de correctie voor de ruimte tusschen het horizontale vlak door de punt en den meniscus. Aan den druk brengen wij nu de correctie voor het niveauverschil van barometer en manometer volgens de wet der communiceerende buizen 0,07mm. aan.

Wij verkrijgen zoo de volgende tabel :

Volume.	Temperatuur.		Druk H _t
$V_0 (1 + k t) + u_1$	82.333	$t = 100^{\circ}44$	
u_2	0.009	$t_2 = 60^{\circ}$	
u_3	0.444	$t_3 = 15^{\circ}4$	mm 1492.50
u_4	0.306	$t_4 = 15^{\circ}1$	
u_5	0.218	$t_5 = 14^{\circ}7$	

De druk is hier niet, zooals die bij welke het water kookt, tot de absolute waarde gereduceerd, omdat wij bij de volgende berekeningen met relatieve waarden kunnen volstaan.

De gereduceerde temperatuur H_{100} volgens verg. (I.) § 23 wordt nu uit:

$$1492.50 \left[\frac{82.333}{1+100.44\alpha} + \frac{0.009}{1+60\alpha} + \frac{0.444}{1+15.4\alpha} + \frac{0.306}{1+15.1\alpha} + \frac{0.218}{1+14.7\alpha} \right] = 61,177 H_{100}^{\circ}$$

gevonden: $H_{100} = 1491.03$ mM.

(β . kan bij deze reductierekening worden weggelaten).

26. *Uitkomsten.* Hier volgen de waarden gevonden voor H_0 en H_{100} uit bepalingen volgens het schema van § 25.

3 Maart	7 Maart	13 Maart
$H_0 = 1098.38$	$H_0 = 1098,38$	$H_0 = 1098.34$
35	37	30
29	32	38
31	33	gem. <u>1098.34</u>
	32	
29	28	
gem. <u>1098,32</u>	29	
	gem. <u>1098.33</u>	

2 Maart	8 Maart	10 Maart
$H_{100} = 1491.05$	$H_{100} = 1491.01$	$H_{100} = 1491.03$
05	01	08
07	1490.98	10
06	1491.00	00
1490.96	1490.98	gem. <u>1491.05</u>
96	1491.02	
gem. <u>1491.02</u>	gem. <u>1491.00</u>	

Vergelijking (2) van § 23 wordt met $100k + \frac{\beta}{V_o + u_1 + u_2} = 0,00247$

$$(1 + 100\alpha) (1 - 0,00395) = \frac{H_{100}}{H_0} 1,00247$$

Met de waarden

3 en 2 Mrt.	$H_0 = 1098.32$	$H_{100} = 1491.02$
7 en 8 Mrt.	$H_0 = 1098.33$	$H_{100} = 1491.00$
13 en 10 Mrt.	$H_0 = 1098.34$	$H_{100} = 1491.05$

vinden wij dus :

3 en 2 Mrt.	$\alpha = 0,0036630$
7 en 8 Mrt.	$\alpha = 0,0036626$
13 en 10 Mrt.	$\alpha = 0,0036630$

terwijl het gemiddelde der drie bepalingen is

$$\alpha = 0,0036629$$

27. De Heer CHAPPUIS had de vriendelijkheid ons een overzicht te doen toekomen van de door hem met de hulpmiddelen van het Bureau International verkregen waarden; zij zijn de uitkomsten van talrijke en met buitengewone zorg verrichte bepalingen. Verschillende toestellen, bij welke de graad van nauwkeurigheid niet dezelfde was, werden daarbij gebruikt.

Bij den grooten gasthermometer is de verhouding $\frac{u}{V_0}$ (0,001 ongeveer) gunstiger dan bij den kleinen (0,003); ook was de meting der drukkingen bij den eersten veel nauwkeuriger.

Met den grooten gasthermometer werd gevonden voor een aanvankelijken druk van 1000^{mm}.

1887 platinumiridium reservoir van 1 Liter	0,00366225—0,00366271
in 7 bepalingen, gemiddelde	0,00366254
1889 platinumiridium reservoir	0,00366286—0,00366307
in 4 bepalingen, gemiddelde	0,00366296
1895 reservoir van „verre dur”	0,00366201—0,00366224
in 5 bepalingen, gemiddelde	0,00366217

Deze waarnemingen hebben betrekking op drie verschillende vullingen. De onderlinge afwijkingen bij onze bepalingen met den kleinen, gemakkelijk verplaatsbaren en geheel met het oog op het meten van zeer lage temperaturen ingerichten toestel blijken niet grooter te zijn dan die bij CHAPPUIS. Ook de afwijking van onze middelwaarde van die van CHAPPUIS valt binnen de grenzen der onderlinge afwijking van zijne bepalingen met den grooten thermometer.

Wij voegen hier nog bij de waarnemingen met den kleineren toestel van CHAPPUIS:

1890 reservoir van „verre dur”	0,0036616—0,0036645
1 ^{ste} vulling, 7 bepalingen, gemiddelde	0,0036629
1890 2 ^{de} vulling,	0,0036630—0,0036642
in 4 bepalingen, gemiddelde	0,0036638

en bij de weinig afwijkende beginspanning van 788^{mm}:

1894 reservoir van „verre dur”	0,0036624—0,0036638
in 6 bepalingen, gemiddelde	0,0036628
1894 reservoir van „verre dur”	0,0036621—0,0036626
gemiddelde	0,0036624

Zooals te verwachten was werden hierbij grootere afwijkingen gevonden dan bij de bepalingen met den grooteren en meer op uiterst nauwkeurige waarnemingen ingerichten toestel.

Aardkunde. — De Heer VAN BEMMELEN biedt het verslag van een onderzoek aan, hetwelk aansluit aan eene ter perse zijnde verhandeling van Dr. H. VAN CAPPELLE, getiteld: „*Nieuwe waarnemingen op het Nederlandsch diluviaalgebied voornamelijk met het oog op de kaarteering dezer gronden*” II, en handelende over de chemische samenstelling van 2 monsters Loess. Wordt besloten dit als aanhangsel van bovengenoemde verhandeling te doen drukken.

Scheikunde. — De Heer MULDER biedt voor de Verhandelingen een opstel aan: „*Over peroxy-azijnzuur-zilver*”, en als vervolg „*Over peroxy-zwavelzuur-zilver*” (7^{de} Verhandeling).

Voor de Boekerij worden aangeboden door den Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, namens den Heer J. C. KAPTEYN: „*Publications of the Astronomical Laboratory at Groningen, 1900, N^o 1, 2 en 3*”. en Part 3 van „*The Cape photographic Durchmusterung for the Equinox 1875*” by DAVID GILL and J. C. KAPTEYN.

Na resumptie van het behandelde wordt de vergadering gesloten.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING
DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 29 September 1900.

Waarn^d. Voorzitter: de Heer B. J. STOKVIS.

Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD: Ingekomen stukken, p. 243. — In memoriam J. G. BOERLAGE, p. 245. — Mededeeling van den Heer HUGO DE VRIES: „Over het ontstaan van soorten van planten”, p. 246. — Mededeeling van den Heer JAN DE VRIES: „Over de voetspuntencirkels van het puntenveld met betrekking tot een gegeven driehoek”, p. 249. Opmerking van den Heer SCHOUTE, p. 252. — Mededeeling van den Heer J. W. LANGELAAN: „Over het bepalen der sensibele segmentale huidgebieden bij gezonde individuen”, p. 252. (Met één plaat) (Aangeboden door den Heer WINKLER). — Mededeeling van den Heer H. D. BEIJERMAN: „Eigenaardige stoornissen van het pijngevoel bij eene lijderesse aan *Tabes dorsalis*”, p. 254. (Met één plaat) (Aangeboden door den Heer WINKLER). — Mededeeling van den Heer W. BURCK: „Voorbehoedmiddelen op den stempel tegen het kiemen van vreemd stuifmeel”, p. 256 (Aangeboden door den Heer DE VRIES). — Mededeeling van den Heer SCHOUTE: „De ruimte-dubbelverhouding bij krommen ρ^n van den n den graad in de ruimte R_n met n afmetingen”, p. 268. — Mededeeling van den Heer E. VAN EVERDINGEN JR.: „Over het verschijnsel van HALL en den weerstand in en buiten het magneetveld bij bismuthkristallen”, p. 277. — Aanbieding der dissertatie van Dr. J. W. LANGELAAN: „Over Spiertonus” door den Heer PLACE, p. 281. — Mededeeling van den Heer ERNST COHEN: „De experimenteele bepaling der fiktieve oploswarmte”. (Iste Mededeeling.) (Aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 285. — Mededeeling van den Heer C. A. J. A. OUDEMANS: „Bijdrage tot de kennis van eenige tot hiertoe onbeschreven of slechts oppervlakkig gekende fungi”, (2e gedeelte), p. 290. (Met één plaat). — Mededeeling van den Heer van BEMMELEN namens de Commissie voor de Atoomgewichten, p. 305. — Aanbieding door den Heer van BEMMELEN eener bijdrage tot de wetenschappelijke Biographie van G. J. MULDER: „Kritisch-historische beschouwing van zijn werk „Scheikunde der bouwbare aarde”, p. 306. — Aanbieding van Boekgeschenken, p. 306. — Errata, p. 307.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heeren H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN en HOOGWERFF hebben bericht gezonden, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

Ingekomen zijn:

1^o. Schrijven van den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 2 Juli 1900, waarin gevraagd wordt of er Nederlandsche geleerden

zijn, en zoo ja welke, bereid zich buiten bezwaar 's Rijks schatkist te begeven naar het IV^e Congres van toegepaste Scheikunde van 23—31 Juli l.l. te Parijs te houden.

Daar geen der scheikundige Leden der Akademie, daartoe door het Bestuur uitgenoodigd, zich beschikbaar had gesteld, is aan den Minister ontkennend geantwoord.

2^o. Schrijven van den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 30 Juli 1900, ter begeleiding van 100 exemplaren van het door Dr. A. H. SCHMIDT, aangeboden verslag van zijn wetenschappelijk onderzoek aan 's Lands Plantentuin te Buitenzorg.

Van de ontvangen afdrucken zijn aan de leden der Wis- en Natuurkundige Afdeeling exemplaren toegezonden.

3^o. Schrijven van den Heer Dr. A. H. SCHMIDT, ter begeleiding van het verslag zijner onderzoekingen verricht in het Laboratorium van 's Lands Plantentuin te Buitenzorg van Medio December 1898 tot Medio Februari 1899 en van Medio Maart tot Medio Mei 1900.

Daar dit verslag een duplicaat is van het in de Nederlandsche Staatscourant opgenomene, wordt besloten dit in het Archief te deponeren.

4^o. Schrijven van den Heer D. J. KORTEWEG dd. 21 Juli 1900 waarin medegedeeld wordt, dat hij door den Minister van Binnenlandsche Zaken gemachtigd is aan de Akademie te berichten, dat het het voornemen is van den Minister tot organisatie van een Regionaal Bureau voor den Catalogus van Wetenschappelijke Werken, op de Staatsbegrooting voor 1901 het subsidie der Akademie met f 2000.— te verhoogen.

5^o. Circulaire van de Societa Italiana d'Antropologia te Florence bericht gevende dat op 30 April 1901 eene feestelijke vergadering zal worden gehouden, ter herdenking van den 30^{sten} stichtingsdag en het verzoek inhoudende dat de Akademie zich daarbij zal doen vertegenwoordigen.

Geen der leden stelde zich daartoe beschikbaar.

6^o. Dankzegging van het Bestuur der K. K. Geologische Reichsanstalt te Weenen voor de gelukwensen bij het 50-jarig jubileum ontvangen.

Aangenomen voor kennisgeving.

7^o. Schrijven van de Heeren J. C. KONINGSBERGER en J. G. BOERLAGE, waarbij zij dankzeggen voor hunne benoeming tot correspondent.

8^o. Schrijven van Mevrouw de Wed. C. BOERLAGE—HOLST, waarbij zij bericht geeft van het overlijden van haren echtgenoot Dr. J. G. BOERLAGE, Correspondent der Akademie.

Naar aanleiding van dit bericht zegt de Voorzitter het volgende:

„Een man van zooveel beteekenis” (voor de kennis der Flora van Ned.-Indië) „mag de Akademie niet nalaten aan zich te verbinden.” Zoo luidde de slotzin der memorie van aanbeveling, waarop

Dr. JACOBUS GIJSBERT BOERLAGE,

te Buitenzorg tot Correspondent onzer Afdeeling in Mei van dit jaar benoemd werd. En zie! nauwelijks zijn de eerste banden tusschen den nieuwen correspondent en deze Afdeeling aangeknoopt, of een malaria-aanval maakt te Ternate op een ambtsreis aan zijn nuttig leven een einde, en doet hem op het veld van eer sneven. Veel, zeer veel had de botanische wetenschap reeds aan hem te danken, veel, zeer veel had zij nog van hem mogen verwachten! Op den leeftijd van 26 jaar te Leiden in 1877 op een dissertatie over de anatomie van het hout gepromoveerd, had hij de systematische en beschrijvende plantkunde tot zijn levensdoel gekozen, en kon hij eerst als conservator later als onderdirecteur van 's Rijks Herbarium te Leiden van 1881—1895 zich geheel en al aan die taak wijden.

„Proprio motu” had hij een in die betrekking verkregen verlot tot een studiereis naar O.-I. en een verblijf in 's Rijks Plantentuin te Buitenzorg gebezigd, en sinds dien tijd spande de Directeur van den tuin alle krachten in, om Dr. BOERLAGE, die zijn bijzondere aandacht aan de Ned.-Indische flora gewijd had, voor N. O.-Indië te winnen.

Het Herbarium te Leiden, het privaatschap aldaar, zijn ambt als leeraar in de kennis der Ned.-Indische boomflora der a. s. ambtenaren bij het N.-I. boschwezen, hielden hem met kracht in het moederland terug; maar ten slotte bleek de aandrang van TREUB toch sterker en sinds 1895 was BOERLAGE als onderdirecteur aan den tuin te Buitenzorg werkzaam. Hoe hij daar rustig en krachtig heeft gearbeid, blijkt uit zijne bewerking der Ned. Indische Anonaceae in de Icones Bogorienses, blijkt uit de krachtige voortzetting van zijn standaardwerk: Handleiding tot de kennis der Flora van Ned.-Indië, dat volgens het oordeel der deskundigen een werk van den eersten rang mag heeten. Hij heeft het niet mogen voltooien, hij heeft voor onze Afdeeling niet kunnen zijn wat wij gehoopt hadden, maar bij alle beoefenaren der botanische wetenschap zal voorzeker zijn naam en zijn werk in dankbare herinnering blijven en zal de eenvoudige hulde, die wij hier aan zijne nagedachtenis brengen, weerklink vinden!

Plantenkunde. — De Heer HUGO DE VRIES spreekt: „*Over het ontstaan van nieuwe soorten van planten*”.

Het feit, dat de tegenwoordig levende soorten voor onze waarneming onveranderlijk zijn, laat zich alleen dan met de afstammingsleer goed vereenigen, wanneer men aanneemt, dat perioden van constantie, met perioden van veranderlijkheid afwisselen. De eerste kunnen honderden en duizenden van jaren duren, de plant blijft, zooals de ervaring leert, al dien tijd juist dezelfde. De laatste hebben zich tot nu toe aan de waarnemingen onttrokken.

Waarschijnlijk echter alleen, omdat men er niet naar gezocht heeft. En dit heeft weder zijn grond daarin, dat men geen juiste voorstelling had van wat men zoeken moest. Trouwens de heerschende meening, dat soorten door zeer langzame veranderingen ontstaan, is voor zulk zoeken niet gunstig.

Naast deze stelling, de zoogenoemde selectie-leer, is echter reeds door DARWIN de mogelijkheid voor een plotseling ontstaan van soorten erkend. De verschillen tusschen nauw verwante soorten zijn feitelijk zóó klein, dat zij zeer goed in eens optreden kunnen. Dit denkbeeld heeft sedert steeds enkele aanhangers gevonden, voornamelijk onder de palaeontologen, doch ook onder zoölogen en botanici. Gaat men van dit beginsel uit, dan is er geen grond meer, om het ontstaan van soorten voor onwaarneembaar te houden, en dus ook niet, om er niet naar te zoeken.

Ik besluit dus: planten kunnen, afwisselend met lange perioden van standvastigheid, tijdperken doorloopen, waarin zij één of meer nieuwe soorten voortbrengen. Omgekeerd is elke soort uit een andere, in zulk een tijdperk ontstaan. En het is daarbij volstrekt niet noodig, dat de moedersoort in de nieuwe soorten opgaat, zich in deze verandert. Zij kan daarbij zelve blijven bestaan, met al haar vroegere eigenschappen, geheel onveranderd.

Is dit juist, dan komt het er slechts op aan, om te zoeken naar planten, die in zulk eene periode van mutatie verkeeren. De kans om ze te vinden is natuurlijk slechts gering. Doch dit is geen reden om niet te zoeken.

Ik heb bij dit zoeken twee methoden gevolgd. De eene bestond in rechtstreeksche waarnemingen op de wilde groeciplaatsen, de andere in het uitzaaien van in het wild verzameld zaad, of van zaad van uit het wild mede genomen planten. Ik zaaide dit zaad in den tuin, op zoo groote schaal als maar mogelijk was.

De uitkomst van dit vrij omslachtige onderzoek was de gewenschte. Eéne soort trof ik in eene mutatie-periode aan. Het is de *Oenothera*

Lamarckiana, bij ons, even als de *O. biennis* en *O. muricata* uit Amerika ingevoerd.

Ik zaaide haar zaad voor het eerst in 1887 en kreeg terstond een nieuwen vorm, *O. lata*, en wel in drie exemplaren. In 1888 zaaide ik nogmaals zaad, en nu op grootere schaal. Ik kreeg wederom dezelfde *O. lata*, in vijf exemplaren, en daarnaast een dwergvorm *O. nanella* eveneens in vijf, en een soort met smalle glanzige bladeren *O. scintillans* in een enkel exemplaar. De omvang mijner cultuur bedroeg omstreeks 15.000 zaailingen, zoodat de beide eerstgenoemde soorten in 1 ex. op de 3000 opgetreden waren.

Ik heb deze zaaaisels sedert herhaald, aanvankelijk op even groote, later, bij meer ervaring, op kleinere schaal en heb thans de negende generatie van *O. Lamarckiana* in muteerenden toestand. Zij brengt de beide eerstgenoemde soorten nagenoeg jaarlijks, de derde van tijd tot tijd voort.

Daarenboven heb ik uit haar nog een reeks andere, vroeger onbekende vormen zien ontstaan, soms in een enkel, soms in verscheidene, soms zelfs in vrij vele exemplaren. Zoo leverde de cultuur van 1895, op 14,000 zaailingen 1 *O. gigas*, 2 *O. leptocarpa*, 8 *O. rubrinervis*, 15 *O. albida* en 176 exemplaren van *O. oblonga*. Deze vormen bleken bij uitzaaien terstond constant te zijn; zij zijn ook thans na eenige generatiën van cultuur nog juist zóó als toen zij voor het eerst optraden. Ook ontstaan van de drie laatstgenoemden nagenoeg jaarlijks nieuwe exemplaren uit den hoofdstam.

Ik heb thans, in de 15 jaren die mijne proef duurt, omstreeks een duizendtal mutatiën waargenomen, waarbij twaalf goed onderscheiden en meestal zaadvaste soorten zijn opgetreden. Daarenboven ontstonden nog een aantal andere, onduidelijke, steriele, of niet voldoende zaadvaste typen.

Daarbij bleken deze regels gevolgd te worden:

1. De nieuwe soorten ontstaan plotseling, zonder overgang of voorbereiding.

2. Zij blijven van den beginne af, in den loop der generatiën onveranderd.

3. Zij zijn meestal uit zaad volkomen constant, van hun eerste optreden af. Een terugkeer tot de moedersoort, of atavisme nam ik in die gevallen nooit waar. Uitzondering: *O. scintillans*, met sterk atavisme.

4. Onder hen is een dwergvorm (*O. nanella*) die als varieteit kan worden opgevat; deze gedraagt zich echter juist zooals de andere. Die andere wijken van elkander en van de moedersoort evenveel,

en in enkele opzichten meer af dan nauw verwante oude soorten in dit en in andere geslachten.

5. Zij treden meest in een groot aantal van individuen, en in een reeks van jaren bij herhaling op.

6. De nieuwe eigenschappen zijn individueel variabel, volgens QUETELET's wet, evenals die van *O. Lamarckiana*. Maar tusschen deze variabiliteit en de mutatie waardoor zij onstonden bestaat geen waarneembaar verband.

7. De mutatiën geschieden in allerlei richtingen, en niet bij voorkeur in ééne bepaalde. Meestal maken zij de nieuwe soorten zwakker en zijn dus nadeelig (*O. albida*), soms zijn zij onverschillig (*O. rubrinervis*), soms waarschijnlijk voordeelig (*O. gigas*). In vele gevallen schijnt de fertiliteit verminderd, in andere echter niet.

Men kan het optreden der nieuwe soorten in den vorm van een stamboom samenvatten. De exemplaren, die het type van de *O. Lamarckiana* herhalen, vormen dan den hoofdstam, waarvan telken jare de mutanten evenzoo vele zijtakken zijn. In den hier volgenden stamboom zijn alleen deze mutanten vermeld; de uit hun zaad verkregen exemplaren, die mij tot het onderzoek naar de constantie der soort dienden, zijn daarbij weggelaten.

De stamboom heeft slechts betrekking op een mijner proeven, die in 1886 met 9 rosetten van tweejarige planten begonnen werd. Deze rosetten waren zelve in het wild opgegroeid, doch werden in het najaar van genoemd jaar overgebracht naar mijn proeftuin, waar zij in 1887 bloeiden en zaad droegen.

Stamboom van Oenothera Lamarckiana.

Generatie.	<i>gigas</i>	<i>albida</i>	<i>oblonga</i>	<i>rubrinervis</i>	Lam.	<i>nanella</i>	<i>lata</i>	<i>scintillans</i>
8 ^e Generatie 1899 eenjarig.	5	1	.	.	1700	21	1	
7 ^e Generatie 1898 eenjarig.	.	9	.	.	3000	11	.	
6 ^e Generatie 1897 eenjarig.	11	29	3	.	1800	9	5	1
5 ^e Generatie 1896 eenjarig.	25	135	20	.	8000	49	142	6
4 ^e Generatie 1895 eenjarig.	1	15	176	8	14000	60	73	1
3 ^e Generatie 1890/91 tweejarig.				1	10000	3	3	
2 ^e Generatie 1888/89 tweejarig.					15000	5	5	
1 ^e Generatie 1886/87 tweejarig.					9			

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES spreekt over: „*De voetpuntencirkels van het puntenveld met betrekking tot een gegeven driehoek*”.

1. Zijn P_1, P_2, P_3 de orthogonale projecties van het punt P op de zijden van driehoek $A_1 A_2 A_3$, dan heet de cirkel π , welke door P_1, P_2, P_3 bepaald wordt, de voetpuntencirkel van P .

Snijdt π den omtrek nog in P_1', P_2', P_3' , dan zijn deze drie punten de projecties van een punt P' dat isogonaal verwant is met P ; d.w.z. de hoeken $A_k A_l P$ en $P' A_l A_m$ zijn even groot. Anders gezegd, P en P' zijn de bestaanbare brandpunten van een kegelsnede, die de rechten $A_k A_l$ aanraakt.

Elke cirkel π behoort dus bij twee punten P . Deze punten vallen samen voor elken der vier cirkels, die de zijden aanraken.

Wanneer P op den omgeschreven cirkel van $A_1 A_2 A_3$ ligt, ontgaat π in de bij P behoorende rechte p van WALLACE (SIMSON) en de oneindig ver gelegen rechte; P is dan brandpunt van een in $A_1 A_2 A_3$ beschreven parabool. De rechten p omhullen de bekende, door STEINER ontdekte, tricuspidale hypocycloïde, voor welke kromme van de derde klasse de rechte in het oneindige geïsoleerde dubbelraaklijn is.

2. Door twee punten P_1 en P_2 , die achtereenvolgens op $a_1 \equiv A_2 A_3$ en $a_2 \equiv A_1 A_3$ liggen, gaan drie cirkels π . In de eerste plaats natuurlijk de voetpuntencirkel van het punt P , waarvan P_1 en P_2 twee projecties zijn. Verplaatst men het punt Q langs de rechte l_1 , die a_1 in P_1 loodrecht snijdt, dan doorloopt het isogonaal verwante punt Q' een om $A_1 A_2 A_3$ beschreven kegelsnede \mathcal{A}_1 . Deze heeft met de rechte l_2 , welke a_2 in P_2 loodrecht snijdt, twee punten Q' en R' gemeen, waarvan de isogonaal toegevoegde punten Q en R op l_1 liggen. De gemeenschappelijke voetpuntencirkel van Q en Q' gaat nu blijkbaar door P_1 en P_2 ; evenzoo liggen deze twee punten op den bij R en R' behoorenden cirkel π .

Neemt men P_2 oneindig ver, dan ontgaan deze drie cirkels in de drie in P_1 samenkomende rechten van WALLACE.

3. De puntenparen P, P' welke in een rechte liggen met het punt M , vormen een kubische kromme $\mu^{(3)}$, welke voortgebracht wordt door den stralenbundel (M) en den daarmede projectieven bundel der kegelsneden, die isogonaal aan die stralen zijn toegevoegd. Deze kromme gaat blijkbaar door de hoekpunten A_1, A_2, A_3 en door de dubbelpunten der transformatie, d. z. de centra I der vier cirkels, die de zijden raken. Zal M nu het midden zijn van twee toege-

voegde punten P, P' , dan moet het punt dat door P, P' harmonisch van M gescheiden is, in het oneindige liggen, dus een der snijpunten wezen van de rechte r_∞ met de poolkegelsnede van M naar $\mu^{(3)}$. Nu gaat deze kegelsnede door de vier punten I , is dus een orthogonale hyperbool; bijgevolg kan men door M twee onderling loodrechte lijnen trekken, die elk een paar P, P' dragen.

Maar een dier paren is onbestaanbaar. Immers een kegelsnede welke de rechten $A_k A_l$ raakt, is geheel bepaald, als men haar centrum M kent; van de beide boven bedoelde paren bestaat dus het eene uit de bestaانبare, het andere uit de onbestaanbare brandpunten der kegelsnede.

Voor de ellips $a^2 y^2 + b^2 x^2 = a^2 b^2$ is de voetpuntenlijn der bestaانبare brandpunten de cirkel $x^2 + y^2 = a^2$; de projecties der onbestaانبare brandpunten $x = 0, y = \pm c i$ op de raaklijnen liggen in den cirkel $x^2 + y^2 = b^2$.

Bij de hyperbool wordt deze tweede cirkel blijkbaar onbestaanbaar; bij de parabool wordt hij een oneindig ver gelegen punteirkel. Voor de krommen der tweede klasse, waarvan de raaklijnen twee stralbundels vormen, ontardt de cirkel $x^2 + y^2 = b^2$ evenzeer in een punt. Immers uit de tangentiële vergelijking der ellips, $a^2 u^2 + b^2 v^2 = 1$ ontstaat de vergelijking van het puntenpaar $x = \pm a, y = 0$ als men b gelijk aan nul stelt.

4. Blijkens het voorgaande is elk punt van het vlak Φ waarin de driehoek $A_1 A_2 A_3$ ligt, het centrum van twee π . Als men, in navolging van FIEDLER, elken cirkel π vertegenwoordigt door zijn beide aspunten of polen op den bol waarvan π een hoofdeirkel is, verkrijgt men dus als „beeldoppervlak” van het stelsel (π) een met betrekking tot Φ symmetrisch geplaatst oppervlak van de vierde orde $\mu^{(4)}$.

Met behulp van $\mu^{(4)}$ kan men gemakkelijk aantoonen, dat elke twee willekeurig gekozen punten S_1 en S_2 op drie cirkels π liggen.

Immers de cirkels door S_1 en S_2 worden afgebeeld door een orthogonale hyperbool $\gamma^{(2)}$, waarvan het vlak de rechte $S_1 S_2$ loodrecht middendoor deelt, terwijl de asymptoten het vlak Φ onder hoeken van 45° snijden. Nu zijn de raakpunten der asymptoten te beschouwen als beeldpunten van de eenige raaklijn der bovengenoemde hypocycloïde, welke de richting van $S_1 S_2$ heeft. De overige zes snijpunten van $\gamma^{(2)}$ en $\mu^{(4)}$ zijn afkomstig van drie cirkels π .

5. Er zijn evenwel drie puntenparen aan te wijzen, welke elk op oneindig vele cirkels π liggen. Is toch P een punt van $A_2 A_3$, dan gaat zijn voetpuntencirkel door A_1 en de projectie B_1 van A_1 op

$A_2 A_3$. Hieruit volgt dat het vlak γ_1 , dat Φ loodrecht snijdt volgens de verbindingslijn der middens C_3 en C_2 van $A_1 A_2$ en $A_1 A_3$, een geheel op $\mu^{(4)}$ gelegen orthogonale hyperbool bevat.

Dit vlak raakt $\mu^{(4)}$ volgens de rechte $C_2 C_3$. Want elk punt dezer lijn is te beschouwen als het centrum van een ontaarde kromme der tweede klasse.

De doorsnede van $\mu^{(4)}$ met Φ bestaat dus uit vier rechten, te weten de lijnen $C_k C_l$ en de rechte in het oneindige.

De lijnen $C_1 C_2, C_2 C_3, C_3 C_1$ verdeelen het vlak Φ in zeven deelen. Ligt M binnen den driehoek $C_1 C_2 C_3$ of in een der hoeken, welke door de verlengden van twee zijden worden gevormd, dan is de overeenkomstige kegelsnede een ellips en dientengevolge M de projectie van vier bestaanbare punten van het beeldoppervlak. Behoort daarentegen M tot een der deelen van Φ , welke door een zijde en de verlengden der andere twee zijden begrensd wordt, dan is de kegelsnede een hyperbool, zoodat M slechts een bestaanbaren cirkel π bepaalt, dus de projectie is van twee bestaanbare punten van $\mu^{(4)}$.

In elken der „elliptische” kokers, welke door de vlakken $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ worden gevormd, bevindt zich dus een blad van $\mu^{(4)}$ dat Φ volgens drie rechten loodrecht snijdt en in de beide beeldpunten van een der punten I een bijzonder punt bezit.

De vier bladen hangen samen in de zes dubbelpunten, welke zich in C_1, C_2, C_3 en oneindig ver op $C_1 C_2, C_2 C_3, C_3 C_1$ bevinden.

De „hyperbolische” deelen van $\mu^{(4)}$ gaan in de „elliptische” over langs de hyperbolen die in de raakvlakken γ_k gelegen zijn.

Het vlak dat een hoek of een buitenhoek van den gegeven driehoek loodrecht middendoor deelt, bevat vier dubbelpunten, snijdt dus het beeldoppervlak volgens twee kegelsneden, die Φ op de rechten $C_k C_l$ en in het oneindige ontmoeten. Een dezer kegelsneden is bijgevolg een parabool, terwijl de andere een orthogonale hyperbool moet wezen omdat haar oneindig ver gelegen punten de beelden zijn van de rechte van WALLACE, die loodrecht staat op het deelvlak.

6. De cirkels π , welke door een punt D gaan en een rechte l aanraken, worden vertegenwoordigd door twee parabolen, waarvan de vlakken hoeken van 45° met Φ maken. Zij hebben met $\mu^{(4)}$ vier punten in het oneindige gemeen; de overige snijpunten wijzen zes cirkels aan.

Deze uitkomst vindt men terug door de coïncidenties op te zoeken van de (3, 3), welke op l wordt ingesneden door de cirkels π , die D bevatten.

De cirkels, die twee rechten l en m aanraken, worden afgebeeld

door vier rechten; deze bepalen op $\mu^{(4)}$ de beelden van acht cirkels π , die l en m tot raaklijnen hebben.

Vallen l en m langs twee zijden van den driehoek $A_1 A_2 A_3$, dan vallen de acht cirkels twee aan twee samen in de vier ingeschreven cirkels.

De heer SCHOUTE vestigt er de aandacht op, dat men het door den spreker onderzochte oppervlak den naam van „golfoppervlak der ingeschreven kegelsneden” geven kan, wijl de cyklographische afbeelding eenvoudig verlangt, dat men op de loodlijn in een punt M van het vlak des driehoeks naar weerskanten stukken uitzet, die gelijk zijn aan de beide assen der ingeschreven kegelsnee, die M tot middelpunt heeft. De dubbelpunten, die met de in- en aangeschreven cirkels overeenkomen, zijn dan de punten van „conische refractie.”

De vergelijking van het bedoelde oppervlak is

$$(ax + by + cz) (by + cz - ax) (cz + ax - by) (ax + by - cz) \\ - 16 (x^2 \sin 2 A + y^2 \sin 2 B + z^2 \sin 2 C) I R^2 u^2 + 16 I^2 u^4 = 0,$$

als x, y, z de gewone driehoeksecoördinaten zijn, u den afstand van het punt tot het vlak van den driehoek aangeeft en a, b, c, A, B, C, I, R als naar gewoonte de zijden, de hoeken, den inhoud en den straal des omgeschreven cirkels van driehoek ABC aanduiden.

Physiologie. — De Heer WINKLER biedt namens Dr. J. W. LANGELAAN een mededeeling aan: „*Over het bepalen der sensibele segmentale huidgebieden bij gezonde individuen*”.

Wat wij over dit onderwerp bij den mensch weten, was hoofdzakelijk ontleend aan pathologische gevallen, en de schemata van HEAD waren de meest volledigen, die wij bezaten. Maar de physiologische proeven van SHERRINGTON op *Macacus rhesus*, die de experimenten van TÜRCK en vele anderen voortzette, en de nauwkeurige anatomische onderzoekingen door BOLK op menschen, hebben onafhankelijk van elkaar tot zulk overeenstemmenden uitslag geleid, dat wij dit vraagstuk in hoofdtrekken opgelost kunnen beschouwen. Derhalve wordt deze verhandeling meegedeeld niet om er nieuwe feiten aan toe te voegen, doch alleen om de mogelijkheid aan te toonen deze gebieden bij normale personen te bepalen.

In een geval van locomotore ataxie werd door mijn collega BEYERMAN gevonden, toen hij met een speld over de huid prikte, dat er smalle hyperalgetische banden waren, die nauwkeurig de

grenzen der segmentale huidgebieden schenen te volgen. Ik zag hetzelfde feit in een ander geval van tabes en wij beschouwden deze banden als velden, gevormd door het over elkaar grijpen van twee segmentale huidgebieden.

Om te onderzoeken in hoeverre deze velden bij gezonde menschen konden bepaald worden, koos ik ontwikkelde personen, die er hun aandacht eenigen tijd bij konden bepalen. Ik begon eerst over de huid van een der ledematen te prikken, kruisend de ventrale differentiatiegrens, terwijl ik er zorg voor droeg op onderling gelijke afstanden te prikken, met dezelfde kracht, en met gelijke tijdsintervallen. Toen ik de differentiatiegrens naderde, gaven zij allen een snel aangroeiende pijngewaarwording aan. Nu verzocht ik hen aan te geven de juist merkbare aangroeiing en teekende deze plaats met een blauw potlood aan. Vervolgens van den anderen kant in dezelfde richting prikkend, werd een tweede plaats van aangroei der pijnsensatie bepaald. Op deze wijze waren bij alle menschen die ik onderzocht gemakkelijk de dorsale en ventrale differentiatiegrenzen te bepalen, als banden zich uitstrekkend langs de as der extremiteit. De breedte dezer banden bedroeg een halve tot een centimeter en in geen geval werd op de ledematen dit overkruisingsgebied breeder gevonden.

De velden gevormd door het over elkaar grijpen van twee primairgrenzen waren veel moeilijker te bepalen, aangezien de aangroei der gewaarwording veel geleidelijker gaat; deze moeilijkheid werd nog grooter in de nabijheid der gewrichten. In overeenstemming hiermede heeft SHERRINGTON gevonden, dat de primairgrenzen van het segmentale huidveld minder abrupt zijn dan de differentiatiegrens.

Wanneer de persoon die tot onderzoek diende vermoeid raakte, werden deze overkruisingsvelden smaller; daarentegen, na eenigen tijd het onderzoek herhalend op dezelfde persoon, werden deze gebieden breeder, omdat geringer verschillen onderscheiden werden. Dezelfde verhoudingen worden gewoonlijk teruggevonden, wanneer iemand met behulp van een passer van WEBER de wijdte der tastcirkels tracht te bepalen.

Het is duidelijk, dat de velden gevormd door het over elkaar grijpen dezer segmentale huidgebieden, op deze wijze bepaald, te klein moeten zijn, aangezien wij eerstens weten door de onderzoekingen van SHERRINGTON, dat de zenuwverzorging uit een enkelen achterwortel naar den rand van het segmentale huidgebied geringer wordt en in de tweede plaats is het duidelijk, dat de aangroeiing der gewaarwording een zekere grens moet bereiken, voordat het verschil waargenomen wordt.

Ik ben overtuigd, dat het subjectieve dezer methode tot vele fouten aanleiding kan geven en daarom geef ik slechts de photographische reproductie der gebieden, zooals zij in sommige gevallen gevonden zijn, zonder er eenige gevolgtrekkingen uit te maken.

Deze methode uitgebreid tot de temperatuurzin, zou misschien goede resultaten kunnen geven.

Amsterdam, September 1900.

Al de onderzochte personen werden beschouwd gezond te zijn. De romeinse cijfers geven het nummer van den achterwortel, waartoe het huidveld vermoedelijk behoort.

Fig. I. Voorvlakte van den linkerarm. Persoon voor onderzoek J. V. oud 27 jaar $^{24}/_{VIII}$ 2—3.30 P.M.

Fig. II. Achtervlakte van den linker arm; smalle overkruising, p. voor o. W. A. V. oud 25 jaar $^{23}/_{VIII}$ 2—3.30 P.M.

Fig. III. Achtervlakte van den linkerarm; breede overkruising, p. voor o. M. H. oud 27 jaar $^{1}/_{IX}$ 2—3.20 P.M.

Fig. IV. Linker borsthelft; de huid om den tepel was in haar geheel hyperaesthetisch en de grenzen van dit veld niet zeker te bepalen, p. voor o. J. v. d. L. oud 21 jaar $^{3}/_{IX}$ 10.30—11.30 A.M.

Fig. V. Buitenkant van het rechterbeen; door een breede overkruising is huidveld XXVII in twee velden verdeeld. Deze plaats is met een kruisje gemerkt, p. voor o. A. A. J. oud 27 jaar $^{25}/_{VIII}$ 1.30—3.20 P.M.

Fig. VI. Linker helft van het gezicht. Het overkruisingsveld om het oog was niet bepaald. De huid van het oor lag in een groot overkruisingsveld, p. voor o. E. W. d. F. oud 24 jaar $^{6}/_{IX}$ 2—3 P.M.

Pathologie. — De Heer WINKLER biedt een opstel aan van den Heer H. D. BEIJERMAN: „*Eigenaardige stoornissen van het pijngevoel bij eene lijderesse aan tubercula dorsalis*”.

Op de kliniek van Prof. WINKLER in het Binnen-Gasthuis werd het volgende ziektegeval waargenomen.

Een gehuwde vrouw, C., 52 jaren oud, uit wier huwelijk met een aan sterke excessen in Baccho et Venere overgegeven man, (naast 3 abortus, één dood geboren, en 3 kort na de geboorte ge-

J. W. LANGELAAN. Over het bepalen der sensibele segmentale huidgebieden bij gezonde individuen.

Fig. I.

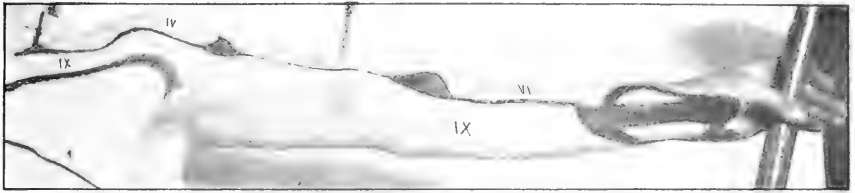


Fig. II.



Fig. III.

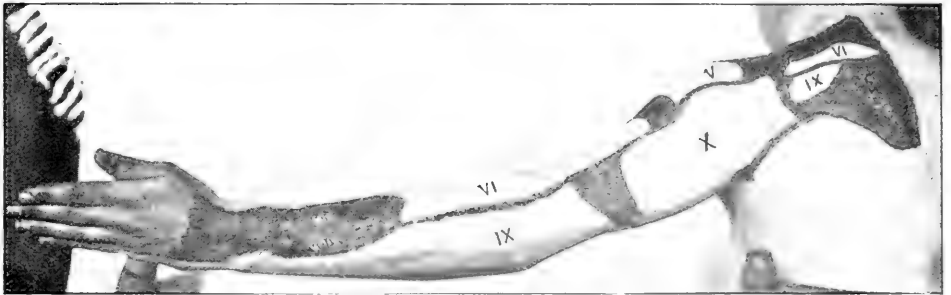


Fig. V.

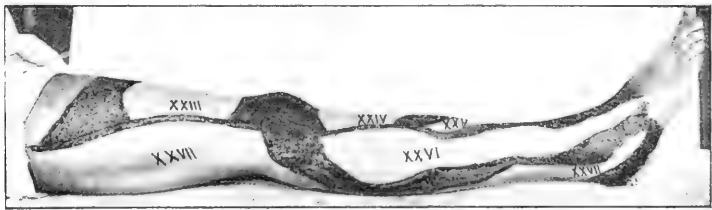
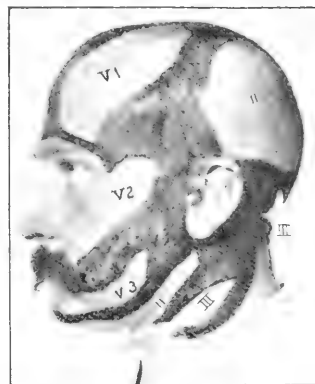


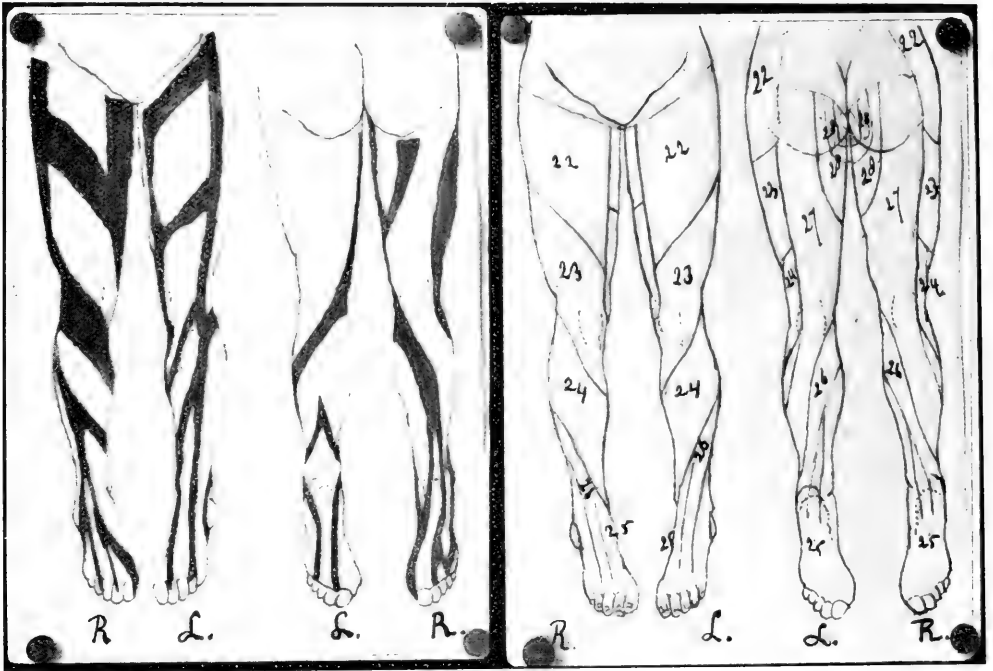
Fig. IV.



Fig. VI.



D. H. BEIJFRMAN: Eigenaardige stoornissen van het pijngevoel bij een
lijderesse aan Tabes dorsalis.



storven kinderen) slechts één kind groot werd, klaagde sedert zeven jaren over slechter worden van het zien, pijn in de beenen, gordel-pijn, onzekerheid bij het gaan en moeilijkheden bij het wateren.

Op 13 Juli 1900 wordt geconstateerd:

De zwak uitzierende, vermagerde vrouw heeft normale borst- en buikingewanden. De pupillen zijn gelijk, reageeren niet op licht, ook niet op convergentie. Beiderzijds bestaat ptosis. De visus is verminderd. Beperking, vooral van het rechter gezichtsveld en vrij sterke atrophie van den nervus opticus bestaat.

Behoudens geringe paraesthesiën in de ulnaire vingers, vindt men geen stoornissen in beweging of gevoel der bovenste extremiteiten.

Rondom de borst vindt men beiderzijds gevoellooze plekken. De spierkracht der onderste extremiteiten is verminderd, links meer dan rechts. De spieren zijn slap. Er bestaat hypotonie in knie- en en heupgewrichten. Er is sterke ataxie, bij gesloten oogen toenemend. De peesreflexen zijn beiderzijds geheel verdwenen. De voetzoolreflexen bestaan. De gevoeligheid voor pijn is beiderzijds, maar links in meerdere mate dan rechts, afgenomen, behoudens in bepaalde huidgebieden. Op deze plaatsen wordt een lichte speldeprik, evenals elke elders niet pijnlijke aanraking, met een heftige pijn en pijnlijke ver trekking van den mond beantwoordt.

Een nauwkeurige bepaling der grenzen der overgevoelige gebieden, voert tot de nevenstaande figuur (fig. 1 en 2) waarin deze strooken zwart zijn geteekend.

Aan de diagnose van tabes dorsalis kan moeilijk getwijfeld worden. Merkwaardig evenwel is, dat de rangschikking der grenzen van de gevoelige huidstrepen, waarvan de prikkeling met een pijnlijke ge laatsuitdrukking beantwoord wordt (de hyperalgetische strepen dus) gelijk zij in fig. 1 en fig. 2 is afgebeeld, nauw overeenstemmen met de schemata der huidinnervatie door de achterwortels, die aan Prof. BOLK ontleend zijn (fig. 3 en fig. 4). Ofschoon de *juiste* beteekenis eener zoodanige verdeeling van hyperalgesie en hyp-algesie op de huid der onderste extremiteiten, naar het mij voorkomt, zeer moeilijk te verklaren is, staat zij ongetwijfeld in verband met de distributie der wortelinnervatie in de huid.

Plantenkunde. — De Heer HUGO DE VRIES biedt, namens Dr. W. BURCK, een opstel aan, getiteld: „*Voorbehoedmiddelen op den stempel tegen het kiemen van vreemd stuifmeel*”.

Het is bekend, dat het stuifmeel van zeer vele planten te gronde gaat, zoodra het in aanraking komt met water. Men ziet dan de beide wanden (exine en intine) bersten, terwijl de inhoud met kracht naar buiten stroomt¹⁾.

Het stuifmeel van andere planten daarentegen is tegen water bestand, van vele soorten gaat het zelfs daarin over tot kieming.

Verder is het bekend, dat het zeer vaak gelukt om stuifmeel tot kieming te brengen in suikeroplossingen van verschillenden graad van concentratie of ook in gelatine, agar-agar, gom, dextrine etc. of in mengsels dezer stoffen met suiker²⁾.

Voor een groot aantal stuifmeelsoorten is het evenwel tot nog toe niet gelukt eene oplossing te vinden waarin kieming werd waargenomen (vele *Compositen*, *Umbelliferen*, *Urticaceën*, *Malvaceën*, *Ericaceën* en vele anderen).

De meening, dat hierbij in het stempelvocht voorkomende chemische stoffen eene rol zouden spelen is reeds meermalen uitgesproken (o.a. in 1892 door MOLISCH³⁾), die dit afleidde uit het feit, dat het stuifmeel van *Azalea*, dat in water niet tot kieming was te brengen, fraaie kiembuizen vormde wanneer met het stuifmeel ook een stempel van *Azalea* in den waterdruppel werd gebracht.

1) Over de verhouding van het stuifmeel tot water vergelijkte men o. a. BENGT LIDFORSS, Zur Biologie des Pollens. Pringsheim's Jahrbücher Bd. XXIX, 1896, pag. 1—39.

HANS GIRG, Beiträge zur Biologie und Morphologie des Pollens. Sitzungsber. der K. Böhm. Gesellsch. 1897, XXIII.

BENGT LIDFORSS, Weitere Beiträge zur Biologie des Pollens. Pringsheim's Jahrb. Bd. XXXIII, 1899.

2) Zie o. a. VAN TIEGHEM, Recherches physiologiques sur la végétation libre du pollen et de l'ovule. Annales des sc. nat. Bot. 5e série, tom. XII, 1872.

L. KNIJ, Sitzungsber. d. botanischen Vereines d. Provinz Brandenburg XXIII, 1881.

E. STRASBURGER, Neuere Untersuchungen über den Befruchtungs-Vorgang bei den Phanerogamen etc. Jena 1884.

E. STRASBURGER, Ueber fremdartige Bestäubung. Pringsheim's Jahrb. für w. Botanik Bd. XVIII, 1886.

H. MOLISCH, Zur Physiologie des Pollens, met besonderer Rücksicht auf die chemotropischen Bewegungen der Pollenschläuche. Sitzungsber. der math. naturw. Classe der K. Akademie der Wissensch. Wien Bd. CII, Abth. I, 1893.

3) MOLISCH, l.c. pag. 429.

Ook mij is het reeds sedert jaren waarschijnlijk voorgekomen, dat stuifmeel, dat in water of suikeroplossingen niet tot kieming overging, een specialen chemischen prikkel behoefde om het kiemproces op te wekken en dat in het al of niet voorhanden zijn van zulk eene chemische zelfstandigheid in het stempelvocht in sommige gevallen eene verklaring kon gelegen zijn van het opvallende feit, dat zeer vaak stuifmeel niet tot kieming kan komen op den stempel van eene plant, die tot de stuifmeel leverende in een zeer nauwen graad van verwantschap staat, terwijl het dikwijls wel tot kieming overgaat op den stempel van eene plant, behoorende tot een systematisch zeer ver verwijderde familie ¹⁾.

Ik meende reeds in 1889 dit te mogen afleiden uit de hieronder volgende feiten. Het stuifmeel van *Mussaenda rufinervis*, *M. frondosa*, *M. Teijsmanniana*, *M. Afzelii*, *M. Reinwardtiana* en *M. cylindrocarpa* behoort tot die stuifmeelsoorten, die weerstand bieden aan de inwerking van water en daarvan geen nadeel ondervinden, doch die nochtans daarin niet tot kieming overgaan.

Wanneer nu dit stuifmeel wordt gebracht in een druppel gedestilleerd water, waarin tegelijkertijd een stempel van de plant is gelegd, dan gaan nagenoeg alle stuifmeelkorrels binnen den tijd van twee uur over tot de vorming van een kiembuis, die vrij spoedig eene zeer aanzienlijke lengte bereikt.

Het is daarvoor niet noodig om den geheelen stempel te gebruiken; de kieming treedt even goed in wanneer slechts de helft, een vierde of een achtste deel in den waterdruppel wordt gebracht en zelfs zag ik nog vaak duidelijke kieming bij toevoeging van $\frac{1}{16}$ deel van den stempel.

Dezelfde proef om stuifmeel te doen kiemen in het op deze wijze verdunde stempelvocht van dezelfde plant gelukte mij ook bij vele soorten van *Pavetta* en verder bij *Pentas carnea*, *Eriostemma floribunda*, een viertal soorten van *Begonia*, bij *Uvaria purpurea*, *U. hirsuta*, *Torenia Fournieri* en bij *Murrinja exotica*, planten behoorende tot de *Rubiaceae*, *Begoniaceae*, *Anonaceae*, *Scrophulariaceae* en *Rutaceae*.

Bij zeer vele andere planten gelukte het evenwel niet.

Verder was het mij gebleken, dat het er bij *Mussaenda* niet op aankwam of men den stempel gebruikte van dezelfde species, dan wel van eene andere soort van dit geslacht.

Het stuifmeel van *M. rufinervis* kiemt even goed in het verdunde stempelvocht van *M. frondosa* en *M. cylindrocarpa* als in dat van

¹⁾ STRASBURGER, Ueber fremdartige Bestäubung l.c.

de eigen soort, en dat van *M. frondosa* was ook tot kieming te brengen in het stempelvocht van *M. rufinervis* en *M. cylindrocarpa*, terwijl het stuifmeel van *M. cylindrocarpa*, *M. Reinwardtiana* en *M. Teijsmanniana* alsmede tot kieming overging in het stempelvocht van *M. rufinervis*.

Bij de verschillende soorten van *Pavetta* was dit anders.

Wel gelukte het mij het stuifmeel van *Pavetta javanica* tot kieming te brengen in gedestilleerd water bij tegenwoordigheid van een stempel van *P. javanica* en *P. fulgens*, maar niet in het verdunde stempelvocht van *P. longipes*, *P. grandiflora*, *P. coriacea* en *P. pauciflora*.

Dat van *Pavetta grandiflora* kiemde alleen bij tegenwoordigheid van een stempel van eigen soort en dien van *P. fulgens*, maar niet van dien van *P. javanica*, *P. longipes*, *P. coriacea* en *P. pauciflora*.

Dat van *Pavetta coriacea* was op deze wijze in het geheel niet tot kieming te brengen, zelfs niet bij gebruik van den stempel van *P. coriacea* zelve.

Ook bleek nog, dat het stuifmeel van *Mussaenda cylindrocarpa* niet kiemde in het verdunde stempelvocht van *Pavetta grandiflora* en dat van *Mussaenda rufinervis* niet in dat van *Gardenia curvata* etc. Dit alles wijst op de aanwezigheid van stoffen in het stempelvocht, die het vermogen bezitten het kiemproces op te wekken en geeft tevens aanleiding tot de vooronderstelling dat voor verschillende geslachten en ook voor verschillende soorten van hetzelfde geslacht die stoffen ook verschillend kunnen zijn. Sedert ik mij met dit onderzoek heb beziggehouden, is het stuifmeel herhaalde malen het onderwerp geweest van belangrijke onderzoekingen, zoowel wat betreft zijn verhouding tot water (KERNER, LIDFORSS, HANSGIRG), en het negatieve aërotropismus, dat bij kiembuizen valt op te merken (MOLISCH), als ook de chemotropische werking door den stempel en door bijzondere chemische verbindingen op de stuifmeelbuizen uitgeoefend.

Het is niet onmogelijk, dat somtijds dezelfde stoffen, die op de eenmaal gevormde kiembuis een chemotropischen invloed uitoefenen, ook tevens het vermogen bezitten om het latente kiemvermogen der stuifmeelkorrels op te wekken, doch zeker is dit niet; in elk geval is zulks nog niet gebleken.

Brengt men een stempel van *Narcissus Tazetta* in een druppel suiker-gelatine-oplossing tegelijk met eenig stuifmeel van deze plant, dan worden zooals MOLISCH heeft aangetoond de gevormde kiembuizen door den stempel en ook door de sneevlakte van den stijl aange-trokken, maar de kieming van het stuifmeel zelve staat niet onder den invloed van den stempel; het kiemproces komt tot ontwikkeling

ook zonder stempel, wanneer slechts het *Narcissus*-stuifmeel wordt gebracht in de bedoelde oplossing van 7 pCt. suiker¹⁾.

Eerst dan doet de stempel zijn invloed gelden, wanneer de buizen gevormd zijn en het heeft allen schijn, dat de kromming naar den stempel, in dit geval althans, berust op een groei naar de voedselbron (trophotropismus) van een kiembuis, die gevormd is uit de reserve-stoffen der stuifmeelkorrel.

Uit het laatste onderzoek van LIDFORSS²⁾ is gebleken, dat de stempel bij deze proef kan vervangen worden door organen van vreemde planten bijv. door stukjes van een *Allium*-wortel, hetgeen bij hem het vermoeden wekte, dat een in het plantenrijk zeer verbreide stof bij deze chemotropische kromming in 't spel was. Stukjes diastase oefenen dezelfde werking uit en zooals nader werd aangetoond is het niet de diastase als zoodanig, het zetmeel omzettende principe, maar het in de preparaten voorkomende eiwit, waarvan de chemotropische invloed uitgaat.

Deze zaken moeten dus niet met elkander worden verward; de chemische zelfstandigheden, die het vermogen bezitten het kiemproces op te wekken zijn — hier althans — niet dezelfde die eene chemotropische kromming te weeg brengen van een eenmaal gevormde kiembuis.

Een onderzoek naar chemotropische krommingen onder den invloed van een stempel lag niet op mijn weg. De wijze waarop de kiemproeven genomen werden — in een medium nl. waarin de oplosbare bestanddeelen uit het stempelvocht gemakkelijk diffundeerden — leende zich dan ook niet voor waarnemingen in deze richting.

Het was uitsluitend mijn doel om te onderzoeken in hoever stuifmeel, dat niet in water en suikeroplossingen tot kieming overging, eene speciale chemische stof vereischte om het kiemproces op te wekken. Ik stelde mij nl. de vraag of STRASBURGER's meening, dat er op den stempel geen voorbehoedmiddelen voorhanden waren om kieming van vreemd stuifmeel te beletten, niet in een te algemeen zin was genomen?

Nadat nu de bovengenoemde voorloopige proefnemingen mij hadden gewezen op het voorhanden zijn van speciale chemische verbindingen in het stempelvocht, onder wier invloed de kieming tot stand kwam, heb ik getracht eene stof te vinden, die op het stuifmeel van deze verschillende planten denzelfden invloed vermocht uit te oefenen als het stempelvocht.

1) MOLISCH l. c. p. 427.

2) Bot. Centralbl. No. 11, 1900, p. 373.

Dit onderzoek heeft tot de hieronder volgende uitkomsten geleid:

Het lag voor de hand daarbij allereerst te denken aan een of ander organisch zuur, niet alleen omdat de stempels zwak zuur reageeren, maar vooral wegens den bekenden invloed van organische zuren en zouten op de spermatozoiden van varens en *Selaginella* ¹⁾.

Wel is waar is ook hierbij sprake van een invloed uitgeoefend op de *richting* door de spermatozoiden ingeslagen, doch leek het mij niet onwaarschijnlijk, dat ook bij de opwekking van het kiemproces bij stuifmeelkorrels organische zuren een rol zouden spelen.

Al mijne pogingen echter om eene oplossing te vinden van wijnsteenzuur, zuringzuur of appelzuur in staat om het stuifmeel van *Mussaenda rufinervis* tot kieming te brengen, bleven zonder resultaat ²⁾.

Sedert is bekend geworden, dat MOLISCH door denzelfden gedachtengang geleid, in 1892 getracht heeft door organische zuren en zouten kiembuisontwikkeling te voorschijn te roepen bij stuifmeel van eenige *Compositae*, *Umbelliferae*, *Urticaceae*, *Malvaceae* en *Ericaceae*, dat niet tot kieming te brengen was in water, gelatine, suiker, glycerine of gom en dat hem dit ook werkelijk is gelukt voor zoover betreft dat van *Azalea indica*, *Rhododendron ponticum* en *R. arbo-reum*. In oplossingen van 1—0,05 pCt. appelzure kalk en van 0.01 pCt. appelzuur werd kieming waargenomen ³⁾. De overige stuifmeelsoorten waren voor deze prikkels geheel ongevoelig.

Evenmin als het stuifmeel van *Mussaenda* was ook dat van verschillende soorten van *Pavetta*, van *Begonia* en van *Pentos carnea* in zuren of zouten tot kieming te brengen.

Van de zuren heb ik mij toen gewend tot de suikers en verwante stoffen en is het mij daarbij gebleken, dat het niet mogelijk was om het *Mussaenda*-stuifmeel te doen kiemen in oplossingen van *saccharose*, welken graad van concentratie deze oplossing ook mocht bezitten. Ik maakte gebruik van oplossingen van 0.05 pCt. opklimmende tot 40 pCt.

Evenmin waren *Manniet* en *Dextrose* in staat om kieming op te wekken. Ook proeven met *Asparagine* en *Dextrine* leidden tot geen resultaat.

Wanneer echter de geringste spoor van levulose aan het water werd toegevoegd, trad het kiemproces binnen den tijd van 2 uren in en

1) PFEFFER, Locomotorische Richtungs-bewegungen durch chemische Reize. Unters. aus dem bot. Institut zu Tübingen Bd. I, Heft 3.

2) De proeven werden genomen met oplossingen van 0.2 pCt. tot 0.0025 pCt.

3) MOLISCH, l. c. p. 429.

bleken weldra de kiambuizen even lang en even fraai te zijn als bij de kieming in verdund stempelvocht.

Hierbij was het gansch onverschillig of *levulose* werd toegevoegd aan het gedestilleerde water dan wel aan de oplossingen van de genoemde suikers van verschillenden graad van concentratie of aan eene oplossing van gelatine. *Levulose* bleek dus denzelfden invloed uit te oefenen op de stuifmeelkorrels als de stempel.

Dat de chemische zelfstandigheid, die uit het stempelvocht in den waterdruppel diffundeert *levulose* zou bevatten, is hiermee natuurlijk niet tot zekerheid gebracht; ook nog andere stoffen in het stempelvocht voorkomende, zouden dezelfde werking op de *Mussaenda*-stuifmeelkorrels kunnen uitoefenen. Zoo aanstonds zal nog blijken, bij de mededeeling van een daarmee verband houdende proef, dat men voorzichtig moet zijn met eene zoodanige identificatie.

Het onderzoek leerde nu verder dat het stuifmeel van andere soorten van *Mussaenda* zich tegenover suikeroplossingen even zoo gedroeg als dat van *M. rufinervis*; wegens de gemakkelijheid waarmede het stuifmeel dezer soorten tot kieming kwam in elkanders verdund stempelvocht, liet zich dit ook verwachten.

Het stuifmeel van *Begonia* komt wat betreft zijne verhouding tot suikeroplossingen in vele opzichten overeen met dat van *Mussaenda* doch in dit geslacht komen belangrijke afwijkingen voor ten aanzien van de verhouding van het stuifmeel tot water.

Dat van *Begonia gorgocensis* namelijk kiemt reeds in gedestilleerd water, terwijl dat van *B. Deppii*, *B. semperflorens* en *B. imperialis* geen pogingen doet om in water kiambuizen te vormen. Van alle 4 onderzochte soorten kiemt het stuifmeel echter gemakkelijk bij tegenwoordigheid van een stempel in den waterdruppel. Ik moet hier echter opmerken, dat het niet vooraf met zekerheid is te zeggen of versch ingezameeld stuifmeel van *Begonia gorgocensis* in gedestilleerd water tot kieming zal komen of niet.

Meermalen deed zich bij de kiemproeven het verschijnsel voor dat het stuifmeel dezer *Begonia*, dat den eenen dag buizen had gevormd in den waterdruppel, den daarop volgenden dag geen spoor van kiembuisontwikkeling vertoonde, alhoewel het afkomstig was van dezelfde plant.

Dit is eene bijzonderheid, die mij later gebleken is ook bij andere soorten van stuifmeel geen zeldzaamheid te zijn.

Alle botanisten, die zich met de kieming van stuifmeel hebben bezig gehouden, hebben dezelfde ondervinding opgedaan, dat de verhouding tot water lang niet altijd dezelfde is.

Een gering verschil in de vochtigheid van de omringende lucht

kan niet alleen oorzaak zijn, dat stuifmeel, dat onder normale omstandigheden resistent is tegen den invloed van water, daarmee in aanraking gebracht, onmiddellijk berst, maar dat ook stuifmeel, dat in gedestilleerd water kiemt, bij afwijkende luchtvochtigheid niet tot kieming te brengen is. Uitvoerige mededeelingen zijn hieromtrent onlangs gedaan door BENGT LIDFORSS in PRINGSHEIM's Jahrbücher, Bd. XXXIII, Heft 2, 1899, Cap. I en II. Dit maakt, dat men nimmer eenige proef kan nemen betreffende de kieming van dit stuifmeel in eenige vlocistof zonder dat men vooraf heeft onderzocht — door controleproeven met het stuifmeel liefst uit denzelfden meel-draad — of het in gedestilleerd water al dan niet tot kieming overgaat. Verzuimt men dezen voorzorgsmaatregel dan loopt men groot gevaar om uit de kiemprouven eene verkeerde conclusie te trekken. Het stuifmeel van deze *Begonia* bijv. heb ik herhaalde malen zien kiemen in oplossingen van saccharose, dextrose en manniet van verschillende graad van concentratie, maar even dikwijls gelukte mij dit niet. Men zou nu geneigd zijn hieruit af te leiden dat van deze stuifmeelsoort het kiemproces kan worden opgewekt door de genoemde suikers; toch is dit geenszins het geval; voor genoemde oplossingen is dit stuifmeel volkomen indifferent. De van elkander afwijkende resultaten worden hierdoor verklaard, dat het bedoelde stuifmeel nu eens wel, dan weder niet kiemt in water. Kiemt het *niet* in water, dan is het kiemproces ook niet op te wekken door saccharose, dextrose, manniet of asparagine, kiemt het echter *wel* in water, dan heeft dit ook plaats in oplossingen dezer stoffen en moet dit derhalve in dezen zin worden opgevat, dat saccharose, dextrose en manniet niet het vermogen bezitten om de kieming tegen te gaan.

Bij tegenwoordigheid van een stempel van de eigen plant kiemt het steeds en evenzoo bijaldien de vloeistof een spoor levulose bevat en zulks onverschillig of de levulose is toegevoegd aan het gedestilleerde water dan wel aan eene oplossing van saccharose, dextrose, manniet of asparagine.

De drie andere soorten van *Begonia*, *B. semperflorens*, *B. Deppii* en *B. imperialis* verhouden zich tegenover water, verdund stempelvocht en suikersoorten op dezelfde wijze als het stuifmeel van *Mussaenda*, d.w.z. het kiemt niet in water, maar alleen in verdund stempelvocht en in vloeistoffen die levulose bevatten.

Opvallend is het nu zeker, dat levulose een gansch andere werking uitoefent op het stuifmeel der *Pavetta*'s. Van enkele dezer n.l. van *P. macrothyrsa* en *P. Reginae* kiemt het stuifmeel reeds in gedestilleerd water; dat van *P. javanica*, *P. fulgens*, *P. longipes*, *P. pauciflora*, *P. grandiflora* e. a. alleen bij tegenwoordigheid van een

stempel. Bij al deze *Pavetta*-soorten evenwel is de aanwezigheid van levulose een beletsel voor de ontwikkeling van de kiembuis. Van geen enkele soort is het mij gelukt het stuifmeel in levulose te doen kiemen en wat bijzonder de aandacht verdient, is dat van de meeste *Pavetta*'s de kieming niet alleen wordt belet, maar dat het stuifmeel berst en zijn inhoud doet uitstroomen wanneer het met eene levulose houdende vloeistof in aanraking wordt gebracht.

Wat zooeven werd meegedeeld over de verhouding van het stuifmeel van *Begonia gorgocensis* tot water geldt alsmede voor dat van *Pavetta macrothyrsa*.

Nu eens vormt het in deze vloeistof fraaie kiembuizen, dan weder is er geen spoor van kieming waar te nemen. In het laatste geval nu is het kiemproces ook niet op te wekken door saccharose of dextrose, terwijl wanneer het wel in water kiemt eene toevoeging dezer suikers het kiemproces niet belemmert. Wordt nu aan de vloeistof een spoor van levulose toegevoegd, hetzij die vloeistof bestaat uit gedestilleerd water hetzij uit eene oplossing van suiker dan bersten de wanden en verdeelt zich de inhoud in de vloeistof.

Het is mij niet gelukt eene chemische verbinding te vinden in staat om bij *Pavetta* het kiemproces op te wekken. Het hier boven meegedeelde omtrent de verschillende verhouding van dit stuifmeel tegenover het stempelvocht van de eigen plant en dat van andere soorten doet het waarschijnlijk voorkomen, dat bij verschillende soorten ook verschillende stoffen in het stempelvocht voorhanden zijn. Welke evenwel die stoffen zijn heb ik tot nu toe niet kunnen ontdekken.

Het stuifmeel van *Murraya exotica* (behoorende tot de *Rutaceae*) komt in zijne verhouding tot levulose volmaakt overeen met dat van vele *Pavetta*'s. In water gebracht vertoonen de stuifmeelkorrels een begin van kieming. In den regel bereiken de buizen geen grootere lengte dan van 1—2 maal de middellijn van 't stuifmeel. In verdund stempelvocht of in eene oplossing van saccharose, maniet of dextrose wordt de groei van de kiembuis niet bevorderd. In deze oplossing gedraagt zich het stuifmeel als in water.

Bij toevoeging van levulose evenwel hetzij aan het water, hetzij aan de suikeroplossingen bersten de korrels en is er van kiembuisvorming geen sprake.

Het hier meegedeelde omtrent de nadeelige werking van levulose op het stuifmeel van *Murraya exotica* heeft mij aanleiding gegeven om te onderzoeken of dit laatste tot kieming was te brengen in het verdunde stempelvocht eener *Mussaenda*. Mocht het *Murraya*-stuifmeel ook in een vloeistof waarin een *Mussaenda*-stempel gelegd is

bersten, dan zou de vooronderstelling, dat de chemische verbinding, die in het stempelvocht der *Mussaenda's* de kieming te weeg brengt levulose is, eene groote mate van waarschijnlijkheid gekregen hebben.

Het is mij nu gebleken, dat dit niet het geval is; het *Murraya*-stuifmeel gaat in het verdunde stempelvocht van *Mussaenda rufinervis* niet dood; het kiemt daarin op dezelfde wijze als in water.

De mogelijkheid is niet uitgesloten, dat men hier toch te doen heeft met levulose doch dat deze uit het stempelvocht diffundeerende verbinding eene te zwakke oplossing geeft om nadeelig op het *Murraya*-stuifmeel te kunnen werken; maar hoe dit ook zij, de genoemde proef leert, dat de stof die in het *Mussaenda*-stempelvocht de kieming weet op te wekken voor als nog niet met levulose mag geïdentificeerd worden.

Het feit, dat het stuifmeel van enkele *Pavetta's* belangrijk nadeel ondervindt van levulose terwijl dat van andere *Pavetta's* en van *Murraya exotica* zelfs te gronde gaat bij aanwezigheid dezer stof in de kiemvloeistof, heeft mij aanleiding gegeven om ook bij enkele andere planten te onderzoeken hoe haar stuifmeel zich gedraagt tegenover levulose, van welk onderzoek ik hier de resultaten volgen laat:

Het stuifmeel van *Ipomoea imperialis*, *Calonyction speciosum* (*Ipomoea bona nox*) en van eenige gecultiveerde soorten van *Canna* behoort tot die soorten van stuifmeel, die niet bestand zijn tegen water.

De korrels bersten onmiddellijk zoodra zij daarmede in aanraking komen en hetzelfde geschiedt in verdunde oplossingen van saccharose. Alleen bij een concentratie van 20 pCt. heeft geen scheuring der stuifmeelwanden meer plaats; het blijft intact doch gaat niet tot kieming over.

Wanneer men nu echter aan zulk eene oplossing van 20 of 25 pCt. saccharose een spoor levulose toevoegt, dan bersten de korrels evenals in water.

Het stuifmeel van een in Batavia en Buitenzorg gecultiveerde *Acanthacea Justicia* (*Tyloglossa*) spec. is tegen water en suikeroplossingen volkomen bestand. Geruimen tijd kan het daarin blijven zonder dat eenige verandering valt waartenemen en zonder tot kieming over te gaan.

Een geringe hoeveelheid levulose echter aan het gedestilleerde water of aan de saccharose-oplossing toegevoegd, doet het stuifmeel bersten.

Van *Antirrhinum* spec. [*Maurandia antirrhinifolia* Hort. Bog.] kiemt het stuifmeel in water; eene oplossing van saccharose belem-

mert die kieming niet, zoolang de graad van concentratie niet hooger is, dan van 5 pCt. Toevoeging van levulose echter belet de kieming; het stuifmeel berst echter niet.

Dat van *Pentas carnea* waarvan de kieming in water onzeker is (evenals dat van *Begonia gorgocensis* en *Pavetta macrothyrsa*) kiemt daarentegen met zeer fraaie buizen bij aanwezigheid van levulose, terwijl eindelijk het stuifmeel van *Impatiens Sultani* en *Impatiens latifolia*, hetwelk in water kiemt, van levulose evenmin nadeel ondervindt dan van saccharose en dextrose.

Uit deze proeven blijkt dus, dat levulose zich ten opzichte van verschillende stuifmeelsoorten op eene uiteenlopende wijze gedragen kan.

Het hierboven meegedeelde omtrent de verhouding van stuifmeel van verschillende planten tegenover het verdunde stempelvocht van de eigen soort en van andere soorten, alsmede zijne verhouding tot levulose geeft, naar het mij voorkomt, een belangrijken steun aan de meening, dat — zij het dan ook niet overal — er toch wel degelijk op den stempel voorbehoedmiddelen worden gevonden tegen de kieming van vreemd stuifmeel.

Men zal zich herinneren, dat STRASBURGER¹⁾ tot eene andere conclusie is gekomen.

Uit zijne waarnemingen, dat stuifmeel zeer dikwijls tot kieming kon komen op stempels van planten, die tot het stuifmeelleverend individu in geenerlei systematische verwantschap stonden en dat de kiembuizen van vreemd stuifmeel vaak door het stijlkanaal heen een eind weegs in het vruchtbeginsel konden doordringen, meende STRASBURGER te mogen afleiden, dat er geen voorbehoedmiddelen op den stempel voorkwamen tegen het kiemen van vreemd stuifmeel.

Hij was dan ook van oordeel, dat wanneer een vreemde stuifmeelsoort op een stempel niet kiemt, dit niet als eene voordeelige aanpassing moest worden beschouwd, maar veeleer als een toevallig verschijnsel, hierdoor veroorzaakt, dat dit stuifmeel op dien stempel aan schadelijke invloeden was blootgesteld of daar ter plaatse niet de voedings-voorwaarden vond, die voor de ontwikkeling der kiembuis werden vereischt.

Dat vreemde kiembuizen slechts zelden in het vruchtbeginsel en nog zeldzamer tusschen de eieren geraken zou dan verder samenhangen met de omstandigheid, dat de nadeelige invloeden, waaraan zij in de vreemde omgeving zijn blootgesteld zich meer en meer ophoopen en de voorwaarden derhalve steeds ongunstiger worden.

Beschermings-inrichtingen tegen vreemd stuifmeel zouden er dus

¹⁾ STRASBURGER. Ueber fremdartige Bestäubung, PRINGSHEIM's Jahrb. Bd. XVII, 1886.

niet worden aangetroffen en STRASBURGER was dan ook van oordeel, dat deze overbodig waren, omdat het onderzoek hem leerde, dat de normale ontwikkeling van eigen stuifmeel niet belemmerd werd door de tegenwoordigheid van vreemd stuifmeel.

De kiembuizen van het eigen stuifmeel groeiden ongehinderd tusschen de vreemde buizen door en kwamen tot normale functie.

Het komt mij voor, dat STRASBURGER's opmerkingen niet voldoende zijn om te bewijzen, dat er geen beschermingsinrichtingen gevonden worden tegen vreemd stuifmeel.

Tegenover de daadzaak dat stuifmeel van den meest verschillenden botanischen oorsprong op een bepaalden stempel tot kieming kan komen staat het feit, dat toch zeer vele andere stuifmeelsoorten in 't geheel niet tot kiembuisvorming daarop worden opgewekt en dit laatste geldt zelfs voor stuifmeel van planten die tot het stempeldragend individu zeer vaak in een nauwen en somtijds zelfs in den allernauwsten graad van verwantschap staan.

Dit laatste wijst, naar het mij wil schijnen, even duidelijk op het bestaan van beschermingsmiddelen, als het omgekeerde op het tegenovergestelde wijst.

Bovendien, wanneer de kiembuis van vreemd stuifmeel tegelijk met die van eigen stuifmeel het stijlkanaal een eindweegs inkruipt, doch dan ophoudt met groeien terwijl die van het eigen stuifmeel verder gaat en het eitje bereikt, dan behoeft dit niet het gevolg te zijn van een ophooping van nadeelige invloeden.

Het is niet onmogelijk en zelfs niet onwaarschijnlijk, dat de verdere groei van de kiembuis en het binnendringen in de micropyle aan speciale eischen gebonden is, waaraan alleen voor eigen of verwant stuifmeel wordt voldaan. Die speciale eischen voor verderen groei kunnen door aanpassing verkregen zijn.

Ik meen, dat uit STRASBURGER's waarneming niet meer mag worden afgeleid, dan dat *niet altijd* op den *stempel* voorbehoedmiddelen worden aangetroffen tegen bevruchting met vreemd stuifmeel. Twijfelachtig is het ook of het wel degelijk voedingsverhoudingen zijn, die de kieming op den stempel en het indringen der buizen in het stijlkanaal beheerschen.

Het feit, dat vele stuifmeelsoorten een bepaalden graad van concentratie van eene suikeroplossing vereischen om te kunnen kiemen en boven en beneden dien concentratiegraad niet tot vorming der kiembuis te brengen zijn, wijst naar het mij toeschijnt, op gansch andere verhoudingen dan voedingsverhoudingen terwijl de daadzaak, dat zeer vele stuifmeelsoorten fraaie en lange buizen vormen in

gedestilleerd water bewijst, dat in elk geval niet alle stuifmeelsoorten op den stempel een speciaal voor den groei geschikt voedsel moeten aantreffen.

Er zijn tal van daadzaken, die er bepaald op wijzen, dat er bij sommige planten op den stempel wel degelijk voorbehoedmiddelen bestaan tegen eene bevruchting met een bepaalde soort van stuifmeel. STRASBURGER noemt ze uitzonderingen, maar zij zijn nochtans zoo opvallend, dat zij in hooge mate de aandacht trekken.

Zoo is het reeds sedert DARWIN bekend, dat de langstijlige vorm van *Linum grandiflorum*, eene heterostyle-dimorphe plant, absoluut steriel is wanneer zij bestoven wordt met het illegitieme stuifmeel van dezelfde soort en ditzelfde is het geval met het illegitieme stuifmeel van beide vormen van *Linum perenne*. Niemand twijfelt er aan of de steriliteit van deze beide planten, wanneer zij worden bestoven met illegitiem stuifmeel moet worden beschouwd als een aanpassing.

Bij *Linum grandiflorum* doen de stuifmeelkorrels op den stempel in het geheel geen poging om kiambuizen te vormen.

Bij *Linum perenne* is dit wel het geval, doch bereiken de kiambuizen het ovarium niet of zijn althans niet in staat om de eieren te bevruchten. Zou men hieruit niet mogen afleiden, dat beide soorten middelen bezitten om ze te beschermen tegen illegitieme bevruchting, dat deze bij *Linum grandiflorum* reeds op den stempel worden gevonden en bij *L. perenne* in 't stijlkanaal?

Het stuifmeel van *Oncidium flexuosum*, *O. unicolorne*, *O. pubes* en van eenige andere *Orchideae*¹⁾ is niet alleen niet in staat om haar eigen bloem te bevruchten maar heeft zelfs een giftige werking op den stempel. Hier vindt men dus het voorbehoedmiddel tegen zelfbevruchting weer op den stempel. Bij *Corydalis cava* daarentegen waar het eigen stuifmeel op den stempel goed kiemt, maar waar de kiambuizen de eitjes niet bereiken, vindt men het blijkbaar eerst in het vruchtgeïnsel enz.

Wanneer nu in deze gevallen aan niet anders te denken valt dan aan eene speciale aanpassing, dan mocht ook a priori reeds verwacht worden, dat er ook voorbehoedmiddelen zouden worden aangetroffen tegen bevruchting met vreemd stuifmeel in het algemeen en dat deze zouden moeten worden gezocht in de eerste plaats op den stempel en wanneer zij daar niet worden gevonden, dan in het stijlkanaal en in het ovarium. Aan deze zienswijze meen ik in het hier boven meegedeelde eenigen steun te hebben gegeven.

Batavia, Mei 1900.

¹⁾ DARWIN, Variations etc, Chapter XVII.

Wiskunde. — De Heer P. H. SCHOUTE biedt eene mededeeling aan over: „*De ruimte-dubbelverhouding bij krommen ϱ^n van den n^{den} graad in de ruimte R_n met n afmetingen.*”

1. Neemt men op de kromme ϱ^n in R_n , die het onderwerp dezer korte studie vormt, $n-1$ punten A_i , ($i = 1, 2, \dots, n-1$), willekeurig aan, dan bepaalt men tevens een ruimte R_{n-2} , die deze punten bevat, en kan men de punten der kromme één aan één toewijzen aan de ruimten R_{n-1} door R_{n-2} , die ze bevatten. Hierdoor is een verwantschap één aan één ontstaan tusschen de punten der kromme en de ruimten R_{n-1} van den ruimtebundel, die R_{n-2} tot basisruimte heeft; wat dan de bekende stelling bewijst, dat de kromme ϱ^n van het geslacht nul is en men dus even goed spreken kan van de dubbelverhouding van vier punten van ϱ^n als van die van vier punten van een rechte.

2. Uit deze eenvoudige beschouwing blijkt algemeen, dat men een onveranderlijke dubbelverhouding λ moet vinden, als men een ruimte R_{n-2} door $n-1$ veranderlijke punten der kromme met elk van vier vaste punten A_1, A_2, A_3, A_4 der kromme door ruimten R_{n-1} verbindt. Wat natuurlijk een uitbreiding vormt van de bekende eigenschap der kegelsnee ϱ^2 in het platte vlak, dat de lijnenviertallen, die men verkrijgt door een veranderlijk punt P der kromme met vier vaste punten der kromme te verbinden, een van P onafhankelijke dubbelverhouding vertoonen.

3. Hiermee staat de voortbrenging van ϱ^n door middel van n projectieve ruimtebundels R_{n-1} in het nauwste verband. Bovendien volgt er uit, dat ϱ^n door $n+3$ punten bepaald is. Want, als men de $n+3$ gegeven punten in twee groepen, één van n , en één van drie, verdeelt, kan men met behulp van de n punten der eerste groep n ruimten R_{n-2} door $n-1$ punten der kromme vormen en na deze bepaling der n basisruimten de projectieve verwantschap tusschen de n bundels R_{n-1} met behulp van de drie punten der tweede groep vaststellen.

4. Zoo als men weet, is de kegelsnee ϱ^2 in het vlak te beschouwen als de meetkundige plaats der punten P , die met vier vaste punten A_1, A_2, A_3, A_4 vereenigd lijnenviertallen van een bepaalde dubbelverhouding λ opleveren, zoodat men spreekt van de kegelsnee door A_1, A_2, A_3, A_4 , die de dubbelverhouding λ bevat; bij verandering van λ ontstaat dan de het geheele vlak vullende bundel van kegelsneden, waarvan A_1, A_2, A_3, A_4 de basispunten zijn. Evenzoo vindt

men, als men van een kromme ϱ^n niet $n+3$ maar $n+2$ punten A_1, A_2, \dots, A_{n+2} geeft, in stede van een enkele ϱ^n een $n-1$ -voudig oneindig stelsel van krommen ϱ^n , dat R_n opvult. En nu rijst de vraag, of het niet mogelijk is de krommen van dit $n-1$ -voudig oneindige stelsel individueel aan $n-1$ dubbelverhoudingen te binden. Deze vraag moet bevestigend beantwoord worden. Immers, we hebben gezien, dat op een gegeven ϱ^n vier gegeven punten een bepaalde dubbelverhouding vertegenwoordigen, en nu zijn uit de $n+2$ gegeven punten — door het drietal $A_1 A_2 A_3$ door elk der overigen A_j tot een viertal $A_1 A_2 A_3 A_j$, ($j=4, 5, \dots, n+2$), aan te vullen — juist $n-1$ onderling onafhankelijke dubbelverhoudingen $\lambda = (A_1 A_2 A_3 A_j)$ te vormen. Hieruit volgt voorshands nog slechts alleen, dat bij een gegeven kromme ϱ^n door de $n+2$ gegeven punten een bepaald stel dubbelverhoudingen λ_j behoort, terwijl aan den anderen kant de mogelijkheid nog niet is uitgesloten, dat omgekeerd bij een gegeven stel dubbelverhoudingen λ_j een van de eenheid verschillend aantal krommen ϱ^n door de $n+2$ gegeven punten behoort. Men bewijst echter gemakkelijk, dat al die bij een gegeven stel dubbelverhoudingen λ_j behoorende krommen ϱ^n — gesteld dat er meer dan één is — uit A_{n+2} door dezelfde kegelruimte van den graad $n-1$ moeten worden geprojecteerd. Projecteeren we namelijk de beschouwde figuur uit het punt A_{n+2} op de door A_2, A_3, \dots, A_{n+1} bepaalde ruimte R_{n-1} , dan gaan de krommen ϱ^n door A_1, A_2, \dots, A_{n+2} met de dubbelverhoudingen $\lambda_4, \lambda_5, \dots, \lambda_{n+2}$ in R_n over in de krommen ϱ^{n-1} door $A'_1, A_2, \dots, A_{n+1}$ met de dubbelverhoudingen $\lambda_4, \lambda_5, \dots, \lambda_{n+1}$ in R_{n-1} . En herhaalt men deze reductie, overgaande van de gebezigde ruimte R_{n-1} tot de door A_2, A_3, \dots, A_n bepaalde ruimte R_{n-2} , enz. tot men komt aan het projectievlak $A_2 A_3 A_4$, waarop het oorspronkelijke punt A_1 ten slotte in A''_1 terecht komen mag, dan gaan twee krommen ϱ^n , die door de $n+2$ gegeven punten gaan, bij de dubbelverhoudingen $\lambda_4, \lambda_5, \dots, \lambda_{n+2}$ behooren en uit A_{n+2} door verschillende kegelruimten van den graad $n-1$ worden geprojecteerd, bij slot van rekening over in twee verschillende kegelsneden door A''_1, A_2, A_3, A_4 , waarbij dezelfde dubbelverhouding λ_4 behoort. Wijl dit onmogelijk is, moeten de verschillende krommen ϱ^n door de $n+2$ gegeven punten, die bij het gegeven stel dubbelverhoudingen $\lambda_4, \lambda_5, \dots, \lambda_{n+2}$ mochten behooren, uit A_{n+2} door dezelfde kegelruimte worden geprojecteerd. En wat voor het punt A_{n+2} geldt, geldt ook voor de overige gegeven punten. Dus worden alle krommen ϱ^n , die bij een gegeven stel dubbelverhoudingen $\lambda_4, \lambda_5, \dots, \lambda_{n+2}$ mochten behooren, uit alle punten A_i , ($i = 1, 2, \dots, n+2$) door dezelfde

kegelruimten geprojecteerd en moeten ze dus samenvallen. We vinden dus algemeen:

„Men kan in R_n een door $n+2$ willekeurig aangenomen punten A_i , ($i=1, 2, \dots, n+2$), gaande kromme ϱ^n bepalen door de $n-1$ dubbelverhoudingen $\lambda_j = (A_1 A_2 A_3 A_j)$, ($j=4, 5, \dots, n+2$), aan te geven. En als deze dubbelverhoudingen alle mogelijke waarden aannemen, doorloopt de bepaalde kromme ϱ^n het de ruimte R_n opvullende $n-1$ -voudig oneindige lineaire stelsel met de basispunten A_i , dat natuurlijk projectief verwant is met het eveneens $n-1$ -voudig oneindige lineaire stelsel der dubbelverhoudingen $\lambda_4, \lambda_5, \dots, \lambda_{n+2}$, of als men wil met het lineair stelsel van punten in een R_{n-1} , waarvan de coördinaten door deze stelsels van waarden worden aangegeven.”

Het voorgaande bewijs eischt nog een kleine aanvulling. Men zou nl. kunnen vragen of het met het oog op den bouw der dubbelverhoudingen, waarbij A_1, A_2, A_3 ter eene en A_4, A_5, \dots, A_{n+2} ter andere zijde verschillende rollen spelen, wel geoorloofd is, wat voor A_{n+2} gevonden werd, op alle punten A_i uit te breiden. Doch, daargelaten of het wel noodzakelijk is te weten, dat *alle* punten A_i zich in dit opzicht op dezelfde wijs gedragen, is toch dadelijk in te zien, dat het onderscheid tusschen de punten der beide groepen in dit opzicht een onwezenlijk onderscheid is. Immers door de $n-1$ dubbelverhoudingen $(A_1 A_2 A_3 A_j)$, ($j=4, 5, \dots, n+2$), te geven zijn alle dubbelverhoudingen van puntenviertallen A_i bepaald. Want als men op een rechte l , die punt voor punt met ϱ^n moet overeenkomen, de bij A_1, A_2, A_3 behorende punten willekeurig aanneemt, bepalen de gegeven dubbelverhoudingen de bij A_4, A_5, \dots, A_{n+2} behorende punten; dan zijn op l de n overeenkomstige punten en dus ook alle dubbelverhoudingen bekend.

5. Waarschijnlijk verdient het aanbeveling het complex der $6 \frac{(n+2)(n+1)n(n-1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4}$ dubbelverhoudingen, dat door $n-1$ onderling onafhankelijke uit hen bepaald is, eenvoudig een ruimte-dubbelverhouding te noemen en door het symbool $\lambda_{(n-1)}$ voor te stellen. We kunnen dan zeggen, dat het $n-1$ -voudig oneindig lineair stelsel van krommen ϱ^n met $n+2$ basispunten A_i projectief verwant is met die ruimte-dubbelverhouding, in dien zin dat een kromme uit het stelsel een bepaalde ruimte-dubbelverhouding doet kennen en omgekeerd. Hierdoor wordt de overeenkomst van de verkregen uitkomst met het bijzonder geval $n=2$ zoo groot mogelijk.

6. Het bovenstaande voerde ons tot het volgende vraagstuk van cyclische omwisseling, dat we eerst voor het bijzonder geval $n=3$ onzer ruimte aanwijzen. Het net der kubische ruimtekrommen ϱ^3

is dan gegeven door zijn vijf basispunten. Stellen we nu

$$(A_1A_2A_3A_4) = \lambda_0, \quad (A_2A_3A_4A_5) = \lambda_1, \quad (A_3A_4A_5A_1) = \lambda_2, \\ (A_4A_5A_1A_2) = \lambda_3, \quad (A_5A_1A_2A_3) = \lambda_4,$$

waarbij onder $PQRS$ steeds

$$\frac{PR}{QR} : \frac{PS}{QS}$$

verstaan wordt, dan is de vraag door welke recurrente betrekking de vijf grootheden λ_i , ($i=0, 1, 2, 3, 4$), samenhangen. Men vindt door rechtstreeksche uitwerking

$$\lambda_{m+2} = \frac{\lambda_{m+1}}{\lambda_m(\lambda_{m+1}-1)},$$

waarbij voor $m, m+1, m+2$ steeds hun resten na deeling door vijf geschreven moeten worden; werkelijk geeft herhaalde substitutie naar behooren $\lambda_{m+5} = \lambda_m$. Natuurlijk zal men in het algemeene geval van een willekeurige n een uitkomst van den vorm

$$\lambda_{m+n-1} = f(\lambda_m, \lambda_{m+1}, \dots, \lambda_{m+n-2})$$

verkrijgen. We laten echter de bepaling van den vorm der functie f aan anderen over.

7. We wijzen nog enkele bijzonderheden aan, die zich reeds voordoen, als we ons tot de ruimte met drie afmetingen bepalen.

Langs den volgenden weg wordt het net der kubische ruimtekrommen ϱ^3 door vijf punten uit beschouwingen over kegelsneden en kegels afgeleid.

Zijn A, B, C, D, E vijf willekeurig in de ruimte gegeven punten, dan is de meetkundige plaats van de toppen T der kegels $T(A, B, C, D, E)$ door deze punten, waarop de ribben $T(A, B, C, D)$ een bepaalde dubbelverhouding λ vertegenwoordigen, de kegel $E_\lambda(A, B, C, D)$ door A, B, C, D met E tot top, waarop de door A, B, C, D gaande ribben de dubbelverhouding λ bepalen. En als λ alle mogelijke waarden aanneemt, doorloopt deze kegel den de ruimte vullenden bundel met EA, EB, EC, ED tot basisribben.

Want, als P een willekeurig punt is van $E_\lambda(A, B, C, D)$, dan is volgens bepaling

$$P(AE, BE, CE, DE) = \lambda$$

en dit is identisch met

$$E(AP, BP, CP DP) = \lambda.$$

Zijn A, B, C, D, E weer vijf willekeurig in de ruimte gegeven punten, dan is de meetkundige plaats van de toppen T der kegels $T(A, B, C, D, E)$ door deze punten, waarop $T(A, B, C, D)$ en $T(A, B, C, E)$ achter-eenvolgens de dubbelverhoudingen λ en μ vertegenwoordigen, de kubische ruimtekromme $\varrho_{\lambda, \mu}^3$ door A, B, C, D, E , die de rechte DE tot de volledige doorsnee der kegels $E_\lambda(A, B, C, D)$ en $D_\mu(A, B, C, E)$ aanvult. En als λ en μ alle mogelijke waarden aannemen, doorloopt deze kromme het de ruimte vullende net met de basispunten A, B, C, D, E , projectief verwant met de punten (λ, μ) van een puntenveld.

Wijl de dubbelverhoudingen $T(A, B, C, D)$ en $T(A, B, C, E)$ op den kegel $T(A, B, C, D, E)$ identisch zijn met de dubbelverhoudingen (A, B, C, D) en (A, B, C, E) op de kromme $\varrho_{\lambda, \mu}^3$, is deze uitkomst niets meer doch ook niets minder dan het bijzondere geval $n=3$ der algemeene uitkomst boven verkregen. En hieruit zouden we nu weer tot het geval $n=4$ hebben kunnen opklimmen, om nadat de algemeene uitkomst voorzien was deze door het besluit van n op $n+1$ te bewijzen. Het is ons echter voorgekomen, dat de boven gegeven afleiding der algemeene uitkomst overzichtelijker en korter is.

8. Door tusschen λ en μ de bilineaire betrekking

$$p \lambda \mu + q \lambda + r \mu + s = 0$$

aan te nemen doen we tusschen de kegels $E_\lambda(A, B, C, D)$ en $D_\mu(A, B, C, E)$ een projectieve verwantschap ontstaan. Dus vinden we:

„De meetkundige plaats der krommen $\varrho_{\lambda, \mu}^3$, waarvan λ en μ aan een gegeven bilineaire betrekking voldoen, is een oppervlak F^4 van den vierden graad, waarop de twee lijnendrietallen DA, DB, DC en EA, EB, EC enkelvoudige lijnen, de punten A, B, C dubbelpunten zijn en DE een dubbellijn is. Al deze verschillende oppervlakken F^4 vormen een drievoudig oneindig lineair stelsel, dat projectief verwant is met het lineaire stelsel der gelijkzijdige hyperbolen door de verwantschapsvergelijking voorgesteld, als λ en μ als de rechthoekige coördinaten van een punt in het platte vlak worden beschouwd.”

„Is in het bijzonder $p=0$, dan komen $\lambda = \infty$ en $\mu = \infty$ met elkaar overeen en dus ook de vlakkenparen $E(AD, BC)$ en $D(AE, BC)$. Van het oppervlak F^4 , dat dan door BC gaat, scheidt

zich het vlak ADE af, zoodat de meetkundige plaats der krommen $Q_{\lambda, \mu}^3$ dan een F^3 wordt, waarop de zes ribben van het viervlak $BCDE$ gelegen zijn. Al deze oppervlakken gaan door A en hebben B, C, D, E tot dubbelpunten; zij vormen dus een net, dat natuurlijk projectief verwant is met het net der rechten $q\lambda + r\mu + s = 0$."

"Is tevens $q = 0$, dan vindt men $\lambda = \infty$ en $r\mu + s = 0$, zoodat F^4 zich splitst in het vlakkenpaar $E(AD, BC)$ en een kegel $D_\mu(A, B, C, E)$. Door de toevoeging $q=0$ heeft zich dus een tweede vlak, nl. BCE , van F^4 afgescheiden."

"Het lineair stelsel der oppervlakken F^4 bevat dus een net van oppervlakken F^3 en twee kegelbundels."

Ook langs analytischen weg vindt men gemakkelijk, dat de oppervlakken F^4 , die DE tot dubbellijn, A, B, C tot dubbelpunten hebben en door de lijnendrietallen $D(A, B, C)$, $E(A, B, C)$ gaan, een minstens drievoudig oneindige verzameling vormen. Eerstens blijkt uit de vergelijking

$$z^2 \varphi_2(x, y) + z t \psi_2(x, y) + t^2 \chi_2(x, y) + z \xi_3(x, y) + t \eta_3(x, y) + \zeta_4(x, y) = 0$$

van een oppervlak $f_4(x, y, z, t) = 0$ van den vierden graad met de rechte $x = 0$, $y = 0$ tot dubbellijn, dat er van de 35 coëfficiënten der volledige vergelijking nog slechts

$$3 + 3 + 3 + 4 + 4 + 5$$

of 22 voorhanden zijn, zoodat het hebben van DE tot dubbellijn 13 enkelvoudige voorwaarden vertegenwoordigt. Verder geldt het hebben van A, B, C tot dubbelpunten nog voor 12, daarna het gaan door de zes aangegeven lijnen hoogstens nog voor 6 enkelvoudige voorwaarden, zoodat er minstens 3 ter beschikking blijven. Alleen indien elk oppervlak F^4 met DE tot dubbellijn en A, B, C tot dubbelpunten, dat door vijf der zes lijnen gebracht wordt, daardoor reeds ook de zesde bevatte, — een bijzonderheid, die zich bij een volgende oppervlakkenverzameling zal blijken voor te doen —, zou het aantal beschikbare voorwaarden grooter dan 3 kunnen worden; derhalve doet zich deze bijzonderheid hier niet voor.

Evenzoo blijkt gemakkelijk, dat de oppervlakken F^3 door A met de dubbelpunten B, C, D, E een tweevoudig oneindige verzameling vormen. Immers de oppervlakken $f_3(x, y, z, t) = 0$, die de hoekpunten van het coördinatenviervlak tot dubbelpunten hebben, vormen een lineair stelsel

$$a y z t + b z t x + c t x y + d x y z = 0,$$

enz.

9. Neemt men in de ruimte zes gegeven punten A, B, C, D, E, F aan, dan komt men als volgt tot een voortbrenging van bikwadratische ruimtekrommen:

„De meetkundige plaats van de gemeenschappelijke toppen T der kegels $T(A, B, C, D, E)$ en $T(A, B, C, D, F)$, waarop de vier ribben $T(A, B, C, D)$ achtereenvolgens de dubbelverhoudingen λ en μ bepalen, is de door A, B, C, D gaande bikwadratische ruimtekromme $\varrho_{\lambda, \mu}^4$, die de volledige doorsnee vormt van de kegels $E_{\lambda}(A, B, C, D)$ en $F_{\mu}(A, B, C, D)$; van deze kromme zijn E en F twee der vier kegeltoppen. En als λ en μ alle mogelijke waarden aannemen, doorloopt deze ϱ^4 het de ruimte vullende net met de basispunten A, B, C, D en de kegeltoppen E, F , dat o. a. projectief verwant is met het puntenveld (λ, μ) .”

„De meetkundige plaats der krommen $\varrho_{\lambda, \mu}^4$, waarvoor λ en μ aan een gegeven bilineaire betrekking voldoen, is een oppervlak F^4 van den vierden graad, dat de punten A, B, C, D, E, F tot dubbelpunten heeft en de lijnenviertallen $E(A, B, C, D)$ en $F(A, B, C, D)$ bevat. Al deze oppervlakken F^4 vormen weer een drievoudig oneindig lineair stelsel, projectief verwant met het lineair stelsel der door de verwantschapsvergelijking voorgestelde gelijkzijdige hyperbolen.”

Het bewijs, dat de hier gevonden oppervlakken F^4 werkelijk een drievoudig oneindige verzameling vormen, levert eenig bezwaar op. Want het hebben van zes dubbelpunten geldt voor 24 en het gaan door acht lijnen, die vier van deze met de twee overige verbinden, dan schijnbaar nog voor 8 enkelvoudige voorwaarden, waaruit zou volgen, dat er slechts twee enkelvoudige voorwaarden ter beschikking bleven. Deze tegenspraak kan alleen hierdoor opgeheven worden, dat elk oppervlak F^4 met A, B, C, D, E, F tot dubbelpunten, dat door zeven der acht lijnen $(E, F)(A, B, C, D)$ gaat, ook de achtste bevat. Werkelijk toonen de in vier vlakken ontaarde oppervlakken der verzameling aan, dat deze drievoudig oneindig is. Want van de negen aldus ontaarde oppervlakken

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
EAB	EAB	EAB	EAC	EAC	EAC	EAD	EAD	EAD
ECD	ECD	ECD	EBD	EBD	EBD	EBC	EBC	EBC
FAB	FAC	FAD	FAB	FAC	FAD	FAB	FAC	FAD
FCD	FBD	FBC	FCD	FBD	FBC	FCD	FBD	FBC

behooren de drietallen (I, II, III), (IV, V, VI), (VII, VIII, IX),

(I, IV, VII), (II, V, VIII), (III, VI, IX) telkens tot een zelfden bundel, zoo als de identiteit

$$(x-y)(z-t) + (x-z)(t-y) + (x-t)(y-z) = 0$$

aantoont. Dus zijn I, II, IV, V vier ontaardingën, waarvan er geen drie tot een bundel behooren. Wijl bovendien de vierde niet behoort tot het net door de anderen bepaald, — want I, II, IV bevatten AB en CD en deze lijnen liggen niet op V, — vormen zij een lineair stelsel van drievoudige oneindigheid.

10. Voor zeven willekeurig in de ruimte gegeven punten A, B, C, D, E, F, G , heeft men verder:

„Er zijn vier toppen T , waarvoor de gemeenschappelijke ribben $T(A, B, C, D)$ van de drie kegels $T(A, B, C, D, E)$, $T(A, B, C, D, F)$, $T(A, B, C, D, G)$ op deze achtereenvolgens de dubbelverhoudingen λ, μ, ν bepalen. Deze vier punten vormen met A, B, C, D de acht snijpunten der drie kegels $E_\lambda(A, B, C, D)$, $F_\mu(A, B, C, D)$, $G_\nu(A, B, C, D)$. En als λ, μ, ν alle mogelijke waarden aannemen, doorloopt dit puntenviertal een de ruimte opvullende bikwadratische involutie van puntenviertallen, projectief verwant met de punten (λ, μ, ν) der ruimte.”

In overeenstemming met het algemeen karakter der involutie wordt een puntenviertal P, Q, R, S door een zijner punten bepaald; is P gegeven, dan zijn nl. de kegels $E(A, B, C, D, P)$, $F(A, B, C, D, P)$, $G(A, B, C, D, P)$ bepaald en dus ook de drie andere nieuwe snijpunten. We hebben dan ook trouwens niet te doen met *alle* puntenviertallen, die A, B, C, D tot acht *geassocieerde* punten aanvullen, in welk geval we zeven der acht punten willekeurig kunnen aannemen, doch slechts met die acht tallen A, B, C, D, P, Q, R, S , waarvoor E, F, G drie kegelpunten zijn.

Natuurlijk liggen hier een groot aantal vraagstukken voor de hand. We kunnen vragen, wat Q, R, S gezamenlijk doorloopen als P een rechte of een vlak beschrijft, wat de meetkundige plaats is van het puntenviertal onder de voorwaarde dat een der zes verbindingslijnen door een gegeven punt gaat of een gegeven lijn snijdt, enz. Om niet te wijldloopig te worden beschouwen we hier nog slechts twee meetkundige plaatsen.

Van deze staat de eerste in verband met de trilineaire vergelijking

$$k \lambda \mu \nu + l \mu \nu + m \nu \lambda + n \lambda \mu + p \lambda + q \mu + r \nu + s = 0$$

tusschen λ, μ, ν . We vinden:

„De meetkundige plaats der snijpuntenviertallen van de drie kegels $E_\lambda(A, B, C, D)$, $F_\mu(A, B, C, D)$, $G_\nu(A, B, C, D)$, waarvoor λ, μ, ν aan een gegeven trilineaire vergelijking voldoen, is een oppervlak van den zesden graad met A, B, C, D tot drievoudige punten, E, F, G tot dubbelpunten en de drie lijnenviertallen, die men verkrijgt door elk der drie punten E, F, G met de vier punten A, B, C, D te verbinden, tot enkelvoudige lijnen. Al deze oppervlakken F^6 vormen een zevenvoudig oneindig lineair stelsel, projectief verwant met het eveneens zevenvoudig oneindig lineaire stelsel der kubische oppervlakken door de verwantschapsvergelijking voorgesteld.

Hier wordt weer onmiddellijk aangetoond, dat de gevonden oppervlakken F^6 een minstens zevenvoudig oneindige verzameling vormen. Want van de 83 enkelvoudige voorwaarden, die een F^6 bepalen, nemen de vier drievoudige punten er 40, de drie dubbelpunten er 12 en de 12 rechten er hoogstens nog 24 in beslag, zoodat er minstens 7 ter beschikking blijven. Wijn het stelsel der oppervlakken F^6 werkelijk zevenvoudig oneindig is, volgt hieruit omgekeerd, dat de bepalende grootheden — drievoudige punten, dubbelpunten en enkelvoudige lijnen — als gegevens onderling onafhankelijk zijn.

Ten tweede zoeken we de meetkundige plaats der snijpuntenviertallen, waarvoor λ, μ, ν aan elkaar gelijk zijn. We vinden:

„De meetkundige plaats der snijpuntenviertallen van de drie kegels $E_\lambda(A, B, C, D)$, $F_\mu(A, B, C, D)$, $G_\nu(A, B, C, D)$, waarvoor λ, μ, ν aan elkaar gelijk zijn, is een niet door A, B, C, D, E, F, G gaande ruimtekromme ϱ^6 van den zesden graad.”

Volgens het boven gevondene is de meetkundige plaats van de doorsnee $\varrho_{\lambda, \mu}^4$ van $E_\lambda(A, B, C, D)$ en $F_\mu(A, B, C, D)$, waarvoor $\lambda = \mu$ is, een door de twee lijnenviertallen $E(A, B, C, D)$ en $F(A, B, C, D)$ gaand oppervlak F^4 met de dubbelpunten A, B, C, D, E, F , dat — wijn de waarden $0, 1, \infty$ van λ met gelijke waarden van μ overeenkomen — tevens door de ribben van het viervlak $ABCD$ gaat. Eveneens is de meetkundige plaats van de doorsnee van $E_\lambda(A, B, C, D)$ en $G_\nu(A, B, C, D)$, waarvoor $\lambda = \nu$ is, een F^4 met de dubbelpunten A, B, C, D, E, G gaande door de lijnenviertallen $E(A, B, C, D)$ en $G(A, B, C, D)$ en de ribben van het viervlak $ABCD$. Van de totale doorsnee ϱ^{16} dezer oppervlakken, die A, B, C, D, E tot viervoudige punten heeft, scheiden zich de tien rechten, die de punten A, B, C, D, E twee aan twee verbinden, af; hiermee is het bovenstaande bewezen.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N^o. 61 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: Dr. E. v. EVERDINGEN JR., „*Over het verschijnsel van HALL en den weerstand in en buiten het magneetveld bij bismuthkristallen.*”

1. Dat bij kristallen van bismuth niet gesproken kan worden van *één* bepaalden coëfficiënt van HALL, of *één* bepaalde toename van den weerstand in het magnetisch veld, en deze grootheden integendeel in belangrijke mate afhankelijk zijn van den stand der kristallografische hoofdas ten opzichte van de magneetkrachtlijnen en de stroomrichting, volgt uit waarnemingen, door mij gepubliceerd in de Verslagen der Vergaderingen van 21 April 1897, p. 494 en 26 Juni 1897, p. 68¹⁾. Een der onderstellingen, ter verklaring van de waargenomen bijzonderheden ingevoerd, kwam hierop neer, dat *geen* weerstandstoename zou gevonden worden in de richting der magnetisatie. Men had echter kunnen volstaan met de onderstelling, dat de weerstandstoename in de richting der magnetisatie *kleiner* is dan in de richting loodrecht daarop. Om een keuze tusschen deze beide onderstellingen mogelijk te maken, werd de weerstandstoename van de bismuthzuiltjes N^o. 1, 2 en 3 uit een kristalstuk van MERCK, vroeger reeds besproken²⁾, thans opnieuw gemeten terwijl ze met hun lengte-richting evenwijdig aan de krachtlijnen in het magneetveld gebracht werden.

De met deze zuiltjes verkregen resultaten maakten het zeer wenschelijk, de proeven te herhalen met ander, zoo mogelijk beter kristallijn materiaal. De merkwaardige resultaten, door den Heer F. LOUIS PERROT te Genève verkregen voor de thermo-electrische constanten van kristallijn bismuth³⁾ gaven mij aanleiding, mij tot hem te wenden. Deze heeft daarop met buitengewone welwillendheid een van de door hem zelven met groote zorg uit een blok langzaam afgekoeld bismuth gesneden bismuthprisma's⁴⁾ ter mijner beschikking gesteld, waarvoor ik hem bij deze gelegenheid nogmaals mijn oprechten dank betuig.

Terwijl ik de volledige uitkomsten van het onderzoek over weerstand, weerstandsvermeerdering en HALL-effect bij de uit dit prisma vervaardigde zuiltjes binnenkort hoop te publiceeren, wensch ik thans

1) Comm. Phys. Lab. Leiden, N^o. 37, p. 7, N^o. 40, p. 3.

2) Versl. d. Verg. 21 April 1897, p. 500. Comm. N^o. 37, p. 16.

3) Arch. d. Sc. phys. et nat. (4) 6 p. 105 en 229, 1898, 7 p. 149, 1899.

4) Arch. d. Sc. phys. et nat. (4) 6 p. 121, 1898, Prisma A.

afzonderlijk de aandacht te vestigen op een nieuwe bijzonderheid betreffende het HALL-effect, die zich daarbij heeft voorgedaan.

2. De waarnemingen voeren tot de volgende slotsom:

Een bismuthzuiltje, loodrecht op de kristallografische hoofdas gesneden, vertoont, in een magneetveld van ± 5000 C. G. S., wanneer het met de hoofdas \perp krachtlijnen gesteld wordt, een HALL-coëfficiënt van normale grootte en negatief teeken (normaal); wanneer het met de hoofdas \parallel krachtlijnen gesteld wordt, een kleineren, positieven HALL-coëfficiënt.

Hetzelfde bismuthzuiltje, dat dus in den eenen stand een HALL-effect vertoont, zooals bijv. nikkel, vertoont na een draaiing over 90° om zijn lengterichting een HALL-effect als bijv. tellurium en antimonium. De ligging der verschillende zuiltjes voor ze uit het kristal gesneden werden, wordt door figuur 1 ($2 \times$ ware grootte) verduidelijkt.

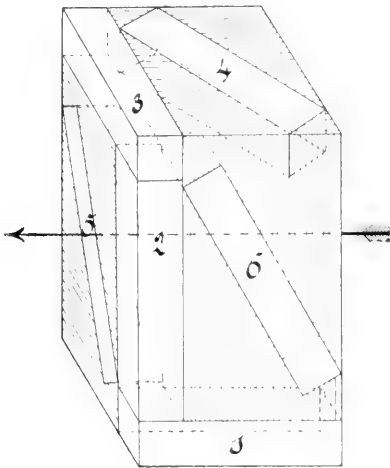


Fig. 1.

op de hoofdas gesneden te zijn en moeten den boven gegeven regel volgen.

Onderstaande tabel geeft de uitkomsten voor den HALL-coëfficiënt in twee magneetvelden voor ieder der zuiltjes in 4 standen, altijd met de lengterichting loodrecht op de krachtlijnen, maar verschillende telkens door een draaiing van 90° om de lengterichting. De door accoladen verbonden cijfers hebben betrekking op standen, 180° van elkaar verschillende; in overeenstemming met PERROT geven we de standen, waarin de hoofdas loodrecht op de krachtlijnen is, aan met \perp , de andere met \parallel .

De hoofdas, door PERROT uit den stand der spleetvlakken afgeleid en kenmerkend voor de thermo-electrische eigenschappen, is aangegeven door een pijl. De zuiltjes 1, 2 en 3 zijn genomen langs de drie ribben; 4, 5 en 6 hebben de lengterichting nog evenwijdig met zijvlakken, maar onder hoeken van 30° of 60° met de ribben van hun zijvlak. Was het kristal volkomen homogeen, dan voldoen dus N^o. 2, 3 en 5 aan de voorwaarde van loodrecht

HALL-coëfficient *R*.

		I		II				
N ^o .	MAGNEETVELD.							
	5000		2900		5000		29°0	
2	{	- 9.2	{	- 11.0	{	- 0.15	{	- 0.70
	}	- 9.9	}	- 11.9	}	- 0.23	}	- 0.51
3	{	- 8.0	{	- 10.1	{	<u>+ 0.16</u>	{	- 0.10
	}	- 7.9	}	- 10.2	}	- 0.18	}	- 0.56
5	{	- 7.5	{	- 9.7	{	<u>+ 0.58</u>	{	<u>+ 0.36</u>
	}	- 7.4	}	- 9.6	}	<u>+ 0.56</u>	}	<u>+ 0.19</u>

Een enkele blik op de verticale kolommen en de overeenkomstige standen I en II in een horizontale rij is voldoende om de overtuiging te schenken, dat de vroeger waargenomen afhankelijkheid van den HALL-coëfficient van den stand der hoofdas ten opzichte van de magneetkrachtlijnen niet alleen bevestigd is, maar nog sterker blijkt te zijn dan vroeger gevonden werd. De nieuwe regel evenwel wordt, wat het positieve teeken betreft, niet bevestigd in één stand van 3 en in beide standen van 2. Ik zal thans de redenen aangeven waarom ik niettemin de uitkomsten bij 5 als normaal beschouw.

1^o. Men heeft geen zekerheid dat het oorspronkelijke kristal volkomen homogeen was, al is het ongetwijfeld het regelmatigste tot nu toe op HALL-effect onderzochte stuk bismuth. Ook PERROT geeft de mogelijkheid toe dat kleine onregelmatigheden, „macles”, zijn overgebleven. Is dit het geval, dan zijn ze waarschijnlijk het belangrijkste aan de ribben, dus bij de zultjes 2 en 3. Het betrekkelijk groote verschil bij 2 tusschen de waarden in standen, 180° verschillende, wijst er op dat vooral 2 niet geheel regelmatig geweest kan zijn. Aangenomen nu dat de in 't begin dezer § gegeven regel geldt, dan kan een onregelmatigheid den HALL-coëfficient in den stand II alleen met een negatief bedrag veranderen, en er zal niet veel noodig zijn om hem geheel van teeken te doen omkeeren.

2^o. Waar een wenteling over 90° in ieder geval den HALL-coëfficient zeer sterk doet veranderen, zou natuurlijk de stand der

zuiltjes zeer nauwkeurig moeten worden geregeld, om fouten uit te sluiten. Dat aan deze nauwkeurigheid, bij zuiltjes van ongeveer 3 m.m. breedte, nog wel wat ontbroken heeft, kan geen verwondering wekken. Evenals bij de eerste foutenbron is hier alleen verkleining van een positieven coefficient of zelfs verandering in een negatieven te wachten. Ik vermoed dat deze reden bij 3 in 't spel geweest is, ook omdat bij een waarneming, eenige maanden geleden gedaan, in den eersten stand II wel een positieve waarde, maar kleiner dan 0.16 gevonden was. Daarentegen is de waarde + 0.58 bij 5 een gemiddelde van kort na elkaar verkregen waarden + 0.57 en + 0.59.

De waarnemingen stemmen verder nog hierin overeen, dat vermindering van veldsterkte overal in den stand II een verandering van den HALL-coefficient met een relatief zeer groot negatief bedrag teweegbrengt. Dit deed het vermoeden rijzen dat de bij 3 waargenomen teekennomkeering tusschen 5000 en 2900, bij de andere zuiltjes wellicht tusschen andere grenzen zou plaats vinden. Bij 2 is dit nog niet gebleken: men zou hier sterkere velden moeten opzoeken; bij 5 echter werd in den eersten stand II inderdaad bij een magneetveld ± 1300 C.G.S. waargenomen — 0.06, bij den anderen ongeveer 0, zoodat dit vermoeden hier bevestigd is.

Storingen welke bij de door mij gevolgde methode een *schijnbaren* positieven HALL-coefficient zouden kunnen veroorzaken zijn mij niet bekend. Alleen wanneer het galvano-magnetisch temperatuurverschil hier véél sneller dan gewoonlijk, bijv. in een seconde, een merkbare waarde verkreeg, zou dit een invloed in bedoelde richting kunnen hebben. Bij de waarnemingen was hiervan niets te bespeuren en een dergelijke storing komt mij hoogst onwaarschijnlijk voor.

3°. Het zal ongetwijfeld niet gemakkelijk zijn op grond van de electron-theorie een verklaring van deze bijzonderheden te geven. Het komt mij echter voor dat de omkeer van teeken geen bijzondere moeilijkheid behoeft te scheppen, vooral waar de theorie reeds rekening houden moest met omkeering door andere invloeden. Nemen we als voorbeeld de eenvoudigste theorie, die het HALL-effect evenredig stelt aan het verschil der verplaatsingssnelheden ($u-v$). Meestal heeft men ter verklaring van de verschijnselen in bismuth aangenomen dat voornamelijk v hier van gewicht zou zijn, in analogie met wat men bij kathodenstralen en bij het verschijnsel van ZEEMAN vindt. Om een sterke verandering van den HALL-coefficient te verkrijgen moet men dus in ieder geval v belangrijk laten veranderen; zet men dat

ver genoeg door, dan is ook een teeken verandering van $u-v$ te wachten. Heeft men er bezwaar tegen, dat ook u thans zou blijken nog een niet te verwaarloozen rol te spelen, dan kan ik er slechts op wijzen dat de gevonden positieve waarde van D (rotatie der equipotentiaallijnen) nog kleiner is dan die voor antimonium en tellurium: ook dit is dus geen *nieuwe* moeilijkheid.

Omkeering van teeken is waargenomen ten gevolge van:

- a. Temperatuurveranderingen, bij nikkel, door CLOUGH en HALL ¹⁾.
- b. Verandering van magneetveld, bij alliages van 1—6 pCt. tin, door v. ETTINGSHAUSEN en NERNST ²⁾; bij onzuiver bismuth door BEATTIE ³⁾.
- c. Toevoeging van vreemd metaal, bij bismuth met stijgende hoeveelheden tin vermengd, door v. ETTINGSHAUSEN en NERNST ²⁾. Hieraan kunnen we dus thans als 4^e toevoegen
- d. Verandering van stand t. o. der magneetkrachtlijnen bij bismuthkristallen.

Zooals reeds gemeld kwam bij onze proeven ook b voor:

Ten slotte merken we op dat het feit, dat de versterking van het magneetveld *steeds* den HALL-coëfficient met een *positief* bedrag verandert, er op schijnt te wijzen, dat de invloed van deze versterking zich inderdaad voornamelijk bij v doet gevoelen ⁴⁾.

Physiologie. — De Heer PLACE biedt de dissertatie aan van Dr. J. W. LANGELAAN: „*Over Spiertonus*” en geeft daarvan de volgende toelichting:

De onderzoekingen der latere jaren hebben een groot systeem van aanvoerende zenuwvezelen aan het licht gebracht, die deels hun oorsprong vinden in de spier zelve, deels in de aangrenzende weefsels. Nu is het in hooge mate waarschijnlijk, dat de afferente zenuwen uit de spier, in verband treden met de motorische zenuwcellen dezer

¹⁾ Proc. Amer. Acad. 20 p. 189, 1893.

²⁾ Wied. Ann. 33 p. 474, 1888.

³⁾ TRANS. R. Soc. Edinb. 38(1) p. 225, 241, 1896.

⁴⁾ Zie § 6 van Mededeeling N^o. 58, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 30 Juni 1900, p. 195, Comm. N^o. 58, p. 23.

zelfde spier, die in den voorsten hoorn gelegen zijn, en op deze wijze een spierreflexboog vormen, waarop de tonus berust.

Om een maat van dezen te vinden, koos hij het welbekende feit, dat een normale spier wier pees doorgesneden wordt, zich plotseling blijvend verkort. Dit feit toont aan, dat eene elastische kracht zetelt in de tonische spier. Ten einde deze kracht te bepalen, registreerde hij de uitrekking eener rustende spier door middel van een gewicht, dat met constante snelheid toenam. De spier die voor onderzoek diende was de gastrocnemius van *Rana esculenta*, geheel in verband gelaten met hare zenuwen en bloedvaten.

Om uit deze curven de uitrekbaarheid der spier te berekenen, werd de toeneming in lengte (Δl) overeenkomend met een kleine aangroeiing der belasting (Δp) gemeten. Het gemiddelde uit twee groepen van metingen werd genomen als grootte der uitrekbaarheid op een gegeven oogenblik, waarvan het differentiaal quotient $\left(\frac{dl}{dp}\right)$ het symbool is. Dit quotient als maat van den spiertonus genomen, werd daarom het tonusquotient genoemd en de curven waaruit het berekend werd, tonuscurven geheeten.

Uit de proeven volgde, dat binnen de grenzen der proef, aan opvolgende belastingstoename, die naar hunne grootte, termen eener meetkundige reeks vormen, tonusquotienten beantwoorden, wier waarden als termen eener meetkundige reeks zijn voor te stellen, of anders geformuleerd, dat er logaritmisch verband bestaat tusschen de grootte der opvolgende tonusquotienten en der overeenkomstige belastingstoename.

Indien de veronderstelling uitgesproken door FICK, HEIDENHAIN en later door MOMMSEN, BENEDICENTI, GOWERS en SHERRINGTON juist is, dat de uiteinden der afferente zenuwen in de spier geprikkeld worden door rekking, dan is het duidelijk, dat in deze proeven de grootte van het spannende gewicht een maat van dien prikkel moet zijn. Derhalve, indien p de grootte van het gewicht is, moet $C_1 p$ het bedrag van den prikkel voorstellen en het effect aan dezen prikkel gebonden, is de overeenkomstige waarde van een tonus, voorgesteld door $C_2 \frac{dl}{dp}$.

In dit geval de wet van FECHNER toepassend, worden wij tot het volgend verband geleid:

$$C_1 p = e^{C_2 \frac{dl}{dp}} \quad (e \text{ basis der nep. log.})$$

Door integratie voert deze vergelijking tot het verband :

$$l = A. p + B. p. \lg n. p.,$$

$$A = \frac{\lg n. C_1 - 1}{C_2}$$

$$B = \frac{1}{C_2}$$

waarin l de toeneming in lengte der rustende spier aangeeft en p de aangroeiing der belasting. De drie bijgevoegde tafels toonen aan, in hoeverre deze formule met de feiten overeenstemt.

A = 0.00724 B = - 0.00080			A = 0.00925 B = - 0.00144			A = 0.00777 B = - 0.00103		
p.	l. gem.	l. ber.	p.	l. gem.	l. ber.	p.	l. gem.	l. ber.
3.0e ₁	0.013	0.017	3.0e ₁	0.017	0.020	3.0e ₁	0.016	0.019
6.2	0.030	(0.030)	6.2	0.036	(0.036)	6.2	0.035	(0.035)
12.6	0.060	0.057	12.6	0.064	0.062	12.6	0.065	0.063
25.4	0.102	(0.102)	25.4	0.104	(0.104)	25.4	0.110	(0.110)
33.5	0.121	0.129	39.9	0.116	0.119	27.1	0.113	0.111

Doorsnijding van het ruggemerg ter hoogte van den tweeden wervel bracht geene verandering in deze resultaten.

Wanneer de nervus tibialis boven het kniegewricht doorgesneden wordt, is de spier gescheiden van haar reflexcentrum, aangezien de aan- en uitvoerende banen onderbroken zijn. De doorsnijding wordt binnen dertig secunden gevolgd door eene verlenging der spier, in verschillende proeven wisselend tusschen 0.3 en 1 pCt.; de uitrekkingcurven vertoonen een geheel anderen vorm en de uitrekbaarheid is verminderd.

Het beginstuk dezer uitrekkingcurven is eene rechte lijn, overeenkomend met een aangroeiing der belasting niet boven 5.5—9 gram; na een kort overgangsstuk is de uitrekkingcurve voor te stellen door :

$$l = Ap + Bp^2,$$

de toegevoegde tafels geven een voorstelling der overeenstemming.

A = 0.00441 B = - 0.00005			A = 0.00633 B = - 0.000097			A = 0.00499 B = - 0.00006		
p.	l. gem.	l. ber.	p.	l. gem.	l. ber.	p.	l. gem.	l. ber.
5.45 _c ₁	0.0226	0.0229	6.0 _c ₁	0.0312	0.0313	7.9 _c ₁	0.0301	0.0323
6.45	0.0269	(0.0269)	7.0	0.0366	0.0368	8.9	0.0344	0.0359
7.45	0.0318	0.0306	11.0	0.0527	0.0531	9.9	0.0376	0.0363
12.1	0.0484	0.0468	12.0	0.0570	(0.0570)	15.0	0.0559	0.0561
13.1	0.0516	0.3500	13.0	0.0613	0.0608	16.0	0.0591	(0.0591)
14.1	0.0548	0.0531	17.0	0.0763	0.0735	17.0	0.0623	0.0621
25.4	0.0817	0.0807	18.0	0.0796	0.0771	23.0	0.0764	0.0773
26.4	0.0828	0.0823	19.0	0.0827	0.0798	24.0	0.0785	0.0795
27.1	0.0839	(0.3839)	23.0	0.0893	0.0894	25.0	0.0807	0.0816
			24.0	0.0914	(0.0914)	32.1	0.0935	(0.0935)
			25.0	0.0935	0.0933			
			30.0	0.105	0.100			
			31.8	0.107	0.102			

Hieruit volgt ten duidelijkste, dat de atonische spier dezelfde empirische benaderingsformule volgt als andere elastische lichamen.

Ten einde alleen de aanvoerende baan te onderbreken, werd cocaïne gespoten in het wervelkanaal. De curven daarna verkregen, vertoonden alle een rechtlijnig begin, maar dit gedeelte der curve strekte zich nooit uit boven een belastingstoename van 5.5 gram; voor het verdere deel werd gevonden, dat de verandering van de uitrekbaarheid langzamer plaats greep dan de toename der belasting, doch sneller dan overeenstemt met een logaritmisch verband.

Om den invloed der contractie van antagonistische spieren op den tonus der agonisten te bestudeeren, werden curven van den m. gastrocnemius geregistreerd, terwijl gedurende een zeker tijdsinterval de mm. tibialis anticus longus en peroneus geprikkeld werden tot eene voortdurende contractie, door den stroom van een secundairen klos. Op de contractie dezer praetibiale spieren, volgde een tonus-vermeerdering in den m. gastrocnemius van ongeveer 25 pCt. Overeenkomstig de hier gekozen definitie van spiertonus, werd de m. gastrocnemius meer uitrekbaar, en dit feit was reeds gezien door BELL en later door SHERRINGTON teruggevonden.

De variatie van den tonus wordt discontinu, wanneer de spier zich onder een geringe belasting samentrekkend, een verkortingsrest overhoudt. In dit geval is de tonuscurve opgebouwd uit rechthoekige stukken, terwijl aan het einde van ieder dezer stukken een deel der verkortingsrest wordt weergegeven, terwijl tegelijker tijd de tonus verandert. Het aantal dezer rechthoekige gedeelten, waaruit de curve is samengesteld, is meest constant voor dezelfde spier, doch voor verschillende individuen verschillend. De lengte van ieder dezer stukken is meestal verschillend, doch onder gunstige omstandigheden is het mogelijk curven te verkrijgen, waarin zij nagenoeg gelijk zijn. In andere gevallen worden ontwijfelbare compensaties gevonden.

Amsterdam, September 1900.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt, namens den Heer ERNST COHEN een opstel aan, getiteld: „*De Experimenteële Bepaling der Fiktieve Oploswarmte.*” (Eerste Mededeeling.)

1. Wanneer een stof in eenig medium wordt opgelost, treedt een warmtegrootheid op den voorgrond, die in het algemeen met den naam „oploswarmte” wordt aangeduid.

Vooraf door VAN DEVENTER en VAN DE STADT¹⁾ is er op gewezen, dat deze meer algemeene benaming licht tot verwarring aanleiding kan geven. Zij wijzen er op, dat scherpe omschrijving noodzakelijk is, daar de hoeveelheid warmte, die (bijv. bij oplossing van een zout in water) ontwikkeld wordt, afhankelijk is van de hoeveelheid opgeloste stof, die zich reeds in het oplosmiddel bevindt.

Brengen wij in zuiver water achtereenvolgens gelijke hoeveelheden van eenig zout, dan zal iedere hoeveelheid met een ander warmte-effect in oplossing treden, zoodat er eigenlijk oneindig veel verschillende oploswarmten bestaan, die ieder afhankelijk zijn van de concentratie der vloeistof, waarin de nieuwe hoeveelheid zout gebracht wordt.

Lost men een zekere hoeveelheid zout op in een groote hoeveelheid zuiver water, zoodat de ontstaande oplossing zóó verdund is, dat bij verdere verdunning warmte niet meer ontwikkeld wordt, dan noemt men (met v. DEVENTER en v. D. STADT) het warmte-effect, dat die oplossing vergezelt, de „*eerste oploswarmte*” (berekend op

¹⁾ Zeitschrift für phys. Chemie, 9. 34 (1892).

1 grammolekuul zout). Dit is de grootheid, die gewoonlijk „*de oploswarmte*” wordt genoemd en die voor een aantal stoffen door BERTHELOT, THOMSEN e. a. is bepaald.

Deze oploswarmte wordt ook „*oploswarmte in veel water*” of „*oploswarmte tot uiterste verdunning*” genoemd.

Daar verder de hoeveelheid warmte, die bij oplossing wordt ontwikkeld, afhankelijk is van de concentratie der oplossing, waarin dit proces plaats grijpt, zal iedere nieuw in oplossing gebrachte hoeveelheid zout een ander warmte-effekt geven, totdat de oplossing verzadigd is.

Ieder dezer oploswarmten, behalve de laatste, noemt men eene „*intermediaire*” oploswarmte. De som van de *intermediaire* oploswarmten noemt men de „*integrale*” of „*totale*” oploswarmte, ook wel *oploswarmte tot verzadiging*.

2. Vooral de laatste term der integrale oploswarmte is theoretisch zeer belangrijk. Hij stelt de warmtehoeveelheid voor, die optreedt, wanneer een zout (per grammolekuul berekend) in zijn eigen verzadigde oplossing oplost.

Deze warmtehoeveelheid noemt men de „*fiktieve*”, *theoretische* of *ideale* oploswarmte, ook wel, *laatste oploswarmte*. Het is deze grootheid, die in de thermodynamica der oplossingen een groote rol speelt; men denke daarbij slechts aan de uitdrukkingen door v. D. WAALS¹⁾, VAN 'T HOFF²⁾, LE CHATELIER³⁾ en BAKHUIS ROOZEBOOM⁴⁾ voor de verandering der oplosbaarheid met de temperatuur gegeven.

Door LE CHATELIER en BAKHUIS ROOZEBOOM werd er reeds op gewezen, door REICHER en VAN DEVENTER experimenteel aangetoond, dat er groot verschil tusschen de fiktieve oploswarmte en de eerste oploswarmte kan bestaan, ja, dat zij zelfs van teeken kunnen verschillen⁵⁾.

Dat deze beide grootheden bij weinig oplosbare stoffen samenvallen, is licht in te zien.

3. Alleen de „*eerste oploswarmte*” kan direct langs calorimetrischen weg bepaald worden. De andere oploswarmten kan men met

¹⁾ Zittingsversl. Kon. Akad. van Wetensch., 28 Febr. 1885.

²⁾ VAN 'T HOFF, Lois de l'Équilibre chimique etc. Kongl. Svenska Vetenskaps Akad. Handl. 21. 17 (1886). OSTWALD's-Klassiker 110. Vertaling v. BREDIG, S. 55.

³⁾ Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques. Extrait des Annales des Mines, livraison Mars—Avril 1888, p. 138. (Paris, DUNOD).

⁴⁾ Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas 8, 123, (1889).

⁵⁾ Zeitschrift für. phys. Chemie 5, 559 (1890).

behulp der wet van HESS uit de verdunningswarmten berekenen; immers uit de tabel der verdunningswarmten van oplossingen van verschillende concentratie en uit de eerste oploswarmte kan men het warmteeffect opmaken, waarmede toenemende hoeveelheden zout in een bepaalde hoeveelheid water oplossen en hieruit kan men de oploswarmte der laatste hoeveelheid zout extrapoleren.

Men ziet licht in, dat de nauwkeurigheid eener dergelijke berekening veel te wenschen zal overlaten en zoo komt het, dat men tot dusverre de „fiktieve” oploswarmte in een aantal gevallen slechts bij benadering kent.

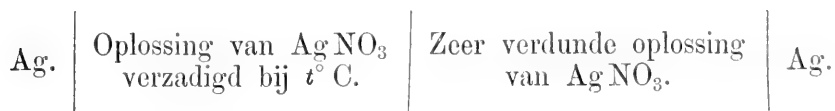
4. Ik wensch nu in 't volgende twee methoden te beschrijven tot bepaling der fiktieve oploswarmte, die principieel niet van elkaar verschillen, terwijl echter om zekere redenen, die op experimenteel gebied liggen, voor het oogenblik althans, de tweede de voorkeur boven de eerste verdient.

In beide gevallen voeren twee elektrische metingen en eene calorimetrische (die in vele gevallen reeds door BERTHELOT of THOMSEN is uitgevoerd) tot de kennis der gewenschte warmtegrootheid, die wij L zullen noemen.

5. Ten einde de gedachten te bepalen, zullen wij een bepaald voorbeeld kiezen en stellen ons ten doel de fiktieve oploswarmte (L_f) van AgNO_3 te bepalen bijv. bij $t^\circ \text{C}$.

E E R S T E M E T H O D E.

Wij konstrueeren een galvanische cel naar 't volgende schema :



Met het oog op de latere bepaling van den temperatuurcoëfficiënt der cel, zal men de vaste phase *niet* in de verzadigde oplossing brengen, doch met een heldere verzadigde oplossing werken.

Het mechanisme van deze cel is nu volgens bekende principes bij stroomloop het volgende:

Wanneer een gramion zilver in de verdunde oplossing in oplossing is gegaan, dan is dientengevolge daarvan de concentratie dier oplossing aan zilver 1 gramion gestegen; maar tegelijkertijd zijn, wanneer $(1-n_1)$ het overvoeringsgetal van het zilver is, $(1-n_1)$ gramionen zilver uit de verdunde oplossing naar de verzadigde oplossing gegaan.

De toename in de verdunde oplossing bedraagt dus n_1 gramionen.

De verzadigde oplossing moet natuurlijk evenveel armer geworden zijn aan zilver.

Tegelijkertijd hebben zich de NO_3 -ionen verplaatst. Deze verplaatsen zich in tegenovergestelde richting. Is n_1 hun overvoeringsgetal, dan zijn er n_1 -gramionen NO_3 uit de verzadigde oplossing naar de verdunde gegaan, dus in toto bij doorgang van 96540 Coulombs n_1 gramionen Ag en n_1 gramionen NO_3 uit de verzadigde oplossing naar de verdunde oplossing getransporteerd.

5. Daar de beschreven cel een omkeerbare is, mogen wij de vergelijking van GIBBS—VON HELMHOLTZ toepassen.

$$E_c = \frac{E_c}{n\epsilon_0} + T \frac{dE}{dT}.$$

Daar n hier = 1 is, wordt:

$$E_c = \epsilon_0 \left(E_c - T \frac{dE}{dT} \right).$$

Wij kunnen het warmte-effekt der omzetting, die in de cel plaats heeft bij doorgang van 96540 Coulombs in twee deelen gesplitst denken:

- 1^o. Onttrekking van n_1 Ag NO_3 aan de bij t° verzadigde oplossing; warmte-effekt $-n_1 L_f$.
- 2^o. Oplossen van n_1 Ag NO_3 in de uiterst verdunde oplossing; warmte-effekt $n_1 W_1$ (wanneer wij door W_1 de eerste oploswarmte voorstellen).

Dan is dus:

$$E_c = \epsilon_0 \left(E_c - T \frac{dE}{dT} \right) = -n_1 L_f + n_1 W_1$$

of

$$L_f = W_1 - \frac{\epsilon_0}{n_1} \left(E_c - T \frac{dE}{dT} \right).$$

Bepaalt men dus de E. K. der cel bij t° C. en tevens den temperatuur-coëfficiënt bij die temperatuur, dan zijn alle grootheden, die rechts van het gelijkteeken staan, bekend en daarmee tevens L_f , die wij wenschten te bepalen.

7. Een enkele opmerking vinde hier nog plaats: de verdunde oplossing zal men zóó kiezen, dat W inderdaad praktisch de eerste

oploswarmte wordt. Neemt men haar te verdund, dan wordt de nauwkeurigheid, waarmede men E_c en $\frac{dE}{dT}$ (bijv. door kompensatie volgens POGGENDORFF) bepaalt, te gering, daar de weerstand dan onnoodig hoog zou worden. Tevens zou men dan een eventueel aanwezige (geringe) verdunningswarmte verwaarloozen. Men zal dus in ieder geval goed doen, binnen zekere grenzen te blijven ¹⁾.

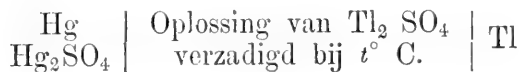
Het spreekt van zelf, dat in 't algemeen even goed elektroden, omkeerbaar met betrekking tot het anion, dienst zouden kunnen doen.

Deze methode zal men tegenwoordig, waar de overvoeringsgetallen in gekoncentreerde oplossingen en hunne afhankelijkheid van de temperatuur zoo weinig bestudeerd zijn (n_1 voor AgNO_3 is voor de verzadigde oplossingen geheel onbekend) nog niet gebruiken.

T W E E D E M E T H O D E.

8. Deze methode, gelijk reeds boven werd gezegd, in principe geheel met de eerste overeenkomende, leent zich reeds nu tot experimenteetele verwezenlijking.

Wij stellen bijv. het geval, dat de fiktieve oploswarmte van Thallosulfaat (Tl_2SO_4) bepaald moet worden en konstrueeren nu een cel naar het volgend schema:



geschakeld tegen:



Zijn er 2×96540 Coulombs door deze combinatie gegaan, dan is er 1 grammolekuul Tl_2SO_4 uit de verzadigde oplossing naar de verdunde oplossing getransporteerd.

In de vergelijking

$$E_c = \frac{E_c}{n\epsilon_0} + T \frac{dE}{dT}$$

¹⁾ Wanneer de verzadigde oplossing en de verdunde oplossing zeer sterk in dissociatiegraad van elkaar verschillen, zal er een verschil bestaan tusschen de ionisatie-warmten aan de elektroden in die oplossingen. Voorloopig weten wij van dat verschil alleen, dat het zeer gering zal wezen. Toch zou een numerische bepaling interessant zijn, waarbij de door OSTWALD gegeven vergelijking (Zeitschr. f. phys. Chemie 11, 501 (1893) een leidraad zou kunnen vormen.

nu is $n = 2$ dus

$$E_c = 2 \varepsilon_o \left(E_c - T \frac{dE}{dT} \right),$$

terwijl verder

$$E_c = - L_f + W_1,$$

waarin L_f de fiktieve oploswarmte en W_1 de eerste oploswarmte van Tl_2SO_4 voorstelt, dus:

$$- L_f + W_1 = 2 \varepsilon_o \left(E_c - T \frac{dE}{dT} \right)$$

of

$$L_f = W_1 - 2 \varepsilon_o \left(E_c - T \frac{dE}{dT} \right).$$

Ook hier staan nu weder in 't tweede lid geheel bekende grootheden als men de E.K. van de cel en haar temperatuurkoefficient bij T° bepaald heeft. W_1 kan aan de tabellen van BERTHELOT of THOMSEN worden ontleend¹⁾.

Het voordeel dezer methode boven de eerste ligt in het feit, dat hier de overvoering buitengesloten is en wij dus het bezwaar, dat de overvoeringsgetallen voor gekoncentreerde oplossingen niet bekend zijn, ontloopen.

De metingen hoop ik in een volgende mededeeling te beschrijven.
Amsterdam, Scheik. Lab. der Universiteit, Aug. 1900.

Plantkunde. — De Heer C. A. J. A. OUDEMANS biedt eene mededeeling aan, getiteld: „*Bijdrage tot de kennis van eenige tot hertoe onbeschreven of slechts oppervlakkig gekende Fungi*”. (2^e gedeelte.) (Vervolg van blz. 157).

II. FUNGI SECUNDARIJ sive INFERIORES.

† SPHAEROPSIDEE.

a. Sphaeroideae.

α. *Hyalosporae*.

PHYLLOSTICTA Persoon.

6. PHYLLOSTICTA AESCULANA Oud. n. sp. Op de bladeren van *Aesculus Hippocastanum*. Nunspeet, 2 Oct. 1899; de Heer BEINS. Perithecia primo sub epidermide occultata, postea exposita, sparsa,

¹⁾ Zie de noot op p. 289. Het aldaar gezegde is ook hier van toepassing.

subglobosa, nigra; sporulae ellipticae, hyalinae, ad polos late rotundatae, nitide biocellatae, $6-7 \times 3\frac{1}{2}-4\frac{2}{3} \mu$. Differt ab omnibus affinibus (*Phyll. aesculina* Sacc., *Phyll. sphaeropsidea* Ell. et Ev., *Phyll. Aesculi* Ell. et Mart. et *Phoma aesculina* Sacc.) dimensione sporularum majore vel minore, seu mutata ratione longitudinem sporularum inter et latitudinem (Pl. IV, fig. 2).

7. PHYLLOSTICTA ALNEA. Oud. n. sp. Op de bladeren van *Alnus glutinosa*. Nunspeet, 13 Oct. 1899; de Heer BEINS. — Maculae amphigenae, utrinque fertiles, 2—10 mill. in diam., pallide ferrugineae, tandem a partibus sanis viridibus vicinis desciscentes. Perithecia minima, fuliginea, sphaerica, prominentia. Sporulae hyalinae, rectae vel subcurvatae, $4\frac{1}{3}-7 \times 2\frac{1}{3} \mu$. — Differt a *Phyll. alnicola* Cooke et Masee (Contrib. Mycol. Vér. 18; Sacc., Syll. IX, 117) sporulis manifeste majoribus ($4\frac{2}{3}-7 \times 2\frac{1}{3} \mu$ contra $2.38 \times 0.7 \mu$).

8. PHYLLOSTICTA BRACTEARUM Oud. n. sp. — Op de schutbladeren der vrouwelijke inflorescentiën van *Humulus Lupulus*. — Nunspeet, 8 Dec. 1898; de Heer BEINS. — Maculae nullae. Perithecia sparsa, nigra, coriacea, $\frac{1}{10}-\frac{1}{6}$ mill. in diam., poro apicali destituta. Sporulae bacillares, rectae, hyalinae, eguttulatae, parvae ($4-4\frac{2}{3} \times 1\frac{1}{2} \mu$), ad polos rotundatae.

Bij het aanwenden van sterkere lenzen schijnt het, dat er in de beide polen een klein, droppelvormig lichaampje verborgen is.

9. PHYLLOSTICTA BUFONII Oud. n. sp. (*Phoma Bufonii* Oud. in Hedw. XXXVI (1898) p. 313). Op de bladeren van *Juncus bufonius*. — Nunspeet, Maart 1898; de Heer BEINS. — Perithecia sparsa, primo tecta, postremo exposita, $\frac{1}{8}-\frac{1}{6}$ mill. in diam.; nigerrima, membranacea, centro poro pertusa; sporulae achromae, continuatae, ellipticae, eguttulatae, $9 \times 4 \mu$.

10. PHYLLOSTICTA FAGI Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Fagus sylvatica*. — Nunspeet, 30 Oct. 1899; de Heer BEINS. — Maculae amphigenae, fertiles tantum in pagina superiore, dilutissime fuligineae, $\frac{1}{2}$ circa cent. in diam., sed saepe confluentes. Perithecia epiphylla, maculicola, exilissima, $\frac{1}{12}-\frac{1}{10}$ mill. in diam., dense distributa, orbicularia, opaca. Sporulae minutissimae, bacillares, $4\frac{2}{3} \times 1\frac{1}{6} \mu$, immixtis paucis 7μ , hyalinae, continuatae, guttulis expertes, ad polos rotundatae, basidiis filiformibus longiusculis suffultae.

11. PHYLLOSTICTA HOLOSTEICOLA Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Stellaria Holostea*. — Nunspeet, 17 April 1900; de Heer BEINS. —

Perithecia amphigena, vulgo autem epigena, in maculis pallide griseis foliorum siccatorum subprominentia, vulgo numerosa et conferta, submicantia, $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{6}$ mill. in diam., tenera, subfuliginosa. Sporulae cylindricae, rectae vel subcurvatae, ad polos late-rotundatae, 16 — $20 \times 4\frac{2}{3}$ — $5\frac{1}{2} \mu$, biocellatae, guttulis, volumine sporularum in rationem inducto, pusillis.

12. PHYLLOSTICTA ILICIS Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Ilex Aquifolium*. — Nunspeet, 28 Mei 1899; de Heer BEINS. — Maculae valde extensae, ad ambitum multo pallidiores, irregulariter limitatae, hypogenaе. Perithecia hypogena, rarissime epigena, gregaria, atra, micantia, prominula, primo occultata, postea exposita, centro perforata, $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$ in diam. — Sporulae ellipticae vel breviter-oblongae, utrimque rotundatae, hyalinae, protoplasmate aequali repletae, 5 — 7×2 — 3μ .

13. PHYLLOSTICTA LABURNI Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Cytisus Laburnum*. — Nunspeet, 25 Oct. 1899; de Heer BEINS. — Maculis arescendo albidae, diversiformes, 1 — $1\frac{1}{2}$ cent. in diam., non marginatae; perithecia irregulariter distributa, atra, semigloboso-depressa, opaca, $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{4}$ mill. in diam., tandem poro pertusa; sporulae hyalinae, oblongae vel ovato-oblongae, ad polos rotundatae, 9 — $12 \times 3 \mu$, biguttatae, guttulis majoribus saepe minoribus paucis concomitatis. — Differt a *Ph. laburnicola* Sacc. Mich. I, 152 et Syll. III, 10, macularum praesentia, et peritheciis sporulisque majoribus (166 — 250 contra 60 — 70μ , et 9 — 12×3 contra 3 — $5 \times 1 \mu$).

14. PHYLLOSTICTA NARCISSI Oud. n. sp. — Op de bladeren eener gekweekte soort van *Narcissus*. — Noordwijk, 18 Juni 1898. — Vergezeld van *Heterospora gracilis* en *Septoria Narcissi*. — Perithecia amphigena, numerosissima, conferta, tamen inaequaliter distributa, innata, 40μ in diam., membrana valde subtili praedita; cirrhi, ubi adsunt, sphaerici, dilutissime rosei. Sporulae ellipticae aut oblongae, rectae vel curvatae, hyalinae, continuatae, biocellatae, $4\frac{2}{3}$ — $14 \times 2\frac{1}{3}$ — $3\frac{1}{2} \mu$, guttulis valde distinctis.

*PHYLLOSTICTA PERSICICOLA Oud. n. sp. — Op de opgeblazen gedeelten van Perzikbladeren, die door *Exoascus deformans* waren aangetast. — Apeldoorn, Juni 1898; O. Hedw. XXXVII (1898) p. 313.

15. PHYLLOSTICTA PODAGRARIAE Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Aegopodium Podagraria*, vergezeld van *Discosia Artocreas* en

Septoria Podagrariae. — Nunspeet, 14 Oct. 1899; de Heer BEINS. — Maculae amphigenae, pallide ferrugineae, valde extensae, irregulariter limitatae, utrimque fertiles. Perithecia sparsa, sub epidermide occultata, $\frac{1}{12}$ — $\frac{1}{10}$ mill. in diam., fuliginosa, depressa, tandem centro perforata. Sporulae ellipticae vel ovatae, ad polos rotundatae, continuae, hyalinae, guttula nitida in quovis polo praeditae, $7-7.2 \times 2\frac{1}{3}-4\frac{2}{3} \mu$. — Species nostra toto coelo differt a *Phoma Podagrariae* West. (Not. III, Bull. Acad. r. de Belg. XIX, 1852, p. 116 et Sacc. Syll. III, 169) cujus synonyma sunt: *Sphaeria Podagrariae* Roth, *Dothidea Podagrariae* Fr. et *Septoria Podagrariae* Lasch.

*PHYLLOSTICTA QUERCICOLA Oud. n. sp. — Aan de onderzijde der bladeren van *Quercus Robur*. cf. Hedw. XXXVII (1898) p. 175.

16. PHYLLOSTICTA TRAPPENII Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Fraxinus juglandifolia*. — Naaldwijk 1864; wijlen Dr. J. E. VAN DER TRAPPEN. — Maculae amphigenae, vulgo valde extensae (ad 3 dec. in diam.), obscure limitatae. Perithecia nigra, numerosa, aequaliter distributa, adulta $\frac{1}{6}$ mill. in diam., prominentia. Sporulae oblongae vel elongato-ellipticae, ad polos rotundatae, hyalinae, $7 \times 2\frac{1}{3} \mu$.

17. PHYLLOSTICTA VINCICOLA Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Vinca major*. Nunspeet, 9 Juli 1899; de Heer BEINS. — Maculae amphigenae, nigrae, quoad formam et dimensiones valde diversae, irregulariter limitatae, utrimque fertiles. Perithecia minima, in parenchymate foliorum abscondita, vertice perforata. Sporulae initio in globulum albidum, perithecii orificium obstruentem coalitae, singulae ellipticae, ad polos obtusissimae, hyalinae, biocellatae, basidiis filiformibus, sporulis multo longioribus suffultae, $3\frac{1}{2}-4\frac{2}{3} \times 1\frac{3}{4}-2 \mu$. — Differt a *Phyll. Vincae* Thüm., *Phyll. Vincae majoris* Allescher, *Macrophoma Vincae* Berl. et Vogl. et *Macrophoma cylindrospora* Berl. et Vogl., nunc praesentia guttularum, tunc iterum dimensionibus sporularum reductis.

PHOMA Fries.

18. PHOMA AMYGDALI Oud. n. sp. — Op de takken van *Amygdalus communis*. Nunspeet, 27 April, 1899; de Heer BEINS. — Perithecia parva ($\frac{1}{10}$ mill.), centro perforata. Sporulae breve-ellipticae, $4-5 \times 3 \mu$, hyalinae, continuae; guttulis destitutae.

19. PHOMA COLCHICAE Oud. n. sp. — Op de bladstelen van *Staphylea colchica*. — Nunspeet, Maart 1898; de Heer BEINS.

Perithecia numerosa, $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ mill. in diam., per totam petiolorum superficiem irregulariter dispersa, epidermide perpetuo tecta, prominentia, vertice exposito perforata, circa ostiolum epidermidis portiu-
cula annulari nigrefacta ornata. Sporulae angustius vel latius oblongae, rectae, perfecte hyalinae, ad polos obtusiusculae, continuuae, nitide 2-, 3-vel 4-guttalatae, $8-10 \times 3-4 \mu$.

Maculae stromaticae nigrescentes, linea atra subinde distinctissime cinctae, quarum mentio facta est a mycologis Berlese et Voglino in descriptione *Phomae Brunaudi* (Sacc. Syll. III, 150), in ramulis nostris certe non defecerunt; relationem attamen has inter et perithecia supra descripta revera existere, nobis non licuit.

Phoma colchicae ab affinis *Ph. Robergeana*, *Ph. Staphyleae* et *Ph. Brunaudi*, omnibus ramorum *Staphyleae colchicae* incolis, luculenter differt guttularum valde conspicuarum, nitidissimarum in sporulis praesentia, nec non peritheciolorum volumine.

20. PHOMA CORNICOLA Oud. n. sp. — Op de takken van *Cornus alba*. — Naaldwijk, 1866; wijlen Dr. J. E. VAN DER TRAPPEN.

Maculae nullae. Perithecia numerosissima, conferta, perpetuo sub epidermide occultata, prominentia, vertice exposito perforata, $\frac{1}{4}$ mill. in diam. Sporulae ellipticae, $5 \times 2\frac{1}{2} \mu$, rectae, hyalinae, continuuae, biocellatae.

Differt nostra species a *Phoma Corni* sporulis suis minoribus ($5 \times 2\frac{1}{2} \mu$ contra $8-10 \times 2-3 \mu$), rectis, ellipticis (neutiquam oblongo-cylindricis); a *Phoma thallina* absentia macularum linea purpurina limitatarum; a *Phoma Corni succicae* peritheciis confertis, nec non sporulis suis ellipticis (neque cylindricis); a *Phoma candidula* peritheciis confertis, nec non sporulis suis ellipticis, rectis (nec cylindricis, rectis et curvatis commixtis).

* PHOMA DESCISCENS Oud. n. sp. — Op takjes van *Vitis vinifera*. cf. Hedwigia XXXVII (1898) p. 314.

* PHOMA DOUGLASHI Oud. n. sp. — Op de kegelschubben van *Abies Douglasii*. cf. Hedwigia XXXVII (1898) p. 314.

21. PHOMA COSMI Oud. n. sp. — Op de stengels van *Cosmos bipinnatus*. — Nunspeet, 5 Sept. 1899; de Heer BEINS.

Perithecia caespitosa, nigra, globuloso-depressa, sub epidermate abscondita, $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{6}$ mill. in diam., minute papillata, vertice perforata;

sporulae oblongae, continuae, hyalinae, ad polos rotundatae, eguttalatae, $9\frac{1}{3} \times 2\frac{1}{2} \mu$.

22. PHOMA EUPHORBIPHILA Oud. n. sp. — Op de stengels van *Euphorbia Lathyris*. — Naaldwijk, Dec. 1866; wijlen Dr. J. E. VAN DER TRAPPEN.

Perithecia numerosissima, conferta totamque internodiorum superficiem occupantia, perpetuo sub epidermide occultata, parum prominentia, tandem vertice exposito perforata et circa ostiolum portiuncula epidermidis annulari nigricante ornata, $\frac{1}{4}$ mill. sine, mill. 1 cum zona nigricante in diam. metientia. Sporulae oblongae vel subelavatae, rectae vel curvatae, $7-9 \times 2\frac{1}{2} \mu$, 1- ad 4-guttulatae, hyalinae, continuae.

*PHOMA FRANGULAE Oud. n. sp. — Op dunne takken van *Rhamnus Frangula*. cf. Hedw. XXXIV (1898) p. 314.

23. PHOMA HAMAMELIDIS Oud. N. K. A. 3, I, 487. — Dit moet wezen *Phoma Haesiae* Oud. n. sp. Op takken van *Halesia tetraptera*. Nunspeet, 7 Maart 1898; de Heer BEINS.

De naam der plant werd mij eerst verkeerd, later verbeterd opgegeven.

24. PHOMA IDAEI Oud. n. sp. — Op de takken van *Rubus idaeus*. Nunspeet, 3 Febr. 1899; de Heer BEINS.

Perithecia orbiculari-depressa, $\frac{1}{5}-\frac{1}{4}$ mill. in diam., vertice perforata, membrana justo crassiore praedita, perpetuo sub epidermidis portiunculo scutiformi, elliptico vel oblongo, nigro et paullo micante, ad polos acutato, $1-2 \times 1$ millim., occultata. Sporulae ellipticae vel oblongae, ad polos rotundatae, hyalinae, biocellatae, $7-8\frac{1}{6} \times 2\frac{1}{3}-3\frac{1}{2} \mu$, basidiis sporularum longitudinem attingentibus suffultae.

* PHOMA INEXPECTATA Oud. n. sp. — Op de naalden van *Abies pectinata*. Cf. Hedw. XXXVII (1898), p. 176.

* PHOMA INOPINATA Oud. n. sp. — Op de naalden van *Pinus Strob.* Cf. Hedw. XXXVII (1898), p. 177.

25. PHOMA LARICIS Oud. n. sp. — Op de takjes van *Larix decidua*. Scheveningen, Mei 1894.

Perithecia caespitose aggregata, subglobosa, primo sub peridermate abscondita, postea exposita, atra, $100-250 \mu$ in diametro. Sporulae ellipticae, hyalinae, continuae, eguttalatae, $7 \times 2\frac{1}{2} \mu$.

26. PHOMA NEGUNDINIS Oud. n. sp. — Op de takken van *Negundo fraxinifolia*.

Perithecia numerosissima, primitus sub peridermate abscondita, tandem exposita, 140 μ in diam., ochracea, vertice perforata. Sporulae ellipticae, continuac, hyalinae, $4\frac{2}{3} \times 3\frac{1}{2} \mu$.

27. PHOMA OENOTHERICOLA Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Oenothera biennis*. Nunspeet, 13 Maart 1898; de Heer BEINS.

Perithecia inordinate distributa, sub epidermate latentia, lenti-formia, vertice perforata, $\frac{1}{10}$ mill. in diam. Cellulae epidermales ostiolo perithecii contiguae saturatius tinctae quam aliae magis distantes. Sporulae breviter oblongae, $7 \times 2\frac{1}{3} \mu$, eguttulatae, hyalinae.

Differt haec nostra species a *Phoma oenotherella* Sacc. sporulis angustioribus ($7 \times 2\frac{1}{2} \mu$ contra $7 \times 4 \mu$) et colore cellularum perithecii ostiolum circumdantium; a *Phoma Oenotherae* Sacc. et *Phoma Onagrarearum* Cooke guttularum in sporulis absentia; a *Phoma Onograrearum* insuper sporularum latitudine minore ($7 \times 2\frac{1}{2} \mu$ contra $6-8 \times 3\frac{1}{2}-4 \mu$).

*PHOMA QUERNEA Oud. n. sp. Op takken van *Quercus Robur*. — Nunspeet, 7 Maart 1898; de Heer BEINS. Cf. Ned. Kr. Arch. 3, I, 489.

28. PHOMA SACCARDOI Oud. — Op de ontschorste takken van *Sambucus nigra*. Naaidwijk, 1864; wijlen Dr. J. E. VAN DER TRAPPEN.

Toen ik op blz. 491 van het 1^e deel der 3^e serie van het Nederl. Kruidk. Archief (1898) van *Phoma vicina* Desm. melding maakte als eene voor ons vaderland nieuwe indigena, sprak ik de onderstelling uit, dat *mijne* exemplaren niet van de door den Heer SACCARDO in Syll. III, 71 beschrevene zouden verschillen, niettegenstaande de maat ($5 \times 2 \mu$) der door den Italiaanschen mycoloog onderzochte sporen niet met die van DESMAZIÈRES en van mijzelfen ($7-5 \times 1.9 \mu$) overeenstemde. Toen ter tijd had ik echter de gelegenheid nog niet gehad om kennis te maken met *Phoma vicina* Saccardo, die aan ontschorste takken van *Sambucus nigra* gebonden is. Thans echter, nu ik in het bezit van dergelijke voorwerpen gekomen ben, heb ik mij kunnen overtuigen dat zulk eene identiteit tusschen de beide Phoma's, als waarvan ik hierboven gewaagde, niet bestaat, en dat zij dus niet met een en denzelfden naam mogen worden aangeduid. Voor *Phoma vicina* Sacc. werd door mij, om deze reden, *Phoma Saccardoii* in de plaats gesteld.

Zeker is het niet te ontkennen dat de basis der perithecia bij beide soorten tot op geringe diepte in het hout der takken is weggedoken, maar dit neemt niet weg dat de perithecia van *Phoma vicina* Desm. er veel forscher uitzien, dikkere wanden hebben en nooit anders dan op met schors bedekte takken van den Vlierstruik

voorkomen, terwijl die van *Phoma Saccardoï* Oud. veel teerder en kleiner zijn, een doorschijnenden vliezigen wand hebben, en aan ontschorste takken de voorkeur geven.

*PHOMA SALICELLA Oud. n. sp. — Op de takken van *Salix cinerea*. — Nunspeet, 7 Maart 1898; de Heer BEINS. — Cf. N. Kr. Arch. 3, I, p. 490.

29. PHOMA SALISBURYAE Oud. n. sp. — Op de takken van *Salisburya adianthifolia*. — Kruidtuin te Leiden, Aug. 1893.

Perithecia numerosa, inordinate distributa, orbicularia, nigra, $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ mill. in diam., primo sub peridermate latentia, postea in fissuris corticis exposita, vertice perforata. Sporulae fusiformes, ad polos anguste rotundatae, hyalinae, continuae, eguttulatae, $9 \times 2 \mu$.

*PHOMA SEMPERVIRENTIS Oud n. sp. — Op de nog groene takken van *Lonicera sempervirens*. — Nunspeet, 15 April 1898; de Heer BEINS. — Cf. Hedw. XXXVI (1898) p. 315.

30. PHOMA SOLANIPHILA (Oud. n. sp. — Op de stengels van *Solanum nigrum*. — Nunspeet, 19 Dec. 1899; de Heer BEINS. — Perithecia laxe caespitosa, sub epidermide latentia, postremo exposita, sphaeroideo-depressa, 140 — 160μ in diam., nigra, vertice perforata. Sporulae ellipticae, hyalinae, continuuae, eguttulatae, ad polos rotundatae, $4\frac{2}{3}$ — $7 \times 2\frac{2}{3}$ — 3μ .

Differt a *S. dulcamarina*, *pampeana*, *Dulcamarae* et *solanicola*, absentia guttularum, et a *P. europaea* et *Solani* sporularum dimensionibus descendentibus.

*PHOMA SUBTILISSIMA Oud. n. sp. — Op de verdroogde bloemstelen van *Cytisus Laburnum*. — Cf. Hedw. XXXVII (1898) p. 315.

31. PHOMA TATARICOLAE Oud. n. sp. — Op de nog niet ontschorste takken van *Lonicera tatarica*. — Nunspeet, 5 Maart 1899. Perithecia numerossima, nunc totam internodiorum superficiem occupantia, tunc vero gregatim conferta limitesque macularum pallescentium valde extensarum non excedentia, sub peridermate occultata, postea autem vertice suo perforato, intra zonulam nigrescentem incluso, exposita. Sporulae nunc ellipticae, tunc vero paullo elongatae, ad polos rotundatae, biocellatae, hyalinae, 7 — $8 \times 3\frac{1}{2}$ — 4μ .

Species nequitquam confundenda neque cum *Ph. oblongata* Briard et Henrich (Sacc. Syll. X, 145), nec cum *Ph. Mariae*, quae ambae *lignicolae*;

neque cum *Ph. cryptica* Sacc. (Syll. III, 69), cujus sporulae forma recedunt; neque cum *Ph. minutula* Sacc. (Syll. III, 70), cujus sporulae voluminosiores; neque cum *Ph. tatarica* Allescher (Wint. Kr. Fl. VI, 221), cujus sporulae non tantum voluminosiores sed insuper forma recedunt; neque cum *Ph. xylostei* Cooke et Harkness (Sacc. Syll. III, 70) et *Ph. viventis* Cooke (Sacc. Syll. X, 145), quarum sporulae voluminosiores.

32. PHOMA THYRSIFLORAE Oud. n. sp. — Op de stengels van *Lysimachia thyrsoflora*, gezamenlijk met *Ascochyta Lysimachiae* Oud. Nunspeet, 15 April 1898; de Heer BEINS. — Maculae nullae. Perithecia minima ($\frac{1}{10}$ mill. in diam.), laxe caespitosa, sub peridermate occultata, prominentia, denique vertice perforata. Sporulae breve-ellipticae, hyalinae, eguttulatae, $3\frac{1}{2}$ —5 \times $2\frac{1}{3}$ —3 μ .

Differt a *Ph. Lysimachiae* sporulis multo minoribus ($3\frac{1}{2}$ —5 \times $2\frac{1}{3}$ —3 μ contra $10 \times 4\frac{1}{2}$ —5 μ).

33. PHOMA TRIACANTHI Oud. n. sp. — Op de doornen van *Gleditschia triacanthos*, in gezelschap van *Ph. Gleditschiae*. — Nunspeet, 18 Maart 1899; de Heer BEINS.

Perithecia nunc aequaliter distributa, tunc caespitose aggregata, majoribus et minoribus commixtis, sub peridermate latentia, p. m. prominentia, denique in fissuris longitudinalibus rectis vel curvatis, simplicibus vel ramosis, exposita. Sporulae oblongae, ad polos late rotundatae, hyalinae, nitide biocellatae, $7 \times 2\frac{1}{3}$ μ .

34. PHOMA TYPHICOLA Oud. n. sp. — Op de stengels van *Typha latifolia*. — Nunspeet, 21 Mei 1899; de Heer BEINS.

Perithecia primo sub epidermide latentia, postremo exposita, minima, nigra. Sporulae ellipticae vel oblongae, ad polos rotundatae, continuae, hyalinae, eguttulatae, $3\frac{1}{2}$ —5 \times $2\frac{1}{3}$ μ . (Pl. IV, fig. 3).

35. PHOMA VIBURNICOLA Oud. n. sp. — Op de takken van *Viburnum Oxycoccos*, in gezelschap van *Ascochyta viburnicola*. — Nunspeet, 14 April 1899; de Heer BEINS.

Perithecia numerosa, parva, diu sub peridermate occultata. Sporulae ellipticae, hyalinae, continuae, eguttulatae, 5 — $6 \times 3\frac{1}{2}$ μ .

MACROPHOMA Berlese et Voglino.

36. MACROPHOMA CAPSELLAE Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Capsella Bursa pastoris*. — Apeldoorn, 26 Juli 1899; O. — Perithecia conferta, primo epidermide velata, denique exposita, nigra.

Sporulae ellipticae vel elliptico-oblongae, hyalinae, continuac, ad polos rotundatae, biocellatae, $16 \times 6 \mu$.

De grootte der sporen gedooft niet dat deze soort onder het geslacht *Phyllosticta* worde opgenomen.

37. *MACROPHOMA ILICIS* (Desm.) Oud. — Op de bladeren van *Ilex Aquifolium*, door DESMAZIÈRES onder den naam van *Phoma Ilicis* verspreid in zijne vroeger uitgegeven: „Plantes Cryptogames de France”, 1^e S., 1^e Ed., N^o. 1290, en door SACCARDO onder denzelfden naam opgenomen in Syll. III, p. 106.

Perithecia hypophylla, numerosissima, subconferta, saepe intra limites macularum pallescentium coacervata, valde prominentia, sub epidermide occultata, vertice perforata, nigra, $\frac{1}{5}$ ad $\frac{1}{4}$ mill. in diam. Sporulae ellipticae vel ovatae, hyalinae, continuac, $12-15 \times 6-7 \mu$, initio protoplasmate nebuloso repletae, denique guttula voluminosa centrali ornatae, ad polos late rotundatae, longe pedicellatae, apice passim apiculatae.

Nu het geslacht *Macrophoma* door BERLESE en VOGLINO in de wetenschap is ingevoerd voor de soorten van *Phoma*, wier sporen 15 of meer mikrons lang zijn, was het noodig *Phoma Ilicis* Desm. daarheen over te brengen. Met den naam in SACCARDO's Syll. (III, 106) behoort hetzelfde te gebeuren.

SCLEROTIOPSIS Spegazzini.

38. *SCLEROTIOPSIS POTENTILLAE*. Oud. n. sp. -- Op de bladeren van *Potentilla procumbens* (*Tormentilla reptans*). — Nunspeet, 26 Augustus 1898; de Heer BEINS.

Perithecia innata, semiglobosa, nigra, submicantia, adulta p. m. 1 mill. in diam., nunc ad faciem foliorum superiorem, tunc vero ad inferiorem prominentia, absque ullo ostioli vestigio, membrana fragili, indistincte parenchymatosa instructa. Basidia filiformia, recta. Sporulae acrogenae, solitaires, cylindricae, semilunares, indistincte mucronatae, hyalinae, continuac, $7-9\frac{1}{3} \times 2 \mu$. — (Pl. IV, fig. 4).

Onze beschrijving van *Scl. Potentillae* komt bijna geheel overeen met die van *Scl. australasiaca*, door SPEGAZZINI bekend gemaakt in SACCARDO's Syll. III, p. 184. Daar er echter tusschen den vorm en de inwendige kleur van de perithecia der beide fungi, de grootte hunner sporen, en den aard hunner voedsterplant, grootere en kleinere verschillen vielen op te merken, meende ik mij gerechtigd, de beide soorten van *Scl.*: *Scl. Potentillae* op *Potentilla procumbens*

en *Scl. australasiaca* op *Eucalyptus Globulus*, nevens elkander te lateri voortbestaan en niet ineen te smelten.

39. SCLEROTIOPSIS PITYOPHILA (Cda) Oud.; Phoma pityophila Sacc. Syll. III, 101; Allescher in Wint. Kr. Fl. VI, 199; Sphaeronema pityophila Corda Ic. Fg. 40 et tab. VIII, fig. 116. — Op de naalden van *Pinus sylvestris*. — Nunspeet, 1899; de Heer BEINS.

Perithecia amphigena, primo abscondita, in acuum parenchymate immersa, postremo exposita, corporaque sistencia sclerotiformia, nigra, nunc separata et subsphaerica, tunc vero coalita et irregularia. Quodvis corpusculum e stratis quasi duobus compositum: uno scilicet magis superficiali, parenchymatoso, nigrescente, crassiore, densiore; altero, magis interiore, parenchymatoso, pallide-flavo, tenuiore, molliore, dum constat colorem nigrescentem cellularum membranis, colorem pallide-flavum vero cellularum contentis esse proprium. Sporulae maturae ex orificio accidentali, irregulari, non autem ex ostiolo naturali protrusae, corpuscula sistunt oblonga, hyalina, ad polos rotundata, uniguttulata (?)

RABENHORSTIA Fries.

*RABENHORSTIA CLANDESTINA Fr.; Sacc. Syll. III, 244. Op doode takken van *Sorbus Aucuparia*. — Nunspeet, 9 Mei 1898; de Heer BEINS.

Eene volledige beschrijving van dezen ter nauwernood gekenden en door SACCARDO zeer oppervlakkig beschreven fungus, gaf ik in Hedwigia XXXVII (1898) p. 315.

*RABENHORSTIA SALICIS Oud. n. sp. Op de takken van *Salix repens*. Nunspeet, 5 Mei 1898; de Heer BEINS. — Hedw. XXXVII (1898) p. 317.

PLACOSPHERAERIA Saccardo.

40. PLACOSPHERAERIA PRUNI Oud. n. sp. Op de jonge takken van *Prunus domestica*. Nunspeet, 27 April 1899; de Heer BEINS.

Stromata ad ramulorum superficiem numerosa, oblonga, $\frac{1}{2}$ ad 1 centim. longa, 2 ad 3 mill. lata, juniora rufescentia, vetustiora fuliginosa, intermixtis nonnullis annulo fuliginoso ad ambitum inclusis, centroque rufescente, subprominente. Includunt cavernulas plures indivisas, basidiis filiformibus, conidia quoad longitudinem subaequantibus, vestitas. Conidia partim cylindrica, ad polos rotundata, partim fusiformia, subacutata, semper hyalina, 2-vel pluriocellata.

FUSICOCCUM Corda.

41. FUSICOCCUM CORNI Oud. n. sp. Op de takken van *Cornus alba*. — Nunspeet, 15 Sept. 1899; de Heer BEINS. — Perithecia vulgo maculicola, sparsa, nigra, sub peridermate abseondita, p. m. prominentia, $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ mill. in diam., tandem vertice perforata, plurilocularia, loculis septisque membranaceis; sporulae fusiformes, ad polos anguste-rotundatae, 9 — 12×2 — $3\frac{1}{2} \mu$, continuae, hyalinae, eguttulatae; basidia acieularia, sporis duplo longiora.

CYTOSPORELLA Sacc.

42. CYTOSPORELLA QUERCUS Oud n. sp. Op takken van *Quercus Robur*. — Valkenburg (L.); April 1900; de Heer J. RICK. — Stromata corticola numerosa, sparsa, polymorpha, saepe sinuosolimitata, verruciformi-depressa, 1 ad 3 cent. lata, intus fuscescentia, incomplete pluricellularia, locellis quoad amplitudinem valde variabilibus; sporulae globulosae, hyalinae, ad basin subcontractae, $9\frac{1}{3}$ — $11\frac{2}{3} \mu$, basidiis brevibus suffultae.

Differt a *C. Populi* Oud. (Ned. Kr. Arch. 2, V, 494; Sacc. Syll. X, 242) stromatibus multo robustioribus et sporulis multo majoribus ($9\frac{1}{3}$ — $11\frac{2}{3} \mu$ contra 7μ).

CYTOSPORA Ehrenberg.

43. CYTOSPORA DASYCARPI Oud n. sp. Op de takken van *Acer dasycarpum*. — Scheveningen, Mei 1895; Bussum, April 1900; de Heer KONING.

Pustulae sparsae, quoad amplitudinem magnopere variabiles, convexae, primo clausae, postea, peridermate varie fissis, perviae. Stromata nigra, intus lacunosa, lacunis septis spuriis in loculamenta plurima inaequalia concentricè divisis. Sporulae fere globulosae, cum ellipticis et brevi-fusiformibus inaequaliter mixtae, continuae, hyalinae, 1 — 3×1 — 2μ , basidiis longis, tenerrimis suffultae.

44. CYTOSPORA FRAXINICOLA Oud. n. sp. Op de jonge, dunne takken van *Fraxinus excelsior*. — 's Gravenhage, April 1889.

Differt a *C. Fraxini* Delacroix (Bull. de la Soc. mycol. de France, 1890, p. 184 et tab. XX fig. V; SACCARDO Syll. X, 245) basidiis multo longioribus (25μ contra 10μ) et sporulis angustioribus ($7 \times 1\frac{1}{2} \mu$ contra $7 \times 2\frac{1}{2} \mu$).

*CYTOSPORA OPACA Oud. n. sp. — Op de takken van *Ilex opaca*. Cf. N. K. A. 3, I, 492 et Hedw. XXXVII (1898) p. 177.

*CYTOSPORA SELENESPORA Oud. n. sp. — Op de takken van *Sorbus Aucuparia*. — Nunspeet, 3 Maart 1898; de Heer BEINS. — Cf. Ned. Kr. Arch. 3, I, 493.

CEUTHOSPORA Greville.

45. CEUTHOSPORA FRAXINICOLA Oud. n. sp. Op takken van *Fraxinus excelsior*. — Amsterdam, Januari 1877; O.

Stromata numerosa, inordinate distributa, primo occultata, tandem exposita laciniisque peridermatis rupti circumcincta. Perithecia caespitose aggregata, parte sua dimidia superiore rotundata libere prominentia, coriacea, nigra, sine ostioli vestigio. Sporulae minimae, bacillares, hyalinae, simul cum magna mucilaginis copia ex variis evolutionis centris protrusae, $4\frac{1}{3} \times 1\frac{1}{6} \mu$, singulae basidio filiformi 9μ p. m. longo suffultae.

Differt nostra a *C. Fraxini* Tognini (Seconda Contrib. micol. tosc. p. 10 et Sacc. Syll. IX, 510), cujus plena diagnosis adhuc desideratur, sporulis multo minoribus ($4\frac{1}{3} \times 1\frac{1}{6} \mu$ contra $6-7 \times 3 \mu$).

β. Phaeosporae.

CONIOTHYRIUM Corda.

46. CONIOTHYRIUM LABURNIPHILUM Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Cytisus Laburnum*. — Nunspeet, Oct. 1898; de Heer BEINS.

Maculae amphigenae, orbiculares, oblongae vel irregulares, 2 ad 10 mill. latae, primo saturate-fuscae, postea pallescentes, postremo albidae, pallide-purpureo-marginatae, fragillimae. Perithecia epiphylla, epidermide velata, numerosa, minima, diam. $\frac{1}{10}$ mill. raro superantia, parte centrali paullo prominente et perforata. Sporulae brevis ellipticae, $4\frac{2}{3} \times 3\frac{1}{2} \mu$, pallide-olivaceae, in mucilaginem dilutam immersae, continuatae, eguttulatae.

Differt a *C. olivaceo* praesentia macularum, peritheciolorumque nec minus sporularum mensuris reductis.

*CONIOTHYRIUM PSAMMAE Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Psamma littoralis* (= *Ammophila arenaria*). Cf. Hedw. XXXVII (1898) p. 177.

47. CONIOTHYRIUM PYXIDATAE Oud. n. sp. Op *Cladonia pyxidata*. — Valkenburg (L.) 1899; de Heer J. RICK.

Perithecia perfecte sphaerica, minutissima, vix $\frac{1}{10}$ mill. in diam., nigerrima; sporulae globosae vel subglobosae, dilute-olivaceae, vix

$2\frac{1}{3} \mu$ in diam., laeves, continuae, basi sua applanata vel truncatiuscula basidio crassiusculo brevissimo imposita.

Differt a *C. lichenicola* Karst. Symb. XX, 104, sporulis minoribus ($2\frac{1}{3} \mu$ contra 3μ), neque ovoideo-oblongis vel clavulatis, neque basi attenuatis, neque fuligineis, basidiis tandem brevioribus (2μ contra 6μ); a *C. Cladoniae* Ell. Everh. Sacc. in Syll. X, 268, peritheciis fere duplo minoribus ($\frac{1}{14}$ — $\frac{1}{10}$ contra $\frac{1}{6}$ mill.), non obconico-cylindraceis, supra subtruncatis, sporis dilutius tinctis, minoribus ($2\frac{1}{3}$ contra 3μ), basidiis multo brevioribus (2 c. 6μ).

48. CONIOTHYRIUM TAMARICIS Oud. n. sp. Op de dunne takjes van *Tamarix gallica*. — Nunspeet, 22 Oct. 1898; de heer BEINS.

Perithecia numerosa, sparsa, parva ($\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{8}$ mill.), globulosa, epidermide velata, prominentia, nigra. Sporulae ovatae, primo hyalinae, denique lutescentes, $7 \times 3\frac{1}{2} \mu$, guttula centrali elliptica insignes (Pl. IV, fig. 5).

Differt a *C. tamaricella* Brun. (Sacc. Syll. XIV, 923) sporulis pallidis neque „intense-olivaceis”, et longioribus (7μ contra $2\frac{1}{2}$ — 6μ).

HAPLOSPORELLA Spegazzini.

49. HAPLOSPORELLA JUGLANDIS (Schum.) Oud. n. sp. (Naemaspora Juglandis Schumacher Flora Saellandiae II, 178; Cytospora Juglandis Rab. Kr. Fl. 148; Sacc. Syll. III, 267). — Op de takken van *Juglans regia*. — Naaldwijk, Nov. 1866; wijlen Dr. J. E. VAN DER TRAPPEN.

Perithecia numero 4 ad 7 in stromate verruciformi, fere carbonisato, nigro, primo latente, postea in corticis vulnere large hiantes, mill. 1 lato, peridermatis laciniis circumcincto, exposita. Sporulae globulosae ($2\frac{1}{3} \mu$ in diam.) vel breve-ellipticae ($4\frac{2}{3} \times 2\frac{1}{3} \mu$), continuae, fuliginosae, basidio brevi suffultae.

γ. Hyalodidymae.

ASCOCHYTA Libert.

*ASCOCHYTA ACORI Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Acorus Calamus*. — Cf. N. K. A. 3, I, 496 et Hedw. XXXVII (1898) p. 177.

*ASCOCHYTA EUPHRASIAE Oud. n. sp. — Op de stengels van *Euphr. officinalis*. — Nunspeet, 11 Maart 1898; de Heer BEINS. Cf. Ned. Kr. Arch. 3, I, 496.

*ASCOCHYTA GROSSULARIAE Oud. n. sp. — Op de takken van

Ribes Grossularia. — Cf. N. K. A. 3, I, 497 et Hedw. XXXVII (1898) p. 178.

50. ASCOCHYTA HYPOCHOERIDIS Oud. n. sp. Op de bloemstengels van *Hypochoeris glabra*. Nunspeet, 5 Mei 1899; de heer BEINS.

Perithecia in maculis pallescentibus inordinate distributa, primo epidermide velata, prominentia, postea exposita, nigra, vertice perforata. Sporulae exacte cylindricae vel elongato-clavatae, ad polos rotundatae, vulgo rectae, rarius curvulae, hyalinae, imo quum in majorem copiam condensatae offenduntur, initio biocellatae, postea septo transversali dimidiatae. In sporulis clavatis pars anterior latior et paullo longior, pars posterior contra angustior et brevior (Pl. IV, fig. 6).

*ASCOCHYTA IDAEI Oud. n. sp. — Op de takken van *Rubus idaeus*. Cf. N. K. A. 3, I, 497 et Hedw. XXXVII (1898), p. 178.

51. ASCOCHYTA IGNOBILIS Oud. n. sp. Op de stengels van *Alisma Plantago*. Nunspeet, 13 Maart 1898; de Heer BEINS.

Maculae nullae. Perithecia primo epidermide velata, postea exposita, nigra, orbiculari-depressa, vertice perforata, 125—170 μ in diam. Sporulae cylindraceae, ad polos rotundatae, hyalinae, 9—12 \times 3 μ , indistincte biocellatae, per longius tempus continuatae, denique septo transversali aegre visibili, iodio addito vero mox optime distinguendo, dimidiatae.

A. ignobilis differt ab *A. Alismatis* Ellis et Everhart, Journ. of Mycol. 1889, p. 148 et Sacc. Syll. X, 307, quae in foliis offenditur, absentia macularum, peritheciis multo majoribus, sporulis paullo minoribus, praedilectione pro foliis.

52. ASCOCHYTA LACTUCAE Oud. n. sp. — Op de bloemstengels en hunne takken van *Lactuca sativa*. — Naaldwijk, 1874; wijlen Dr. J. E. VAN DER TRAPPEN.

Perithecia in caespites aggregata, globuloso-depressa, epidermide velata, tandem exposita, nigra, vertice perforata, $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{6}$ mill. in diam. Sporulae oblongae, hyalinae, ad polos rotundatae, biloculares, 12—15 \times 3 $\frac{1}{2}$ μ , medio superficialiter constrictae.

53. ASCOCHYTA LEDICOLA Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Ledum palustre*, te zamen met *Thoracella Ledi* Oud. — Nunspeet, 29 Sept. 1898; de Heer BEINS.

Perithecia epiphylla, parum numerosa, inordinate distributa, $\frac{1}{8}$ mill. in diam., tandem vertice perforata. Sporulae fusiformes, hya-

linae, ad polos acutae, biloculares, vix medio constrictae, $7-11 \times 2 \mu$.

Ascochyta Ledi Rostrup (Sacc. Syll. X, 295), in *caulibus* *Ledi palustris* degens, sporulas fert oblongas, ad polos rotundatas, voluminosiores ($12-13 \times 3 \mu$).

54. ASCOCHYTA LYSIMACHIAE Oud. n. sp. — Op de stengels van *Lysimachia thyrsiflora*, in gezelschap van *Phoma thyrsiflorae*. — Nunspeet, 15 April 1898; de Heer BEINS.

Maculae nullae. Perithecia laxae caespitosa, sub epidermidis portiuncula nigricante, in longitudinem protracta, p.m. prominente occultata, $\frac{1}{3}$ mill. in diam. Sporulae oblongae, ad polos rotundatae, hyalinae, bilocellatae, eguttulatae, medio non constrictae, $7-9\frac{1}{3} \times 2\frac{1}{3} \mu$. Basidia ter longiora quam sporulae.

55. ASCOCHYTA MENYANTHIS Oud. n. sp. (non Lasch, neque Libert, quae ambae sub genere *Septoria* militant). — Op de bladeren van *Menyanthes trifoliata*, in gezelschap van *Septoria Menyanthis*.

Perithecia amphigena, vulgo tamen hypogena, una cum peritheciis *Septoriae Menyanthis* in maculis fuscis, satis extensis, polymorphis irregulariter distributa. Sporulae breve-cylindraceae, hyalinae, ad polos rotundatae, $14-19 \times 2\frac{1}{3}-3\frac{1}{2} \mu$, biloculares, loculis nitide 1- vel 2-ocellatis. Septum, vulgo p.m. obscurum, iodio addito statim conspicuum fit.

*ASCOCHYTA MATTHIOLOAE Oud. n. sp. — Op de hauwen van *Matthiola incana*. — Cf. N. K. A. 3, I, 497 et Hedw. XXXVII (1898) p. 178.

*ASCOCHYTA MISERA Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Craetaegus monogyna*. — Cf. N. K. A. 3, I, 497 et Hedw. XXXVII (1898) p. 178.

*ASCOCHYTA MYRTILLI Oud. n. sp. — Op de verdroogde takjes van *Vaccinium Myrtillus*. — Cf. Hedw. XXXVII (1898), p. 317.
(Wordt vervolgd).

Scheikunde. — De Heer VAN BEMMELEN, als afgevaardigde voor Nederland bij de internationale atoomgewicht-commissie, deelt mede, dat blijkens berichten van de Commissie der „deutschen chemischen Gesellschaft“ van de negenenveertig leden der Atoomgewichts-commissien in de verschillende landen, veertig zich verklaard hebben voor de keuze van $0 = 16$ als grondslag.

Voorts hebben die Commissien zich bereid verklaard tot de instelling eener engere Commissie, en heeft elke Commissie een harer

leden daartoe aangewezen. Aangezien echter van zeer vele zijden' daarop gewezen werd, dat ook deze Commissie te talrijk zoude zijn, zoo heeft de Atoomgewichts-commissie der „deutschen chemischen Gesellschaft" (de Heeren LANDOLT, OSTWALD en SEUBERT) voorgesteld, dat slechts drie leden de nog engere Internationale Commissie zouden uitmaken, en wel één uit Amerika, één uit Engeland en één uit Deutschland. Deze zouden dan den verderen arbeid betreffende de Atoomgewichtstabel ter hand nemen, en zoo noodig de grootere Internationale Commissie raadplegen. Het laat zich verwachten dat deze regeling zal aangenomen worden, en voor het einde dezes jaars tot stand komen.

De Commissie der „deutschen chemischen Gesellschaft" heeft besloten ook aan de leeraars in Chemie, en aan de Analytische Praktici in Deutschland de gelegenheid te geven, zoo zij zulks verlangen, hunne meening te uiten. Zij geeft de buitenlandsche Vereenigingen, welke een lid der Internationale Commissie hebben afgevaardigd, in bedenking eene dergelijke oproeping in hunne organen te plaatsen. Aangezien thans de Internationale Commissie reeds tot stand is gekomen, komt het spreker niet wenschelijk voor, dat van wege de Akademie alsnog zulk eene oproeping geschiede.

Aldus wordt besloten.

De Heer VAN BEMMELEN biedt eene bijdrage aan tot de wetenschappelijke Biographie van G. J. MULDER: Kritisch-historische beschouwing van zijn werk „Scheikunde der bouwbare Aarde."

Deze bijdrage zou zijn opgenomen in de levensbeschrijving van MULDER, welke het overleden lid J. W. GUNNING het voornemen had te schrijven.

Nu de Heer GUNNING deze taak niet heeft kunnen voltooien, meent de Heer VAN BEMMELEN, dat het in het belang van de kennis van de wetenschappelijke beteekenis van MULDER gewenscht kon zijn, deze bijdrage hetzij in de Verhandelingen, hetzij in het Jaarboek te publiceeren.

Op de vraag van den Secretaris, of de Heer VAN BEMMELEN mischien bereid was de taak van den Heer GUNNING over te nemen, beloofde de Heer VAN BEMMELEN dit in nadere overweging te nemen.

Voor de Boekerij worden aangeboden :

1^o. door den Heer MARTIN: „Die Eintheilung der Versteinerungsführenden Sedimente von Java"; 2^o. door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM: „Die Bedeutung der Phasenlehre"; 3^o. door den Heer VAN

ROMBURGH „Caoutchouc en Getah Pertja in Nederlandsch-Indie” (Mededeelingen uit 's Lands Plantentuin N^o. XXXIX) en 4^o namens den Heer R. D. M. VERBEEK: „Voorloopig Verslag over eene geologische reis door het oostelijk gedeelte van den Indischen Archipel in 1899.

Na resumtie van het behandelde wordt de vergadering gesloten.

(10 October 1900.)

E R R A T A :

p. 100, onderste regel staat: 0.6×12.23 moet zijn: 0.6×19.23 ,
 p. 103 r. 18 v. o. staat: oxidatie van zuurstofarme bestanddeelen en
 aan korst
 moet zijn: oxidatie van zuurstofarme bestanddeelen
 der aardkorst.

In Mededeeling N^o. 59^a. pag. 199—212 lees: fig. 2 in plaats van fig. 1.
 Pag. 200 r. 9 v. b. „in x ” lees: die ook nog een lineaire functie van x
 mag zijn

„ „ r. 10 v. b. „hoeveelheid” lees: „hoeveelheden”
 „ ; r. 22 v. b. „en andere” lees: en werden andere

noot 1. „voor” lees: voor $\int p \, dx$

ibid. $\int_{\infty}^n + 9.1383$ lees: $\int_{\infty}^n p \, dx + 9.4383$

„ 201 r. 18 v. b. „door” vervalt
 „ „ r. 20 v. b. „voor” lees: van
 „ 202 r. 9 v. b. „empirisch juiste,” lees: , empirisch juiste
 „ „ r. 3 v. o. „uit de isothermen” lees: de isotherme uit die
 „ 203 r. 6 v. b. „constant” lees: constante
 „ „ r. 16 v. b. „of” vervalt
 „ „ r. 3 v. o. „kan” lees: kunnen
 „ 205 r. 19 v. b. „van” lees: in
 „ 209 r. 1 v. o. „gaat” lees: gaan
 „ 210 r. 11 v. b. „isotherm” lees: isotherme
 „ „ r. 12 v. b. „noot enz.” lees: noot in de vertaling van Meded.
 N^o. 56 in de Proceedings
 „ „ r. 20 v. b. „Zij” lees: De substitutielijnen
 „ 211 r. 8 v. b. „immer” lees: „immers”
 „ „ r. 5 v. o. substitutieliijn lees: substitutielijnen
 noot, achter „enkelvoudige stof” lees: (Verg. ook KAMER-
 LINGH ONNES, Kon. Akad. v. Wet. XXI, p. 13, 1881)
 „ 214 r. 1 v. o. „kritische” lees: absolute

- Pag. 215 r. 2 v. o. p_{k_1} lees: p_{k_2}
 „ 227 r. 13 v. o. $2\pi t$ lees: πt
 „ 228 r. 4 v. b. $2\pi t + 2xt^2$ lees: $\pi t + xt^2$
 „ „ r. 21 v. b. „manometer” lees: barometer
 „ 229 r. 14 v. b. „hoogten” lees: menisci
 „ 232 r. 2 v. b. 4.27 lees: 4.64
 „ 235 r. 7 v. o. „een” lees: „eene”
 „ 236 r. 3 v. b. 2.10^{-7} lees: 3.10^{-7}
 „ 237 tabel kolom F $14^{\circ}.3$ lees: $14^{\circ}.8$
 „ „ r. 26 „ A 22.30 lees: 22.20
 „ „ r. 32 en 33 „ E 5.7 lees: 5.5
 „ 239 r. 5 v. o. 0.00247 lees: 0.00245
 „ „ r. 6 v. o. 1.00247 lees: 1.00245
 „ 240 r. 2 v. b. enz. $z = 0.0036630$ lees: $z = 0.0036628$
 0.0036626 „ 0.0036624
 0.0036630 „ 0.0036628
 „ „ r. 6 v. b. $z = 0.0036629$.. $z = 0.0036627$

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING
DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING
van Zaterdag 27 October 1900.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN

Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD: Ingekomen stukken, p. 310. — Mededeeling van den Heer BEIJERINCK: „Over verschillende vormen van erfelijke variatie bij mikroben”, p. 310. — Mededeeling van den Heer HAMBURGER: „Over het doorlatingsvermogen der roode bloedlichaampjes voor NO_3^- en SO_4^- ionen”, p. 325. — Mededeeling van den Heer BEHRENS: „Die Unterscheidung fester Teerkohlenwasserstoffe auf mikrochemischem Wege”, p. 328. — Mededeeling van den Heer L. GEGENBAUER: „Ueber die MAC MAHON'sche Verallgemeinerung der NEWTON-GIRARD'schen Formeln”, p. 332 (aangeboden door Prof. JAN DE VRIES). — Mededeeling van den Heer BEIJERINCK: „Over het ontstaan van knoppen en knopvariëties bij *Cytisus adami*”, p. 336. — Mededeeling van den Heer LOBRY DE BRUYN: „Overzicht van de resultaten eener vergelijkende studie der drie dinitrobenzolen”, p. 342. — Mededeeling van den Heer KORTEWEG: „Aanvulling van het Verslag der Commissie voor het onderzoeken en inventariseeren der handschriften en bescheiden afkomstig van den Hoogleeraar VAN SWINDEN, p. 347. — Mededeeling van den Heer C. A. J. A. OUDEMANS: „Bijdrage tot de kennis van eenige tot hertoe onbeschreven of slechts oppervlakkig gekende fungi” (3e gedeelte), p. 347. — Mededeeling van den Heer ERNST COHEN: „Het Weston-kadmiumelement”, p. 363 (aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM). — Aanbieding van boekgeschenken, p. 365.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Op verzoek van den Voorzitter leest de Secretaris den gelukwensch voor, welken de Akademie gezonden heeft aan H. M. de Koningin, bij gelegenheid van Hoogstderzelver verloving met Hertog HENDRIK van Mecklenburg-Schwerin — en de dankbetuiging welke de Akademie de eer had van H. M. te ontvangen. Door applaus geeft de vergadering hare ingenomenheid te kennen.

Ingekomen zijn :

1°. Schrijven van den Minister van Binnenlandsche Zaken waarbij Z.Exc. doet toekomen één exemplaar van een door den Koning van Zweden goedgekeurd reglement betreffende de prijzen der Stichting-NOBEL.

2°. Schrijven van den Heer P. DROSTE te Haarlem dd. 10 October 1900, waarbij deze namens Administrateurs van het P. W. KORTHALS-fonds mededeeling doet, dat zij hunne goedkeuring hechten aan het voorstel om dit jaar de f 600.— uit het P. W. KORTHALS-fonds beschikbaar te stellen ten behoeve van een voorgenomen reis van Prof. F. A. F. C. WENT naar Suriname en dat de gelden ongeveer half November ter beschikking van de Akademie zullen gesteld worden.

Wordt besloten de Maatschappij ter bevordering van het Natuurkundig Onderzoek der Nederlandsche Koloniën daarmede in kennis te stellen.

Bacteriologie. — De Heer BEIJERINCK biedt eene mededeeling aan, getiteld: „*Over verschillende vormen van erfelijke variatie bij mikroben.*”

De belangrijke voordracht, welke de Heer HUGO DE VRIES in de vorige vergadering der Akademie gehouden heeft over het ontstaan van nieuwe vormen bij hogere planten, geeft mij aanleiding te wijzen op eenige waarnemingen aangaande hetzelfde onderwerp bij mikroben.

Ofschoon aan het kultiveeren van mikroben, vergeleken met hogere planten en dieren veel moeielijkheden verbonden zijn, is het niet te ontkennen, dat wanneer deze eenmaal zijn overwonnen, juist de mikroben een bijzonder geschikt materiaal voor het onderzoek van de wetten van erfelijkheid en veranderlijkheid zijn. Het uitgaan van het enkele individu, dat hierbij natuurlijk noodzakelijk is, is meestal bijna even eenvoudig als bij de hogere organismen, en alleen de ongewoonte doet dit zoo bezwaarlijk schijnen. De generaties volgen elkander snel op, honderden, ja duizenden individuen laten zich in hun nakomelingen met groote gemakkelijheid overzien; ver uiteen liggende afdeelingen van het natuurlijk systeem worden door de mikroben vertegenwoordigd; bij vele is de veranderlijkheid groot ¹⁾. Zelfs de moeielijkheid om de soorten en

¹⁾ Men vergelijke RODET, De la variabilité dans les microbes, Paris 1894. Literatuurbronnen ontbreken in dit boek en niet alle opgaven zijn betrouwbaar.

variëteiten te determineeren, dat vaak alleen door biochemische proefneming mogelijk is, kan tot een voordeel worden, omdat juist de biochemische onderscheidingsmethoden zeer nauwkeurig zijn, in vele richtingen uitgebreid, en door meting vergeleken kunnen worden. Zoo worden de soorten en variëteiten van melkzuurfermenten door titreeren, alkoholgisten met behulp van den saccharometer onderscheiden, terwijl willekeurige koolhydraten als grondslag van melkzuur- en alkoholgisting kunnen gekozen worden. Bij dit alles komt nog de omstandigheid, dat men met mikroben gemakkelijk concurrentie proeven kan nemen, hetgeen bij hoogere planten en dieren moeielijk of onmogelijk is, en het is welbekend hoe verfijnd de onderscheidingen zijn, welke daardoor aan het licht komen.

Bij het vergelijken van de met mikroben verkregen resultaten met de regels gevonden bij hoogere organismen, moet rekening gehouden worden, ten eerste, met het ontbreken van de sexualiteit, waardoor de variatie der mikroben met de knopvariatie der hoogere planten vergelijkbaar wordt en, ten tweede, met de ééncelligheid bij de mikroben. Wat het eerste punt betreft schijnen de ondervindingen aangaande de knopvarianten der hoogere planten te bewijzen, dat een essentieel verschil tusschen knopvariatie en zaadvariatie niet bestaat. Wat de ééncelligheid der mikroben aangaat, meen ik, dat daardoor de verschijnselen der variatie verduidelijkt, maar niet veranderd worden, in vergelijking met de veelcelligen. Men kan hierbij, al naar het standpunt, waarop men zich plaatst, de individueele mikrobe met het geheele individu van het hoogere organisme, of met een enkele weefselcel daarvan vergelijken, — beide vergelijkingen zijn juist ¹⁾.

1. *Degeneratie.*

In de bacteriologische laboratorïën is het van algemeene bekendheid, dat vele mikroben, bij het herhaalde overenten, langzame maar diep ingrijpende veranderingen ondergaan, zoo zelfs, dat lang voortgezette kulturen, volstrekt niet meer overeenstemmen met de beschrijvingen, die de ontdekkers, kort na de eerste isoleering uit de natuur, daarvan opgesteld hebben. In sommige gevallen kan de wijze waarop de verandering plaats heeft vrij nauwkeurig vervolgd worden; drie verschillende vormen van veranderlijkheid treden daarbij

¹⁾ Een belangrijke, hiermede in verband staande, beschouwing vindt men bij WHITMAN, *The inadequacy of the cell-theory of development. Biological Lectures at the Wood's Holl Laboratory, 1893, pag. 105, Boston 1894.*

op den voorgrond: de degeneratie, de transformatie en de gewone variatie.

Men isoleert een soort uit de natuur en bevindt, dat zij zich in de kulturen bij eenige overentingen, waarbij honderden of duizenden celgeneraties op elkander volgen, goed ontwikkelt, zoodat men aanvankelijk de meening verkrijgt met de voeding en de overige levensvoorwaarden bekend te zijn. Maar langzamerhand wordt het moeilijker de nieuwe overentingen flink te laten doorgroeien en ten slotte wordt het cultuurmateriaal lastig en oninteressant, en het zou geheel onherkenbaar zijn indien men niet de verschillende fasen van het degeneratieproces nauwkeurig had waargenomen. Langdurig kultiveeren boven de optimumtemperatuur van den groei, en een te sterke concentratie van het voedsel zijn in sommige gevallen de aanleiding tot de degeneratie. Bij eenige mikroaërophilen, bijv. bij de bacteriën van de „lange-wei” (*Streptococcus hollandiae*), is de onjuiste regeling van de zuurstofspanning oorzaak van een snel, in weinige dagen volledig verdwijnen van het kenmerk van de slijmvorming, terwijl eerst na veel langer tijd, door die zelfde oorzaak, de groei-kracht dezer bacterie volledig verdwijnt. In andere gevallen, bijv. bij een algemeen in de zee voorkomende lichtbacterie (*Photobacter degenerans* FISCHER) geschiedt de degeneratie zonder bekende oorzaak en in zeer korten tijd, zoodat binnen een paar weken de kulturen kunnen ophouden te bestaan. De degeneratie geschiedt niet sprongsgewijze maar continu en tast alle in kultuur gebrachte individuen gelijkmatig aan, zoodat zij niet door koloniën-selectie kan worden tegengehouden.

2. *Transformatie.*

Bij de transformatie gaat bij alle in kultuur gebrachte individuen een kenmerk verloren, terwijl daarvoor een ander in de plaats komt, of er ontstaat eenvoudig een nieuw kenmerk, of, eindelijk, er verdwijnt een kenmerk zonder duidelijke vervanging. Zoo worden de kulturen van *Photobacter luminosum* in den loop van eenige maanden donker door een langzaam transformatie-proces, waarbij zij in een sneller groeienden vorm veranderen, die het voedsel verder afbreekt dan de normale vorm. Hier is dus de vermeerdering der groei-kracht in plaats gekomen voor de vermindering der lichtkracht.

Het is opmerkelijk, dat de transformatie bij deze lichtbacterie somtijds plotseling ophoudt en vervangen wordt door een variatie-proces, waarbij, naast een volkomen donkere vorm (de variant) de lichtende vorm met de volle oorspronkelijke lichtkracht terug ont-

staat. Dit is niet hetzelfde als 't gewone atavisme, waarbij de stam, die den atavist afwerpt, niet verder verandert, maar is waarschijnlijk vergelijkbaar met het uiteenvallen van een bastaard in de beide componenten. Zeer langzame celdeeling, bijv. kultuur bij lage temperatuur, begunstigt dit verschijnsel. De oorzaak der transformatie kan daarentegen juist gelegen zijn in een al te snel proces van celdeeling, waarbij het photoplasma, dat langzamer schijnt te groeien dan het overige protoplasma, in ontwikkeling achter blijft.

Bij een andere langs onze kust algemeene lichtbacterie van het zeewater, *Ph. hollandiae*, zag ik tot dusver alleen transformatie, zoodat deze soort uit de kulturen spoedig als lichtbacterie verdwijnt.

Bij een pigmentbacterie (*Bacillus viridis*) zag ik, schijnbaar zonder andere verandering, het aanvankelijk zeer sterke vermogen om de gelatine te doen smelten langzamerhand bij alle individuen verloren gaan.

Omgekeerd heb ik bij sommige vibrionen op overeenkomstige wijze uit de gelatine niet-vervloeiende individuen, wèl-vervloeiende zien ontstaan.

De aldus in het leven geroepen nieuwe vormen maken, bij oppervlakkig onderzoek, geheel den indruk van nieuwe standvastige soorten. Zij kunnen daarmede echter niet gelijk gesteld worden omdat zij slechts door één of zeer weinige kenmerken van de moedervormen verschillen, waardoor zij, even als in het volgende geval, in het systeem als varianten plaats nemen.

3. *Gewone variatie.*

De derde en meest voorkomende vorm van de veranderlijkheid is de *gewone variatie*. Hierbij bestaat de normale vorm onveranderd voort, maar werpt nu en dan individuen af, de varianten, welke van het begin af aan eveneens constant zijn en constant blijven, maar nu en dan weder andere varianten, waaronder de normaalvorm als atavist kan voorkomen, afwerpen. Deze varianten komen waarschijnlijk overeen met vele bekende zoogenaamde variëteiten of rassen van kultuurplanten en huisdieren, en evenzoo, naar ik geloof, met de belangwekkende nieuwe vormen, welke de heer DE VRIES uit *Oenothera lamarckiana* heeft verkregen ¹⁾. Zij doen ook in vele opzichten denken aan de pleomorphie bij de Fungi, welke vooral in de gistvormen der

¹⁾ Verslag d. Verg. der Kon. Akad. van Wetensch. 29 Sept. 1900 pag. 246. Comptes rendus. T. 131 pag. 124 en 561, 1900.

Ustilagineën gemakkelijk in de laboratorïën is waar te nemen, en waarover vooral BREFELD vele onderzoekingen heeft gedaan ¹⁾).

De namen variant en subvariant heb ik gekozen, omdat ik in de hier beschouwde produkten van erfelijke variatie, die in schijn zeer veel, feitelijk slechts weinig van den normaalvorm verschillen, de laagste trappen van het natuurlijke stelsel boven het individu meen te zien, en daaraan worden, volgens de regels der botanische nomenclatuur, die namen gegeven ²⁾).

Ten aanzien van de afdeelingen boven de soort vindt DE CANDOLLE het niet noodig definities te geven, waarmede ik het geheel eens ben. Maar zonderling genoeg tracht hij dit wel te doen voor de rangen beneden het soortbegrip, waarbij hij de meerdere of mindere standvastigheid bij het uitzaaïen als maat voor de verschillen aanneemt. Dit is niet logisch, ook hier zijn definities onnoodig.

Waarschijnlijk geven verschillende oorzaken tot het ontstaan van varianten aanleiding. Langdurige groei bij ontoereikende voeding, en de langdurige inwerking van de eigen afscheidingsprodukten der mikroben, kunnen met vrij groote zekerheid als zulke oorzaken worden beschouwd.

De variant schijnt zelden, wellicht nooit, door één enkele celdeeling uit den moedervorm te ontstaan, maar eerst na eenige intermediaire deelingen, welke spoedig verlopen. Aan deze laatste deelingen beantwoorden de subvarianten, met neiging tot atavisme of verdere variatie, en alleen door koloniën-selectie houdbaar.

Ik zal thans enkele voorbeelden van gewone variatie beschrijven; vooreerst een paar gevallen van het ontstaan van erfelijk-standvastige varianten, die niet meer tot den stamvorm schijnen te kunnen terugkeeren, en dan het meer ingewikkelde geval van standvastige en veranderlijke varianten, waaronder sommigen met groote neiging tot atavisme, dat ik bij de West-indische lichtbacterie en verwanten nader onderzocht heb.

Ik zou deze voorbeelden met vele andere kunnen vermeerderen, want de meeste mikroben, waarmede ik mij langdurig heb beziggehouden, brachten in mijn kulturen meer of minder erfelijk-standvastige varianten voort. Buitengewoon veranderlijk zijn de myceliën der Fungi, waarvoor ik o. a. verwijs naar de verhoudingen bij de azijn-aethergist, welke ik in 1895 op het Natuur- en Geneeskundig Con-

¹⁾ Botanische Untersuchungen über Hefenpilze. Heft 5, 1883. Onovertroffen door de prachtige platen.

²⁾ A. DE CANDOLLE, Lois de la nomenclature botanique, 2e Ed. pag. 15, 1867, en Nouvelles remarques, pag. 48 en 63, 1883.

gres te Amsterdam beschreven en gedemonstreerd heb¹⁾, en waarbij transformatie en gewone variatie beide voorkomen.

4. *Variatie by Schizosaccharomyces octosporus*²⁾.

Deze curieuse maltose-gist ontdekte ik in 1893 op gedroogde orientvruchten, zooals krenten, dadels, rozijnen en vijgen. Ik vond een goede methode om de soort van de andere mikroben te scheiden, waardoor het mogelijk is, zoo vaak men wil, deze gist uit de natuur in kultuur te brengen. Het bleek een algemeen verspreid organisme te zijn, dat in Griekenland, Turkije, Italië, Klein-Azië en op Java in één en dezelfde variëteit voorkomt. Na vele isoleeringen vond ik in 1897³⁾ een nieuwe variëteit op dadels uit N.-Afrika. De kultuur geschiedt, evenals bij biergist, op wortgelatine. Maltose wordt evenals glukose en levulose krachtig, rietsuiker volstrekt niet alcoholisch vergist.

Zoowel de gewone vorm als de nieuwe variëteit brengen 8-sporige sporangiën voort, waarvan de sporen zich met jodium intensief blauw kleuren. Tijdens het voortgroeien wordt een weinig diastase afgescheiden. De vegetatieve toestand, die aan de sporenvorming voorafgaat, alsmede de vegetatieve variant, die geen sporen meer voortbrengt, waarover beneden meer, vermenigvuldigen zich door deeling (niet zooals andere gistsoorten door knopvorming), en kleuren zich met jodium geel; glycogeen ontbreekt daarin volkomen. Dientengevolge is het mogelijk door het overgieten van een kultuur met jodium, uit duizenden koloniën onmiddellijk diegenen te herkennen, welke sporen bevatten, en uit de intensiteit der blauwkleuring met vrij groote nauwkeurigheid tot het getal der aanwezige sporen te besluiten. De variëteit van dadels verschilt van den hoofdvorm doordat de sporangiën bij de laatste ellipsoidisch en in 't midden het dikst, bij de variëteit daarentegen juist in het midden ingesnoerd zijn, en bovendien door vele andere weinig in het oog loopende kenmerken, die eerst door oefening zichtbaar worden.

Beide, zoowel hoofdvorm als variëteit, brengen bij het verouderen der kulturen een variant voort, die zoozeer afwijkt van de normale vormen, dan men daarvan, indien men deze varianten in de natuur aantroft, zeker een nieuwe soort, zoo geen nieuw geslacht zou maken. De cellen zijn kogelrond en niet zooals bij den normaalvorm langge-

1) Handelingen van het 5e Natuur- en Geneesk. Congres pag. 301, 1895.

2) Centralblatt für Bacteriologie Bd. 16 pag. 49, 1894 en Ibid. Abth. 2. Bd. 3 pag. 449, 1897. Ik stelde in 1897 de variant gelijk met een „vegetatief ras”, maar schatte daardoor, naar ik thans geloof, de systematische waarde te hoog.

3) Tegelijk met een nieuwe, geheel afwijkende soort van *Schizosaccharomyces*,

rekt, maar de vermenigvuldiging geschiedt ook hier uitsluitend door deeling. Sporen worden volstrekt niet gevormd.

Deze variant bestaat, voorzover ik dit tot nu toe heb kunnen nagaan, plotseling uit den normaalvorm, die zich overigens ook onveranderd voortplant en de variant voortdurend opnieuw kan afwerpen. De eerste varianten worden aangetroffen in kulturen, welke een paar weken lang, zonder overenten zijn voortgegroeid, en de variant gaat nog eenigen tijd voort zich te deelen op den bijna uitgeputten kultuurgrond, nadat de normaalvorm dit niet meer doet. Dit wijst dus op een winst aan vegetatiekracht, tenminste in de omstandigheden, welke in den ouden kultuurbodem heerschen, maar in versch voedsel kon ik van dit verschil niets bemerken.

De variant is bij herhaald overenten, nu reeds gedurende meer dan drie jaren, dus na duizenden celgeneratiën, volkomen standvastig gebleven, nooit kon ook maar één enkel sporangium gevonden worden, hetgeen met behulp van de jodium-reactie in het mikroskopisch preparaat met een oogopslag te zien is. Of in de variant het vermogen om sporen te vormen toch nog latent voortbestaat is mogelijk, zelfs waarschijnlijk, maar niet bewezen.

Bij de van dadels geïsoleerde variëteit komen ook subvarianten voor, dat is tusschenvormen tusschen normaalvorm en variant, terwijl ik bij den eerstgenoemden vorm van krenten geen subvarianten gevonden heb. De subvarianten brengen nog enkele sporangiën voort, waarin meestal minder dan 8 sporen gevonden worden. Zonder groote moeite kon ik uit een duizendtal koloniën drie subvarianten isoleeren, welke tot twee typen behooren, beide typen bleken bij overenting constant te zijn, maar werpen, op de gewone wijze, bij het verouderen de asporogene variant af, zoodat zij, om behouden te blijven, uit de sporen moeten worden voortgeplant. Dit kan geschieden door het pasteuriseeren van het uitzaaiingsmateriaal op 55° C., waarbij de vegetatieve cellen sterven en de sporen alleen levend blijven.

Bij het voortzetten van deze manipulatie heb ik nieuwe subvarianten verkregen. Een daarvan brengt kogelronde sporangiën met 4 tot 8 sporen voort en is op het eerste gezicht een nieuwe soort. Cellen en sporangiën doen denken aan de vegetatieve variant, die het vermogen om sporen te vormen heeft teruggekregen. Maar alle kenmerken blijven tusschen de grenzen van normaalvorm en asporogene variant. Ofschoon ook deze vorm erfelijk standvastig is, kan ik daarin dus geen nieuwe variëteit maar slechts een nieuwe variant zien.

Eigenaardig is hierbij, dat de varianten van dezelfde generatie, dat is die, welke bij één en dezelfde uitzaaiing ontstaan, altijd door dui-

delijke sprongen in de tint der jodiumreactie verschillend zijn, en geen vloeiende reeksen tusschen hoofdvormen en hoofdvariant uitmaken. Maar ik geloof, dat dit het gevolg is van het beperkte aantal koloniën, welke men bij elke proef overziet, en die niet meer dan één of twee duizend bedraagt, en dat het mogelijk zal zijn de gapingen aan te vullen met subvarianten uit andere kulturen, die wellicht zeldzamer worden naarmate de sprongen kleiner zijn. De vraag, waarom de subvarianten zooveel zeldzamer zijn dan de hoofdvarianten, kan ik nog niet volledig beantwoorden, maar het bestaan der subvarianten bewijst, dat de groote plotselinge sprongen, welke bij de variatie overal in het planten- en dierenrijk worden waargenomen, geen noodzakelijk attribuut van de variabiliteit zijn. Verder bewijzen deze subvarianten, dat zelfs zeer kleine afwijkingen in hooge mate erfelijkstandvastig kunnen zijn ¹⁾.

5. *Variatie bij Bacillus prodigiosus.*

Ik kultiveer deze bekende roode pigmentbacterie in drie natuurvariëteiten, die goed onderscheiden zijn. Een daarvan vervloeit de kultuurgelatine niet ²⁾, van de beide andere, die dat wel doen, heeft de eene ³⁾ het vermogen allerlei koolhydraten te vergisten onder waterstof afscheiding, de andere niet ⁴⁾. Alle drie brengen in verouderde kulturen een variant voort, die volkomen kleurloos is maar in alle andere opzichten de eigenschappen bezit van den normaalvorm, waaruit zij ontstaan is, zoodat er niet smeltende, smeltende en gistende, en smeltende niet gistende, kleurlooze varianten zijn. Al deze varianten zijn bij mijn proeven erfelijk standvastig gebleven en brengen geen atavisten voort gelijk aan den moedervorm, d.i. roodgekleurde koloniën. Er is niet aan te twijfelen, dat wanneer deze varianten in de natuur aangetroffen werden, niet in gezelschap der normaalvormen, waaruit zij ontstaan, zij voor zoovele nieuwe soorten zouden aangezien worden. Toech zou het onjuist zijn, om ze als soorten in het systeem op te nemen, want een nauwkeuriger onderzoek leert, dat zij, uitgezonderd het vermogen van pigmentvorming,

¹⁾ Voor de meer gecompliceerde variatieverschijnselen bij eenige soorten van *Saccharomyces*, verwijs ik naar mijn stuk „Sur la régénération des spores chez les levûres etc., Archives Néerlandaises, Sér 2, T. 2 pag. 269, 1899.

²⁾ Geïsoleerd uit in den grond hol geworden aardappelen, mij gegeven door Prof. RITZEMA BOS.

³⁾ Geïsoleerd uit knolletjes van roode klaver.

⁴⁾ Geïsoleerd van beenderen, open aan de lucht bewaard op de beenderenhoop der lijmfabriek te Delft.

in alle andere opzichten met de normaalvormen overeenkomen, en één enkel verschilpunt bepaalt slechts een variant.

Ik betwijfel volstrekt niet dat *B. prodigiosus* ook in andere richtingen varieeren kan, dit volgt reeds uit het feit, dat ik drie zeer verschillende natuurvariëteiten kon vinden, welke alle rood pigment voortbrengen. Maar ik heb mij geen moeite gegeven om andere variaties op te sporen.

Subvarianten tusschen de normaalvormen en de genoemde kleurlooze varianten zijn, of schijnen tenminste, zeldzamer dan de hoofdvariant. Zij zijn rose gekleurd en wellicht iets minder standvastig dan de normaalvorm, want zij schijnen gemakkelijker de standvastige, kleurlooze hoofdvariant voort te brengen dan deze, en vertoonen bovendien neiging tot atavisme. Bij elke natuurvariëteit heb ik slechts één of twee rose subvarianten gevonden.

6. *Variatie bij Photobacter indicum.*

Deze lichtbacterie werd 10 Januari 1886 door den heer FISCHER te Kiel, bij het Antillische eiland Santa Cruz uit zeewater geïsoleerd. Ik ontving daarvan in Mei 1887 materiaal en heb de kultuur tot heden onafgebroken voortgezet. Reeds in 1887 bemerkte ik, dat bij het verouderen der kulturen twee hoofdvarianten ontstaan, en wel in zoo groot aantal, dat de normaalvorm daardoor grootendeels, hoewel niet geheel verdrongen kan worden. De eene daarvan is of volkomen, of bijna volkomen donker, de andere groeit veel langzamer dan de normaalvorm en is bijna geheel onbewegelijk, terwijl de normaalvorm sterk bewegelijk is. Ik zal deze varianten *Ph. indicum* vnt. *obscurum* en *Ph. indicum* vnt. *parvum* noemen. Later vond ik nog andere varianten, welke minder algemeen zijn. Bovendien zijn er subvarianten, waarvan ik die, welke tusschen normaalvorm en *obscurum* in staan onderzocht heb; zij geven nu en dan atavisten en varieeren ook verder naar *obscurum*, maar zijn door koloniënselectie standvastig te houden.

Niettegenstaande deze groote veranderlijkheid is het, eveneens door koloniënselectie, gelukt den stam, in de ruim 13 jaren voortgezette laboratoriumkulturen onveranderd te houden, hetgeen opmerkelijk is als men aan de vindplaats denkt.

De varianten en subvarianten ontstaan altijd door op dezelfde wijze uit den hoofdstam. Zij kunnen tot twee typen gebracht worden: veranderlijke en onveranderlijke. Alle lichtende varianten zijn meer of minder veranderlijk.

De variant *parvum* vertoont buitengewoon groote neiging tot ata-

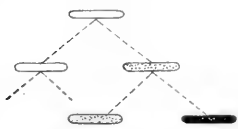
visme, zoodat daaruit reeds na de eerste overenting op verschen kultuurgrond, veel normaalvormen ontstaan.

De *obscurum*-varianten zijn standvastiger. Zij zijn dit of volkomen, zoodat daaruit, naar het schijnt nooit meer lichtende vormen terugontstaan, of de standvastigheid is onvolkomen en na het doorloopen van eenige celdeelingen, welke aan zoovele subvariant-stadiën beantwoorden, keert de normaalvorm met volle lichtkracht terug. Donkere varianten, die op deze wijze weder lichtende kulturen voortbrengen bewijzen, dat vooruitgaande of progressieve veranderlijkheid ¹⁾ ook in de laboratoriumkulturen voorkomt.

Naast de atavisten planten de varianten en subvarianten zich volkomen onveranderd voort, zoodat het mogelijk is daarvan door onafgebroken koloniën-selectie even standvastige kulturen in stand te houden als van den normaalvorm. Zonder koloniën-selectie zullen deze veranderlijke varianten niet gemakkelijk worden waargenomen, en natuurlijk verdwijnen zij bij het gewone overenten telkens uit de kulturen, omdat zij voortdurend vervangen worden door de erfelijk geheel standvastige varianten en den normaalvorm als atavist.

De variant ontstaat niet door één enkele heterogene celdeeling, maar na het doorloopen van eenige voorbereidende celdeelingen, welke aan zoovele subvarianten beantwoorden. Ik kon zonder moeite twee dezer sprongen of subvarianten onderscheiden, maar het is mogelijk, dat er meerdere zijn, te weinig verschillend om door mij te worden waargenomen. Ook is het waarschijnlijk, dat door de cultuurvoorwaarden het aantal dezer voorbereidende celdeelingen, en daarmee, dat der subvarianten, gelegen tussehen normaalvorm en hoofdvariant, grooter of kleiner zal kunnen worden.

Fig. 1.



Waarschijnlijke ontwikkelingsgang van de donkere variant door directe heterogene celdeeling of evolutie.

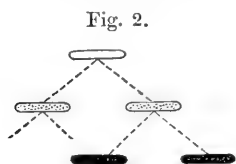
De *obscurum*-variant ontstaat waarschijnlijk volgens het schema van Fig. 1.

Hierin is eenvoudigheidshalve slechts één intermediair stadium (subvariant) door stippling aangegeven, de donkere hoofdvariant is zwart, de normaalvorm wit geteekend. Dit schema beantwoordt aan wat men kan noemen de ontwikkeling van de celvariant door

heterogene celdeeling of evolutie.

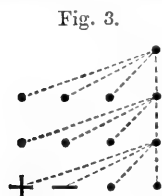
¹⁾ Men kan onderscheiden: — teruggaande of analytische veranderlijkheid, waarbij een kenmerk geheel of ten deele verdwijnt, — remplaceerende, waarbij een kenmerk geheel of gedeeltelijk door een ander kenmerk wordt vervangen, — en vooruitgaande of synthetische veranderlijkheid, waarbij een nieuw kenmerk aan de reeds bestaande wordt toegevoegd.

Minder waarschijnlijk is de ontwikkeling van de *obscurum*-variant door transformatie of epigenesis voorgesteld in Fig. 2.



Minder waarschijnlijke ontwikkelingsgang van de *obscurum*-variant door indirecte heterogene celvorming of epigenesis.

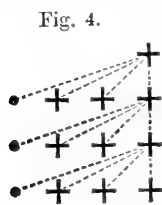
varianten, de stamboom van den normaalvorm van *Ph. indicum* worden voorgesteld door Fig. 3.



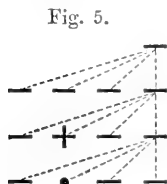
Stamboom van *Ph. indicum*, normaalvorm.

gekozen, want het aantal generaties, waarna de variatie plaats heeft is zelve willekeurig te regelen, daar de variatie door vroegtijdig overenten der jonge kulturen op visch-bouillon-agar (niet op visch-bouillon-gelatine) langdurig kan worden tegengehouden ¹⁾.

Voor de variant *parvum* wordt de stamboom eenigszins anders dan voor den normaalvorm omdat er veel terugslag is (Fig. 4).



Stamboom van *parvum*.



Stamboom van veranderlijke *obscurum*.

De voorbereidende celdeelingen bij het atavisme van den lichtenden normaalvorm uit de nog voor terugslag vatbare donkere of zwak lichtende subvarianten, beantwoorden waarschijnlijk eveneens aan het schema van Fig. 1.

Wordt de normaalvorm door ●, de *obscurum*-variant door — en de *parvum*-variant door + aangegeven, dan kan, afgezien van de subvarianten, de stamboom van den normaalvorm van *Ph. indicum* worden voorgesteld door Fig. 3.

Dit beteekent, dat, bij de 2 eerste overentingen niet anders dan normaalvorm, bij de derde tevens *obscurum*- en *parvum*-varianten ontstaan zijn, maar uit cellen, die aan bijzondere condities waren onderworpen. De getallen 2 en 3 voor de generaties zijn willekeurig

gekozen, want het aantal generaties, waarna de variatie plaats heeft is zelve willekeurig te regelen, daar de variatie door vroegtijdig overenten der jonge kulturen op visch-bouillon-agar (niet op visch-bouillon-gelatine) langdurig kan worden tegengehouden ¹⁾.

Voor de variant *parvum* wordt de stamboom eenigszins anders dan voor den normaalvorm omdat er veel terugslag is (Fig. 4).

De stamboom van *obscurum* kan wat den constanten vorm betreft door een enkel teeken worden voorgesteld.

De veranderlijke *obscurum* brengt weer atavisten voort, maar minder dan *parvum*, en bovendien *parvum*-varianten (Fig. 5).

In de drie laatste schema's zijn, gelijk gezegd, de subvarianten weggelaten.

Het is mij niet gelukt uit *Ph. indicum* een vorm op te kweken, welke geheel constant is, d.w.z. die geen varianten voortbrengt, ofschoon ik dit door jaren lang voortgezette selectie heb trachten te doen. Blijkbaar geven de cultuurvoorwaarden onvermijdelijk tot het ontstaan van varianten aanleiding. Dat overigens het vermogen om op een zeer bepaalde wijze te variëren diep geworteld is in de natuur der cel blijkt uit de volgende waarnemingen.

¹⁾ Op deze verhoudingen hoop ik bij een andere gelegenheid terug te komen.

Een paar jaar geleden zond de Heer FISCHER te Kiel mij opnieuw materiaal van *Ph. indicum*, dat dus vele jaren lang in zijn laboratorium was overgeënt. Er was nog al veel verschil ontstaan vergeleken met mijn stam, maar de normaalvorm en de twee varianten *obscurum* en *parvum* kon ik ook daaruit door koloniën-selectie als konstante vormen opkweeken.

Bij het onderzoek van een groot aantal monsters zeewater gedurende alle jaargetijden, nabij Scheveningen, Bergen op Zoom en den Helder, gedeeltelijk ver van de kust genomen ¹⁾, heb ik *Ph. indicum* zelve nooit gevonden, maar wel tot driemaal toe, vormen, welke bij ruime opvatting van het soortbegrip, daarvan als variëteiten zouden kunnen beschouwd worden en anders als daarmee zeer naverwante soorten (ik noem ze *Ph. splendidum* en *Ph. splendor maris*). Reeds kort na de isoleering brachten zij varianten voort, waarvan er een geheel donker is en zich in zoo groot aantal vormt, dat in kulturen, welke onachtzaam overgeënt worden, de normaalvorm en daarmee de lichtkracht volkomen verdwijnen.

Zoo gaf een kultuur bij 22° C. van *splendor maris*, uitgaande van een enkele lichtende kolonie, na zesmaal overgeënt te zijn, in 12 dagen op visch-bouillon-gelatine, op 22 lichtende koloniën van den normaalvorm 1800 donkere varianten. De in datzelfde tijdsverloop zesmaal op visch-agar overgeënte kultuur bevatte echter nog in het geheel geen varianten. De eerste niet verder overgeënte kultuur, die dus slechts weinig gelegenheid tot groei had gehad, bevatte na 12 dagen ook nog geen varianten in overeenstemming met de regel, dat bij stilstand van groei geen variabiliteit plaats heeft.

Ook de *parvum*-variant is bij *Ph. splendidum* en *Ph. splendor maris* even duidelijk herkenbaar als bij *Ph. indicum* zelve en slaat ook hier veelvuldig tot de stamvormen terug.

Op grond van deze ondervindingen houd ik het voor waarschijnlijk, dat de oorzaak, welke tot het ontstaan der varianten aanleiding geeft niet uitsluitend in de kunstmatige kulturen, maar ook in de zee zelve werkzaam kan zijn, zoodat ook in dit geval de kans bestaat, dat donkere, uit de zee geïsoleerde vormen, aanvankelijk voor bijzondere soorten zullen worden gehouden, maar bij nauwkeuriger onderzoek varianten van bekende lichtbacteriën zullen blijken te zijn.

Door het in acht nemen van zekere algemeene voorwaarden kan

¹⁾ Vele dezer monsters heb ik aan de welwillendheid van den Heer HOEK te danken. Verschillende lichtbacteriënsoorten zijn daarin algemeen aangetroffen, tot een gezamenlijk gehalte van 0.1 tot 5, zelfs 7 pCt., van alle aanwezige bacteriën. Vooral *Ph. luminosum* en een daarvan moeielijk te onderscheiden maar toch geheel verschillende soort, *Ph. hollandiae*, komen veel voor. Ook *Ph. degenerans* is talrijk.

het ontstaan van donkere varianten zeer vertraagd, ofschoon niet volkomen verhinderd worden. Hiertoe behooren: krachtige voeding en krachtige groei beneden de optimumtemperatuur, volledige zuurstoetreding, zooals die in de kulturen op agar-agar bereikt kan worden, en volledige uitsluiting van de inwerking der eigen afscheidingsprodukten van de lichtbacteriën, hetgeen door zeer vroegtijdig overenten der jonge kulturen op een verschen kultuurgrond is te bereiken.

7. *Besluit.*

Ik begin met er op te wijzen, dat de erfelijke variabiliteit een functie is van den groei, vooral van den verlangzaamden groei, maar, dat bij stilstand daarvan geen verandering plaats heeft. En verder, dat de variabiliteit telkens slechts één onafhankelijk kenmerk tegelijk aantast. In de subvariant is één kenmerk van den normaalvorm gedeeltelijk, in de hoofd-variant geheel veranderd. In nieuwe variëteiten en soorten zijn meerdere kenmerken gevarieerd.

Wanneer ik verder het voorafgaande samenvat kom ik tot de volgende slotsom. De hier beschouwde vormen van erfelijke veranderlijkheid behooren tot drie typen: Bij de *degeneratie* verliezen alle individuen door een langzaam proces van veranderlijkheid hun groeikracht, zoodat de soort kan ophouden te bestaan. Bij de *transformatie*, die zeldzamer schijnt voor te komen, verliezen alle individuen een bepaald kenmerk en verkrijgen daarvoor al of niet een ander kenmerk terug. Bij de gewone erfelijke veranderlijkheid of *variatie*, worden, waarschijnlijk door heterogene celdeling, enkele individuen, de varianten, door den normaalvorm afgeworpen, welke meestal door een sterk in het ooglopend kenmerk daarvan verschillen. De normaalvorm zelve plant zich daarnaast onveranderd voort. De varianten zijn op overeenkomstige wijze standvastig als de zelfstandige soorten; soms is deze standvastigheid volkomen, in andere gevallen ontstaan atavisten, welke aan den normaalvorm gelijk zijn. Subvarianten, dat is tusschenvormen tusschen normaalvorm en variant, worden veel minder *gevonden* dan de varianten zelve, maar zij ontbreken wellicht nooit en zijn op de zelfde wijze standvastig als de normaalvormen. Of de subvarianten ook in minder aantal oorspronkelijk *gevormd* worden dan de hoofdvarianten is onzeker, wat men waarneemt is, dat zij spoedig uit de kulturen verdwijnen en door normaalvorm en hoofdvarianten vervangen worden, indien zij niet door koloniën-selectie gefixeerd worden. Iedere graad van variatie, hoe gering ook, is overigens fixeerbaar.

De zeldzaamheid der subvarianten werpt eenig licht: *Ten eerste*, (door de vergelijking der individueele mikroben met de individuen

der hogere organismen) op de groote scherpte, waarmede bij hogere planten en dieren de meeste variëteiten en soorten van elkander gescheiden zijn, — want deze ontstaan door aan verschillende kenmerken herhaalde variatieprocessen, en de kans, dat aan deze verdere variatie wel de algemeene en duidelijk onderscheidbare varianten en niet de zeldzame en moeilijker onderscheidbare subvarianten zullen deelnemen, is dus het grootste ¹⁾.

Ten tweede, (door de vergelijking der individueele mikroben met de weefselcellen der hogere organismen) op de niet minder scherpe grenzen tusschen de weefsels en de organen van een en hetzelfde individu, — want deze zijn opgebouwd uit zoovele celvarianten der embryonaalcellen, celvarianten, welke de cel-subvarianten zullen verdringen.

Dat vele zoogenaamde soorten slechts varianten van andere soorten zullen blijken te zijn, en geen „goede soorten”, is niet onwaarschijnlijk. Vooral bij de mikroben, waar het ontbreken van kruising het langdurig voortbestaan der eenmaal gevormde varianten sterk moet begunstigen, is het te voorzien, dat in de natuur vaak varianten zullen gevonden worden, die zich lang op hun vindplaats zullen handhaven. Worden zij geïsoleerd, dan zal de vinder daarin aanvankelijk bijna zeker nieuwe soorten meenen te zien, en eerst na nauwkeurig onderzoek, den nieuwen vorm als variant eener andere soort herkennen.

De subvarianten der mikroben bewijzen, dat de kenmerken, welke in de hoofdvarianten geheel ontbreken bij de opvolgende celdeelingen in kleine sprongen uit de normaalvormen verdwijnen. In andere gevallen schijnen de hoofdvarianten echter plotseling ontstaan te zijn, waaruit zou volgen, dat een kenmerk ook in één enkelen sprong bij de celdeeling verdwijnen kan; maar hierbij kunnen de subvarianten zich aan de waarneming hebben onttrokken.

¹⁾ Ik ben het geheel eens met den Heer DE VRIES, dat de oorsprong der soorten vaak gezocht moet worden in de bijna plotseling gevormde varianten, of mutanten zooals hij ze noemt. Dit is overigens ook de conclusie waartoe GALTON gekomen is ten aanzien der rassen, en waarop hij, sinds 1892, herhaaldelijk gewezen heeft, de laatste maal, voor zoover ik weet, in Nature T. 58, pag. 247, 1898 in de volgende woorden: „I have frequently insisted that these sports or „aberrances” (if I may coin the word) are notable factors in the evolution of races. Certainly the successive improvements of breeds of domestic animals generally, as in those of horses in particular, usually make fresh starts from decided sports or aberrances and are by no means always developed slowly through the accumulation of minute and favourable variations during a long succession of generations.” Langs geheel verschillende wegen zijn GALTON, DE VRIES en ik derhalve tot het zelfde besluit gekomen omtrent den waarschijnlijksten oorsprong van vele soorten en rassen. Maar de groote moeilijkheid, welke in het verklaren der adaptaties gelegen is, is door de „aberranten” van GALTON, de „mutanten” van DE VRIES en mijn „varianten” niet verwijderd.

De varianten der mikroben, dat is de celvarianten, bewijzen, dat uit een cel dochtercellen kunnen ontstaan ongelijk aan de moedercel. Al is ook de wijze waarop dit geschiedt nog onvoldoende bekend, zoo is daarmee toch het bewijs voor het bestaan van heterogene celvorming, hetzij door direkte heterogene celdeeling (fig. 1), of, door de minder waarschijnlijke, transformatie (fig. 2) gegeven.

Om te doen zien met hoeveel beslistheid de heterogene celvorming nog steeds als onmogelijk beschouwd wordt, zoodat het leveren van een nieuw bewijs daarvoor niet overbodig is, verwijs ik op het bekende boek van O. HERTWIG „Die Zelle und die Gewebe”, waar men bijv. op pag. 64 Bd. 2, Ed. 1898 het volgende leest:

„Die Theorie der heterogenen Zeugung, wo sie aufgestellt wurde, ist als grober Irthum bald beseitigt worden. So gilt als ein allgemeines Grundgesetz in der Biologie der Ausspruch „Gleiches erzeugt nur Gleiches” oder besser „Art erzeugt stets seine Art.” Bei allen einzelligen Lebewesen ist erbgleiche Theilung ihres Zellenorganismus die einzige die vorkommt und vorkommen kann. Auf ihr beruht die Constanz der Art. Wenn es möglich wäre, dass bei irgend einem einzelligen Organismus die Erbmasse (Idioplasm) durch Theilung in zwei ungleiche Componenten zerlegt und auf die Tochterzellen ungleich übertragen werden könnte, dann hätten wir den Fall einer heterogenen Zeugung, den Fall der Entstehung zweier neuer Arten aus einer Art. Wie indessen alle Beobachtungen lehren, werden auch bei den Einzelligen die Arteigenschaften so streng und bis ins Kleinste überliefert, dass einzellige Pilze, Algen, Infusoriën auch noch im millionsten Gliede, ihren weit entfernten Vorfahren genau gleichen. Der Theilungsprocess als solcher erscheint daher auch bei den einzelligen Organismen nie und nirgends als Mittel um neue Arten ins Leben zu rufen.”

De voorgaande bladzijden bewijzen, dat deze opvatting onjuist is, zoodat de verreikende gevolgtrekkingen, welke daaruit voor de ontogenie worden afgeleid, gelijktijdig vervallen.

In zoover is er dus geen met de waarneming strijdige reden, die verhindert om aan te nemen, dat de ontogenie van de hoogere organismen uit een regelmatig afloopende reeks van variatieprocessen bestaat, en dat de volwassen planten en dieren uit zooveel celvarianten van de embryonaalcellen zijn opgebouwd, als daarin verschillende, uit identieke cellen bestaande weefsels voorhanden zijn.

Naar aanleiding van deze voordracht ontstaat eene discussie tusschen den Heer HUGO DE VRIES en den Spreker, waaraan ook door den Heer HUBRECHT wordt deelgenomen.

Physiologie. — De Heer HAMBURGER doet eene mededeeling over :
„Het doorlatingsvermogen der roode bloedlichaampjes voor NO₃- en SO₄-ionen.”

De vraag of, en zoo ja, in hoeverre cellen permeabel zijn voor bepaalde stoffen is niet alleen gewichtig voor de leer der stofwisseling en van andere levensfuncties, maar ook uit een pharmacologisch oogpunt van groot belang. Het zijn alweder de roode bloedlichaampjes, welke het gunstigst object bieden, om deze vraag nauwkeurig te bestudeeren. Dat deze cellen hier, evenals voor tal van andere problemen van algemeenen aard, met zooveel voordeel gebruikt worden, ligt voor de hand. In de eerste plaats komen zij in tegenstelling met de meeste andere in geïsoleerden toestand voor en zijn dus zonder laedeering te verkrijgen; in de tweede plaats kan men zoowel door de verandering van vorm en afmeting als door het uittreden van roode kleurstof den invloed van verschillende agentia beter nagaan dan bij andere cellen en in de derde plaats kan men door chemische analyse de wisselwerking tusschen den inhoud der cel en haar natuurlijke omgeving op den voet volgen.

Het is door de studie van de wetten der isotonische coëfficiënten (HUGO DE VRIES) bij de roode bloedlichaampjes dat het vraagstuk der permeabiliteit het eerst aan de orde is gesteld¹⁾.

Ik zal hier niet uitweiden over hetgeen tot dusverre daaromtrent onderzocht en geschreven is. Alleen wil ik er op wijzen dat men het er over eens is, dat er zijn 1^o stoffen, die door de bloedlichaampjes heendringen en ze vernielen (bijv. NH₄Cl); 2^o stoffen die er doorheen dringen, maar onschadelijk zijn (bijv. ureum); terwijl er nog een groot aantal stoffen bestaan, waaronder zouten, als NaCl, Na₂SO₄ enz. enz. die evenmin schadelijk zijn, maar over wier indringen de meeningen verdeeld zijn.

Sommigen zijn namelijk van oordeel, dat alkalizouten als zoodanig in bloedlichaampjes kunnen binnendringen, anderen dat de laatste er absoluut ondoorgankelijk voor zijn.

Vroeger omhelsde ik de eerste opvatting, thans ben ik aan de hand van de leer der electrolytische dissociatie tot de overtuiging gekomen dat de waarheid in het midden ligt en dat het bloedlichaampje niet voor het alkalizout als zoodanig permeabel is, evenmin voor het metaalion, wel daarentegen voor het zuurion.

¹⁾ HAMBURGER, De permeabiliteit der roode bloedlichaampjes in verband met de tonische coëfficiënten. Versl. en Meded. d. Kon. Akad. v. Wetensch. 1890, blz. 15.

Voert men CO_2 door bloed dan treden de volgende verschijnselen op: het bloedlichaampje wordt rijker aan chloor, rijker aan water en armer aan alkali. Het serum ondergaat juist de tegengestelde verandering; er heeft dus een uitwisseling van bestanddeelen plaats gegrepen. Daar aan heeft echter het *kalium*- en *natrium*-gehalte van bloedlichaampje en serum geen deel genomen; deze zijn onveranderd gebleven (GÜRBER).

De verklaring dier verschijnselen is nu niet moeilijk.

Door inwerking van CO_2 ontstaat in de bloedlichaampjes carbo-naat. Een deel van de tweewaardige electronegatieve CO_3 -ionen verlaat het bloedlichaampje en wordt vervangen door het dubbel aantal electronegatieve Cl' -ionen. Derhalve toeneming van het Cl -gehalte der bloedlichaampjes en stijging van het alkaligehalte van het serum.

Aangezien 2 Cl' -ionen noodig zijn om 1 CO_3 -ion te vervangen en ieder ion, het moge zijn één- of tweewaardige, hetzelfde wateraan-trekkend vermogen (osmotische drukking) representeert, moet het wateraan-trekkend vermogen van den bloedlichaampjesinhoud meer toenemen dan dat van het serum en het bloedlichaampje trekt water aan, het zwelt.

Een bevestiging van deze voorstelling brengt het volgende experiment.

Van gedefibrineerd bloed wordt het serum zooveel mogelijk weg-genomen en de bloedlichaampjes uitgewassen met een oplossing van druivesuiker, totdat al het serum verwijderd is. De intercellulaire vloeistof reageert thans neutraal. Doorvoeren van CO_2 door de suspensie van de bloedlichaampjes in druivesuiker maakt de vloeistof niet alkalisch, ofschoon de bloedlichaampjes CO_2 opgenomen hebben en er K_2CO_3 in gevormd is; *doch als zoodanig gaat dit er niet door*; wel kan CO_3 het bloedlichaampje verlaten, maar dit alleen, wanneer een aequivalente hoeveelheid van een ander gelijknamig ion er voor in de plaats treedt. Vervangt men dan ook de druivesuikeroplossing door een met de bloedlichaampjes isotonische Na Cl -oplossing, dan wordt deze onmiddellijk alkalisch en de bloedlichaampjes zwellen. De oorzaak is daarin gelegen dat CO_3 -ionen de bloedlichaampjes hebben verlaten en het dubbel aantal Cl' -ionen daarvoor in de plaats is gekomen. Het kalium- en natriumgehalte van bloedlichaampjes en omgeving is hierbij onveranderd gebleven.

Men kan zich nu de vraag stellen, wat het resultaat zal zijn, wanneer men bij een suspensie van bloedlichaampjes in druivesuiker niet een oplossing van Na Cl , maar een met de bloedlichaampjes isotonische oplossing van Na NO_3 voegt. Dan wordt ook de Na NO_3 -

oplossing alkalisch door natriumcarbonaat en wel, zeer zwak wanneer geen CO_2 door de suspensie was gevoerd, tamelijk sterk wanneer dit wel was geschied. En in overeenstemming met hetgeen bij NaCl wordt waargenomen vindt men, na toevoeging van de isotonische zoutoplossing bij de CO_2 -bloedlichaampjes-druivesuiker suspensie ook hier een zwelling. Dit ligt trouwens voor de hand; immers, wanneer men aanneemt dat $(\text{NO}_3)'$ -ionen de bloedlichaampjes binnentreden en CO_3'' -ionen uittreden, dan moeten voor ieder CO_3'' -ion dat uittreedt, 2 $(\text{NO}_3)'$ -ionen in de plaats komen, en daar 1 $(\text{NO}_3)'$ -ion dezelfde osmotische drukking vertegenwoordigd als 1 CO_3'' -ion, moet het wateraantrekking vermogen (osmotische drukking) van het bloedlichaampje toenemen en het laatste zal zwellen.

Verricht men het experiment met Na SO_4 -oplossing dan ziet men deze oplossing insgelijks alkalisch worden, zwak wanneer door de bloedlichaampjes-druivesuiker-suspensie geen CO_2 gevoerd was, vrij sterk wanneer dat wel was geschied. Het volume der bloedlichaampjes neemt echter niet toe. Dit is duidelijk; immers tegen 1 SO_4'' -ion dat in de bloedlichaampjes binnentreedt, gaat 1 CO_3'' -ion er uit; het wateraantrekking vermogen van den bloedlichaampjes-inhoud ondergaat derhalve bij die uitwisseling geen verandering.

Uit deze proeven mag men besluiten dat de roode bloedlichaampjes voor NO_3' - en SO_4'' -ionen permeabel zijn, wat tot dusverre zelfs door hen die op grond van directe quantitative analyse aan een permeabiliteit voor Chloor niet twijfelden, niet werd aanvaard.

Intusschen vinden onze gevolgtrekkingen omtrent de permeabiliteit der roode bloedlichaampjes voor SO_4 - en NO_3 -ionen toch ook nog bevestiging in directe quantitatief chemische analyses van het toegevoegde sulfaat en nitraat vóór en na de vermenging met de bloedlichaampjes.

Niet voor alle zuurionen echter zijn quantitatief chemische analyses met voor het doel genoegzame nauwkeurigheid uit te voeren. Voor zulke gevallen bezit men nu in de beschreven methode toch nog een middel om over de permeabiliteit der bloedlichaampjes voor dergelijke ionen een oordeel uit te spreken. Men heeft slechts te constateeren of na toevoeging van de zoutoplossing, waarin het te onderzoeken ion voorkomt bij de met druivesuiker uitgewassen bloedlichaampjes, alkalische reactie optreedt of een reeds bestaande verhoogd wordt. Voorafgaande behandeling der druivesuiker-bloedlichaampjessuspensie met CO_2 is zeer aan te bevelen, aangezien daardoor het aantal CO_3'' -ionen in de bloedlichaampjes toeneemt en aldus ruimere gelegenheid bestaat voor de te onderzoeken zuurionen (anionen) om met CO_3'' uit te wisselen en dus binnen te

dringen. Dientengevolge zal ook de alkalische reactie der te onderzoeken oplossing sterker worden. Dat CO_2 aldus in staat is, het binnendringen van ionen in cellen te bevorderen, schijnt mij voor de stofwisseling een zaak van gewicht.

Scheikunde. — De Heer TH. H. BEHRENS doet eene mededeeling:
„Die Unterscheidung fester Teerkohlenwasserstoffe auf mikrochemischem Wege.

Vor die Aufgabe gestellt, auf mikrochemischem Wege eine schnelle und zuverlässige Unterscheidung der festen Teerkohlenwasserstoffe zu finden, habe ich mich dafür entschieden, dieselbe soweit wie möglich mit Hilfe aromatischer Nitrokörper zu bewirken und bin bei diesen Versuchen zu Ergebnissen gekommen, die mir der Mitteilung wert scheinen.

Versuche mit *Pikrinsäure* führten alsbald zu dem Entschluss, von der Verwendung dieses Reagens abzusehen. Additionsprodukte derselben mit Anthracen, Karbazol, Pyren und Chrysen sind an Form und Farbe kaum zu unterscheiden, ebenso Additionsprodukte mit Naphtalen, Fluoren und Phenanthren. Hierzu kommt, dass man meistens auf Alkohol als Lösungsmittel angewiesen ist, dessen Behandlung auf Objektträgern grosse Unannehmlichkeiten mit sich bringt.

Nach einigen weiteren Versuchen war die Wahl der Reagenzien auf *nitrierte Chinone* beschränkt und Nitrobenzol als das beste Lösungsmittel erkannt. Dieses löst bei hoher Temperatur Kohlenwasserstoffe und nitrierte Chinone in reichlichen Mengen und hat wenig Neigung, sich auf dem Glase auszubreiten. Die Nitrochinone zeichnen sich vor anderen Nitrokörpern durch Reaktionsfähigkeit und durch Mannichfaltigkeit von Form und Farbe ihrer Additionsprodukte mit Kohlenwasserstoffen aus.

Von Nitrochinonen ist eins, das β -Dinitroanthrachinon, als „FRITSCHÉ's Reagens" schon seit vielen Jahren in Gebrauch. Es kann zur Erkennung von Anthracen dienen, mit dem es prächtige rotviolette, und von Karbazol, mit welchem es blauviolette Rauten bildet. Die Additionsprodukte mit Fluoren, Phenanthren u. s. w. sind nicht charakteristisch. Weitere Uebelstände sind in dem Mangel an Empfindlichkeit und in der mühsamen und zeitraubenden Bereitung des Reagens gelegen, das nicht im Handel zu sein scheint.

Besser ist man mit *Dinitrophenanthrenchinon* daran. Durch Erwärmen von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure von 1.5 spez. Gew. wird vorwiegend die α -Verbindung gebildet, worauf es hier ankommt. Sie kann durch Ausfällen und Auswaschen mit Wasser genügend

gereinigt werden. Dies Reagens hat sich in solchem Maasse brauchbar erwiesen, dass es an erster Stelle genannt zu werden verdient. Mit *Naphtalen* giebt es scharf begrenzte gelbe, mit *Acenaphten* weniger gut ausgebildete orangefarbene Rauten; mit *Fluoren* und *Phenanthren* rötlich braune und gelblich braune Prismen; mit *Anthracen* graue Rauten, dichroitisch von graulich gelb zu indigblau; mit *Karbazol*, das wiederum ähnliches Verhalten zeigt, wie *Anthracen*, grauviolette Rauten ¹⁾, kaum dichroitisch; mit *Chrysen* lange zinnoberrote Nadeln, zu Fächern verwachsen.

Alle diese Reaktionen zeigen genügende, die mit *Karbazol* und *Chrysen* ungewöhnliche Empfindlichkeit, auch sind die Krystalle der Additionsprodukte in der Regel gut ausgebildet, verkrüppelte Formen kommen nur bei hochgradiger Verunreinigung der Lösungen vor.

An zweiter Stelle ist die *Chrysamminsäure* (Tetranitrochinizarin) zu nennen, deren Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen sich durch Empfindlichkeit auszeichnen. Die Additionsprodukte bilden meistens grüne Nadeln, mit Dichroismus zu Gelb oder Braun. Eine Ausnahme machen die Additionsprodukte mit *Naphtalen* und *Acenaphten*. Mit ersterem erhält man kleine dunkelrote Rauten und Quadrate, mit letzterem kurze blaugrüne Nadeln, welche durch auffallenden Dichroismus (von Gelbgrün zu lebhaftem Blau) für den Nachweis von *Acenaphten* sehr geeignet sind.

Die beiden genannten Reagenzien werden in der Weise angewendet, dass *Dinitrophenanthrenchinon* zur Orientierung, *Chrysamminsäure* zu weiterer Feststellung dient. Sie versagen für Gemenge von *Fluoren* mit *Phenanthren* und für *Pyren*; für die ersteren wegen zu grosser Aehnlichkeit von Form und Farbe, für das *Pyren* wegen Löslichkeit und geringer Krystallisationsfähigkeit der Additionsprodukte. Hier muss fraktionierte Destillation oder Sublimation und Oxydation zu Chinonen herbeigezogen werden. *Naphtalen*, *Acenaphten* und *Fluoren* werden mit Wasserdampf übergetrieben und mittelst *Dinitrophenanthrenchinon* und *Chrysamminsäure* nachgewiesen. Hiernach wird durch fraktionierte Sublimation des Rückstandes *Phenanthren* im ersten, *Pyren* im zweiten Beschlage angehäuft und mittelst Alkohol ausgezogen. Zu weiterer Feststellung wird Oxydation mit *Chromsäure* und *Eisessig* angewendet, wobei das lästige *Karbazol* zerstört wird. Ein Centigramm Substanz ist hierfür ausreichend, da die *Chinone*, wenn kein Uebermaass von *Chromsäure* ²⁾ angewendet wurde, durch Abdampfen und Sublimieren isoliert werden können.

¹⁾ Ueberaus empfindliche, durch Kohlenwasserstoffe kaum beeinflusste Reaktion.

²⁾ Ein kleines Uebermass wird durch Zusatz von *Calciumkarbonat* unschädlich gemacht.

Zitrongelber Beschlag weist auf *Phenanthrenchinon*, roter auf *Pyrenchinon*. Ersteres wird (in Nitrobenzol) in unzweifelhafter Weise mittelst Karbazol nachgewiesen, womit es ein in kupferroten Rauten krystallisierendes Additionsprodukt bildet, letzteres in derselben Weise mittelst Hydrochinon. *Pyrenchinon* bildet damit ein Chinhydron, dessen nadelförmige Krystalle durch einzig dastehenden Dichroismus von Hochrot zu Grün gekennzeichnet sind. *Anthrachinon*, das auch bei Oxydation mit Salpetersäure entsteht, ist nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol durch blosse Drehung der Krystalle über dem Objektivechnikol zu erkennen. Seine fast farblosen rautenförmigen oder linsenförmigen Krystalle verschwinden in Nitrobenzol bei axialer Richtung der Schwingungen. Für den Nachweis des *Chrysens* als Chrysenchinon sei bemerkt, dass Chrysenchinon merkwürdigerweise sowohl nach Art der Orthochinone Verbindungen mit Natriumbisulfit, mit Orthodiaminen und mit Karbazol eingeht, als auch nach Art von Parachinonen ¹⁾ mit Hydrochinon. Das Chinhydron des Chrysenchinons bildet Prismen, viel länger und dicker als die Blättchen des Chrysenchinons, von dunklerem Rot und weit stärkerem Dichroismus. Das Chrysenphenazin gleicht in Form und Farbe den Phenazinen des Phenanthren- und Retenchinons, unterscheidet sich aber von diesen durch sein Verhalten zu konzentrierter Salzsäure. Phenanthren- und Retenphenazin nehmen, ohne sich zu lösen oder ihre Form zu ändern, zinnoberrote Farbe an, die bei dem Trocknen verschwindet, während Chrysen- und Naphtophenazin sich zu bräunlichen Flüssigkeiten lösen. Das Chrysen ist hiernach dem Naphtalen näher verwandt als dem Phenanthren.

In dem Vorstehenden ist bereits der Weg angedeutet, auf dem mikrochemische Untersuchung von *Rohanthracen* sich zu bewegen hat, abgesehen von dem Aufsuchen des *Akridins*. Dasselbe wird mit warmer verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und aus dieser Lösung am besten als Chromat gefällt. Das Chromat wird aus heissem Wasser umkrystallisiert und durch Erwärmen mit Natron-lauge zersetzt, wobei Reste von Pyridin- und Chinolinbasen sich verflüchtigen. Das freigemachte Akridin wird in Petroleumäther und aus diesem in Salzsäure aufgenommen, um schliesslich als Chloromerkurat nachgewiesen zu werden. Durch fraktionierte Fällung mit Hg Cl_2 wurden aus Rohanthracen zwei verschiedene Chloromerkurate erhalten — erste Fällung: kleinkrystallinisch, ziegelrot; zweite Fällung: grosskrystallinisch, gelb, dem Chloromerkurat von Akridin entsprechend, während die erste einem Phenyl- oder Naphtylakridin angehören dürfte.

¹⁾ Anthrachinon und Acenaphtenchinon nehmen eine Sonderstellung ein: sie reagieren weder mit Orthodiaminen noch auch mit Hydrochinon.

Die Empfindlichkeit der Reaktion von Chrysamminsäure auf Anthracen hat dazu geführt, die Graebe'sche Reduktion von Alizarin zu Anthracen auf mikrochemische Quantitäten von *Anthracenfarbstoffen* anzuwenden. Man mengt mit gefeiltm Zink, bringt das Gemenge in das ausgezogene und zugeschmolzene Ende eines Röhrchens von Jenaer Glas (etwa 3 mm. weit und 60 mm. lang) schüttet etwa 10 mm. hoch Zinkpulver darauf und erhitzt dieses zum Glühen, während der leere Teil der Röhre durch nasses Filtrierpapier kühl gehalten wird. Die Spitze, in welcher das Gemenge liegt, braucht nicht in die Flamme gebracht zu werden. Nach dem Abschneiden wird die Röhre mit 2—3 Tropfen Benzol gespült, die tropfenweise auf einem Objektträger zur Verdunstung gebracht werden.

Wird auf den Rückstand ein Tröpfchen einer kalt gesättigten Lösung von Chrysamminsäure in Nitrobenzol gebracht, so kommen alsbald die grünen Nadeln des Additionsproduktes zum Vorschein. Der Versuch gelang noch mit Alizarinbordeaux und mit Anthracenblau, aber nicht mit Rufigallussäure, die unter lebhafter Verbrennung zersetzt wurde. Alizarinblau geht durch Reduktion in Anthrachinolin über. Es ist leichter und sicherer als Sulfat ¹⁾ nachzuweisen; Alizarinorange, welches bei dem Erhitzen verpufft, als β -Amidoalizarin, durch gelindes Erwärmen der ammoniakalischen Lösung mit einem Tröpfchen Schwefelammonium. Es erfolgt Trübung von Schwefel und unmittelbar darnach Abscheidung blutroter Körnchen und Stäbchen des Amidoalizarins.

Zum Schlusse mag nochmals auf das merkwürdige Verhalten des *Karbazols* gewiesen werden. Die Additionsprodukte von Naphtalen und Anthracen zeigen grosse Aehnlichkeit, zu ihnen gesellen sich die des Karbazols, dem man, auf Grund der angenommenen Konstitutionsformel seinen Platz neben Fluoren anweisen möchte. Fluoren bildet aber mit Phenanthren eine zweite Gruppe von ganz abweichendem Charakter. Von *Diphenyl* waren mit den hier in Frage kommenden Nitrokörpern keine Additionsprodukte zu erhalten; offenbar muss hierfür zu der Diphenylbindung eine zweite Bindung durch eine zweiwertige Atomgruppe hinzukommen, und wenn diese die Imidgruppe ist, so ergibt sich der sonderbare Fall, dass das Imid nicht nur das Verhalten eines Kohlenwasserstoffs, sondern auch, trotz der Diphenylbindung, das Verhalten eines Kohlenwasserstoffs mit Naphtalenbindung getreu nachahmt.

¹⁾ Aus Lösung in warmer konzentrierter Schwefelsäure, durch Anziehen von Wasser. Rosetten von roten Nadeln, die durch Alkalien und auch durch Natriumacetat ohne Formveränderung blau gefärbt werden.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een opstel aan van Prof. L. GEGENBAUER te Weenen: „Über die MAC MAHON'sche Verallgemeinerung der NEWTON-GIRARD'schen Formeln“.

MAC MAHON hat in seiner im 15. Bande der „Proceedings of the London Mathematical Society“ enthaltenen Abhandlung „On Symmetric Functions and in particular on certain Inverse Operators in in connection therewith“ mit Hilfe von Differentialoperatoren die Relationen

$$S_{m+r}^m - f_1 S_{m+r-1}^m + f_2 S_{m+r-2}^m - \dots + (-1)^r f_r S_m^m = (-1)^r \frac{(r+m)!}{r! m!} f_{m+r}$$

abgeleitet, in denen mit S_k^i diejenige symmetrische Function k^{ter} Dimension der n Grössen x_1, x_2, \dots, x_n bezeichnet wird, in welcher in jedem Gliede i verschiedene dieser Grössen vorkommen, so dass also speciell S_i^i die elementarsymmetrische Function f_i derselben und S_k^1 ihre k^{te} Potenzsumme ist.

Diese Relationen, welche eine interessante Verallgemeinerung der NEWTON-GIRARD'schen Formeln bilden, wurden etwas später von LACHLAN in seiner im 18. Bande der genannten Zeitschrift veröffentlichten Arbeit „On certain Operators in connection with Symmetric Functions“ neuerdings bewiesen. Andere Ableitungen dieser Formeln scheinen nicht publiciert worden zu sein, wenigstens sind mir keine solchen zu Gesicht gekommen, und auch in dem einschlägigen Artikel der „Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften“ (Teil I, Bd. I, p. 449—479) werden keine anderen angeführt. Da man nun doch vielleicht bisweilen den Wunsch hegen könnte, diese Relationen in algebraischen Anfangscollegien, in denen man von den Differentialoperatoren keinen Gebrauch machen kann oder will, vorzutragen, so werde ich in den folgenden Zeilen einen auf anderer vollkommen elementarer Grundlage basierenden Beweis derselben mittheilen, der noch überdies den Vorzug hat, demjenigen ganz analog zu sein, der gewöhnlich für den speciellen Fall $m = 1$ derselben (NEWTON-GIRARD'sche Formeln) gegeben wird.

1. Die NEWTON-GIRARD'schen Formeln werden zumeist durch Vergleichung der Coëfficienten der verschiedenen Potenzen von x auf beiden Seiten der Gleichung

$$f'(x) = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=n} \frac{f(x)}{x-x_\lambda} = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=n} f_1(x; x_\lambda) \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

abgeleitet, in welcher $f(x)$ eine ganze Function n^{ten} Grades und x_1, x_2, \dots, x_n ihre Wurzeln sind. Der Coëfficient von x^n soll der Einfachheit halber gleich 1 genommen werden. Dieser Beweis stützt sich also auf die doppelte Darstellung der *ersten* Ableitung einer ganzen Function. Ganz analog können die allgemeinen Relationen auf Grund einer doppelten Darstellung der m^{ten} Ableitung einer solchen Function ermittelt werden. Differentiiert man nämlich die Gleichung (1) nach x_1 so erhält man

$$f''(x) = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=n} f_1(x; x_\lambda)$$

oder unter Benützung von (1)

$$f''(x) = \sum_{\lambda, \mu=1}^{\lambda, \mu=n} \frac{f(x)}{(x-x_\lambda)(x-x_\mu)} = \sum_{\lambda, \mu=1}^{\lambda, \mu=n} f_2(x; x_\lambda, x_\mu) \left(\lambda \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} \mu \right).$$

Durch successive Differentiation erhält man schliesslich allgemein

$$f^{(m)}(x) = \sum_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m} \frac{f(x)}{(x-x_{\lambda_1})(x-x_{\lambda_2}) \dots (x-x_{\lambda_m})} (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m = 1, 2, \dots, n; \lambda_i \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} \lambda_k, i \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} k).$$

Nun ist

$$\begin{aligned} \frac{f(x)}{(x-x_{\lambda_1})(x-x_{\lambda_2}) \dots (x-x_{\lambda_m})} &= x^{n-m} + (x_{\lambda_1} + x_{\lambda_2} + \dots + x_{\lambda_m} - f_1) x^{n-m-1} + \\ &+ \left[x_{\lambda_1}^2 + x_{\lambda_2}^2 + \dots + x_{\lambda_m}^2 + x_{\lambda_1} x_{\lambda_2} + x_{\lambda_1} x_{\lambda_3} + \dots + x_{\lambda_{m-1}} x_{\lambda_m} - \right. \\ &\quad \left. - f_1(x_{\lambda_1} + x_{\lambda_2} + \dots + x_{\lambda_m}) + f_2 \right] x^{n-m-2} + \\ &+ \left[x_{\lambda_1}^3 + x_{\lambda_2}^3 + \dots + x_{\lambda_m}^3 + x_{\lambda_1}^2 x_{\lambda_3} + x_{\lambda_2}^2 x_{\lambda_1} + x_{\lambda_1}^2 x_{\lambda_3} + x_{\lambda_3}^2 x_{\lambda_1} + \dots + \right. \\ &\quad \left. + x_{\lambda_{m-1}}^2 x_{\lambda_m} + x_{\lambda_m}^2 x_{\lambda_{m-1}} + x_{\lambda_1} x_{\lambda_2} x_{\lambda_3} + x_{\lambda_1} x_{\lambda_2} x_{\lambda_4} + \dots + x_{\lambda_{m-2}} x_{\lambda_{m-1}} x_{\lambda_m} - \right. \\ &\quad \left. - f_1(x_{\lambda_1}^2 + x_{\lambda_2}^2 + \dots + x_{\lambda_m}^2 + x_{\lambda_2} x_{\lambda_2} + x_{\lambda_1} x_{\lambda_3} + \dots + x_{\lambda_{m-1}} x_{\lambda_m}) + \right. \\ &\quad \left. + f_2(x_{\lambda_1} + x_{\lambda_2} + \dots + x_{\lambda_m}) - f_3 \right] x^{n-m-3} + \dots \dots \dots \end{aligned}$$

Führt man in dieser Gleichung die oben angegebene Summation nach den Grössen $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$ aus, so entstehen aus jedem einzelnen Gliede auf der rechten Seite $\frac{n!}{(n-m)!}$ Glieder; in der Gesamtheit derjenigen, welche den Coëfficienten von $x^{n-m-\rho-\sigma}$ bilden, tritt jedes zur Bildung der symmetrischen Function $S_{\rho+\sigma}^\rho$ nöthige Glied

$\frac{(n-\rho)! m!}{(n-m)! (m-\rho)!}$ — mal auf und daher ergibt sich die Relation

$$f^{(m)}(x) = \frac{n!}{(n-m)!} x^{n-m} + \sum_{\sigma=1}^{\sigma=n-m} a^{n-m-\sigma}$$

$$\left[\sum_{k=0}^{k=m} \frac{(n-k)! m!}{(n-m)! (m-k)!} \left(S_\sigma^k - f_1 S_{\sigma-1}^k + f_2 S_{\sigma-2}^k - \dots + (-1)^{\sigma-k} f_{\sigma-k} S_k^k \right) \right]$$

wenn

$$S_0^0 = 1, \quad S_{\sigma_1}^k = 0 \quad \text{für } k > \sigma_1$$

gesetzt wird. Aus derselben folgt die Beziehung

$$(-1)^\sigma \frac{(n-\sigma)!}{(n-m-\sigma)!} f_\sigma = \sum_{k=0}^{k=m} \frac{(n-k)! m!}{(n-m)! (m-k)!} (S_\sigma^k - f_1 S_{\sigma-1}^k + f_2 S_{\sigma-2}^k - \dots + (-1)^{\sigma-k} f_{\sigma-k} S_k^k),$$

welche, falls

$$\sigma = m + r$$

gesetzt und das Glied für $k = m$ auf der rechten Seite von der Summe abgetrennt wird, auch in folgender Form geschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} S_{m+r}^m - f_1 S_{m+r-1}^m + f_2 S_{m+r-2}^m - \dots + (-1)^r f_r S_m^m &= \\ &= \frac{(-1)^{m+r}}{m!} \left\{ \frac{(n-m-r)!}{((n-2) m-r)!} f_{m+r} - \sum_{k=0}^{k=m-1} \frac{(n-k)! m!}{(n-m)! (m-k)!} \right. \\ &\quad \left. \left(S_{m+r}^k - f_1 S_{m+r-1}^k + f_2 S_{m+r-2}^k - \dots + (-1)^{m+r-k} f_{m+r-k} S_k^k \right) \right\}. \end{aligned}$$

2. Besteht nun die MAC MAHON'sche Relation für alle Werte

des oberen Index von 1 bis $m-1$ inclusive, so verwandelt sich diese Gleichung in die folgende:

$$S_{m+r}^m - f_1 S_{m+r-1}^m + f_2 S_{m+r-2}^m - \dots + (-1)^r f_r S_m^m = \\ = \frac{(-1)^{m+r}}{m!} \left\{ \frac{(n-m-r)!}{(n-2 \ m-r)!} - \sum_{k=0}^{k=m-1} (-1)^k \frac{(n-k)! m! (m+r)!}{(n-m)! (m-k)! (m+r-k)! k!} \right\} f_{m+r},$$

welche bei Einführung der Bezeichnung ¹⁾

$$\varphi(m, \lambda, n) = 1 - \frac{m \lambda}{1! n} + \frac{m(m-1) \lambda(\lambda-1)}{2! n(n-1)} - \dots + (-1)^{m-1} \frac{(n-m)! \lambda!}{n! (\lambda-m)!}$$

die Gestalt annimmt

$$S_{m+r}^m - f_1 S_{m+r-1}^m + f_2 S_{m+r-2}^m - \dots + (-1)^r f_r S_m^m = \\ = \frac{(-1)^{m+r}}{m!} \left\{ \frac{(n-m-r)!}{(n-2 \ m-r)!} + (-1)^m \frac{(m+r)!}{r!} - \frac{n!}{(n-m)!} \varphi(m, m+r, n) \right\} f_{m+r}(2)$$

3. Für die Function $\varphi(m, \lambda, n)$ findet man sofort die Beziehung

$$\varphi(m+1, \lambda, n) = \varphi(m, \lambda, n) - \frac{\lambda}{n} \varphi(m, \lambda-1, n-1),$$

welche sie für alle $n > 1$ zuverlässig bestimmt, wenn noch die Gleichung

$$\varphi(0, \alpha, \beta) = 1 \quad (\alpha > 1, \beta \geq 1)$$

dazugenommen wird.

Da nun die Grösse

$$\frac{(n-m)! (n-\lambda)!}{n! (n-m-\lambda)!}$$

derselben Functionalgleichung genügt, und für $m=0$ ebenfalls den Wert 1 hat, so ist

¹⁾ Mit Rücksicht auf die Vorkenntnisse, welche bei der Führung des Beweises wegen des oben angedeuteten Zweckes vorausgesetzt werden, wird von dem Umstande, dass $\varphi(m, \lambda, n)$ eine im Endlichen abbrechende hypergeometrische Reihe mit dem vierten Argumente 1 ist, kein Gebrauch gemacht.

$$i_p(m, \lambda, n) = \frac{(n-m)! (n-\lambda)!}{(n-m-\lambda)! n!},$$

was, wie man leicht zeigt, gilt, so lange $n \geq m$ ist, wenn für $n < m + \lambda$ die rechte Seite door 0 ersetzt wird. Es mag besonders bemerkt werden, dass n , m und λ als ganzzahlig vorausgesetzt sind.

4. Die Gleichung (2) verwandelt sich daher in die folgende

$$S_{m+r}^m - f_1 S_{m+r-1}^m + f_2 S_{m+r-2}^m - \dots + (-1)^r f_r S_m^m = (-1)^r \frac{(m+r)!}{m! r!} f_{m+r}$$

welche lehrt, dass die MAC MAHON'schen Relationen für ein bestimmtes m bei beliebigen ganzzahligen r und $n \geq m + r$ gelten, wenn sie für alle kleineren m bestehen. Da sie nun für $m = 1$ nach den NEWTON-GIRARD'schen Formeln gelten, so bestehen sie allgemein.

Es dürfte sich kaum ein gedanklich einfacherer Beweis dieser Relationen geben lassen.

Deze in het Duitsch geschreven mededeeling, zal, evenals de vroegere van Prof. GEGENBAUER opgenomene mededeelingen, onvertaald worden opgenomen. De vergadering hecht er ook hare goedkeuring aan, dat het door Prof. BEHRENS aangeboden stuk en dat eveneens in het Duitsch geschreven is, onvertaald in het Verslag verschijne.

Plantkunde. — De Heer BEIJERINCK biedt eene mededeeling aan, getiteld: „*Over het ontstaan van knoppen en knopvarianties bij Cytisus adami*”.

Cytisus adami is een bastaard tusschen de gewone gouden regen, *Cytisus laburnum*, en een klein struikje uit Stiermarken, *Cytisus purpureus*, met paarse bloemen. Nu en dan vindt men aan *Cytisus adami* knoppen van de beide stamvormen als knopvarianten¹⁾. De ervaring, dat deze knoppen vooral op oudere deelen voorkomen, en waarschijnlijk zonder uitzondering een of meer jaren in rusttoestand hebben verkeerd voordat zij uitloopen en in de stamvormen veran-

¹⁾ Het woord „variant” wordt hier in eenigszins anderen zin gebruikt dan in het voorafgaande stuk over de varianten der mikroben, „component” zou wellicht in dit geval juist zijn. Maar ik houd mij aan het gebruik, omdat de bedoeling duidelijk is.

deren ¹⁾, gaf mij aanleiding om bij een viertal oude exemplaren van *C. adami* alle takken en den hoofdstam kort af te snijden, om zoodoende de zeer oude knoppen, welke sinds jaren in rusttoestand op den ouden stam zaten, tot ontwikkeling te brengen. Mijn verwachting, dat ik daardoor zeer vele knopvarianten zou verkrijgen is bevestigend, in weinige jaren zag ik, met vroegere waarnemingen te zamen, meer dan honderd *laburnum*- en omstreeks twintig *purpureus*-knoppen ontstaan. Ik was daardoor in de gelegenheid enkele bijzonderheden omtrent knoppen en knopvariatie vast te stellen, die hier volgen :

1. De gewone okselknoppen van *Cytisus adami* ontstaan niet uit enkele cellen maar uit celgroepen. Zij groeien voort door middel van een veelcellig meristeem en niet door middel van een topcel. Dit laatste was reeds lang bekend en vindt hier een nieuwe bevestiging.

2. Ook de knopvarianten ontstaan uit celgroepen en niet uit enkele cellen, zoodat de oorzaak, die daarbij werkzaam is, zich over veel cellen tegelijk moet uitstrekken.

Dat deze oorzaak op eene of andere wijze met ongunstige voedingsvoorwaarden in samenhang is, is niet te betwijfelen.

Natuurlijk is de mogelijkheid niet uitgesloten, dat er bij *C. adami* ook knoppen en knopvarianten uit enkele cellen kunnen ontstaan. Ik houd dit zelfs voor waarschijnlijk ten aanzien van enkele der vele knoppen, welke zich uit de zoogenaamde „knopkroon” ²⁾ ontwikkelen. Hieronder wordt de mantel van sterk woekerende procambiumcellen verstaan, welke zich bevindt in de callus en de schors, juist in het verlengde van de procambium- of cambiumcellen van afgesneden of afgeworpen knoppen of takken, welke cambiummantel een actieve haard is voor het ontstaan van nieuwe knoppen. Overigens is niet het ontstaan van een knop of nieuw individu uit een enkele cel opmerkelijk, maar wel het feit, dat dit uit een reeds geconstitueerde celgroep kan geschieden. Dat dit laatste feitelijk plaats heeft en evenzoo, dat een uit vele cellen opgebouwd meristeem aan het variatieproces onderhevig kan zijn, bewijzen de volgende waarnemingen.

1) Dit geldt niet voor de bloemen, die niet rusten maar steeds in het 2^e jaar uitkomen, en waarvan toch de verschillende deelen nog meer onderhevig zijn aan terugslag tot de stamvormen dan de vegetatieve knoppen. Maar de bloem kan, zelfs afgezien van het bevruchtingsproces, het orgaan voor de variabiliteit genoemd worden.

2) Vertaling van het duitsehe „Knospenkroone”.

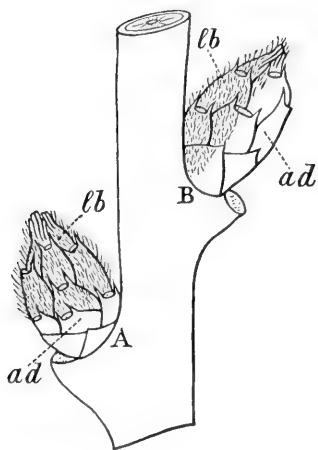


Fig. 1.

Twee *laburnum*-knopvarianten op een tak van *Cytisus adami*; de onderste kop *A* draagt aan de basis eenige *adami*-knopschubben maar is in het hoogere deel geheel *laburnum*; de bovenste knop *B* is juist voor de helft *adami*, voor de andere helft *laburnum*.

Bij omstreeks negentig *laburnum*-knoppen, welke zich als varianten ontwikkeld hadden, was niets bijzonders te zien, maar bij acht of negen bevonden zich aan de basis een grooter of kleiner getal knopschubben, welke met zekerheid als knopschubben van *adami* herkenbaar waren (*ad* Fig. 1 A). Deze waarneming is gemakkelijk en overtuigend, omdat alle deelen van *laburnum*, dus ook de knopschubben, bedekt zijn met zilverwitte haren, vooral aan de onder- of rugkant, terwijl de volwassen deelen van *adami* steeds onbehaard zijn. In al de gevallen, welke ik nader onderzocht heb, liep de scheidingslijn tussehen het *adami*- en het *laburnum*-gedeelte van de knop in schuine richting, zoodat het geheele meristeem blijkbaar tot *laburnum* behoorde. De ondervinding bij het uitloopen bevestigde dit steeds, doordat zich uit de knoppen zuivere *laburnum*-loten ontwikkelden.

In 1898 hebben zich aan mijn *adami*-boomen buitengewoon veel *laburnum*-varianten gevormd. Tengevolge van het vroegere insnijden, zaten alle knoppen laag en konden gemakkelijk met de loupe bekeken worden. Twee daarvan vertoonden een beeld als in Fig. 1 B. De scheidingslijn tussehen *adami* (*ad*) en *laburnum* (*lb*) liep juist over het midden der knopschubben en niet schuin over de knop, zooals in de acht bovengenoemde gevallen. Het vermoeden, dat die scheiding zich ook juist over het midden van het meristeem zou voortzetten, werd bij het uitloopen bewaarheid, want de beide takken, welke uit deze knoppen in 1899 ontstaan zijn, waren juist voor de eene lengtehelft *adami*, voor de andere lengtehelft *laburnum*.

De eene van deze „gemengde takken” heeft eene lengte bereikt van omstreeks 1 Meter en bracht meer dan 30 bladen en zijknoppen voort, waarvan omstreeks 15 tot *laburnum* de 15 andere tot *adami* behoorden. Aan het eind was, in den herfst van 1899 een open zomerknop, nog altijd voor de helft *adami*, voor de andere helft *laburnum*; deze zomerknop heeft zich niet met knopschubben gesloten en is in den winter van 1899—1900 afgestorven.

De tweede tak is omstreeks $\frac{1}{2}$ Meter lang geworden en droeg meer dan 12 bladen met okselknoppen, weder voor de helft tot

laburnum voor de andere helft tot *adami* behoorende. In den herfst van 1899 vormde zich aan het einde een gesloten winterknop met knop-schubben. Ofschoon de scheidingslijn tusschen *adami* en *laburnum* ook over het midden van deze eindknop scheen te gaan, heeft zich daaruit in den zomer van 1900 een *laburnum*-tak ontwikkeld, welke alleen aan de basis eenige *adami*-bladen droeg, zoodat die scheiding binnen in de knop een schuin verloop moet gehad hebben, en het meristeem in een groot *laburnum*- en een klein *adami*-deel verdeeld moet hebben.

Deze beschrijving bewijst, dat de twee helften van de „gemengde takken”, ieder uit een zelfstandige helft van het meristeem ontwikkeld zijn, welke helft uit niet minder dan één cel kan bestaan, zoodat het voortgroeien van de takken met een topcel is uitgesloten. De takken groeien derhalve zeker voort met minstens 2, en waarschijnlijk veel meer meristeemcellen.

De twee grenslijnen tusschen *adami* en *laburnum*, welke over de volle lengte der „gemengde takken” in de schors gemakkelijk als grenzen tusschen een behaard en onbehaard deel zichtbaar zijn, liepen in 1899 grootendeels natuurlijk tusschen de bladen door, maar op sommige plaatsen ook door bladen zelve heen. Enkele dezer laatste bladen zaten juist voor de helft op het *laburnum*-gedeelte voor de andere helft op het *adami*-gedeelte van den tak. In deze gevallen was het drietallige blad even nauwkeurig voor de helft een *adami*- voor de andere helft een *laburnum*-blad en over de geheele lengte van de bladsteel en de middelnerf van het eindblaadje was de grenslijn juist in het midden scherp zichtbaar. Ware het nog noodig dan zou dit voldoende zijn om te bewijzen, dat ook elk blad uit minstens twee en waarschijnlijk uit meer meristeemcellen ontstaat. Maar de veelcellige oorsprong der bladen van de hoogere planten, is voor zoover mij bekend, nooit betwist geworden, hetgeen echter wel het geval is ten aanzien van den oorsprong der zijknoppen.

Het was dus belangrijk om vast te stellen of de okselknoppen dezer zoo nauwkeurig op de grens geplaatste gemengde bladen eveneens weder „gemengde takken” zouden opleveren, waardoor de vraag beantwoord zou zijn of knoppen uit meer dan één cel tegelijk kunnen ontstaan. Het antwoord was niet dubbelzinnig: alle knoppen geplaatst in de oksels van bladen, die voor de helft *laburnum*- voor de andere helft *adami*-blad waren, hebben in den zomer van 1900 zoowel *laburnum* als *adami*-bladen voortgebracht en ook in dit geval waren weder sommige bladen gemengd, dat is ten deele *adami*- ten deele *laburnum*-blad.

De scheidingslijn liep in de meeste gevallen zeer schuin door deze tweede generatie van „gemengde knoppen”, zoodat het geheele meristeem

vroegtijdig alleen uit *adami* of alleen uit *laburnum* bestond. In een der knoppen liep echter de grenslijn juist door het midden, maar deze knop bevatte een bloemtros, waarvan de top inden winter 1899—1900 was afgestorven, aan de basis zaten echter zuivere *laburnum* en *adami* bloemen, en één bloem was juist voor de helft *laburnum* voor de andere helft *adami*, zoodat ook de bloemen blijkbaar niet uit één cel maar uit een celgroep ontstaan.

De voorgaande beschrijving bewijst, dat bij het ontstaan van de *laburnum*-variant uit *Cytisus adami*, zoowel een geheel meristeem betrokken kan zijn als de helft daarvan, en dat de oorzaak, welke tot het ontstaan van de knopvariant aanleiding geeft eerst dan werkzaam is, wanneer het meristeem gevormd is, en niet in het ver terugliggende oogenblik toen de celgroep, welke later als meristeem kenbaar wordt, nog een enkele cel was. Want ware dit laatste het geval, dan zou het niet mogelijk zijn, dat een gedeelte van de knop, welke de variant voortbrengt, nog tot *C. adami* zelf bleef behooren.

Hieruit volgt dus dat de knopvariant niet door variatie van een enkele cel maar van een celgroep ontstaat.

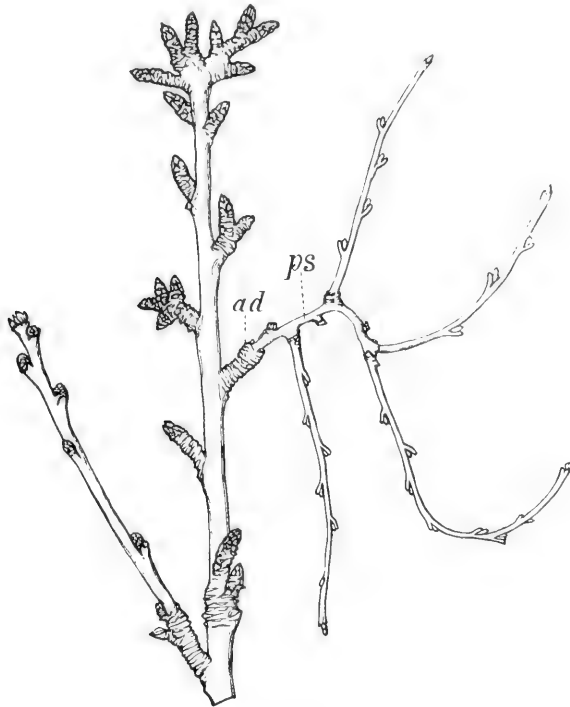


Fig. 2.

Eenjarige *purpureus*, *ps*, als knopvariant uit een rustende *adami*-knop aan den top van een „kort-lot” *ad*, ontstaan. Links een „lang-lot” van *adami*, aan den top van een „kort-lot”.

Om te doen zien, dat ook de *purpureus*-variant door variatie van een reeds geconstitueerd *adami*-meristeem, en niet uit een varieerende, ver in de ontwikkelingsgeschiedenis van dat meristeem terug liggende enkele cel ontstaat, verwijs ik op Fig. 2. Hierin ziet men een éénjarig *purpureus*-heestertje (*ps*) geplaatst aan den top van een „kort-lot” van *Cytisus adami*¹⁾. Het eigenaardige van het hier afgebeelde geval bestaat daarin, dat het „kort-lot”, dat in *purpureus* eindigt, reeds een aantal jaren als *adami* voortgegroeid was, en dat er dus geen twijfel mogelijk is of *purpureus* is uit het gezamenlijke *adami*-meristeem ontstaan. Daar dit veelcellig is, moet dus ook de oorzaak, welke tot het ontstaan van de *purpureus*-variant voerde, een celgroep hebben aangetast en niet tot een enkele cel beperkt zijn geweest.

In enkele gevallen, vindt men de *purpureus*-knop niet alleen staan, maar ook nog andere *adami*-knoppen uit de naaste omgeving in *purpureus* veranderd. Zoo zijn dezen zomer in mijn tuin aan den top van een „lang lot” van *Cytisus adami*, van een zestal geheel zelfstandige, rustende, driejarige knoppen, die door betrekkelijk korte leden van het lang-lot van elkander gescheiden zijn, niet minder dan vier in *purpureus* veranderd, en daarbij zitten de twee onveranderde *adami*-knoppen tusschen de hooger en lager geplaatste *purpureus* takjes in. Hier moet dus de invloed, welke de variatie veroorzaakte, gelijktijdig werkzaam geweest zijn in vier meristemen, tusschen welke de afstanden, tijdens het varieeren, zeker eenige tiende deelen van millimeters heeft bedragen.

Ik reken hiermede mijn beide in het begin genoemde stellingen bewezen en wil er nog alleen aan toevoegen, dat ik ook reeds vroeger, maar bij een geheel andere gelegenheid, (*Cécidiogénèse du Cynips calicis*. Archives Néerlandaises Sér 2, T. 2, 1897 pag. 436) tot de opvatting gekomen ben, dat de variabiliteit, hoewel gewoonlijk van één cel uitgaande, niet noodzakelijk altijd daaraan gebonden is, maar soms een celgroep als uitgangspunt heeft, zoodat men van uni- en multicellulaire variabiliteit spreken kan.

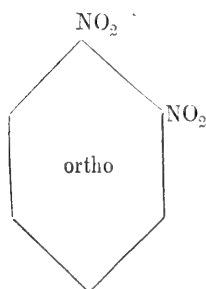
Het betrekkelijk groote aantal knop-varianten van *adami*, welke ik onderzocht heb, bestond, als naar gewoonte, alleen uit zuivere *laburnum*-en zuivere *purpureus*-takken, afgeleide bastaarden, waarin beide factoren voorkomen, maar de eene met een grooter aandeel dan in *adami*, schijnen nooit gevormd te worden. Toch geloof ik, dat in de cel-lagen van het knopmeristeem, welke de scheiding vormen tusschen

¹⁾ „Kort-loten” bestaan uit dicht op elkander gedrongen knoppen, waartusschen de leden niet ontwikkeld zijn; zij groeien zeer langzaam en wijzen op ongunstige voedings-voorwaarden.

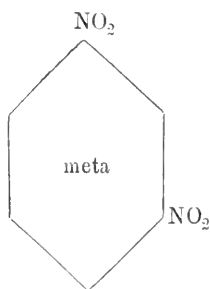
adami en een der varianten, overgangscellen moeten voorkomen, welke, indien zij zelfstandig tot ontwikkeling gebracht en tot een nieuw individu opgekweekt konden worden, afgeleide bastaarden zouden opleveren. Wellicht is de „verdringing” dezer overgangscellen door de volledig gevarieerde cellen, vergelijkbaar met de in het voorgaande stuk besproken zeldzaamheid der subvarianten vergeleken met den normaalvorm en de hoofdvarianten, waardoor het bestaan van scherpe grenzen tusschen de soorten en tusschen de verschillende weefsels der hoogere organismen, verklaarbaar schijnt te zijn.

Scheikunde. — De Heer C. A. LOBRY DE BRUYN biedt aan:
„Overzicht van de resultaten eener vergelijkende studie der drie dinitrobenzolen.”

Nu het reeds geruimen tijd geleden aangevangen vergelijkend onderzoek der drie dinitrobenzolen, waarvan de resultaten reeds voor een deel zijn gepubliceerd ¹⁾, zoo goed als ten einde is gebracht moge een kort en systematisch overzicht van zijne voornaamste resultaten worden gegeven. De bijzonderheden van dat gedeelte, hetwelk nog niet is openbaar gemaakt, zullen later uitgebreid in het „Recueil” verschijnen.



sm. pt. 116°.5
 sp. gew. 1.59
 k. pt. 319° (773.5)



89°.72 (Mills)
 1.575
 302°.8 (770.5)



NO₂
 172°.1
 1.625
 299° (777)

De spec. gew. nemen toe met de smeltpunten.

Het o-dinitrobenzol heeft het hoogste kookpunt, het p-dinitrobenzol het laagste.

De oplosbaarheden nemen af met het stijgen der smeltpunten; zulks geldt voor alle toegepaste tien oplosmiddelen. De drie dinitro-

¹⁾ Rec. 2. 205, 236, 238. 13. 101. 15. 85. 18. 9. 13. Ber. 24. 3749.

benzolen voldoen dus, zooals de meeste isomere stoffen, aan den regel van CARNELLEY en THOMSON, welke zegt, dat van twee of meer isomere lichamen die met de hoogste smeltpunten de geringste oplosbaarheid vertoonen en omgekeerd.


Door BERTHELOT en MATIGNON is reeds in 1891 de verbrandingswarmte der drie isomeren bepaald met monsters afkomstig van mijne praeparaten ¹⁾. Het is gebleken dat deze voor het orthodinitrobenzol het grootst, voor paradinitrobenzol het kleinst is.

De volgende tabellen geven een overzicht van het verschillend gedrag der drie isomeren tegenover reagentia.

WATERIGE ALKALIËN.

Ortho.	Meta.	Para.
Quantitatief in $\text{o. C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{O Na} + \text{Na NO}_2$ LAUBENHEIMER ²⁾	Hoofdreactie: red. tot m.m. dinitroazoxybenzol oxyd. tot oxaalzuur Bruine amorphe stoffen en H_3N als nevenproducten.	Bijna quantatief in $\text{p. C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{O Na} + \text{Na NO}_2$, hoogst weinig p.p. dinitroazo en azoxybenzol.

METHYL- EN AETHYLALCOHOLISCHE NATRON.

Ortho.	Meta.	Para.
Quantitatief in $\text{o. C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{O CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$ $+ \text{Na NO}_2$	Grootendeels in $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  MICHLER ³⁾ , KLINGER en PITSCHKE ⁴⁾	Quantitatief in $\text{p. C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 \cdot \text{OCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$ $+ \text{Na NO}_2$

ALCOHOLISCHE EN WATERIGE AMMONIAK.

Ortho.	Meta	Para
Quantitatief in $\text{o. C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$ LAUBENHEIMER ⁵⁾ .	Tot 250° geen inwerking.	$\text{p. C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$ $+ \text{p. C}_6\text{H}_4 \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$ in afwisselende hoeveelheden.

¹⁾ C. R. 113. 246.

²⁾ Ber. 9. 1826.

³⁾ Ber. 7. 423.

⁴⁾ Ber. 18. 2551.

⁵⁾ Ber. 11. 1155.


HALOGENEN.

Ortho.	Meta.	Para.
<i>chlor.</i> o. $C_6H_4Cl_2$ geen of hoogst weinig $C_6H_4Cl.NO_2$	m. $C_6H_4Cl.NO_2$ en m. $C_6H_4Cl_2$	Uitsluitend p. $C_6H_4Cl.NO_2$
<i>broom.</i> o. $C_6H_4Br.NO_2$ en $C_6H_4Br_2$ enz.	Als bij ortho.	p. $C_6H_4Br.NO_2$
<i>jodium.</i> o. $C_6H_4I.NO_2$	m. $C_6H_4I.NO_2 +$ $C_6H_4I_2$ etc.	p. $C_6H_4I.NO_2$

ZOUTZUUR (en Broomwaterstofzuur).

Ortho.	Meta.	Para.
o. $C_6H_4Cl_2$ o. $C_6H_4Br_2$	m. $C_6H_4Cl_2 +$ $C_6H_3Cl_3$	p. $C_6H_4Cl_2$


NATRIUMMONOSULFIDE.

Ortho.	Meta.	Para.
1 mol. op 1 mol. Na_2S : $C_6H_4NO_2.SNa + NaNO_2$ 2 mol. op 1 mol. Na_2S : $O_2N.C_6H_4.S.C_6H_4.NO_2 +$ 2 $NaNO_2$	Hoofdproduct: $O_2N.C_6H_4-N-N-C_6H_4.NO_2$  $+ Na_2S_2O_3$ nevens bruine, amorphe stoffen.	Hoofdproduct: $O_2N.C_6H_4.N : NC_6H_4.NO_2$ $+ Na_2S_2O_3$ nevens bruine, amorphe stoffen

AMMONIUMSULFIDE.

Ortho.	Meta.	Para.
$C_6H_4.NO_2.NH_2$ ¹⁾ $O_2N.C_6H_4.S.C_6H_4.NO_2$ $O_2N.C_6H_4.S-S.C_6H_4.NO_2$	Hoofdproduct: $C_6H_4.NO_2.NH_2$ (HOFMANN, MUSPRATT.)	Hoofdproduct: $C_6H_4.NO_2.NH_2$ ¹⁾

NATRIUMBISULFIDE. ²⁾

Ortho.	Meta.	Para.
Quantitatief in $O_2N.C_6H_4.S.S.C_6H_4.NO_2$ $+ 2 NaNO_2$	Quantitatief in $O_2N.C_6H_4-N-N-C_6H_4.NO_2$  $+ Na_2S_2O_3$	Quantitatief in $O_2N.C_6H_4.N : N.C_6H_4.NO_2$ $+ Na_2S_2O_3$

1) RINNE en ZINCKE Ber. 7. 869. 1372. — KÖRNER Gazz. chim. 1874.

2) BLANKSMA. Rec. 19. 121. Versl. Kon. Akad. v. Wet. Nov. 1899, 229.

CYAANKALIUM IN WATERIGE OPLOSSING.

Ortho.	Meta.	Para.
Reductie tot amorphe producten. Vrij veel o. $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OH$ en HCN	Donkere amorphe reductieproducten CO_2 , H_3N en nitriet.	Reductie tot $O_2N-C_6H_4N-N-C_6H_4NO_2$ $\quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup$ $\quad \quad \quad \quad \quad O$ tevens $KCNO$ waaruit ammoniumcarbonaat.

CYAANKALIUM IN METHYL- EN AETHYLALCOHOLISCHE OPLOSSING.

Ortho.	Meta.	Para.
Tot op 170° geen inwerking. Bij hogere temp. teerachtige producten.	Nitril van nitromethyl-(aethyl)salicylzuur: $C_6H_3OCH_3(C_2H_5) \cdot CN \cdot NO_2$ 1. 2. 3. naast amorphe reductieproducten en $KaNO_2$.	Grootendeels (bij koking) $C_6H_4NO_2 \cdot OCH_3(C_2H_5)$ + HCN + $KN O_2$ Spoor azoderivaat.

SUBSTITUTIESNELHEID VAN NO_2 -GROEP TEGEN OCH_3 EN OC_2H_5 ¹⁾.

	Na OC_2H_5		Na OCH_3	
	Ortho	Para	Ortho.	Para
25°	0,0260	0,211	0,0170	0,0442
35°	0,0786	0,707	0,0484	0,143
45°	0,233	2,21	0,139	0,474
	1 : 8.1 à 9.5		1 : 2,6 à 3.6	

De nadere beschouwing van dit overzicht geeft nog tot de volgende opmerkingen aanleiding.

Geheel analoog aan elkaar gedragen zich de drie isomeren slechts tegenover zoutzuur en de halogenen ²⁾, men ziet dat bij alle drie de NO_2 -groep door Cl (Br) wordt gesubstitueerd. Het orthoderivaat onderscheidt zich echter ten opzichte van chloor en broom in zoover van het para-, dat het zeer gemakkelijk de beide NO_2 -groepen door Cl (Br) laat vervangen, terwijl bij paradinitrobenzol de inwerking zich slechts tot één NO_2 -groep uitstrekt; bij het meta-isomeer zijn het dichloor- en nitro-chloorderivaat verkregen.

Verder wijkt het meta-isomeer in zijn gedrag altijd af van het ortho- en meestal ook van het para-isomeer. Deze twee laatsten gedragen zich dus niet altijd identiek of analoog aan elkaar. Wel geldt zulks voor waterige en alcoholische alkalien, die glad tot substitutie van een der nitrogroepen aanleiding geven, terwijl bij

¹⁾ ALPH. STEGER. Rec. 18. 13.

²⁾ Ook ten deele tegenover zwavelammonium.

het meta-dinitrobenzol reductie tot de azoxyverbinding optreedt. Afwijking vertoonen reeds het ortho- en para-dinitrobenzol in hun gedrag tegenover ammoniak; terwijl uit het ortho-isomeer reeds bij lagere temp. glad het nitraniline zich vormt, ontstaat dit uit de para-verbinding moeilijker en dus eerst goed bij hogere temperatuur en dan naast het corresponderende nitro-oxyalkyl. Van dit laatste ontstaat des te meer naar mate de concentratie van het H_3N geringer is. Men mag, naar het mij voorkomt, uit deze waarnemingen de conclusie trekken dat alcoholische ammoniak niet alleen H_3N mol. maar ook H_4NOCH_3 resp. $H_4NO C_2H_5$ mol. bevat.

Het Na_2S en Na_2S_2 werken op het ortho-dinitrobenzol substitueerend in onder vorming van het nitro-thiophenol of het monosulfide, resp. het disulfide, terwijl de twee andere dinitrobenzolen gereduceerd worden. Eigenaardig is in de eerste plaats dat het meta-dinitrobenzol tot de azoxy-verbinding, het para-dinitrobenzol tot de azo-verbinding wordt gereduceerd, terwijl in de tweede plaats de aandacht moet worden gevestigd op de omstandigheid dat bij toepassing van het Na_2S_2 de reducties quantitatief verlopen ¹⁾. Dat ook bij de toepassing van Na_2S het $Na_2S_2O_3$ zich vormt wijst er op dat intermediair Na_2S_2 ontstaan is.

De inwerking van ammoniumsulfide op ortho-dinitrobenzol is nu ook geheel opgehelderd; het $(H_4N)_2S$ werkt reduceerend en substitueerend; daarenboven vormt de bij de reductie geboren zwavel $(H_4N)_2S_2$ hetwelk door directe substitutie tot het disulfide voert.

Het kaliumcyanide in waterige oplossing werkt reduceerend en wordt zelf tot kaliumcyanaat, dat natuurlijk direct H_3N en CO_2 geeft. Het is in geen deele een zoo glad werkend zuurstofonttrekkend middel als Na_2S_2 . Alleen bij het para-dinitrobenzol werd de azoxy-verbinding als goed kristalliseerbaar reactieproduct verkregen; bij de twee andere isomeren ontstaan bruine amorphe lichamen; bij de ortho-isomeer door hydrolytisch gevormd KOH vrij wat nitrophenol.

In alcoholische oplossing toegepast is de inwerking van cyaankalium van veel meer belang. Eigenaardig is vooreerst dat het op ortho-dinitrobenzol niet inwerkt, terwijl het zich tegenover het para-dinitrobenzol gedraagt alsof zijne oplossing is gedissocieerd in $KOCH_3(C_2H_5)$ en HCN . Dit verschil in gedrag is niet direct duidelijk. In de tweede plaats is het gedrag van het meta-dinitrobenzol interessant. Het ontstaan van de twee lichamen $C_6H_3.OCH_3(C_2H_5).CN.NO_2$ 1.2.3 kan het best worden voorgesteld door aan te nemen dat eerst de

¹⁾ Het Na_2S_2 zal als zuurstofonttrekkend middel nader worden onderzocht.

CN-groep tusschen de twee NO₂-groepen zich plaatst (terwijl H en K een ander deel reduceeren) terwijl dan verder een der NO₂-groepen door gevormd kaliumalcoholaat wordt gesubstitueerd tegen oxyalkyl.

Over den arbeid van Dr. A. STEGER, betrekking hebbende op de substitutiesnelheid van een nitrogroep in ortho- en para-dinitrobenzol door een oxyalkyl en de bijzonderheden die zich daarbij voordoen, is vroeger reeds verslag gegeven ¹⁾.

Bibliographie. — De Heer D. J. KORTEWEG doet de navolgende mededeeling. Als verdere aanvulling tot het „Verslag der commissie voor het onderzoeken en inventariseeren der handschriften en bescheiden afkomstig van den hoogleeraar J. H. VAN SWINDEN” en het „Naschrift” op dit verslag (Verslagen van de Gewone Vergadering der Wis- en Natuurkundige Afdeeling van 27 Januari en 24 Februari 1900, p. 389 en p. 523), schijnt het mij gewenscht hier ter plaatse te vermelden dat, volgens eene mij door Dr. C. HOITSEMA verstrekte inlichting, ook op de Bibliotheek van 's Rijks Munt te Utrecht handschriften aanwezig zijn van J. H. VAN SWINDEN.

Zij bevinden zich in drie portefeuilles waarvan de inhoud volgens Dr. HOITSEMA als volgt kan worden omschreven:

I. Aanteekeningen over gewicht en gehalte van eenige Fransche en Hollandsche munten. Voordrachten over het muntwezen van Nederland, gehouden in Felix Meritis 8 Dec. 1807, 2 en 9 Febr. 1808.

II. Aanteekeningen over Nederlandsche munten en noodmunten en over vreemde munten.

III. Aanteekeningen over Nederlandsche gouden en zilveren medailles en over vreemde gouden, zilveren en koperen medailles.

Plantkunde. — De Heer C. A. J. A. OUDEMANS biedt eene mededeeling aan, getiteld: „*Bijdrage tot de kennis van eenige tot hiertoe onbeschreven of slechts oppervlakkig gekende Fungi*”. (3^e gedeelte.) (Vervolg van blz. 305).

56. ASCOCHYTA RHEI Ellis et Everhart, Proc. Acad. Sc. Philad. 1893, p. 160 (= Phyllosticta Rhei Ell. Ev. ante annum 1893); Sacc. Syll. XI, 525, forma *caulincola* Oud. — Op den stengel en de takken van *Rheum Rhaponticum*. — Nunspeet, 2 Oct. 1899; de Heer BEINS.

¹⁾ Vergad. d. Kon. Akad. v. Wetensch, 29 October 1898, p. 166.

Maculae nunc nigrescentes, tunc vero pallescentes, irregulariter limitatae. Perithecia numerosissima, congesta, $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{8}$ mill. in diam., epidermide velata, depressa, membranacea, vertice perforata. Sporulae hyalinae, cylindraceae, ad polos rotundatae, biloculares, non aut vix constrictae, $7-14 \times 3.5-4 \mu$.

57. ASCOCHYTA PSAMMAE Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Psamma littoralis* (= *Calamagrostis arenaria* = *Ammophila arundinacea* = *Psamma arenaria*). — Scheveningsche Duinen, Sept. 1891.

Perithecia epiphylla, sparsa vel laxe-caespitosa, epidermide velata, non autem immersa, lenticulari-depressa, membranacea, mollia, nigra, in luce pervia autem pallide-fusca, $\frac{1}{8}$ mill. in diam., vertice perforata. Sporulae oblongae, dilute fuscescentes, biloculares, ad polos anguste-rotundatae, sine constrictionis vestigio, eguttulatae, $11\frac{2}{3}$ — $14 \times 4\frac{2}{3} \mu$.

Onze fungus mag geenszins verward worden met *Ascochyta perforans* Sacc. (Syll. III, 406) of, wat volgens dezen auteur hetzelfde zou zijn, met *Sphaeria perforans* Roberge (Desmaz. Ann. Sc. nat. 2, XIX, 357 en Desmaz. Exs. 1^e Série, 1^e Ed., 1843, N^o. 1288), omdat onder dit nummer, in het exemplaar 't welk ik van dit zeer zeldzame werk bezit, wel *Psamma*-bladeren gevonden worden, maar geene perithecia, wier sporen met die van het geslacht *Ascochyta* overeenkomen. Wel zijn deze tweehokkig en ongekleurd, maar elk harer uiteinden draagt een sikkelvormig aanhangsel, welks bolle zijde naar boven of buiten, en welks holle zijde naar beneden of binnen gekeerd is, en daarenboven twee binnenwaarts gekromde uiteinden en, in het midden, een korten, dikken steel te zien geeft, waarmede het met den top der spore verbonden is. Perithecia met zulke sporen kunnen alleen tot het geslacht *Darluca* behooren, mits men het karakter daarvan iets ruimer stelle en nevens de aanwezigheid van kort-driehoekige of draadvormige, ook dat van kamvormige geleiachtige aanhangselen aan de uiteinden der sporen daarin toelate. In dit geval zou de door mij gevonden nieuwe vorm met den naam van *Darluca cristigera* bestempeld kunnen worden. Deze kamdragende sporen zijn, met buitensluiting der aanhangselen, $25-26 \mu$ lang en 14μ breed, eene maat, door DESMAZIÈRES vermeld, doch door SACCARDO niet overgenomen, maar die in elk geval veel aanzienlijker is dan ooit bij eene *Ascochyta* werd aangetroffen. Eene kleine afwijking in SACCARDO's beschrijving, bij die van DESMAZIÈRES vergeleken, vindt men ook hierin, dat de eerste de sporen in één adem „ellipticae” en „acutiusculae” noemt, niettegenstaande deze termen elkander

schijnen uit te sluiten, en de laatste der twee bij den laatsten auteur niet wordt aangetroffen.

In zijne diagnose van *Ascochyta perforans* (Syll. III, 406) verwijst SACCARDO den lezer ook nog naar het artikel over *Sphaerella perforans* (Desm.) Sacc. in Deel I, p. 538 van den Sylloge, doch kan het aan hen, die deze verwijzing ter harte nemen, niet ontgaan, dat met deze *Sphaerella* niets anders dan de reeds door ons behandelde *Sphaeria perforans*, en hetzelfde nummer in SACCARDO's herbarium venale bedoeld is. Het zwijgen van DESMAZIÈRES over het bestaan van asci, noopte SACCARDO dan ook om te twijfelen aan de juistheid van den naam „Sphaeria”, door hemzelf, volgens de nieuwere begrippen, in „Sphaerella” veranderd. En hierin heeft de Italiaansche geleerde dan ook gelijk. Er volgt echter uit, dat *Sphaerella perforans* geen recht van bestaan meer heeft en geene andere beteekenis dan als synoniem van *Darluca cristigera* hebben kan.

Er blijft nog over de vraag te beantwoorden, of onze fungus niet tot *Ascochyta graminicola* Sacc. (Mich. I, 127 en Syll. III, 407) zou kunnen behooren. Het antwoord daarop kan echter, meenen wij, niet anders dan ontkennend luiden, want alhoewel beide soorten in velerlei opzichten met elkander overeenstemmen, blijkt toch uit een nader onderzoek, dat *Asc. graminicola* ei-spoelvormige, biocellaire sporen heeft, terwijl bij *Asc. Psammae* langwerpige sporen zonder droppels worden aangetroffen. — *Ascochyta graminicola* var. *Holci* en *Asc. graminicola* var. *ciliolata* Sacc. (beide op pag. 407 van deel III der Sylloge vermeld) kunnen buiten rekening blijven, omdat de eerste groote en 4-droppelige sporen heeft, en de tweede, wegens de slijmraden aan de toppen der organen, naar het geslacht *Darluca* verhuizen moet. *Ascochyta graminicola* Sacc. var. *Brachypodii* Trail. (Sacc. Syll. X, 308) komt niet in aanmerking, omdat hare sporen te groot ($15-17 \times 5 \mu$) en eenigszins gekromd zijn; *Asc. graminicola* var. *Caeruleae* niet, omdat de sporen hier ook al weder aanhangselen dragen en dus tot *Darluca* behooren; eindelijk ook *Asc. graminicola* var. *leptospora* niet (Sacc. Syll. XI, 308), omdat de sporen hier te smal zijn ($2.5-3 \mu$ tegen $4\frac{2}{3} \mu$), zooals trouwens uit den naam der verscheidenheid (*λεπτος* = dun) wel kan worden afgeleid.

Wij meenen dus het recht te hebben, den naam van *Ascochyta Psammae* te handhaven, en verder de soorten *Ascochyta perforans* met hare synoniemen: *Sphaeria perforans* en *Sphaerella perforans*, benevens *Ascochyta graminicola* var. *ciliolata* en *Ascochyta graminicola* var. *Caeruleae* uit de *Psamma*-bewonende vormen af te voeren en naar *Darluca* over te brengen.

58. ASCOCHYTA SOLANICOLA Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Solanum nigrum*. — Nunspeet, 11 Oct. 1898; de Heer BEINS.

Maculae orbiculares (mill. 5 in diam.) sive ellipticae (18×15 mill.), numerosae, fuscescentes, linea saturatius tincta in pagina superiore circumscriptae, pallide virescentes in pagina inferiore, vulgo steriles, denique aridae, fragillimae, foramen circulare vel ellipticum post destructionem relinquentes. Perithecia epiphylla, sparsa, $\frac{1}{5}$ mill. in diam., fusca, prominentia, primo epidermide velata, denique exposita, vertice perforata. Sporulae bacillares, ad polos rotundatae, hyalinae, biloculares, sine constrictionis vestigio, $10-12 \times 2\frac{1}{2} \mu$.

Ascochyta solanicola onderscheidt zich van *Asc. Solani* Oud. (Ned. Kruidk. Arch. 2, VI, 44; Sacc. Syll. X, 304), op de stengels van *Solanum tuberosum*, door het ontbreken van zwarte draden aan den voet der perithecia, en door de kleinere sporen ($10-12 \times 2\frac{1}{2} \mu$ tegen $14 \times 7 \mu$); van *Asc. Lycopersici* Brunaud (Sacc. Syll. X, 304), op de bladeren van *Lycopersicum esculentum*, door de bruine en niet zwarte perithecia; het ontbreken van de minste insnoering op de hoogte van het tusschenschot, en langere sporen ($10-12 \times 2\frac{1}{3} \mu$ tegen $8-10 \times 2\frac{1}{2} \mu$); van *Asc. socia* Pass. (Sacc. Syll. X, 304), op de bladeren van *Lycopersicum esculentum*, door de een weinig langere en een weinig kortere sporen ($10-12 \times 2\frac{1}{3} \mu$ tegen $8-10 \times 2\frac{1}{2}-3 \mu$); van *Asc. Atropae* Bresadola (Hedw. XXXII, 1893, p. 32 en Sacc. Syll. XI, 524), op de bladeren van *Atropa Belladonna*, door de veel grootere perithecia (200μ tegen $70-80 \mu$) en de smallere sporen ($10-12 \times 2\frac{1}{3} \mu$ tegen $8-12 \times 4 \mu$); van *Asc. Daturae* Sacc. (Mich. I, 163 en Syll. III, 402), op de bladeren van *Datura Stramonium* en *arboreum*, door de grootere perithecia (200μ tegen 100μ), anders gekleurde vlekken en langere doch smallere sporen ($10-12 \times 2\frac{1}{3} \mu$ tegen $7-8 \times 3 \mu$); van *Asc. Nicotianae* Pass. (Sacc. Syll. III, 401), op de bladeren van *Nicotiana Tabacum*, door het ontbreken van de geringste toesnoering op de hoogte van het tusschenschot en van fijne korrels in het protoplasma; eindelijk van *Asc. physalina* Sacc. (Mich. I, 93 en Syll. III, 401), op de bladeren van *Physalis Alkekengi*, door de veel kleinere sporen ($10-12 \times 2\frac{1}{3} \mu$ tegen $25-28 \times 8 \mu$) en het ontbreken van vacuolen in het protoplasma.

*ASCOCHYTA TUSSILAGINIS Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Tussilago Farfara*. Apeldoorn, 6 Oct. 1897. — Cf. Ned. Kr. Arch. 3, I, 498, et Hedw. XXXVII, 178. —

59. ASCOCHYTA VIBURNICOLA Oud. n. sp. — Op de takken van *Viburnum Opulus*, te zamen met *Phoma viburnicola*. — Nunspeet, 14 April 1899; de Heer BEINS.

Maculae nullae. Perithecia numerosa, parva, depressa, sub peridermate occultata, vertice perforata. Sporulae cylindratae vel cylindrato-fusiformes, ad polos rotundatae, rectae, solitariae hyalinae, in massam condensatae dilute-olivaceae, biloculares, $9\frac{1}{2} \times 2\frac{1}{2} \mu$.

Differt ab *A. Viburni*, *A. Lantanae* et *A. Tini* sporularum dimensionibus, quippe quae exprimentur numeris

10—12 × 3.5—4 μ	pro <i>A. Viburni</i> .
11 × 2 μ	pro <i>A. Lantanae</i> .
6—10 × 3 μ	pro <i>A. Tini</i> .

CYTODIPLOSPORA Oudemans.

(Ned. Kruidk. Archief 2^e Serie, VI, 292).

Het geslacht *Cytodiplospora* kan beschouwd worden als van *Cytospora* te verschillen door tweecellige sporen.

Ofschoon SACCARDO blz. 528 van deel XI zijner Sylloge, en te recht, eene plaats aan dit geslacht inruimde onder de Hyalodidymae, werd het in het door SYDOW bewerkte XII^e deel van genoemd werk (p. 162) abusievelijk vermeld als tot de Phaeophragmeae te behooren, en vindt men daarenboven in den „Index generalis Generum”, achteraan in deel XIV, zeer ten ongerieve der gebruikers, eene s aan *Cytodiplospora* toegevoegd, en daarvan *Cystodiplospora* gemaakt.

De eerste door mij gevonden *Cytodiplospora* leefde op takken van *Castanea vesca* en werd, onder den naam van *Cytodiplospora Castaneae* door mij beschreven in het Ned. Kruidk. Archief, 2, VI, 528. Van eene tweede soort, op Berketakken aangetroffen, maakte ik, onder den titel van *Cytodiplospora Betulae*, melding in Hedwigia XXXVII (1898) p. 317. Eene derde soort, onlangs op takken van *Acer Pseudoplatanus* en *dasy carpum* gevonden, vermeld ik thans onder den naam van:

60. CYTODIPLOSPORA ACERUM Oud. n. sp. — Op takken van *Acer Pseudoplatanus* en *Acer dasy carpum*. — Bussum, April, 1900. C. J. KONING.

Pustulae numerosae, irregulariter distributae, peridermate tectae, parum prominentes, sed praesentiam suam saepe jam ab initio tradentes macula subcutanea orbiculari vel annulari, nigra, opaca, 1 ad $1\frac{1}{2}$ mill. in diam. Peridermate rupto, stroma conspicuum fit depressum, fuliginosum, structura parenchymatica tenerrima insigne, intus lacunosum, i.e. septis pluribus flexuosis incompletis in loculamenta plurima variae dimensionis divisum. Sporulae numerosissimae, biloculares,

fusiformes, rectae, hyalinae, ad polos anguste rotundatae, $12-14 \times 2\frac{1}{3}-3 \mu$, non constrictae, basidiis brevibus suffultae.

DIPLODINA Westendorp.

61. *DIPLODINA DASYCARPI* Oud. n. sp. — Op takken van *Acer dasycarpum*. — Scheveningen, Mei 1894.

Perithecia in caespites densos appropinquata, subcutanea, denique exposita, globuloso-papillata, nigra. Sporulae fusiformes, hyalinae, ad polos anguste rotundatae, biloculares, non constrictae, eguttulatae, $12 \times 2\frac{1}{2} \mu$. — Differt a *D. Acerum* sporulis minus largis ($12 \times 2\frac{1}{2} \mu$ contra $12-16 \times 4-4.5 \mu$) et sporulis ne minime quidem constrictis.

62. *DIPLODINA NEGUNDINIS* Oud. n. sp. — Op takken van *Negundo fraxinifolia*. — Naarden, Febr. 1900; C. J. KONING.

Perithecia numerosissima, dense congesta, in parenchymate corticali leviter immersa, orbiculari-depressa, vertice tandem periderma laxa adhaerens perforantia, 100μ in diam. Sporulae bacillares, ad polos rotundatae, continuae, hyalinae, biloculares, leviter in medio constrictae, nonnumquam imo panduriformes, $11-14 \times 3-5 \mu$, eguttulatae, sporulis plurimis continuis, brevibus, phomiformibus (nondum penitus evolutis?) commixtae (Pl. IV, fig. 7).

THORACELLA n. g. Oudemans.

Stroma piceum, micans, infracuticulare, primo laeve, postea rugosum et foveolatum, e stratis duobus aequialtis composito: superiore pseudoparenchymatoso, fuliginoso, inferiore e hyphis intertextis pachydermatosis, hyalinis composito; conceptaculis sporularum in strato superiore effossis, primo absconditis, postremo ostiolo hiantibus. Sporulae fusiformes, ad polos acutiusculae, hyalinae, in medio 1-septatae, basidiis filiformibus suffultae.

63. *THORACELLA LEDI* Oud. n. sp. Op de bladeren van *Ledum palustre*; Nunspeet, 9 Sept. 1898; de Heer BEINS.

Stroma amphigenum, nunc partem tantum folii, tunc vere totum folium occupans, piceum, micans, primo laeve, postea rugosum et foveolatum, ex ostiolis conceptaculorum perforatis paululum prominentibus p. m. inaequali. Conceptacula p. m. numerosa. Sporulae fusiformes, hyalinae, $7-11 \times 2 \mu$, ad polos acutiusculae, in medio 1-septatae, basidiis filiformibus longiusculis suffultae. — Saepe *Ascochyta Ledi* Oud. concomitata.

δ. Phragmosporae.

HENDERSONIA Berkeley.

*HENDERSONIA AGROPYRI REPENTIS Oud. n. sp. Op de bladeren van *Agropyrum repens*. Nunspeet, 13 Maart 1898; de Heer BEINS. Cf. Ned. Kr. Arch. 3, I, 500.

64. HENDERSONIA GROSSULARIAE Oud. n. sp. Op de bladeren der jonge takken van *Ribes Grossularia*. — Apeldoorn, 19 Mei 1897, O. — Nunspeet, 12 Juli 1899; de Heer BEINS.

Perithecia membrana subtilissima praedita, subcutanea, parva, pallida, denique vertice perforata. Sporulae cylindricae vel fusiformes, subcurvatae, stramineae, quadriloculares, ad polos rotundatae, egut-latae, $14-23 \times 4-4\frac{2}{3} \mu$ (Pl. IV, fig, 8).

65. HENDERSONIA TYPHICOLA Oud. n. sp. Op de stengels van *Typha latifolia*. — Nunspeet, 21 Mei 1899; de Heer BEINS.

Perithecia primo epidermide velata, denique exposita, tenera, membranacea, parva, subfuliginea, denique vertice perforata. Sporulae oblongae, ad polos rotundatae, rectae vel curvatae, pallide-olivaceae, quadriloculares, $11\frac{2}{3}-14 \times 4\frac{2}{3}-5 \mu$ (Pl. IV, fig. 9).

*HENDERSONIA WEIGELIAE Oud. n. sp. Op takken van *Weigelia amabilis*. Nunspeet, 3 Maart 1898. O. Ned. Kr. Arch. 3, I, 500.

STAGANOSPORA Saccardo.

*STAGANOSPORA DASYCARPI Oud. n. sp. (St. *Aceris dasycarpi* Ned. Kruidk. Arch. 3, I, 500). — Op takken van *Acer dasycarpum*. — Scheveningen, Mei 1895.

ε. Dictyosporae.

CAMAROSPORIUM Schultz.

*CAMAROSPORIUM DASYCARPI Oud. n. sp. — Deze naam moet dien van *Camarosporium Aceris dasycarpi*, gebezigd in het Ned. Kr. Arch. 3, I, 501 en in Hedwigia XXXVII (1898) p. 179, vervangen. Op de takken van *Acer dasycarpum*. — Scheveningen, Mei 1894.

*CAMAROSPORIUM ILICIS Oud. n. sp. N. K. A. 3, I, 502 en Hedw. XXXVII, 1898, p. 179). — Op de takken van *Ilex Aquifolium*. — 's Gravenhage, 1894.

*CAMAROSPORIUM PERICLYMENI Oud. n. sp. N. K. A. 3, I, 502 en

Hedw. XXXVII, 1898, p. 179. — Op takken van *Lonicera Perichlymenum*. — Scheveningen, Aug. 1894.

66. CAMAROSPORIUM TANACETI Oud. n. sp. — Op de stengels van *Tanacetum vulgare*. — Nunspeet, 15 Febr. 1899; de Heer BEINS.

Perithecia numerosa, epidermide velata, nunc inordinate sparsa, tunc vero in series lineares digesta, inter peridermatis lacinias ruptas prominentia, semiorbicularia vel anguste-elliptica, glabra, nigra, $\frac{1}{2}$ mill. in diam. Sporulae suborbiculares, ellipticae vel late ovatae, vulgo $14 \times 9 \mu$, quadriloculares, loculo alterutro intermedio septo longitudinali, perpendiculari vel declivi, diviso.

η. Scolecosporae.

SEPTORIA Fries (emend.)

67. SEPTORIA CAPSELLAE Oud. n. sp. — Op de gedroogde en bijna vergane bladeren van *Capsella Bursa pastoris*. — Apeldoorn, 26 Juli 1899; Oud. — Perithecia minima, dense congesta, nigra. Sporulae cylindricae, rectae, curvatae vel flexuosae, hyalinae, ad polos rotundatae, quadriloculares, maturae $50-60 \times 2\frac{1}{2}-3\frac{1}{2} \mu$.

68. SEPTORIA CONORUM (Sacc.) Oud.; Phoma Conorum Sacc. Mich II, 615; id. Syll. III, 150. — Op de kegelschubben van *Abies excelsa*. — Bloemendaalsch Bosch, 12 Maart 1900; C. J. J. VAN HALL. — Perithecia innato-erumpentia, globoso-depressa, astoma, jure crassiora, carbonacea, nigra, nucleo griseo. Sporulae fusoidae, rectae, $10-14 \times 2-2\frac{1}{3} \mu$, primitus 1-guttulatae, postremo septo transverso in partes 2 aequales divisae, basidiis sporis duplo longioribus, post lapsum sporularum uncinatis (Pl. IV, fig. 10).

69. SEPTORIA JAPONICAE Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Evonymus japonica*. — Naaldwijk, 1867; wijlen Dr. J. E. VAN DER TRAPPEN.

Maculae pallescentes. Perithecia amphigena, inordinate distributa, dense congesta, primo epidermide velata, postea prominentia et epermidis ruptae laciniis dentiformibus erectis circumcineta, nigra, p. m. micantia. Sporulae breve-fusifformes, $15 \times 4-5 \mu$, hyalinae, continuae, rectae, eguttalatae, anguste ad polos rotundata. — Differt a *Sept. Evonymi japonicae* Pass. (Sacc. Syll. III, 482) sporulis latioribus ($15 \times 4-5$ contra $12-13 \times 2.5 \mu$) et linea alba orbiculari ad verticem peritheciolorum absentia (Pl. IV, fig. 11).

70. SEPTORIA OBESISPORA Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Calystegia sepium*. — Nunspeet, 15 Aug. 1898; de Heer BEINS.

Maculae quoad formam et dimensiones admodum variables, solitariae vel confluentes, rufescentes. Perithecia epiphylla, minima, inordinate distributa, nigra. Sporulae bacillares, rectae vel curvatae, imo nonnumquam geniculatae, hyalinae, ad polos rotundatae, pluriseptatae, loculamentis omnibus uniguttulatis, $23-28 \times 4-5 \mu$. — Differt a *S. Convolvuli* Desm. sporulis multo crassioribus ($23-28 \times 4-5 \mu$ contra $35-50 \times 1.5 \mu$); a *S. Calystegiae* West., sporulis brevioribus ($23-28 \times 4-5$ contra $36-45 \times 4-5 \mu$), tandem a *S. flagellari* Ellis et Everhart sporulis brevioribus et crassioribus ($23-28 \times 4-5 \mu$ contra $35-44 \times 1.5 \mu$). (Pl. IV, fig. 12).

RHABDOSPORA Montagne.

71. RHABDOSPORA ERYNGICOLA Oud. et Sydow n. sp. — *Septoria eryngicola* Oud. et Sacc. Syll. Addit. ad. vol. I—IV, p. 345, sub. no. 298; Sacc. (Syll. X, 367, sub 108). — Op de stengels van *Eryngium maritimum*. — Scheveningen, Oct. 1892.

Internodia albidopallescencia peritheciarum numero notabili obducta, quorum maxima $\frac{1}{4}$ mill. in diam. habent. Perithecia nigra, primitus epidermide velata, postea vero exposita, vertice perforata. Sporulae curvatae, continuae, eguttulatae, $28-30 \times 1\frac{1}{2} \mu$.

Ofschoon *Septoria Eryngii* Pass. (Fghi. Parm. *Septoria* no. 57 en Sacc. Syll. III, 532) door den Hoogleraar SACCARDO en mijzelven weleer als gelijkwaardig met *Septoria eryngicola* Oud. en Sacc. werd verklaard, komt het mij thans toch voor, dat die opvatting in strijd was met den aard der feiten, daar toch *Septoria Eryngii* niet alleen de bladeren van *Eryngium campestre* aantast, maar daarenboven hare sporen niet langer worden dan $20-25 \mu$.

Alles wél overwegend, komt het mij voor, dat *Septoria Eryngii* West. (Not. V, 31) met hare rechte sporen van $50 \times 2\frac{1}{2} \mu$ aan *Eryngium maritimum* toebehoort, en dat *Septoria eryngicola* Oud. (= *S. Eryngii* Pass. l. c. = *S. eryngicola* Oud. et Sacc.) met hare rechte of gekromde sporen van $25 \times 1-1\frac{1}{2} \mu$ uitsluitend op de bladeren van *Er. campestre* wordt gevonden. — *Rhabdospora Eryngicola* Oud. et Syd. vertegenwoordigt dan eene 3e soort, eigen aan de tengels van *Er. maritimum*, waarvan de gekromde sporen van $28-30 \times 2\frac{1}{2} \mu$, het midden houden tusschen die der beide andere zoeven genoemde soorten.

72. RHABDOSPORA MILLEFOLII Oud. n. sp. — Op de stengels van *Achillea Millefolium*. — Nunspeet, 21 Mei 1899; de Heer BEINS.

Perithecia numerosa, densissime congesta, solitaria vel confluentia, in series longitudinales, caulium sulcos implentes, coalescentia, semi-globosa vel a latere compressa et hinc cristiformia, glabra, nigra, primitus epidermide velata, denique exposita et centro perforata, mill. $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ in diam. Sporulae bacillares, rectae vel curvulae, ad polos rotundatae, primo 3-, postea 2-guttulatae, continuae, hyalinae, $9\frac{1}{3}$ — $11\frac{2}{3} \times 2\frac{1}{3} \mu$, basidiis aequilongis vel longioribus soffultae (Pl. IV, fig. 13).

Differt a *Rh. Achilleae* Bresadola (Roum. Revue Myc. XIII, 1891, p. 30 et tab. CXIV, fig. IX; Sacc. Syll. X, 394) peritheciis multo majoribus et sporulis bis minoribus.

73. RHAEDOSPORA TANACETI Oud. n. sp. — Op de stengels van *Tanacetum vulgare*. — Nunspeet, 7 April 1899; de Heer BEINS.

Perithecia gregaria, punctiformia, epidermide velata, nigra, solidiuscula, 90—120 μ in diam. Sporulae filiformes, hyalinae, rectae, curvulae vel p. m. flexuosae, 3-septatae, sub lente multum augente neque guttiferae, neque protoplasmate granuloso farctae, 50—60 \times 2 μ .

CYTOSPORINA Saccardo.

*CYTOSPORINA ABIETIS Oud. n. sp. — Op het voorste gedeelte van den onderkant der vruchtschubben van *Abies excelsa*. — Nunspeet, 8 April 1898; de Heer BEINS. Cf. Hedw. XXXVII (1898), p. 317.

74. CYTOSPORINA SYRINGAE Oud. n. sp. — Op de takken van *Syringa vulgaris*. — Nunspeet 1898; de Heer BEINS.

Stromata corticola, immersa, nigra, oblonga, rima longitudinali sinuosa exarata, intus in loculamenta plura p. m. completa sporulasque foveantia divisa. Sporulae filiformes, uncinato-curvatae, continuae, hyalinae, eguttulatae, 32 \times 2 μ , basidiis filiformibus aequilongis fultae.

b. Nectroideae.

SPHAERONEMELLA Karsten.

75. SPHAERONEMELLA WENTII Oud. n. sp. (Opgedragen aan den Heer Dr. F. A. F. C. WENT, Hoogleraar in de Plantenkunde aan de Universiteit te Utrecht). — Op de rottende stengels van *Faba vulgaris*. — Utrecht, 1900; de Heer PULLE, candidaat in de Pharmacie.

Perithecia subglobosa, membranacea, mollia, primo alba, deinde ochracea, cava, 300 μ in diam., sparsa, in telis putrescentibus immersa, rostro concolore subulato circa 900 μ longo coronata. Rostrum e

filis tenerrimis, primo per totam longitudinem unitis, postremo versus apicem rostri relaxatis, solutis, retrorsum arcuatis, compositum. Sporulae, basidiis brevissimis e mycelio, conceptaculi fundum obtegente, sursum tendentibus fultae, maturae decidunt et deinde, in guttulam mucilaginis ope conglobatae, ad orificium rostri apparent. Guttula viscosa, in corpora quibusum in contactum venit statim diffluens, diam. habet 250 μ , et colore albo, nec minus nitore suo oculos allicit. Sporulae hyalinae, ellipticae, continuae, longae 7 μ , latae 4 μ .

c. Leptostromaceae.

LEPTOTHYRIUM Kunze et Schmidt.

76. LEPTOTHYRIUM BETULI Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Carpinus Betulus*. — Nunspeet, 5 Nov. 1899; de Heer BEINS.

Maculae nullae. Perithecia scutiformia hypogena, numerosa, aequaliter distributa, puncta nigra, convexa, rugulosa, $\frac{1}{12}$ — $\frac{1}{10}$ mill. in diam. simulantia. Scutula, ex cuticula mutata et atrata formata, itaque omnis structurae expertia, cavernulas obtegunt minimas, sporulis minutissimis ($7 \times 1\frac{1}{6}$ μ), bacillaribus, vulgo curvatis, continuis, eguttulatis, utrimque rotundatis, basidiis aegre distinguendis fultis, repletas.

77. LEPTOTHYRIUM FUNCKIAE Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Funckia ovata*. — Nunspeet, 11 Oct. 1898; de Heer BEINS.

Maculae nullae. Perithecia in facie foliorum inferiore p. m. regulariter distributa, $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{4}$ mill. in diam., nigra, perfecte circumscissosoluta, ad marginem subtilissime fimbriata, orificio nullo. Sporulae cylindraceae, rectae, ad polos rotundatae, hyalinae, eguttulatae, $2 \times \frac{1}{2}$ μ .

LEPTOSTROMA Fries.

78. LEPTOSTROMA ABROTANI Oud. n. sp. — Op de stengels en takjes van *Artemisia Abrotanum*. — Nunspeet, 1899; de Heer BEINS.

Perithecia dimidiata, aequaliter distributa, $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ mill. longa, primo epidermide vel peridermate nigrefacto velata, postea exposita, $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ mill. lata, astoma, saturate-fusca, opaca. Sporulae numerosissimae, hyalinae, continuae, vulgo oblongae vel fusiformes, 7 — $10 \times 2\frac{1}{3}$ — 3 μ , nonnumquam reniformia, 7×3 μ , semper biocellatae, ad polos rotundatae.

79. LEPTOSTROMA LONICERICOLUM Rabh. Bot. Zeit. 1846, p. 46 (nomen tantum); Rab. H. M. I, N^o. 865; Sacc. Syll. III, 647 (nomen tantum). Op de takken van *Lonicera Caprifolium* var. *coccinea*. — Nunspeet 1899; de Heer BEINS.

Perithecia inordinate sparsa, cuticula tenuissima velata, planocconvexa, atra, nitida, oblonga, centro prominentia, ad polos declivia et acutata, 1 mill. longa, $\frac{1}{2}$ mill. lata, tandem poro pertusa. Sporae oblongae vel fusiformes, hyalinae, continuae, biocellatae, $7 \times 2\frac{1}{3} \mu$, ad polos rotundatae vel acutatae, singulae basidio filiformi tenuissimo, sporulis bis ad quater longioribus suffultae. — Internodia peritheciigera pallescentia, albida vel straminei coloris.

80. *LEPTOSTROMA STELLARIAE* Kirchner, Lotos 1856, p. 204; Sacc. Syll. III, 647. — Op de bladeren van *Stellaria Holostea*, in gezelschap van *Septoria Holostear* Oud. — Nunspeet, 17 April 1899; de Heer BEINS.

Species adhuc indescripta.

Perithecia epiphylla, dimidiata, in maculis pallidioribus foliorum exsiccatorum inordinate-distributa, late-elliptica, convexa, rufo-nigra, opaca, $\frac{1}{2} - \frac{3}{4} \times \frac{1}{3} - \frac{1}{2} \mu$, epidermide velata, tandem fissura longitudinali hiascentia. Sporulae cylindraceo-fusiformes, $9\frac{1}{3} - 11\frac{2}{3} \times 2\frac{1}{3} - 2\frac{1}{2} \mu$, ad polos anguste-rotundatae, continuae, hyalinae, biocellatae.

Bovenstaande beschrijving, de eerste van dezen fungus gegeven, geeft het recht, hem uit de lijst der „Species vix notae” (Sacc. Syll. III, 647) te verwijderen.

SACIDIUM Nees.

81. *SACIDIUM ABIETIS* Oud. n. sp. — In sulco longitudinali mediano faciei superioris, et juxta nervum medianum prominentem faciei inferioris acuum *Abietis grandis* cultae, puncta nigra numerosa



Sacidium Abietis Oud.



approximata offenduntur, quae, oculo armato examinata, vesiculas simulant minimas, omnis structurae expertes, 60—100 μ in diam. habentes, colore dilute fuligineo affectas, basin versus in pedicellum brevissimum, quamvis amplum, contractas, sporulis singulis basidio filiformi fultis, repletas. Ipsae sporulae numerosissimae, ellipticae, hyalinae, continuae, guttula mediana ampla, valde micante, praeditae, 9—13 μ longae, 7—9.5 μ latae. — Nunspeet, Sept. 1899; de Heer BEINS. Op de naalden van *Abies grandis*.

82. *SACIDIUM QUERCUS* Oud. n. sp. Op de bladeren eener Amerikaanse soort van *Quercus*. — Nunspeet, 11 April 1898; de Heer BEINS.

Perithecia hypogena, caespitosa, orbicularia vel elliptica, 160 ad 180 μ lata, inaequaliter inflata, postremo plana et rugosa, dimidiata,

clypeata, atra, astoma, ad faciem internam basidiis numerosissimis, sporuliferis obsessa. Basidia dense congesta, filiformia, $14-18\frac{2}{3} \times 1\frac{1}{6} \mu$, recta, hyalina, continua. Sporulae bacillares, hyalinae, continuae, $6 \times 1\frac{1}{6} \mu$.

PIROSTOMA Fries.

83. PIROSTOMA CIRCINANS Fr. S. V. Sc. 395; Fuck Symb. 401; Sacc. Syll. III, 653. Op de bladeren en bladscheeden van *Phragmites communis*. — Nunspeet, 1899; de Heer BEINS.

Slecht gekende soort!

Als men de verschillende auteurs, die zich met *Pirostoma circinans* hebben beziggehouden, raadpleegt, is het moeilijk, zoo niet onmogelijk, zich voor te stellen, dat hunne mededeelingen op denzelfden fungus betrekking hebben, ofschoon allen, als punt van uitgang, zich met voorwerpen bezig hielden, die wel is waar met verschillende namen bestempeld waren, zooals *Coniosporium circinans* Fr. S. M. III, 257; West. Herb. Cr. n^o. 38; *Sphaeria circinans* Rab. Kr. Fl. 174; Kickx Crypt. des Flandres I, 349; Lambotte, Fl. Mycol. Belge II, 240; *Pirostoma circinans* Fr. S. V. S. 395; Sacc. Syll. III, 653; Fuck. Symb. 401 — maar die dan toch door allen als niets meer dan synoniemen werden beschouwd.

Inderdaad, terwijl sommigen (Fries S. M. III, 257; Rab. Kr. Fl. 174 en Lambotte Fl. Mycol. Belge II, 240) gewagen van eene Sphaeriacee, in het bezit van „kogelronde, aan hun top doorboorde perithecia”, ja zelfs van „asci en paraphysen” (Fr. S. V. S. 395; Kickx l. c.; Lamb. l. c.), wenschen anderen aan den fungus slechts een ondergeschikten rang onder de Sphaeropsideeën te zien toegekend, waaraan asci en paraphysen vreemd zijn (Fuck. l. c.; Sacc. Syll. III, 653). WALLROTH, die onzen fungus met den naam van *Sphaeria stigmatella* bestempelde (Flora Crypt. II, 786), schrijft hem „zeer kleine, zwak-bolle, dicht tegen het plantendeel vastgedrukte perithecia” toe, terwijl FÜCKEL, zich aansluitend aan de nomenclatuur van FRIES, desniettemin verklaart: „Ich kann mir ueber den Bau dieses Pilzes noch kein klares Bild entwerfen.” Over de geslachtskenmerken stapt hij heen, maar geeft toe dat de soort bolvormige, bruine stylosporen heeft van 12μ in middellijn, die onder een in de lengte uitgerekte schildvormig perithecium verborgen zijn.

De onderstelling, dat de verschillende auteurs hunne onderzoekingen aan twee verschillende soorten verricht kunnen hebben, moge als aanneemelijk worden voorgesteld, toch behoort zij te worden teruggewezen als men bedenkt, dat zoowel FRIES, die den naam *Coniosporium* in

zwang bracht, als RABENHORST, KICKX en LAMBOTTE, die zich van de uitdrukking *Sphaeria* bedienden om hunne uiteenloopende meeningen toe te lichten, zich allen beroepen op N^o. 330 der *Plantes Cryptogames du Nord de la France* 1^e Ed. (A^o. 1828), hetwelk — blijkens de aan den naam van „*Pirostoma circinans*” toegevoegde woorden: „FRIES, in litteris” aan den beroemden mycoloog ter verificatie toegezonden — noch perithecia, noch asci, noch paraphysen te zien geeft, en daarenboven uit niet anders dan zeer kleine, platte, volkomen steriele schildjes bestaat, niet ongelijk aan die, welke het kenmerk uitmaken van het geslacht *Leptothyrium*.

De exemplaren van *Pirostoma circinans*, door FÜCKEL in zijne *Fungi Rhenani* onder No. 791 uitgegeven, niet zonder dat de synoniemen *Coniosporium circinans* en *Sphaeria circinans* aan den hoofdnaam zijn toegevoegd, verschillen in geen enkel opzicht van die van DESMAZIÈRES, terwijl deze, op hunne beurt, niet van die uit het *Herbier des Cryptogames Belges* VAN WESTENDORP (No. 38) onderscheiden kunnen worden.

De in Nederland verzamelde exemplaren van *Pirostoma circinans*, voor het meerendeel in voortreffelijken toestand verkeerend, wijken in geen enkel opzicht af van die uit:

1. DESMAZIÈRE'S *Plantes Cryptogames du Nord de la France*, 1^e Ed., No. 330 (*Coniosporium*);
2. RABENHORST'S *Herbarium mycologicum*, 2^e Ed. No. 59 (*Coniosporium*);
3. RABENHORST'S *Fungi Europaei*, Nos. 1031 en 2700 (*Pirostoma*);
4. WESTENDORP'S *Herbier Cryptogamique Belge*, No. 38 (*Sphaeria*);
5. FÜCKEL'S *Fungi Rhenani*, No. 791 (*Pirostoma*);
6. ROUMEGUÈRE'S *Fungi gallici*, No. 1082 (*Pirostoma*);

hetgeen beteekent, dat het microscopisch onderzoek van al deze verzamelingen geacht kan worden beschreven te zijn in de volgende regels.

Pirostoma circinans, een fungus, tot hiertoe nooit anders gevonden dan op de stengels of bladscheeden van *Phragmites communis*, doet zich bij macroscopisch onderzoek voor in den vorm van strepen, vlekken of ringen (vanwaar de naam *circinans*) van meer of minder lengte, omvang of middellijn, die eerst onder de cuticula verborgen zijn, doch later dat vliesje afwerpen en dan eene bruine tint ver-

toonen, die bij oudere voorwerpen naar het zwarte overhelt en, door het zonlicht getroffen, min of meer glans verspreidt.

Met het vergrootglas onderzocht, geven de zwarte partijen eene fijnkorrelige oppervlakte te zien, wat waarschijnlijk aanleiding heeft gegeven tot het gewagen van eene „verzameling van zeer kleine, dicht bij elkaar gezeten perithecia”, welke uitdrukking bij sommige schrijvers gevonden wordt. Wij voegen hier echter terstond bij, dat deze opvatting op eene dwaling berust, en dat bij *Pirostoma* volstrekt geene perithecia, en dus ook geene asci en paraphysen gevonden worden.

Een enkel korreltje, aan microscopisch onderzoek onderworpen, doet zich voor als een laag koepelvormig lichaampje, of m. a. w. als eene plat-bolle (holle) lens, waarvan de bolle zijde naar den toeschouwer gekeerd is, terwijl de platte op het voorwerp rust, waarop de fungus zich heeft neêrgezet. De bolle zijde is samengesteld uit zeer kleine opgeblazen celletjes, die, van voren gezien, $2\frac{1}{3}$ tot $4\frac{2}{3} \mu$ breed en hoekig zijn, en dit bijzondere hebben, dat de zwarte kleur, welke haar eigen en waarvan het donkere uiterlijk der strepen, vlekken en ringen afhankelijk is, tot die buitenzijde beperkt blijkt, terwijl de zijwanden en de binnenwand daarvan geheel verstoken zijn. Voegt men hier nu bij, dat de gekleurde zijde in haar midden, of dicht daarbij, eene buitengewoon kleine opening te zien geeft, in den bodem van een oppervlakkig indrukssel gelegen, en dat die opening zich voordoet als eene hel-lichtende stip, omdat zij het doordringen van onzen blik tot den kleurloozen achterwand van het celletje en het daarachter gelegen kleurlooze weefsel toelaat — dan kan men moeilijk tegenspreken, dat deze samenhang van feiten aanleiding kan geven tot de overtuiging, dat geen betere naam dan die van *Pirostoma* (afgeleid van de Gr. woorden *πείρω* doorboren en *στόμα*, mond of opening), gekozen had kunnen worden om de eigenschappen aan te duiden, waarop wij hierboven de aandacht gevestigd hebben. Toch lijdt het geen twijfel dat FRIES, wiens diagnosen voortvloeiden uit onderzoekingen met geen ander werktuig dan het vergrootglas, van den fijneren bouw, dien wij hier boven schetsten, geene kennis kan hebben gehad, waaruit voortvloeit dat hij, bij het geven van den naam *Pirostoma* aan voorwerpen, geheel gelijk aan die, welke wijzelven onderzochten, geleid zal zijn geworden: niet door het onderzoek van de cellen der kleine korrelvormige lichaampjes, maar wel van de zwarte vlekken zelve, waaraan wij echter nooit iets van eene opening bemerkt hebben. Ten overvloede herhalen wij, dat de aanwezigheid van „sporae ascis linearibus paraphysophoris receptae” noch door onszelven, noch door FÜCKEL, noch door SACCARDO bewaar-

heid is gevonden, zoodat de door FRIES met den naam *Pirostoma circinans* begiftigde fungus ons een raadsel gebleven is. De mededeelingen van KICKX en van LAMBOTTE, welke laatste niets deed dan de door den eersten geleverde formule eenvoudig, en dan nog onvolkomen, over te schrijven, kunnen ons niet uit de verlegenheid redden, omdat zij hunne lezers naar de gedroogde voorwerpen van WESTENDORP verwijzen, waaraan niets van hetgeen zij beschrijven te ontdekken valt, integendeel, alles in overeenstemming is met hetgeen wij bij onze eigene exemplaren gevonden hebben.

Alles wel overdacht, schijnt *Pirostoma circinans* ons toe, een voorloopige, onvruchtbare toestand te wezen van een hooger vorm, en aan het geslacht *Leptothyrium* verwant te zijn. SACCARDO gaf den fungus eene plaats onder zijne „*Leptostromaceae phaeosporae*”, zonder twijfel omdat FÜCKEL dien „bolvormige, bruinachtige stylosporen” had toegeschreven, edoch, aan deze voorstelling kunnen wij geene waarde hechten, omdat zij volkomen in strijd is met de ervaring, bij het onderzoek van FÜCKEL's *exsiccata* opgedaan.

Al degenen, die aan *Pirostoma circinans* een ostiolum, asci, sporen en paraphysen toekennen, schijnen de eene of andere *Pyrenomyceet* onderzocht te hebben, die toevallig tusschen de schildjes van *Pirostoma* had post gevat, of wel, zonder voorafgegaan onderzoek, den mycoloog van Upsala of elkander te hebben nageschreven.

d. **Excipulaceae.**

DISCELLA Berkeley et Broome.

84. DISCELLA BERBERIDIS Oud. n. sp. (*Discella Grossulariae* Oud. Ned. Kruidk. Arch. 2, V, 506). Nadat mij gebleken was, dat het takje, waarop ik de hierboven bedoelde *Discella* gevonden had, niet aan *Ribes Grossularia*, maar aan *Berberis vulgaris* had toebehoord, moest de eerstgekozen naam natuurlijk veranderd worden. De begane fout herstel ik dus bij deze gelegenheid, terwijl ik in herinnering breng, dat de diagnose van den fungus luidde als volgt:

Maculae circulares nigrae numerosae, $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{5}$ mill. in diam., micantes, primo neutiquam, postremo parum prominentes, e cellulis peridermatis, pseudoparenchymate nigrescente repletis, formatae, foveas minimas, in parenchymate corticali absconditas, operculi ad instar ocludunt. Foveae, sporularum glebula coloris mellei repletae, peritheciolorum locum tenent operculoque scutiformi perforato vel delapso late patentes, contenta amittunt. Sporulae bacillares, rectae vel subcurvatae, ad polos rotundatae, biloculares, separatim visae fere hyalinae, congestae vero manifeste mellae, $7-10 \times 2-3 \mu$.

(Wordt vervolgd.)

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt namens den Heer ERNST COHEN, een opstel aan, getiteld: „*Het WESTON-kadmiumelement.*”

1. In een verhandeling over dit element (zie deze Verslagen 30 Juni, 1900 p. 125—137) werd meegedeeld, dat er van het kadmium-amalgaam, dat 14.3 pCt. Cd bevat, twee vormen kunnen optreden, die bij 23° C. in elkaar overgaan. Tot het bestaan dier vormen werd besloten op twee gronden:

1°. Uit het feit, dat elementen, opgebouwd volgens het schema Cd- verdunde kadmiumsulfatoplossing-Cd amalgaam 14.3 % Cd. niet allen hetzelfde verloop der E. K. als functie der temperatuur vertoonen, maar dat dit verloop kan plaats vinden volgens de krommen, die in onderstaande figuur door I, III resp. door II zijn aangeduid.

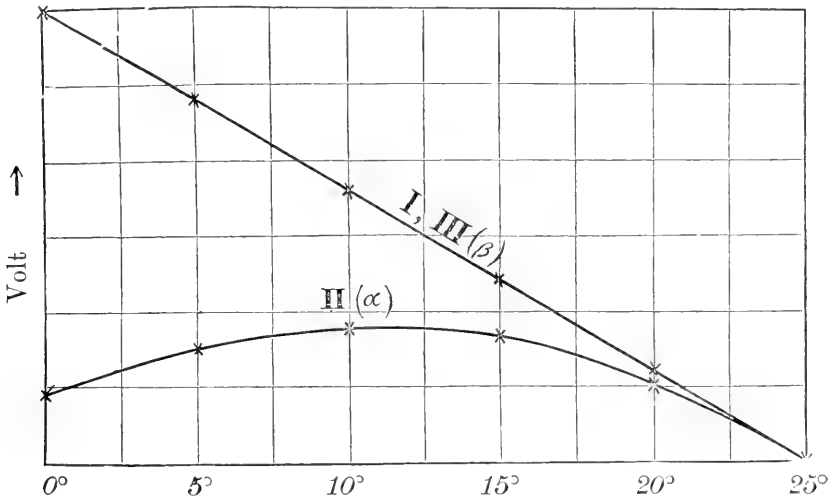


Fig. 1.

2°. Uit het feit, dat het amalgaam der elementen, die de kurve I, III volgen, bij 0° C. in den dilatometer een sterke kontraktie vertoonde.

Het amalgaam der elementen I, III werd door mij het metastabiele (beneden 23° C.) dat van element II het stabiele genoemd.

Dr. W. BÖTTGER te Leipzig is nu zoo vriendelijk geweest mij er opmerkzaam op te maken, dat de voorstelling, als zoude het amalgaam der elementen I, III het metastabiele zijn, onjuist is.

Dat zulks inderdaad niet juist kan zijn, kan men als volgt aantonen. Schakelt men twee elementen bv. I en II der vorige verhandeling tegen elkaar (zie nevenstaande fig. 2), en neemt men aan

dat de E. K. van het element met het metastabiele amalgaam grooter dan die met het stabiele (bij zekere temperatuur beneden 23° C.), dan zou, daar in beide cellen de amalgaamelektrode den *positieven* pool vormt, bij stroomdoorgang

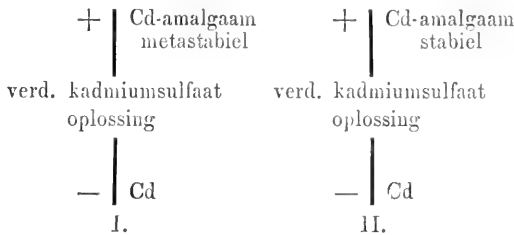


Fig. 2.

aan de Cd-pool in II metallisch kadmium worden afgescheiden, dus *stabiel* kadmiumamalgaam in II in oplossing gaan, terwijl in I metallisch kadmium in oplossing zou treden, terwijl er *metastabiel* amalgaam gevormd werd.

Het resultaat zou dus zijn, dat zich (beneden 23°) langs elektrischen weg het *metastabiele* systeem ten koste van het *stabiele* zou vormen en dit is, volgens bekende principes, onmogelijk.

Dr. BÖTTGER heeft dus gelijk, wanneer hij zegt, dat de kurve I, III (in fig. 1) op het stabiele, kurve II op het metastabiele kadmiumamalgaam betrekking heeft en dat dus volgens de *elektrische* metingen de elementen van JÄGER *stabiel* amalgaam zouden bevat hebben.

2. Tegenover dit resultaat, langs elektrischen weg verkregen, staat nu het resultaat, dat de dilatometer heeft geleverd, dat toont, dat het amalgaam der elementen I en III, (dat volgens de elektrische meting stabiel zou moeten zijn) bij 0° C. niet in evenwicht is en zich onder kontraktie omzet.

Ik kan op dit oogenblik die twee schijnbaar tegenstrijdige resultaten niet met elkaar in overeenstemming brengen doch hoop, dat de onderzoekingen van den Heer BIJL over het gedrag der kadmiumamalgalmen hierin licht zullen ontsteken.

3. Intusschen ontstaat er nu een nieuwe tegenstrijdigheid, waarop de Heer BÖTTGER mij dan ook gewezen heeft.

Indien het element II het metastabiele amalgaam als positieven pool bevat, dan moet een WESTON-element, met dit amalgaam als negatieve elektrode opgebouwd, (IIa der vorige verhandeling) eene E. K. bezitten, die kleiner is dan die der elementen (Ia en IIIa), welke het stabiele amalgaam als negatieve elektrode bevatten.

Nu leverde echter de meting het resultaat, dat juist IIa een groo-
tere E. K. bezit bij 0° C. (1.0231 Volt) dan Ia en IIIa (1.0197 Volt).

Willekeurige herhaling en uitbreiding dezer onderzoeken zal
eerst mogelijk zijn, wanneer wij de omstandigheden kennen onder
welke het metastabiele amalgaam ontstaat, d. i. dus wanneer de
bovenbedoelde onderzoeken over het gedrag der kadmiumamalga-
men in het algemeen afgesloten zullen zijn.

Waar er op het oogenblik, naar het schijnt, nog tegenstrijdigheden
bestaan, zou ik het maken van verdere gevolgtrekkingen omtrent de
bruikbaarheid van het WESTON-element tot later willen uitstellen.

Amsterdam, Oktober 1900.

Scheik. Laboratorium der Universiteit.

Ter plaatsing in de Werken wordt aangeboden een verhandeling
van den Heer K. BES te Tilburg, getiteld: „L'équation finale”.
Deze wordt door den Voorzitter in handen gesteld van de Heeren
W. KAPTEYN en J. C. KLUYVER om daarover in de volgende ver-
gadering verslag uit te brengen.

Voor de Boekerij worden aangeboden door den Heer HUGO DE
VRIES: „Die Mutationstheorie. Versuche und Beobachtungen über
die Entstehung von Arten im Pflanzenreich”, Band I, en door den
Heer VAN DER WAALS: „Die Continuität des gasförmigen und
flüssigen Zustandes”. Theil II (Binäre Gemische).

Na resumtie van het behandelde wordt de vergadering gesloten.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING
DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 24 November 1900.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.

Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD: Ingekomen stukken, p. 367. — Mededeeling van den Heer PEKELHARING, namens den Heer W. HUISKAMP: „Over de eiwitstoffen van de glandula thymus”, p. 368. — Mededeeling van den Heer BEHRENS: „Over morphotropie onder antimonyl-tartraten van aniline en zijne homologen”, p. 372. — Mededeeling van den Heer LOBRY DE BRUYN, ook namens den Heer W. ALBERDA VAN EKENSTEIN: „Een nieuwe soort formal(methyleen-)verbindingen voor sommige oxyzuren”, p. 373. — Mededeeling van den Heer MOLL, namens den Heer J. H. BONNEMA: „’t Voorkomen van zwerfblokken met resten van Leperditia grandis Schrenck sp. in ’t Groninger diluvium”, p. 376. — Mededeeling van den Heer C. A. J. A. OUDEMANS: „Bijdrage tot de kennis van eenige tot hiertoe onbeschreven of slechts oppervlakkig gekende fungi”, (4e gedeelte), p. 380. — Aanbieding door den Heer VAN BEMMELEN van eene verhandeling van Dr. J. LORÉ: „Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen” II, p. 393. — Aanbieding van een boekgeschenk, p. 394.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heer HOOGWERFF heeft bericht gezonden dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

Ingekomen zijn:

1^o. Schrijven van den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 16 November j.l. waarin medegedeeld wordt dat aan Mej. T. TAMMES, die door de Akademie met een toelage van het Buitenzorgfonds zal worden uitgezonden, ook eene Rijkstoelage van f 700.— is verleend en dat de andere helft der Rijkstoelage in het begin van 1901 aan Mej. TAMMES zal worden uitbetaald.

2°. Schrijven van de Maatschappij ter bevordering van het Natuurkundig onderzoek der Nederlandsche Koloniën d.d. 3 November 1900 dankzeggende voor de beschikking van het P. W. Korthalsfonds en bericht gevende dat door de Maatschappij eveneens f 600.— zal worden gegeven ten behoeve van de reis van Prof. WENT naar Suriname.

3°. Schrijven van den Heer P. DROSTE, namens Administrateurs van het P. W. Korthalsfonds bericht gevende van de afzending van f 600.— ten behoeve van de aan Prof. WENT te verleenende bijdrage tot bevordering der Kruidkunde.

4°. Circulaire van de Académie des Sciences te Parijs, ter begeleiding van eenige Procès-Verbaux des séances de l'Association internationale des Académies, gehouden te Parijs Juli—Augustus 1900.

Behalve van het proces-verbaal der in 1900 gehouden vergadering, is deze circulaire vergezeld van punten van behandeling voor de in 1901 te houden vergadering. De Voorzitter wijst in het bijzonder op het voorstel om vanwege de Association te steunen het plan voor een graadmeting die zich ten doel zou stellen om aan te vullen wat nog ontbreekt voor een meting, zich uitstreckende van de Zuidspits van Afrika tot aan de Noordpool. De steun der Association welke gevraagd werd zou slechts van wetenschappelijken aard behoeven te zijn. Het kapitaal, voor de uitvoering noodig, zou reeds gevonden zijn.

Aan de opgenoemde punten van behandeling zouden nieuwe kunnen worden toegevoegd, en de Voorzitter vraagt elk der leden te overwegen of ook van onze Akademie voorstellen ter behandeling zullen worden opgegeven.

Physiologie. — De Heer PEKELHARING doet eene mededeeling omtrent een onderzoek van den Heer W. HUISKAMP: „*Over de eiwitstoffen van de glandula thymus.*”

Vroeger heb ik in deze vergadering verslag gedaan over onderzoekingen aangaande het fibrineferment, waardoor ik tot het besluit gebracht was dit enzym te beschouwen als een nucleoproteïde, met dien verstande, dat nucleoproteïden van verschillende herkomst in staat zijn de vorming van fibrine uit fibrinogene stof te veroorzaken, nucleoproteïden uit de thymusklier, uit de testis, even goed als het van in het bloed voorkomende cellen afkomstige. Deze stoffen worden echter eerst dan tot werkzaam fibrineferment, wanneer zij in de gelegenheid geweest zijn kalk op te nemen.

Ik stelde mij toen, op verschillende gronden, de zaak zoo voor, dat het fibrineferment aan de fibrinogene stof, tot vorming van fibrine, kalk zou afstaan. Deze voorstelling kan ik echter niet meer verdedigen, nu HAMMARSTEN aangetoond heeft, dat fibrine, wanneer die zoo zuiver mogelijk bereid wordt, zoo weinig kalk bevat, dat deze stof niet als een kalkverbinding kan worden beschouwd. Ik heb mij bovendien door eigen proeven van de juistheid van HAMMARSTEN's kritiek overtuigd. Men kan niet zeggen dat fibrine een kalkverbinding is en ontstaat door het overgaan van kalk uit het ferment op de fibrinogene stof.

Intusschen wordt hierdoor niets veranderd aan mijn opvatting omtrent den aard van het ferment. Die opvatting wordt nu nog bevestigd door een onderzoek van den Heer HUISKAMP aangaande de eitwitstoffen van de glandula thymus, waarvan de uitvoerige beschrijving weldra zal verschijnen.

Het is bekend dat uit de thymus, door uittrekken met water, twee nucleoproteïden verkregen kunnen worden, waarvan een vooral bestudeerd is door LILIENFELD, die er den naam van nucleohiston aan gegeven heeft.

De Heer HUISKAMP heeft nu gevonden, dat zoowel het nucleohiston als het andere nucleoproteïde verbindingen kunnen aangaan met calcium, waarvan de oplosbaarheid in water verschillend is, al naarmate zich daarin meer of minder alkali- of aardalkalizout bevindt. Nucleohiston is geheel onoplosbaar, het andere nucleoproteïde moeilijk oplosbaar, in water dat 0.1 tot 0.5 pCt. chloorcalcium bevat, maar bij vermeerdering van het gehalte der vloeistof aan kalkzout, of ook bij toevoeging van andere neutrale zouten, lossen beide eitwitstoffen gemakkelijk op. De uit het aftreksel van de thymus door toevoeging van de noodige hoeveelheid chloorcalcium neergeslagen stoffen zijn te beschouwen als calciumzouten, waarin het nucleoproteïde de rol speelt van een zuur. Zij kunnen door azijnzuur ontleed worden, waarbij het eiwit als een in water onoplosbare stof achterblijft. Door behandeling van deze eiwit-kalkzouten met kaliumoxalaat ontstaat calciumoxalaat en de kaliumverbinding van het nucleoproteïde. Deze is, evenals de natrium- en de ammoniumverbinding, gemakkelijk in water oplosbaar. De magnesium- en de baryumverbinding zijn daarentegen, evenals de calciumverbinding, in zuiver water moeilijk oplosbaar, maar wel oplosbaar in water waaraan een uiterst geringe hoeveelheid ammonia toegevoegd is. Zoowel de alkalis als de aardalkalizouten van het nucleohiston worden uit de neutrale of uiterst zwak alkalische oplossing neergeslagen door toevoeging van zooveel zout dat het gehalte der vloeistof b.v. voor NaCl 0.9 pCt.

bedraagt, voor K Cl 1.13 pCt., voor Ca Cl_2 en voor Ba Cl_2 0.1 pCt., voor Mg SO_4 0.2 pCt. Het andere nucleoproteide wordt alleen door de aardalkalizouten, en wel bij dezelfde concentratie als het nucleohiston, maar altijd onvolledig, neergeslagen, door alkalizouten niet.

Het gelukte den Heer HUISKAMP beide eiwitstoffen met groote zuiverheid ieder afzonderlijk te bereiden. De zeer goed met elkaar overeenstemmende uitkomsten van de elementair-analysen van de verschillende preparaten, bewezen dit.

De samenstelling der kalkverbindingen bleek aldus te zijn:

	C	H	N	P	S	Ca
Ca-nucleohiston	45.3	6.5	17.1	3.75	0.51	1.34
Ca-nucleoproteide	49.8	7.3	15.9	0.95	1.19	1.34

Beide kalkverbindingen nu kunnen als fibrineferment werken. Bij het onderzoek hieromtrent kwam aan het licht, dat deze fermentwerking onder den invloed staat van het gehalte aan kalkzout van de vloeistof waarin het fibrinogeen en het ferment opgelost zijn, en wel zoo, dat de werking het krachtigst is wanneer de oplossing 0,1 à 0,5 pCt. Ca Cl_2 bevat, dat is bij die concentratie waarbij beide nucleoproteiden, in vloeistoffen die zoo goed als geen ander zout bevatten, het minst oplosbaar zijn. Wanneer men het praecipitaat, verkregen door aan een zuivere, zoutarme oplossing van een der nucleoproteiden zooveel Ca Cl_2 toe te voegen dat de vloeistof daarvan 0,1 pCt. bevat, in een oplossing van fibrinogeen in keukenzout brengt, dan lost het daarin op. Deze oplossing nu stolt dan het snelst en het volledigst, wanneer men daaraan zooveel chloorecalcium toevoegt dat het gehalte daaraan weder op 0,1 pCt. gebracht wordt. Bereikt het gehalte aan Ca Cl_2 0,5 pCt. dan wordt de stolling reeds onvolledig, stijgt het tot bij 1 pCt., dan blijft de stolling geheel uit.

Voor enkele jaren is door HORNE¹⁾ gevonden dat de stolling van het bloed belemmerd, of geheel belet kan worden, door het op te vangen in een oplossing van calcium-, strontium- of baryumchloride, zoodanig dat het mengsel 0,5 pCt. van het toegevoegde zout bevatte. Chloorbaryum belette zelfs de stolling reeds bij een gehalte van 0,25 pCt.

De Heer HUISKAMP heeft, nog voordat hij van deze bevinding van HORNE kennis droeg, dezelfde uitkomst verkregen, althans met betrekking tot calcium- en baryumchloride. Hij heeft onderzocht of

¹⁾ Journal of Physiol. Vol. XIX, p. 356.

ook het nucleoproteide van het bloedserum, het fibrineferment in den engeren zin, evenals de nucleoproteiden van de thymus, in zijn werking op fibrinogeen van het gehalte der vloeistof aan kalkzout afhankelijk was en op die vraag een bevestigend antwoord verkregen. De stof werd op de vroeger door mij aangegeven wijze, door behandeling van het verdunde bloedserum met azijnzuur, bereid en, met behulp van zeer weinig ammonia, in water opgelost. Nu bleek dat uit deze oplossing ook dit nucleoproteide door chloorecalcium kon worden neergeslagen en wel ook hier het beste wanneer het gehalte op 0,1 pCt. gebracht werd.

Nu werden 900 cc. runderbloed in 100 cc. 10 pCt. Ca Cl_2 opgevangen. Het bloed, dat nu dus 1 pCt. Ca Cl_2 bevatte (afgezien van de daarin reeds aanwezige zouten) stonde niet en werd gecentrifugeerd. Het plasma vertoonde een gering begin van stolling wanneer het met $\frac{2}{3}$ van zijn volumen water verdund werd, maar stonde, in den tijd van een kwartier, volkomen, wanneer het met 3 deelen water verdund werd, waardoor dus het gehalte aan Ca Cl_2 tot 0,25 pCt. daalde, een concentratie waarbij, als geen andere zouten in noemenswaarde hoeveelheid aanwezig zijn, de kalkverbinding van het nucleoproteide onoplosbaar is.

Vroeger heb ik in deze vergadering medegedeeld dat magnesiumsulfaat de stolling van het bloed kan beletten door het tot stand komen van de verbinding van nucleoproteiden met kalk te verhinderen. De Heer HUISKAMP vond nu dat baryumchloride op dezelfde wijze en in nog sterkere mate werkt. Wanneer bloed opgevangen wordt in een oplossing van Ba Cl_2 , maakt het baryum zich van het nucleoproteide meester; de stolling wordt dientengevolge verhinderd en het door centrifugeeren afgescheiden plasma stolt niet spontaan, ook niet na verdunning met water, waar wel wanneer men niet alleen, door verdunning met water, het gehalte aan Ba Cl_2 gering maakt, maar ook, door toevoeging van Ca Cl_2 , het gehalte aan kalk verhoogt. Het snelst en het volledigst stolt ook dit plasma wanneer, na verdunning met water, het gehalte aan Ca Cl_2 op 0,1 à 0,5 pCt. gebracht wordt. Wordt meer kalkzout toegevoegd, zoodat hierdoor alleen, zonder de hulp van andere zouten, de nucleoproteide-kalkverbinding zou kunnen worden opgelost, dan blijft de stolling achterwege.

Aan de vroeger door mij aangevoerde gronden voor de meening dat het de nucleoproteiden zelve zijn, en niet bijmengselen, die, met behulp van kalk, als fibrineferment werken, is, naar ik meen, door het onderzoek van den Heer HUISKAMP nieuwe steun gegeven. Chloorecalcium oefent invloed op de fermentwerking juist bij die graden

van concentratie waarbij het in staat is den toestand der nucleoproteïden te veranderen. Voor de onderstelling dat die invloed betrekking zou hebben op volstrekt onbekende bijmengselen die in de nu zeer zuiver bereide nucleoproteïden van de thymus zouden voorkomen, pleit, naar het mij voorkomt, geen enkele waarneming.

Het vermoeden door SCHÄFER ¹⁾, naar aanleiding van HORNE's bevindingen geopperd, dat de belemmering van de stolling door calcium-, strontium- en baryumzouten berusten zou op het vermogen van zouten om fibrine op te lossen, is in strijd met de waarnemingen van talrijke onderzoekers, ook met die van den Heer HUISKAMP, waaruit blijkt dat een overeenkomstige hoeveelheid chloornatrium geen vertraging of onvolledigheid van de stolling teweegbrengt.

Scheikunde — De Heer TH. H. BEHRENS biedt eene mededeeling aan: „*Over morphotropie onder antimonyl-tartraten van aniline en zijne homologen.*”

Het zij vergund, met eenige woorden op een merkwaardig voorbeeld van morphotropie te wijzen, dat bij een onderzoek van antimonyl-tartraten van aniline en zijne homologen aangetroffen werd. Alle deze verbindingen leveren goed ontwikkelde kristallen, van het hemiedrische type, dat aan het kalium-antimonyl-tartraat eigen is, maar met zeer uiteenloopenden habitus der kristalaggregaten. Van aniline, p-toluidine en p-xylidine verkrijgt men zelden aggregaten, in den regel geïsoleerde kristallen, type braakwijnsteen, terwijl dit type in de kristal-gewrochten der antimonyl-tartraten van o-toluidine en v-o-xylidine slechts bij uitzondering te voorschijn komt.

Hierbij valt de groote overeenkomst der vormen op, wanneer men de kristalaggregaten der ortho-verbindingen onder zich vergelijkt, en evenzoo die der meta- en para-verbindingen.

Uit oplossingen der chloorhydraten van o-toluidine en o-xylidine, waarbij men kalium-antimonyl-tartraat gevoegd heeft, scheiden zich na korten tijd rosetten van lange naalden en ranken af; met oplossingen van m-toluidine en m-xylidine moet men vrij wat meer tijd geven voor de kristallisatie, en in oplossingen van p-toluidine, p-xylidine en aniline is men verplicht natrium-tartraat toe te voegen om kristalvorming te voorschijn te brengen, die alsdan nog maar langzaam vordert. Men zou hieruit eene verklaring voor het ont-

¹⁾ Textbook of Physiology, I, p. 170,

staan van geïsoleerde en goed ontwikkelde kristallen in de laatste categorie willen afleiden, en het ontstaan van naalden en ranken in de eerste categorie met doorschieten der hoekpunten, als gevolg van schielijken groei, in verband willen brengen, maar langs dezen weg is niet wel eene verklaring voor het optreden van rhomboidale platen, op rhomboïders van natriumnitraat gelijkende, in oplossingen van m-toluidine en m-xylidine te vinden.

Opmerkelijk en eenigszins raadselachtig is ook de overeenkomst tusschen aniline, p-toluidine en p-xylidine. Met jodoplatinaten en met herapathietachtige jodeeringsprodukten dezer basen werkende komt men tot dezelfde groepeeringswijze: aniline naast p-toluidine. Neemt men in aanmerking, dat de verbindingen van aniline, p-toluidine en p-xylidine tevens het meest getrouw het eigenaardig hemiëdrische type van het kalium-antimonyl-tartraat teruggeven, zoo komt men tot de gevolgtrekking, dat in het samengesteld atoomcomplex der antimonyl-dubbel-tartraten de para-plaats, tegenover het aanhechtingspunt der eenwaardige base, van geringe beteekenis zijn moet, terwijl door aanhangsels grootere stoornis veroorzaakt wordt, al naar mate zij nader bij het aanhechtingspunt geplaatst zijn.

Scheikunde. — De Heer C. A. LOBRY DE BRUYN biedt, ook namens den Heer W. ALBERDA VAN EKENSTEIN, een opstel aan getiteld: „*Een nieuwe soort formal-(methyleen-)verbindingen van sommige oxyzuren.*”

Bij de bereiding van de formalverbindingen van meerwaardige alcoholen en van oxyzuren heeft men tot nu toe altijd den condenseerenden invloed van een anorganisch sterk zuur moeten te hulp roepen. De omzetting, die dan optreedt, heeft plaats tusschen het formaldehyde en de hydroxylgroepen die een alcoholfunctie bezitten; bij de oxyzuren nemen de carboxylgroepen aan de reactie geen deel, zoodat de gevormde verbindingen nog altijd zuren blijven.

Bij meerdere oxyzuren, met name bij die welke slechts één alcoholische hydroxylgroep in 't molecule bezitten, hebben de pogingen ter bereiding van formalverbindingen slechts een negatief resultaat gegeven. Ook bij het twee hydroxylgroepen bevattende wijnsteen-zuur gelukte het aan WEBER en TOLLENS¹⁾ slechts moeilijk in zeer geringe

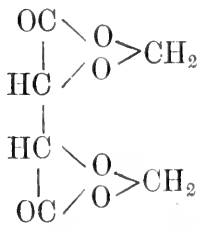
¹⁾ Ann. d. Chem. 299. 335.

hoeveelheid eene verbinding te verkrijgen, waarvan het hun nog twijfelachtig voorkomt of zij werkelijk van het onveranderde wijnsteen-zuur mag worden afgeleid.

Wij hebben nu, reeds geruimen tijd geleden, vastgesteld dat het formaldehyde met wijnsteen-zuur, citroenzuur, appelzuur en melkzuur zich omzet, indien men opereert in zuivere waterige oplossingen. De gevonden verbindingen toch zijn juist buitengewoon gevoelig tegenover zuren: deze doen direct de componenten terug ontstaan. De nieuwe formalverbindingen onderscheiden zich van de tot nu toe bekende ook nog doordat bij hare vorming de carboxylgroep aan de reactie meedoet. Zoo komt men bij het wijnsteen-zuur tot eene verbinding die geen zure eigenschappen meer bezit; het citroenzuur wordt van een driebasisch-zuur een tweebasisch, het appelzuur van tweebasisch eenbasisch.

De nieuwe verbindingen ontstaan door herhaald indampen van de oplossingen der zuren met een overmaat van formaline. Daar het zuur zelf zijne inwerking met formaldehyde verhindert en zijne verbinding door warm water ook reeds een begin van ontleding ondergaat kan het niet verwonderen dat telkens slechts een zeer geringe hoeveelheid (± 5 pCt.) wordt gevormd, welke door uitschudden met aether of beter nog met chloroform of benzol moet worden uitgetrokken. Soms kristalliseert de verbinding ook langzaam uit de ingedampde stroop uit. Na verwijdering door uitschudden kan uit het residu met meer formaline weer een nieuwe hoeveelheid worden bereid. Men heeft hier dus met eene evenwichtsreactie te maken.

Uit het d-wijnsteen-zuur werd een witte, in naalden kristalliseerende stof verkregen met een smeltpunt van 117° , en een draaiend vermogen van $+112^\circ$. Blijkens de elementairanalyse en de bepaling van het aantal methyleengroepen door middel van phloroglucine en zoutzuur is de verbinding $C_6 H_6 O_6$, dus:



Zij is neutraal. De samenstelling werd ook nog bepaald door verwarming met eene bekende hoeveelheid norm. alkali en titratie van 't niet gebondene. Bij indampen der stof met zuiver water, zeer snel door zuren of alkalien, worden de componenten teruggevormd.

Op geheel dezelfde wijze ontstaat uit het anti-wijnsteen-zuur een

¹⁾ Er zal nog worden getracht van deze en de volgende stoffen de molec. gewichten te bepalen.

bij 106° smeltende verbinding, die zooals te verwachten was, inactief is.

Het is nu zeer eigenaardig dat het niet gelukt uit het druivenzuur een formalverbinding te bereiden. Het kristalliseert bij 't indampen, ook na verhitting boven 100°, weer onveranderd uit. Het schijnt dus dat de neiging van het d- en l-wijnsteenzuur om zich in geconcentreerde oplossing tot druivenzuurmoleculen te vereenigen, grooter is dan die welke de vorming der zeer onbestendige formalverbindingen veroorzaakt. Wij zullen dat punt nader onderzoeken, zoodra wij de formalverbinding van het l-wijnsteenzuur in handen hebben.

Het citroenzuur geeft eene bij 200° smeltende, goed kristalliseerende verbinding, die slechts één methyleengroep bevat. Uit de analyse en de formalbepaling volgt de samenstelling $C_7H_8O_7$; de meest waarschijnlijke formule is wel:

$$\begin{array}{c} CH_2 COO H \\ | \\ C < \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ COO \end{array} > CH_2 \\ | \\ CH_2 COO H \end{array}$$
 Deze stof laat zich eerst als tweebasisch zuur, na verwarming als driebasisch zuur titreeren. Ook bij het appelzuur treedt omzetting met formaldehyde op; zulks blijkt reeds uit de verandering der draaiing. Door uitschudden met benzol kan men uit het stroperige reactieproduct een olieachtige vloeistof afzonderen die bij sterke afkoeling nog vloeibaar blijft. Zij is bijna onoplosbaar in water, reageert zuur en draait links. Volgens eene bepaling met behulp van phloroglucine en zoutzuur bevat zij één methyleen groep. Waarschijnlijk is dus de formule $COO H - CH_2 - CH - C = O$

$$\begin{array}{c} | \quad | \\ O \cdot CH_2 \cdot O \end{array}$$

Bij salicylzuur en oxaalzuur treedt bij de behandeling met formaline op de aangegeven wijze eene omzetting niet op. Andere oxy-zuren, waarvan het reeds bekend is dat zij bij behandeling met formaline in tegenwoordigheid van een zuur formalverbindingen geven, zullen nog nader worden onderzocht.

Opgemerkt moge nog worden dat de suikers bij indampen met formaline, bij afwezigheid van een zuur, ook inwerken. Zulks blijkt uit de zeer belangrijke veranderingen in draaiing welke optreden; bij glucose eene stijging tot op ongeveer het dubbele, bij galactose, fructose, arabinose en mannose sterke daling; rhamnose wordt van rechts-, linksdraaiend. De nieuwe verbindingen blijven echter als stropen terug; het is ons nog niet gelukt daaruit gekristalliseerde stoffen te verkrijgen. Dampt men ze eenige malen met zuiver water

in dan vervluchtigt het gebonden formaldehyde en de onveranderde suikers kristalliseeren uit; ook hier is dus de binding eene zeer zwakke ¹⁾).

Dit onderzoek wordt nog nader voortgezet.

Aardkunde. — De Heer J. W. MOLL biedt eene mededeeling aan van den Heer J. H. BONNEMA te Leeuwarden, over:
„’t Voorkomen van zwerfblokken met resten van *Leperditia grandis* SCHRENCK sp. in ’t Groninger diluvium.”

1852. *Cypridina grandis* A. SCHRENCK. Uebersicht des oberen silurischen Schichtensystems in Liv-, Est- und Kurland. Dorp. Archiv, Serie I, Bd. 1, pag. 85.

1858. *Leperditia baltica* FR. v. SCHMIDT. Untersuchungen über die silurische Formation von Esthland, Nord-Livland und Oesel. Dorp. Archiv, Serie I, Bd. 2, pag. 171 en 192. (ex parte.)

1858. *Leperditia gigantea* F. ROEMER. Ueber eine riesenhafte Art der Gattung Leperditia. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch., Bd. 10, pag. 356.

1859. *Leperditia grandis* FR. v. SCHMIDT. Beitrag zur Geognosie der Insel Gotland. Dorp. Archiv, Serie I, Bd. 2, pag. 455.

1860. *Leperditia grandis* EICHWALD. Leth. ross. anc. per. pag. 1332, tab. 51, fig. 9, a, b, c.

1872. *Leperditia gigantea* J. BARRANDE. Supplément au Vol. I du système silurien du centre de la Bohème, pag. 535, tab. 34, fig. 4, 5, 6.

1873. *Leperditia grandis* FR. v. SCHMIDT. Miscellanea Silurica I. Ueber die russ. silur. Leperditien. Mém. Acad. St. Pétersbourg. Tome XXI, N^o. 2, pag. 10, fig. 3, 4, 5, 6.

¹⁾ Wij merken nog op dat benzaldehyde bij verwarmen met de waterige oplossing van wijnsteen zuur, antiwijnsteen zuur, citroenzuur en glucose, ook inwerkt; de produkten zijn echter allen vloeibaar, stroperig en zeer onbestendig. Bij het wijnsteen zuur wordt de draaiing links, bij glucose daalt zij in sterke mate.

1876. *Leperditia (Isochilina) gigantea*. F. ROEMER. Leth. pal. Atlas, tab. 19, fig. 8.
1879. *Leperditia grandis* KOLMODIN. Ostracoda silurica Gotlandiae. Vetensk. akad. förhandling. N^o. 9, pag. 135.
1881. *Isochilina grandis* JONES. Some cambrian and silurian Leperditiae and Primitiae. Ann. and Mag. Nat. Hist. 5^e ser. vol. 8, pag. 347.
1882. *Leperditia grandis* FR. v. SCHMIDT en JONES. On some silurian Leperditiae. Ann. and Mag. Nat. Hist. 5^e ser. vol. 9, pag. 169.
1882. *Leperditia grandis* NÖTLING. Die kambrischen und silurischen Geschiebe der Provinzen Ost- und Westpreussen. Jahrb. der preuss. geol. Landesanstalt, pag. 295.
1883. *Leperditia grandis* FR. v. SCHMIDT. Miscellanea Silurica III. Nachtrag zu den russ. silur. Leperditien. Mém. Acad. St. Pétersbourg. VII^e ser. Tome XXXI, N^o. 5, pag. 8.
1884. *Leperditia gigantea* F. ROEMER. Leth. errat pag. 84.
1891. *Leperditia gigantea* KRAUSE. Die Ostracoden der silur. Diluvialgeschiebe. Wissensch. Beilage z. Programm der Luisenstädtischen Oberrealschule zu Berlin. pag. 7.

Een van de merkwaardigste verschijnselen, die ik bij 't bestudeeren der sedimentaire zwerfblokken uit den Groninger Hondsrug opgemerkt heb, reken ik 't veelvuldig voorkomen van kalksteen met resten van *Leperditia grandis* SCHRENCK sp. Van deze interessante Leperditia-soort toch bevinden zich in de verzameling Groninger zwerfblokken, die in 't Geologisch Museum der Groninger Universiteit bewaard wordt, 22 min of meer volledige en grootere of kleinere kleppen, terwijl 't aantal gevonden exemplaren nog grooter is. Dit aanzienlijk aantal is nog al opmerkelijk, wanneer men bedenkt, dat in geheel Duitschland en wel in Oost-Pruissen slechts 3 exemplaren gevonden zijn n.l. één te Lyck en twee in de omstreken van Koningsbergen. Uit 't geheele gebied tusschen Oost-Pruissen en Groningen is tot dusver geen enkele vondst bekend gemaakt.

Leperditia grandis SCHRENCK sp. is onder de in Groninger diluviale zwerfblokken voorkomende *Leperditia*-soorten, zoowel wegens hare afmetingen als ook wegens hare morphologische kenmerken, zeer gemakkelijk te herkennen. Zooals de naam reeds aanduidt, kan zij eene voor *Leperditien* buitengewone grootte bereiken. Zoo bezit b.v. de grootste klep (een rechter), die te Groningen gevonden is, een slotrand, die 20 m.M. lang is, terwijl van de andere aldaar voorkomende *Leperditia*-soorten de grootste klep een rechter van *Leperditia baltica* His. sp. is met een slotrand van 15 m.M. De oogtuberkels zijn bijzonder sterk ontwikkeld. De buikrand is bijna recht en stijgt van achteren naar voren langzaam. De grootste dikte (afstand van de eene klep naar de andere) bevindt zich dicht bij den buikrand en verloopt daarmee evenwijdig. Beide kleppen bezitten achter den oogtuberkel een groeve, die van de middenvlek bovenwaarts naar den slotrand loopt. Aan de voor- en achterzijde bezitten beide kleppen een breeden zoom.

De rechterklep bezit op de plaatsen, waar deze randzoomen aan de buikzijde eindigen, een ronde opening.

De linkerklep is achter de groeve, die van de middenvlek naar boven loopt, tot aan den achtersten randzoom bij den slotrand aangezwollen, 't geen bij de oudste exemplaren 't duidelijkst op te merken is. Alleen in 't midden van den buikrand bezit deze klep een weinig ontwikkelden omslag.

't Gesteente, waarin verreweg de meeste resten van deze *Leperditia*-soort gevonden zijn, is zeer gemakkelijk te herkennen. 't Is een dichte, splinterige kalksteen met een lichtgrijze, soms iets groenachtige kleur. Door verweering wordt zij meer geelgrijs. Er doorheen loopen in kristallijne kalkspaat gepetrificeerde stokken van *Laceripora cribrosa* EICHW. In dit gesteente zijn behalve *Leperditia grandis* SCHRENCK sp. en *Laceripora cribrosa* EICHW. gevonden: *Ilionia prisca* His. sp., *Leperditia phaseolus* His. sp. en *Meristina didyma* Dalm. sp. De resten, die in dit gesteente voorkomen, zijn gewoonlijk door hare geaardheid moeielijk onbeschadigd te voorschijn te brengen. Beter gelukt dit, wanneer ze zich bevinden in aardachtige gedeelten, die er een enkele keer in voorkomen.

Veel zeldzamer dan in bovengenoemde splinterige, lichtgrijze kalksteen komen resten van *Leperditia grandis* voor in een fijnkorrelige, meer bruinachtige kalksteen, die ook stokken van *Laceripora cribrosa* bevat. Tevens bevinden zich hierin resten van *Leperditia phaseolus* His. sp. en *Proetus conspersus* Ang.

Beide soorten kalksteen moeten, wat hunnen ouderdom betreft, gebracht worden tot de Bovenste Oeselsche laag en wel tot de gele

zone hiervan. Dit blijkt voldoende uit de versteeningen, die ze bevatten.

Ten slotte moet nog nagegaan worden, of dergelijke gesteenten ook nog als vaste rots bekend zijn. Kalksteen met resten van *Leperditia grandis* is als zoodanig in 2 streken bekend n.l. op Gotland en op Oesel. Op 't eerstgenoemde eiland wordt ze gevonden bij Katthammersvik. Volgens VON SCHMIDT (*Untersuchungen etc.* pg. 171) komt ze op Oesel voor in een steengroeve niet ver van den „Ticko-Krug” bij Hoheneichen en in een andere bij Lümmada, die aan den weg van Arensburg in een bosch gelegen is. Op mijne reis door die streken, welke ik de eer had onder de leiding van VON SCHMIDT te doen, verzamelde ik 2 stukken kalksteen, die resten van *Leperditia grandis* bevatten. Volgens de etiketten (mij opgegeven door VON SCHMIDT) is 't eene afkomstig uit de steengroeve van Lümmada en 't andere uit die van Puzza. Deze laatste vindplaats is zeker dezelfde als die, waarvan VON SCHMIDT l.c. opgeeft, dat zij zich bevindt in de nabijheid van den „Ticko-Krug”. Met 't stuk van Lümmada komen de Groninger *erratica* niet overeen. Sommige lichtgrijze, splinterige stukken gelijken echter petrographisch volkomen op 't gesteente van Puzza. Toch is hunne overeenkomst niet volkomen, daar de in de Groninger *erratica* voorkomende kleppen van *Leperditia grandis* bij die uit 't gesteente van Puzza aanzienlijk in grootte achterblijven. Nu zijn volgens VON SCHMIDT (*Miscellanea Silurica III* pag. 9) de kleppen van *Leperditia grandis* op Gotland over 't algemeen kleiner dan die van Oesel, zoodat in dit opzicht de hier besproken Groninger *erratica* een overeenkomst vertoonen met 't gesteente van Katthammersvik. Of zij daarop echter ook petrographisch gelijken, kan ik niet beslissen, daar mij van laatstgenoemde plaats geen vergelijkingsmateriaal ten dienste staat. Derhalve kan ik niet nagaan of en zoo ja waar de kalksteen met resten van *Leperditia grandis*, die in 't Groninger diluvium gevonden wordt, nog als vaste rots aanwezig is.

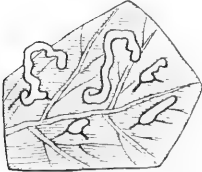
Plantkunde. — De Heer C. A. J. A. OUDEMANS biedt eene mededeeling aan, getiteld: „*Bijdrage tot de kennis van eenige tot hiertoe onbeschreven of slechts oppervlakkig gekende Fungi*”. (4^e gedeelte en slot.) (Vervolg van blz. 362).

† † MELANCONIEAE.

α. Hyalosporae.

GLOEOSPORIUM Desmazières et Montagne.

Fig. 2.

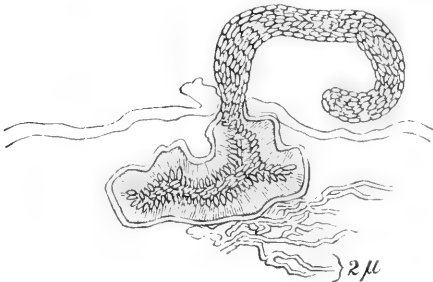


Gl. Aucubae Oud.
van boven gezien.

85. GLOEOSPORIUM AUCUBAE Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Aucuba japonica*. — Bussum, Juli 1900. — De Heer C. J. KONING.

Epigenum. In foliis necatis nigrefactis globuli vel cirrhi subtilissimi, dilute straminei, conspicui fiunt, qui, orificia epidermidis minima obturantes et e cavernulis infra-epidermoidalibus, 500 μ latis, 200 μ altis, propulsi, statimque coagulati, ex mere conidiis consistunt. Sunt haec conidia elliptica vel parum oblongata, 4—7 \times 2—3 μ , hyalina, continua, biocellata, basidiisque acicularibus, 35 μ altis, e strato prolifero fuligineo oriundis, fuleiuntur.

Fig. 3.



id. op verticale doorsnede.

Fig. 4.



id. Basidiën met conidiën
en conidiën afzonderlijk.

*GLOEOSPORIUM ANTHERARUM Oud. n. sp. N. K. A. 3, I, 506 en Hedw. XXXVII (1898) p. 179. — Op verweekte helmknoppen van *Calystegia sepium*. — Leimuiden, Juli 1894; de Heer L. VUYCK.

MYXOSPORIUM Link.

*MYXOSPORIUM CORYLI Oud. n. sp. N. K. Arch. 3, I, 507 en tab. VI f. 10. — Op takken van *Corylus Avellana*. — Nunspeet, 3 Maart 1898; De Heer BEINS.

86. MYXOSPORIUM JUGLANDINUM Oud. n. sp. — Op de takken van *Juglans regia*. — Scheveningen, 1894.

Pustulae prominentes, sub peridermate occultatae, tandem, peridermate irregulariter rupto, hiantes glebulamque griseam exponentes. Continet haec conidia fusiformia, hyalina, continua, ad polos anguste rotundata, biocellata, $8-10 \times 2-2\frac{1}{3} \mu$, primitus basidiis tenerrimis, $20-25 \times 1 \mu$, suffulta. Differt a *Myxosporio Juglandis* Allescher (Ber. Bayer. bot. Ges. V (1897) p. 21 et Sacc. Syll. XIV, 1015) conidiis biocellatis, minoribus ($8-10 \times 2-2\frac{1}{3} \mu$ contra $10-14 \times 3\frac{1}{2}-4\frac{1}{2} \mu$) et basidiorum bene evolutorum praesentia (Pl. IV, fig. 14).

β. Scoleco-Allantosporae.

CRYPTOSPORIUM Kunze.

87. CRYPTOSPORIUM SIPHONIS Oud. n. sp. — Op takken van *Aristolochia Siphon*. — Nunspeet, 12 April 1898; de Heer BEINS.

Pustulae numerosae, inaequaliter distributae, parum prominentes, sub peridermatis portiunculo nigrefacto, postremo centro perforato, occultatae, $\frac{1}{5}$ mill. in diam. Conidia hyalina, bacillaria, ad polos rotundata, continua, $10-20 \times \frac{1}{3} \mu$.

LIBERTELLA Desmazières.

88. LIBERTELLA AUCAPARIAE Oud. n. sp. — Op takken van *Sorbus Aucuparia*. — Naaldwijk, Dec. 1866; wijlen Dr. J. E. VAN DER TRAPPEN.

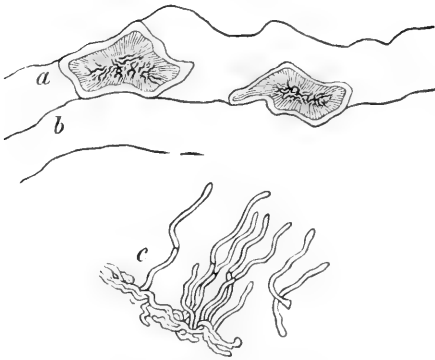
Pustulae valde numerosae, dense aggregatae, peridermate velatae, diffformes, saepe confluentes, p.m. inflatae, intus nigrae. Conidia valde subtilia, falcata, $14-16 \times 1\frac{1}{6} \mu$, ad polos acicularia, hyalina, basidiis aequilongis et aequilatis, hyalinis, rectis suffulta.

Differt a *Libertella Ariae* Allescher, Ber. Bayer. bot. Ges. IV (1896) p. 37 et Saccardo Syll. XIV, 1035, pustularum colore neutiquam rubente, conidiorumque longitudine paullo majore ($18-25 \times 1 \mu$ contra $4-16 \times 1\frac{1}{6} \mu$).

89. LIBERTELLA OPULI Oud. n. sp. — Op de jonge takken van *Viburnum Opulus*. — Nunspeet, 3 April 1899.

Acervuli sparsi, peridermate velati, paullo inflati, aurantiaci, elliptici vel oblongi, $\frac{1}{2}-1\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}-\frac{3}{4}$ mill. Conidia cylindrica, botuliformia, ad polos rotundata, continua, singula hyalina, aggregata pallide aurantiaca, basidiis aequilongis suffulta.

Fig. 5.

*Libertella Syringae* Oud.

a. kurklaag.

b. schors.

c. basidiën en conidiën.

que rotundata, eguttulata, $20-24 \times 1.4 \mu$. Basidia acicularia, $10-12 \times 1.5 \mu$, e strato prolifero fuligineo oriunda, post conidiorum lapsum hamato-curvata.

**LIBERTELLA ULMI SUBEROSI* Oud. n. sp. N. K. A. 3, I, 507 et Hedw. XXXVII, 180. — Op takken van *Ulmus suberosa*. — Scheveningen, Dec. 1894.

γ. *Phaeosporae*.

MELANCONIUM Link.

**MELANCONIUM PERSICAE* Oud. n. sp. N. K. A. 3, I, 508 et Hedw. XXXVII, 180. — Op de jongste takleden van *Persica vulgaris*. — 's Gravenhage, April 1889.

δ. *Didymosporae*.

MARSONIA Fischer.

**MARSONIA SECALES* Oud. n. sp. N. K. A. 3, I, 509 et Hedw. XXXVII, 181. — Op de bladeren van *Secale cereale*. — Winschoten, Juni 1897. — Zending van Prof. RITZEMA Bos.

SEPTOMYXA Saccardo.

91. *SEPTOMYXA ARIAE* Oud. n. sp. Op de takken van *Sorbus Aria*. — Scheveningen 1894.

90. *LIBERTELLA SYRINGAE* Oud. n. sp. — Op takken van *Syringa vulgaris*. — Bussum, Juli 1900; de Heer C. J. KONING.

Acervuli numerosi, quoad formam et dimensiones maxime variables, nigri, saepe confluentes, nunc poro, tunc vero rima dehiscentes, lateque aperti. Conidia cavernulas septis spuriiis radiantibus varie divisas, periderma inter et parenchyma corticale collocatas, implentia, filiformia, curvata vel flexuosa, hyalina, utrim-

Pustulae numerosas, dense aggregatae, peridermate velatae, eoque rupto hiantes et globulum conidiorum fuliginosum exponentes. Conidia fusiformia, ad polos rotundata, bilocularia, non constricta, hyalina, $8-11 \times 2-2\frac{1}{3} \mu$, basidiis brevibus suffulta.

92. SEPTOMYXA CORNI Oud. n. sp. — Op takken van *Cornus alba*. — Nunspeet, 5 Maart 1899; de Heer BEINS.

Pustulae valde prominentes, orbiculares vel ellipticae, irregulariter dispersae, longitudinem 2, latitudinem 1 mill. attingentes, primo peridermate velatae, postremo, peridermate secundum longitudinem fisso, fissuraque usque ad circuitum dilatata, hiantes, conidiorumque glebulam griseam, humectatam caseosam, in parenchymate corticali immersam, exponentes. Conidia sinuose ordinata, fusiformia, hyalina, bilocularia, ad polos anguste rotundata, $14-19 \times 2\frac{1}{2} \mu$.

*SEPTOMYXA NEGUNDINIS Oud. n. sp. — Cf. N. K. A. 3, I, 510; Hedw. XXXVII (1898) p. 180. — Op de takken en bladstelen van *Negundo fraxinifolia*. — Apeldoorn, Aug. 1896; O.

ε. *Phragmosporae*.

CORYNEUM Nees.

CORYNEUM POPULI Oud. n. sp. — Cf. N. K. A. 3, I, 510; Hedw. XXXVII (1898) p. 181. — Op Populiertakken. — Scheveeningen, Oct. 1894.

SEPTOGLOEUM Sacc.

93. SEPTOGLOEUM CORNI Oud. n. sp. — Op takken van *Cornus sanguinea*. — Naaldwijk, April 1867; wijlen Dr. J. E. VAN DER TRAPPEN. — Op takken van *Cornus alba*. — Nunspeet, 8 Maart 1899; de Heer BEINS.

Pustulae valde numerosas, dense congestae, $\frac{1}{4}$ mill. in diam., paullo prominentes, primo peridermate velatae, postremo perforatae, in cortice immersae. Conidia solito robustiora, $40-50 \times 2\frac{1}{3} \mu$, cylindrica, curvula vel flexuosa, pluriseptata, ad polos rotundata, hyalina. Cirrhi albi.

† † † **MUCEDINEAE.***α. Amerosporeae.*

OOSPORA Wallroth.

*OOSPORA ABIETUM Oud. n. sp. — Zittingsverslagen der Kon. Ak. van Wetensch. Januari 1897; N. K. A. 3, I, 511; Hedw. XXXVII (1898) p. 181. — Op de naalden van *Abies excelsa* en andere soorten van dit geslacht. — Apeldoorn en Laren, Oct. 1896. — O. en Prof. RITZEMA BOS.

SPOROTRICHUM Link.

94. SPOROTRICHUM HELLEBORI Oud. n. sp. — Op stervende bladeren van *Helleborus foetidus*. — Hortus bot. te Amsterdam, Febr. 1890. — O.

Maculae amphigenae, valde extensae, fuligincae, fertiles in utraque pagina. Conidiorum conglomerationes orbiculares, albae, $\frac{1}{2}$ cent. in diam. Hyphae substrato applicatae, valde ramosae, laxe intertextae, septatae, ramulis ultimis subtilissimis. Conidia solitaria, fusiformia, continua, hyalina, ad polos acuta, $3-3.5 \times 2 \mu$.

MONOSPORIUM Bonorden.

*MONOSPORIUM GALANTHI Oud. n. sp. — Zittingsverslagen der Kon. Ak. van Wetensch. 21 April 1897; N. K. A. 3, I, 514; Hedw. XXXVII (1898) p. 181. — Op rottende bollen van *Galanthus nivalis*; Tessel, Febr. 1897; Prof. RITZEMA BOS.

BOTRYTIS Micheli et Link.

*BOTRYTIS PAEONIAE Oud. n. sp. — Zittingsverslagen der Kon. Acad. van Wetensch. 21 April 1897; N. K. A. 3, I, 516; Hedw. XXXVII (1898) p. 182. — Op jonge spruiten van eene gekweekte *Paeonia*. — Rijswijk, 14 April 1897.

OVULARIA Saccardo.

*OVULARIA RANUNCULI Oud. n. sp. — N. K. A. 3, I, 521; Hedw. XXXVII (1898) p. 182. — Op de bladeren van *Ranunculus acer*. — Apeldoorn, Sept. 1897; O.

β. Didymosporae.

HORMIACTIS Preuss.

*HORMIACTIS HEMISPHAERICA Oud. n. sp. — N. K. A. 3, I, 521; Hedw. XXXVII (1898) p. 182. — Op de verweekte helmknoppen van *Iris Pseudacorus*. — Leiden, Juni 1894; de Heer L. VUYCK.

γ. Phragmosporae.

FUSOMA Corda.

*FUSOMA GALANTHI Oud. n. sp. — Zittingsverslagen der Kon. Ak. v. Wetensch. 21 April 1897; N. K. A. 3, I, 522; Tessel, Febr. 1897; Prof. RITZEMA BOS.

Fig. 6.

*Fusoma Heraclei* Oud.

95. FUSOMA HERACLEI Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Heracleum Sphondylium*. — Nunspeet, 8 Juli 1899; de Heer BEINS.

Epiphylla. Maculae sparsae, parvae, saepe autem confluentes et majorem superficiei partem occupantes, niveae vel roseo-variegatae, absque mycelii vestigio. Basidia nulla. Conidia in maculas congesta, varie accumulata, fusiformes, curvata, basi truncata, vertice acuta, primo continua, protoplasmate granuloso repleta, deinde serie longitudinali guttularum ornata, postremo septata (?), $45-60 \times 4 \mu$. Partes dextrorsum et sinistrorsum a curvatura divergentes quoad longitudinem dissimiles.

SEPTOCYLINDRIUM Bonorden.

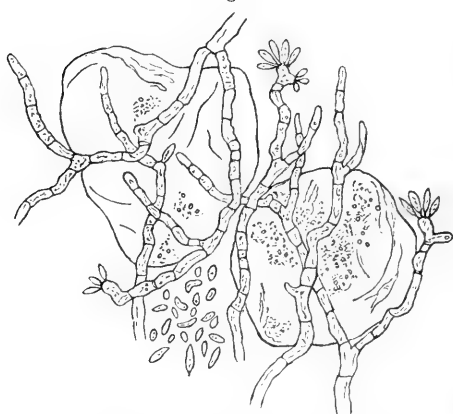
*SEPTOCYLINDRIUM MORCHELLAE Oud. n. sp. — N. K. A. 3, I, 522; Hedw. XXXVII (1898) p. 183. — Op bedorven *Morchella esculenta*, Leiden, 24 April 1894; de Heer L. VUYCK.

96. SEPTOCYLINDRIUM SECALIS Oud. n. sp. Op de bladeren van kiemende Roggeplanten (*Secale cereale*). — Diepenheim, 30 Maart 1899. — Zending van Prof. RITZEMA BOS. —

Maculae pallescentes in parte dimidia anteriore foliorum viridium vel rubescentium. Hyphae albae, late extensae, hyalinae, ramosae, septatae. Conidia cylindrica, ad polos rotundata, $20-50 \times 2\frac{1}{2}$, primo

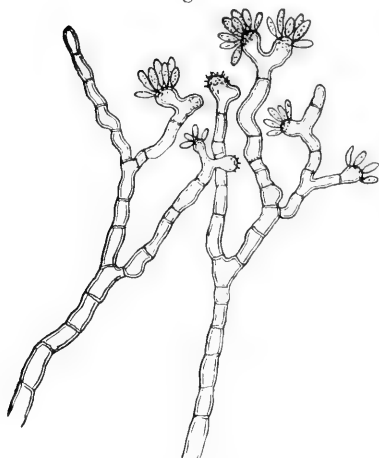
continua, postremo 3-7-septata. Haec in exemplis junioribus in series simplices vel ramosas ordinata offenduntur.

Fig. 7.



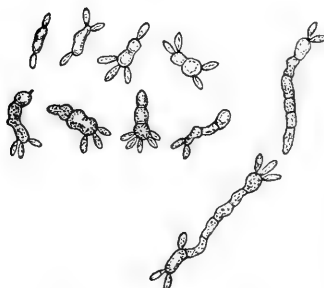
Phymatotrichum baccharum Oud.
Vruchtmoes met fructificeerende
schimmeldraden.

Fig. 8.



Idem. Fructificeerende schimmeldraden
afzonderlijk.

Fig. 9.



Idem. Kiemende conidiën.

97. PHYMATOTRICHUM BACCARUM Oud. n. sp. — In de bijna rijpe vruchten van *Ribes Grossularia*. — Wormerveer, Juli 1900. — Zending van Prof. Dr. J. RITZEMA Bos en den Heer C. J. J. VAN HALL.

Deze Mucedinee begint en eindigt haar levensloop in het vruchtvleesch van den zoeven genoemden heester, en vormt daardoor cene uitzondering op den voor de Mucedineen algemeen geldenden regel, dat de conidiëndragende hyphen niet fructificeeren vóór het oogenblik, dat zij de omgeving, waarin hare myceliumdraden tot ontwikkeling kwamen, overschreden hebben.

De zieke, doch nog niet geheel rijpe, groenachtige bessen openbaren den minder gunstigen toestand, waarin zij verkeeren, door de vorming van licht okergele vlekken, meest dicht bij de inplanting van den vruchtsteel, waardoor de onderstelling eenigen grond verkrijgt, dat het punt van aanval van den fungus aan den voet, en niet aan den top der vrucht zich bevindt, niet-tegenstaande de laatste, door de aanwezigheid van een door de overblijfselen des kelks omgeven kuiltje daar ter plaatse, het vermoeden zoude wettigen, dat juist deze plaats de geschiktste wezen zou om de conidiën eener vroegere generatie tot kieming te doen overgaan.

De gele vlekken worden spoedig bruin en schijnen bij voorkeur den loop der nerven of vaatbundels te volgen, zonder dat men zou kunnen beweren dat het omgevend parenchym door den fungus zou worden gespaard.

De gele vlekken worden spoedig bruin en schijnen bij voorkeur den loop der nerven of vaatbundels te volgen, zonder dat men zou kunnen beweren dat het omgevend parenchym door den fungus zou worden gespaard.

Fig. 10.



Conidiën afzonderlijk.

De verwachting, dat de in het vruchtvleesch verborgen hyphen, kort nadat de zieke vruchten onder gunstige omstandigheden naar de ruimte onder een glazen stolp waren overgebracht, vruchtbare kussentjes aan de oppervlakte zouden voortbrengen, werd geenszins verwezenlijkt. Wel ontstonden er spleten, die aan het sap daarbinnen de gelegenheid verschafften zich in druppels, met van elkander onafhankelijke conidiën bezwaard, te ontlasten, maar, in plaats van de verwachte kussentjes, kwamen er niet anders dan allerhande zeer algemeene schimmels voor den dag, en namen deze spoedig het grootste gedeelte van de oppervlakte der bessen in beslag.

Deze uitslag gaf den Heer VAN HALL aanleiding tot een nieuw onderzoek der in de vrucht verborgen hyphen, waaruit de zekerheid voortvloeide, dat de conidiën uitsluitend binnen de vruchten, tusschen de parenchymcellen werden voortgebracht en binnen de opperhuid der bessen bleven opgesloten.

De hyphen, die zich, te midden van het vruchtvleesch, in alle richtingen kruisen, hebben een bochtigen loop en zijn door vrij dicht op elkander volgende tusschenschotten in cellen van verschillende grootte verdeeld. Doorgaans zijn zij in 't midden of daaromtrent een weinig gezwollen. De lagere, uit de hoofdhypen ontspringende, takken komen op verschillende hoogten voor den dag en gelijken op eerstgenoemden, met dit verschil nogtans, dat zij in breedte achteruitgaan. Hooger op worden zij korter en beginnen zij zich vorkswijs te verdeelen en twijgen voort te brengen, die óf beiden vruchtbaar of onvruchtbaar zijn, of waarvan de eene vruchtbaar en de andere onvruchtbaar is. In het laatste geval is de onvruchtbare tak nu eens recht en dan weder gekromd, waarbij dan komt, dat hij den vruchtbaren meestal in lengte overtreft. De vruchtbare takken eindigen steeds in eene blaasvormige cel, waaraan de vorming der conidiën is opgedragen. Laatstgenoemden rusten op korte basidiën, wier getal wisselt tusschen 3 en 10. Zij zijn langwerpig, kleurloos, $7-12 \times 2\frac{1}{3}-5 \mu$ en onverdeeld. In rijpen staat laten zij de basidiën los, die dan als kleine stekeltjes aan de blaasjes blijven zitten.

De conidiën laten zich in eene vochtige kamer zeer goed kweeken. Na weinig tijd zag de Heer VAN HALL ze kiemen, d.w.z. óf, zonder tusschenkomst van een mycelium, nieuwe conidiën vormen; of wel: aan het eene uiteinde secundaire conidiën en aan het andere een onvruchtbaar mycelium voortbrengen; eindelijk ook wel: aan de eene pool secundaire conidiën vormen en aan de andere een vruchtbaar mycelium vooruitschuiven, waarvan de topcel tot eene blaas opzwellt, die aan een zeker aantal, op korte basidiën rustende, tertiaire coni-

diën het aanzijn schenkt. Men kan nagaan dat het aantal conidiën op die wijze zóó ontzaglijk moet toenemen, dat de uitzweetende sapdruppels er ten deele gevuld mede kunnen zijn. De moeder-spore blijft altijd aan hare 1 of 2 groote vacuolen herkenbaar.

Diagnose: Caespitibus nullis, sed hyphis in ipsis baccarum parenchymate succulento fructificantibus, intricatis, hyalinis, valde flexuosis, septatis, ex articulis ut plurimum curtis, saepe p.m. torulosis, compositis; infra vage ramosis, sursum semel vel pluries bifurcatis; ramis ultimis nunc ambobus, tunc alterutro sterilibus; ramis fertilibus apice globuloso-inflatis, muriculato-conidiophoris; sterilibus apicem versus angustioribus, obtusis, rectis vel curvatis. Conidiis oblongis, utrimque obtusis, hyalinis, continuis, $7-12 \times 2\frac{1}{3}-5 \mu$, protoplasmate denso, guttulisque 1 ad 2 voluminosis repletis. Articulis hypharum $7-10 \mu$ crassis.

† † † † **DEMATIEAE.**

a. *Didymosporae.*

FUSICLADIUM Bonorden.

98. FUSICLADIUM CARPOPHILUM Oud.; Cladosporium carpophilum Thüm. Oest. bot. Zeits. 1877, p. 12; Thüm. Wiener Landwirthsch. Wochenblatt 1877. p. 480; Thüm. Fgi pomicoli 1855, p. 13; Sacc. Syll. IV, 353. — Op de jonge afgevallen vruchten van *Persica vulgaris*, in gezelschap van *Monilia fructigena*. Raamsdonk, 25 Juni 1898. — Zending van Prof. J. RITZEMA BOS.

Maculae orbiculares, $\frac{1}{2}$ cent. in diam., primo sub epidermidis lanugine occultatae et imperceptibiles, postea vero, colore magis saturato fucatae, facilius distinguendae. Observantur in iis hyphae erectae, curtae, rectae vel flexuosae, fusciscentes, 1—3-septatae, ex mycelio superficiali repente sursum tendentes. Conidia acrogena, ovoidea vel fusiformia, vulgo continua, rarius bilocularia, conidiophoris pallidiora, $20 \times 5-6 \mu$.

*FUSICLADIUM FAGOPYRI Oud. n. sp. Zittingsversl. Kon. Akad. v. Wet. 26 Juni 1879; Ned. Kr. Arch. 3, I, 524; Hedw. XXXVII (1898) p. 183. — Op bladeren van *Fagopyrum esculentum*. — Goor, 26 Juni 1837; zending van Prof. J. RITZEMA BOS.

Door een abus werd in de Hedwigia ook *Pisum sativum* als voedselplant genoemd. Deze naam behoort echter gestreken te worden.

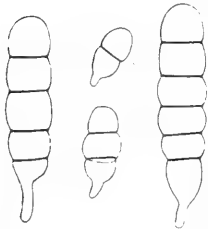
β. Phragmosporae.

CLASTEROSPORIUM Schweinitz.

*CLASTEROSPORIUM IRIDIS Oud. n. sp. — Hedw. XXXVII (1898) p. 318. — Op de bladeren van *Iris xyphoides*, door tuiniers doorgaans *I. anglica* genoemd. — Leiden 17 Juni 1898. — Zending van Prof. J. RITZEMA BOS. (Pl. IV, fig. 16).

99. CLASTEROSPORIUM LINI Oud. n. sp. — Op de wortels van *Linum usitatissimum*. — Wageningen, Febr. 1900; zending van Prof. RITZEMA BOS.

Fig. 11.



Clasterosporium Iridis
Oud. — Conidiën.

Conidia superficialia, solitaria, cylindrica, satis regulariter distributa, a mycelio in telis internis abscondito producta, pallide umbrina, recta vel curvata, ad polos rotundata, versus basin in pedicellum breve ($7-10 \times 2-3 \mu$), hyalinum, continuum attenuata, vulgo 4-septata, vix constricta. Conidia 4-septata mensuris respondent $35-40 \times 10-12 \mu$ compartimentaue ostendunt fere aequalia. Membrana conidiorum ad septorum circuitum profundius tineta.

CRYPTOCORYNEUM Fuckel.

100. CRYPTOCORYNEUM OBOVATUM Oud. n. sp. — Op vermolmd hout van *Quercus Robur*. Valkenburg (L.), April 1900; de Heer J. RICK. — Caespituli suborbiculares, $\frac{1}{8}-\frac{1}{6}$ mill. in diam., numerosi, p.m. dense congesti, aterrimi. Conidia late-obovata, 4-septata, fuliginea, fere opaca, ad septa non constricta, $35-46 \times 16\frac{1}{3}-18\frac{2}{3} \mu$, cellula basilari minima prorsus hyalina aucta.

Cellularum omnium tinctarum — numero 4 — duae supremac in corpus late-ellipticum vel late obovatum conjunctae, maximae, duae infimae contra, cum cellula basilari hyalina in pedunculum brevem quasi colalitae. Septum supremum conidium vesiculiforme proprio dictum in partes 2 valde inaequales: superiorem nempe minorem, inferiorem contra majorem dividit (Pl. IV, fig. 15).

HELMINTHOSPORIUM Link.

101. HELMINTHOSPORIUM GRAMINEUM Rabh. et Oud. — Cf. Zittingsv. Kon. Ak. v. Wet. 26 Juni 1897; Hedw. XXXVII (1898)

p. 183. — Synoniem met *H. teres* Sacc. Fgi ital. del. tab. 833 en Syll. IV, 412, en met *H. gramineum* Eriksson „Ueber eine Blattfleckenkrankheit der Gerste” a^o. 1885, in uittreksel overgenomen in het Botan. Centralblatt XXIX, 1887, p. 83 en in Frank, „Die Krankheiten der Pflanzen” 2^e Ed. p. 316 (a^o. 1895). — Rabenhorst’s fungus, gepubliceerd in 1857, in zijn Herb. mycologicum Ed. 2^a n^o. 332, verschilt niet van de beide andere genoemde, en de door hem gegeven naam moet dus, op grond van prioriteitsrechten, bewaard blijven.

BRACHYSPORIUM Saccardo.

*BRACHYSPORIUM PISI Oud. n. sp. — Cf. N. K. A. 3, I, 527; Hedw. XXXVII (1898) p. 183. — Op de bladeren van *Pisum sativum*; Warfum, 17 Juni 1897. Zending van Prof. J. RITZEMA BOS.

CERCOSPORA Fresenius.

102. CERCOSPORA SPINACEAE Oud. n. sp. — Op de bladeren van *Spinacea oleracea*. — Nunspeet, 9 Juni 1899. — De Heer BEINS.

Maculae amphigenae, utrimque fertiles, pallide viridescentes vel stramineae, variae extensionis (1—10 mill.), saepe confluentes; hyphae simplices, fere bacilliformes, continuae vel versus apicem 1-septatae, fuligineae, ad polos rotundatae, $40—70 \times 3\frac{1}{2} \mu$. Conidia acrogena, primo elliptica, denique oblonga vel bacillaria, nodosa; postremo cylindracco-fusiformia, curvata, ad polos rotundata vel acuta, medio septata, hyalina, $16—20 \times 3 \mu$.

Differt a *C. dubia* Wint. conidiis multo brevioribus et angustioribus ($16—20 \times 3 \mu$ contra $60—70 \times 8—9 \mu$) et a *C. beticola* conidiis multo brevioribus ($16—20$ contra $70—120 \mu$) et 1- neque dense septulatis.

HETEROSPORIUM Klotzsch.

103. HETEROSPORIUM ALLII Ellis et Martin, Journ. of Mycol I, 100, var *Polygonati* Oud. n. v. — Op de bladeren van *Polygonatum multiflorum*. — Nunspeet, 2 Oct. 1899; de Heer BEINS.

Caespites amphigeni, irregulariter distributi in partibus foliorum polymorphis, satis extensis, zona purpurascente variae latitudinis circumscripti; hyphae simplices vel ramosae, septatae, p.m. nodosae, $140—190 \times 7 \mu$, olivaceo-fuliginosae. Conidia acrogena, primo hyalina, ovoidea, continua; denique elliptica vel oblonga, pallide-fuliginea;

postremo oblonga, 2- vel 3-septata, subtilissime muriculata, pallide olivacea, $28 \times 11-12 \mu$, ad septorum altitudinem leviter constricta.

104. *HETEROSPORIUM AVENAE* Oud. Hedw. XXXVII (1898), p. 318. — Op de bladeren van *Avena sativa* (Ulrum) en *Hordeum vulgare* (Dordrecht). — Zendingen van Prof. J. RITZEMA BOS. — Ofschoon ik bovenstaanden naam in een schrijven aan Prof. RITZEMA BOS veranderde in *H. Cerealium* (zie diens Verslag over de inlichtingen, gegeven in 1899, uitgegaan van het phytopathologisch Laboratorium WILLIE COMMELIN SCHOLTEN te Amsterdam), omdat de fungus behalve op Haver, later ook op Gerst gevonden werd, zoo ben ik toch, wegens prioriteitsrechten, weder tot mijn eersten naam teruggekeerd.

**HETEROSPORIUM SYRINGAE* Oud. n. sp. — N. K. A. 3, I, 529; Hedw. XXXVII (1898), p. 183. — Op takken en vruchten van *Syringa vulgaris*. Nunspeet, Nov. 1896; de Heer BEINS.

γ. Dictyosporae.

CONIOTHECIUM Corda.

**CONIOTHECIUM MUGHI* Oud. n. sp. Hedw. XXXVII (1898) p. 318. — Op de schildvormige toppen der vruchtschubben van *Pinus Mughus*. — Nunspeet, 11 April 1898; de Heer BEINS.

105. *CONIOTHECIUM PSAMMAE* Oud. n. sp. — Op de bladscheeden van *Psamma littoralis* (*Ammophila arenaria*). — Duinen bij Brielle. Sept. 1871; Oud.

Caespites minimi, punctiformes, in sulcis foliorum longitrorsum seriati, solitarii vel confluentes. Conidia pluricellularia, h.e. in varias directiones divisa, polymorpha, variae dimensionis; cellulae componentes glebularum globulosae vel multangulares, ferrugineae, $4\frac{2}{3}-7 \mu$ in diam.

† † † † † **STILBEAE.**

HYALOSTILBEAE.

Amerosporae.

STILBUM Tode.

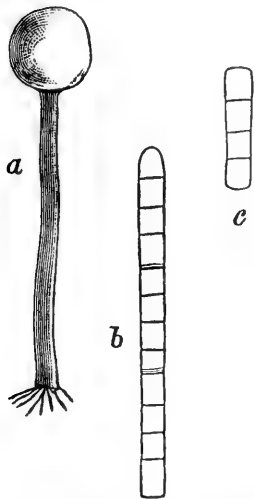
106. *STILBUM TOMENTOSUM* Schrad. Journ. 1799, II, p. 65 et tab. III, fig. 2; Grev. Scott. Cr. Fl. tab. 281; *Stilbum parasiticum*

Ditmar in Sturm. Cr. Fl. Bd. I, 93 et tab. 46; Sacc. Syll. VII, 566. — Valkenburg (L.) 1899; de Heer J. RICK. — Op *Hemiar-cyria clavata*, vastgekleefd aan mossen en levermossen.

Myxomycetis sustentaculum praebentis color naturalis non distinguendus, quippe qui tota planta fungi parasitantis mycelio involvitur. Stilbi exempla omnia e pedunculo et capitulo terminali composita, cum ipso tegumento concolaria. Pedunculus et capitulum a se invicem distincta persistunt. Superficies pedunculi tomentosa ad nomen specificum constituendum a Schradero adhibita est, neque vero fila tenuia quae ex eo assurgunt cum glandulis comparanda, uti passim ab auctoribus factum est. Sistunt enim hyphae periphericas a corpore axili extrinsecus divergentes, singulas conidio minimo terminatas.

Pedunculos longos invenimus $\frac{1}{2}$ mill., crassos 35μ ; capitula vero 120μ in diam. Conidia perfecte globosa, hyalina, continua, $1\frac{1}{6} \mu$ in diam. Hyphae pedunculum constituentes filiformes ad capituli basin divergunt, corpusculumque formant globosum, cujus superficies farina quasi obducta, conidia innumera ostentat.

Fig. 12.



Arthrobotryum coprophilum Oud. — a. Steel met hoofdje; b. 3 aaneengeschakelde conidiën; c. een conidium afzonderlijk.

PHAEOSTILBEAE.

Phragmosporae.

ARTHROBOTRYUM.

107. *ARTHROBOTRYUM COPROPHILUM* Oud. n. sp. — Op paardevijgen. Amsterdam, Oct. 1899. — De Heer C. J. J. VAN HALL.

Laxe gregarium. Stipites conidiophori cylindracei, alti $\frac{1}{2}$ ad $\frac{3}{4}$ mill., lati $60-80 \mu$, stricti, laeves, glabri, nigri, ex hyphis filiformibus pallide fuscis, septatis formati. Capitula globulosa, lactea, $\frac{1}{6}-\frac{1}{4}$ mill. in diam. Conidia catenulata, cylindrica, hyalina, ad polos truncata, excepto tamen polo anteriore conidii ultimi, omnia 3-septata, $16-28 \times 4-5\frac{1}{2} \mu$.

† † † † † TUBERCULARIEAE.

TUBERCULARIEAE MUCEDINEAE.

Amerosporae.

HYMENULA Fries.

**HYMENULA PSAMMAE* Oud. n. sp. Cf. N. K. A. 3, I, 532; Hedw.

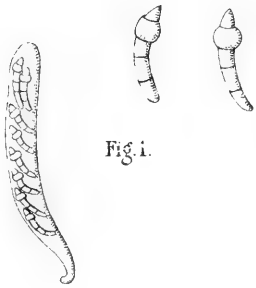


Fig. 1.

Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 5.



Fig. 6.



Fig. 4.

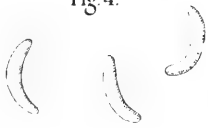


Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 7.



Fig. 12.



Fig. 10.



Fig. 11.



Fig. 13.



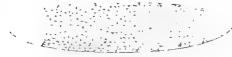
Fig. 14.



Fig. 15.



Fig. 16.



XXXVI (1898), p. 184. — Op de stengels van *Psamma littoralis* (*Ammophila arenaria*). — Loosduinen, 1894.

Phragmosporae.

FUSARIUM Link.

*FUSARIUM OPULI Oud. n. sp. Cf. Hedw. XXXVII (1898), p. 318. — Op takken van *Viburnum Opulus*. — Nunspeet, 15 Juni 1898; de Heer BEINS.

TUBERCULARIEAE DEMATIEAE.

Amerosporae.

CHAETOSTROMA Corda.

*CHAETOSTROMA CLIVIAE Oud. n. sp. Zittingsversl. d. Kon. Ak. v. Wetens. 28 Nov. 1896, p. 226; Ned. Kr. Arch. 3, I, 533; Hedw. XXXVII (1898), p. 184. — Op de bladeren van *Clivia nobilis*. — Hees bij Nijmegen; Oct. en Nov. 1896. — Prof. RITZEMA BOS.

† † † † † † **MYCELIA STERILIA.**

108. ECTOSTROMA TRIGLOCHINIS Oud. n. sp. — Op de stengels van *Triglochin palustre*. — Nunspeet, 8 Oct. 1899; de Heer BEINS.

Maculae nigrae, juxta longitudinem ad superficiem caulium extensae, structurae parenchymaticae, e seriebus cellularum partim longiorum, partim breviorum, nunc alternatim tunc vero absque ordine dispositarum, semper vero aretissime inter se cohaerentium, stomatibus exceptis sine meatuum intercellularium vestigio contextae. Maculae, vel potius membranae longitudinem attingunt 3 centim. internodiaque vel caulem perfecte involvunt. Sporulae non visae.

Aardkunde. — De Heer VAN BEMMELEN biedt, namens Dr. J. LORIE, voor de Werken aan: Mededeelingen omtrent de Geologie van Nederland, verzameld door de Commissie voor het Geologisch onderzoek N^o. 28. „*Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen. II.*”

Deze verhandeling wordt in handen gesteld van de Heeren VAN BEMMELEN en BEHRENS om daarover in de volgende vergadering verslag uit te brengen.

Voor de Boekerij wordt aangeboden namens den Correspondent J. J. A. MULLER te Batavia: *Driehoeksnet van Sumatra's Westkust. De coördinaten der driehoekspunten.*

Na resumptie van het behandelde wordt de vergadering gesloten.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING
DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING
van Zaterdag 29 December 1900.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.

Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD: Ingekomen Stukken, p. 396. — Verslag over eene verhandeling van den Heer K. BES, p. 396. — Verslag over eene verhandeling van Dr. J. LORIÉ, p. 398. — Aanbieding door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM van de dissertatie van den Heer H. B. HOLSBOER: „Over oploswarmten in het algemeen, die van $CdSO_4, \frac{2}{3}H_2O$ in het bijzonder”, p. 399. — Aanbieding door den Heer LOBRY DE BRUYN van de dissertatie van den Heer J. J. BLANKSMA: „Organische polysulfiden en de polysulfiden van het natrium”, p. 401. — Mededeeling van den Heer LOBRY DE BRUYN, namens den Heer N. SCHOORL: „Over Ureumderivaten der Suikers”, p. 403. — Mededeeling van den Heer VAN BEMMELEN ook namens den Heer G. REINDERS: „over twee nieuwe vindplaatsen van moerasijzersteen in en onder veen”, p. 406. — Mededeeling van den Heer LORENTZ: „De theorie der straling en de tweede wet der thermodynamica”, p. 417. — Gelukwensch aan den Heer LORENTZ, p. 434. — Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens den Heer ERNST COHEN: „De Enantiotropie van het Tin” VI, p. 435. — Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens den Heer J. H. ADRIANI: „Eutectische lijnen bij stelsels van drie stoffen, waarvan twee optische antipoden zijn”, p. 438. — Mededeeling van den heer LOBRY DE BRUYN, namens Prof. A. F. HOLLEMAN: „Over de nitratie van orthochloor- en orthobroombenzoëzuur”, p. 442. — Mededeelingen van den Heer VAN ROMBURGH: *a* „Over de inwerking van salpeterzuur op de esters van methylphenylaminomierenzuur”, p. 443. — *b* „Over de aetherische olie uit de bladeren van *Alpinia Malaccensis* Rosc.” p. 445. — *c* „Over de aetherische olie uit *Ocimum basilicum* L.”, p. 446. — Mededeeling van den Heer KAMERLINGH ONNES, namens Dr. E. VAN EVERDINGEN JR: „Over het verschijnsel van Hall en den weerstand in en buiten het magneetveld bij bismuthkristallen” (vervolg), p. 448 (met één plaat). — Mededeeling van den Heer KAMERLINGH ONNES, namens den Heer J. C. SCHALKWIJK: „Nauwkeurige Isothermen”, p. 462, (met één plaat). — Mededeeling van den Heer HUBRECHT, namens Dr. J. F. VAN BEMMELEN „3e mededeeling van waarnemingen omtrent den bouw van den monotremen-schedel”, p. 478. — Aanbieding door den Heer VAN BEMMELEN van eene verhandeling, getiteld: „Over de beteekenis van den arbeid van G. J. MULDER voor onze kennis van de scheikunde der bouwbare aarde”, p. 480. — Aanbieding eener verhandeling van den Heer J. VALCKENIER SURINGAR: „Contribution à l'étude des espèces du genre *Melocactus*, des Indes Néerlandaises occidentales”, p. 480. — Aanbieding van boekgeschenken, p. 480. —

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn :

a. Circulaire van de Société Khédiviale de Géographie te Caïro van 15 November 1900, mededeelende dat op 11 December j.l. gevierd zal worden het 25-jarig bestaan dezer instelling. Deze circulaire is met een brief van gelukwensch beantwoord.

b. Dankbetuiging van de Société Khédiviale voor den toegezonden gelukwensch.

c. Brief van de Société entomologique de Belgique, bericht gevende van het overlijden van haren Eere-Voorzitter Baron DE SELYS—LONGCHAMPS. Dit schrijven is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

d. Circulaires van de Kön. preuss. Akademie der Wissenschaften, inhoudende voorstellen door de philos. historische Classe dier Akademie in te dienen op de eerstvolgende vergadering der Internationale Association der Akademien.

Alvorens tot de werkzaamheden over te gaan, deelt de Voorzitter mede dat het Bestuur der Akademie de gelegenheid van het bezoek van den Staats-President KRUGER aan Amsterdam, heeft aangegrepen om hem de eerbiedige hulde der Akademie te betuigen. Hij vertrouwt, dat daarmede het Bestuur volgens den wensch van de leden der Akademie zal hebben gehandeld. Door toejuiching geeft de Afdeeling hare instemming te kennen.

Wiskunde. — De Heer W. KAPTEYN brengt ook namens den Heer J. C. KLUYVER het volgende verslag uit over eene verhandeling van den Heer K. BES: „*L'équation finale*”.

Zijn twee vergelijkingen $\varphi(xyz) = 0$, $\chi(xyz) = 0$ gegeven, waarvan de eerste leden homogene functiën in drie veranderlijken van graden l en m zijn, dan noemt de schrijver „*équation finale*” het resultaat van de eliminatie van één veranderlijke uit deze beide vergelijkingen en „*équation terminale*” eene vergelijking uit de geveene afgeleid, die in één der veranderlijken van den eersten graad is en dus in staat stelt deze veranderlijke te bepalen, wanneer de waarden der beide anderen bekend zijn.

De methode die de schrijver volgt om deze beide soorten vergelijkingen uit de geveene af te leiden is in overeenstemming met zijne Verhandeling: „*Théorie générale de l'Élimination d'après la méthode BEZOUT suivant un nouveau procédé*”. Verh. Akad. 1^e Sect. Dl. VI, N^o. 7.

Evenals daar wordt een homogene functie $F = \Phi \varphi + X \chi$ van graad k bestudeerd, waarin Φ en X de meest algemeene homogene functiën van graden $k-l$ en $k-m$ voorstellen. De willekeurige coëfficiënten s dezer functiën Φ en X worden nu zoo bepaald, dat $F = 0$ overgaat in de verlangde équation finale of terminale. Het blijkt dan het eenvoudigst te zijn om $k = lm$ aan te nemen en voorts dat de coëfficiënten der gevonden vergelijkingen determinanten zijn die gemakkelijk kunnen worden afgeleid uit de met F samenhangende matrix (door den schrijver assemblant genoemd). Men verkrijgt dezen matrix door de coëfficiënten der opvolgende argumenten van de homogene functie F te rangschikken naar de opvolgende willekeurige constanten s . Deze coëfficiënten zijn dan lineaire functiën van de verschillende grootheden s ; uit de coëfficiënten dezer lineaire functiën wordt dan de matrix samengesteld.

Nadat in het eerste hoofdstuk twee methoden zijn aangegeven om de verlangde eliminatie tot stand te brengen, gaat de schrijver in hoofdstuk II over tot de bepaling van de équations finales en terminales in geval van drie homogene vergelijkingen met vier veranderlijken en voorts tot dat van n vergelijkingen met $n + 1$ veranderlijken. Hieruit vloeit dan tevens voort eene nieuwe oplossing voor een probleem dat LIOUVILLE het eerst heeft opgelost, nl. om de waarde van eene willekeurige homogene functie te bepalen, wanneer daarin gesteld wordt een gemeenschappelijk systeem wortels van n homogene vergelijkingen met $n + 1$ veranderlijken.

In hoofdstuk III wordt de eliminatie van $n-1$ veranderlijken uit n vergelijkingen met $n + n_1$ veranderlijken besproken.

Ten slotte geeft de schrijver eenige identiteiten omtrent binomiaal coëfficiënten.

Naar het oordeel uwer Commissie zoude de notatie van de determinanten, welke de schrijver uit zijn matrix afleidt, nog eenigszins verbeterd kunnen worden, in dien zin dat de uitkomsten hierdoor eene meer symmetrische gedaante aannemen; men ziet toch niet gemakkelijk de wet der teekens in voorbeelden, zooals in paragraaf 16. Ook meent uwe Commissie dat duidelijker dan geschied is had moeten worden aangegeven op welke wijze de équations finales en terminales uit den matrix van F moeten worden geconstrueerd; voor de toepassing zoude dit van belang geweest zijn, terwijl daarvoor gemakkelijk plaats ware te vinden door eenige voorbeelden weg te laten. Voorts achten wij de beschouwingen over de afleiding der équation terminale niet volledig. Het kan toch voorkomen, als de équation finale in x en y eenige gelijke wortels heeft, dat de équation

terminale onmogelijk in den vorm van den schrijver is te brengen, maar in z van hooger grad wordt.

Ondanks deze opmerkingen, die wij den schrijver in overweging wenschen te geven, adviseeren wij tot opname dezer verhandeling in de Werken der Akademie.

W. KAPTEYN.
J. C. KLUYVER.

De conclusie van het verslag wordt goedgekeurd.

Aardkunde. — De Heer VAN BEMMELN brengt, ook namens den Heer BEHRENS, het volgende verslag uit betreffende eene verhandeling van Dr. J. LORIÉ: „*Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen.*” II.

De Heer LORIÉ heeft zich sinds vele jaren beijverd, om de aardmonsters van diepere boringen, die in toenemend aantal uitgevoerd worden, te beschrijven en te onderzoeken. Opnieuw biedt hij thans aan de Akademie het onderzoek van een twintigtal aan. Deze zijn:

	ter diepte van	verricht in
Acht ondiepe bij Bruinisse op Duiveland,	7—10 M. }	1826
Twee diepere aldaar	37 » }	
Eene bij Alblasserdam	100 »	1899
Vijf te Sloten	eene: 200 »	1887
	vier: \pm 55 »	1897—99
Eene te Midden-Beemster	37 »	1899
Twee aan het kanaal van Zuid-Beveland	5 »	

Eene te Gouda 51 M. 1852 verricht en door STARING reeds beschreven, waarvan de aardmonsters in het Geologisch Museum te Leiden bewaard worden.

Op eene beknopte beschrijving der verschillende doorboorde aardlagen, met opgave der dikte en der daarin gevonden fossielen, laat de Heer LORIÉ, bij de diepere boringen, eene beschouwing volgen betreffende de diepte, waar de aanvang van het diluvium (zand, grind- gemengd-diluvium) mag aangenomen worden. Hij vergelijkt daarbij het thans gevondene met hetgeen vroegere boringen op naburige plaatsen hem daaromtrent geleerd hebben. Te Sloten vindt hij het Eemstelsel *niet*, te Beemster *wel* vertegenwoordigd.

De ondiepe boringen aan het Kanaal door Zuid-Beveland en te Bruinisse zijn van belang, omdat zij eene bijdrage leveren tot de

kennis van de overblijfselen der groote veenlaag in den Zeeuwschen bodem. Bij zorgvuldige verzameling van alle dergelijke gegevens zal het later mogelijk zijn om de veenoverblijfselen van Zeeland in kaart te brengen.

Aangezien deze onderzoekingen van Dr. LORIÉ eene nieuwe bijdrage tot onze kennis van de diepere aardlagen leveren, stellen wij U voor dezelve in de werken der Akademie op te nemen als N^o. 28 der Mededeelingen verzameld door de Geol. Commissie.

J. M. VAN BEMMELEN.

TH. H. BEHRENS.

De conclusie van het verslag wordt goedgekeurd.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt de dissertatie aan van Dr. H. B. HOLSBOER: „*Over oploswarmten in het algemeen, die van $CdSO_4, \frac{8}{3} H_2O$ in het bijzonder*” en deelt daaruit het volgende mede.

Eerst sedert 1884 is men tot het inzicht gekomen dat voor de kennis van het beloop der oplosbaarheidslijnen van vaste stoffen in vloeistoffen als functie van de temperatuur noodig is de zoogenaamde theoretische oploswarmte, d. i. de oploswarmte der vaste stof in de verzadigde oplossing. Door mij werd in 1885 eene grafische constructie gevonden waardoor deze experimenteel niet te bepalen grootte uit de lijn der oploswarmten in verschillende hoeveelheid oplosmiddel kon worden afgeleid. Later vonden VAN DEVENTER en STACKELBERG methoden om dezelfde grootte uit genoemde bepalingen te berekenen.

Voor zouten wier verzadigde oplossingen zeer verdund zijn, wijkt de theoretische oploswarmte weinig af van die in zuiver water; voor zouten met groote oplosbaarheid kan zelfs het teeken verschillen. Bij sommige zouten treedt bij eene bepaalde temperatuur een minimum van oplosbaarheid op, de oplosbaarheid neemt dus bij toename der temperatuur eerst af, voorbij het minimum weer toe. Op het eerste gedeelte der lijn moet de theoretische oploswarmte dus positief, op het tweede gedeelte negatief en bij de temperatuur van het minimum nul zijn.

Tot dusver was in geen enkel zoodanig geval de overeenkomst met het warmteteeken nauwkeurig vastgesteld. De Heer HOLSBOER onderzocht nu het Cadmiumsulfaat met $\frac{8}{3}$ mol. H_2O dat bij 15° een minimum van oplosbaarheid vertoont. Hij bepaalde bij 15° nauw-

keurig de oploswarmte van dit hydraat in veel water en verder de verdunningswarmten van allerlei oplossingen, te beginnen met de grootst mogelijke concentratie. Voorts bepaalde hij van eene groote reeks oplossingen en van het vaste zout de soortelijke warmten, zoodat de oploswarmten van vast zout in allerlei hoeveelheden water bij verschillende temperaturen berekend konden worden uit de waarden bij 15°. Hij verkreeg de volgende uitkomsten.

Oploswarmte van $\text{Cd SO}_4 \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ in $(x - \frac{8}{3}) \text{H}_2\text{O}$.

x	5°	10°	15°	20°	25°
400	2075	2303	2530	2758	2985
200	2194	2306	2418	2530	2642
100	2118	2203	2288	2373	2458
50.6	2013	2065	2118	2170	2223
30.6	1885	1876	1918	1959	2001
20.6	1657	1645	1633	1621	1609
15.6	1405	1332	1258	1185	1111
13.5	1061	966	870	775	679

De verzadigde oplossingen bevatten bij genoemde temperaturen: 15.03, 15.10, 15.17, 15.10, 15.03 H_2O .

De bepalingen der oploswarmten gaan tot voorbij deze concentraties. Het viel daarom gemakkelijk door grafische constructie of door berekening uit het verloop der lijnen voor de gewone oploswarmten in de onmiddellijke nabijheid van het punt der verzadigde oplossing, de theoretische oploswarmte af te leiden.

Daarvoor werd gevonden:

Theoretische oploswarmte.

5°	+ 219 cal.
10°	+ 165 »
15°	+ 3 »
20°	— 620 »
25°	— 1221 »

Hieruit blijkt een zeer goede overeenstemming van de teekens der oploswarmte met het verloop der oplosbaarheidslijn en met de ligging van het minimum. Verder, dat de invloed der temperatuur op de oploswarmte zeer belangrijk is.

Uit de tabel der gewone oploswarmten blijkt voorts nog, dat bij verdunde oplossingen de ontwikkelde warmte met de temperatuur toeneemt, in verband met het feit dat de soortelijke warmte van de oplossing kleiner is dan de som van de waarden voor vast zout en water. Bij geconcentreerde oplossingen is het omgekeerde het geval. Hieruit vloeit voort dat er een concentratie zijn zal, waarbij de oploswarmte onafhankelijk is van de temperatuur, omdat de soortelijke warmte dezer oplossing gelijk is aan die voor vast zout + water.

Dit blijkt het geval te zijn voor eene oplossing met 22.5 H₂O.

In de grafische voorstelling doorkruisen alle lijnen der oploswarmte elkaar in het punt dat bij deze concentratie behoort. Door gebrek aan onderzoek van geconcentreerde oplossingen is deze merkwaardigheid, die ongetwijfeld bij vele stoffen voorkomt, tot dusver aan de aandacht ontsnapt.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt de dissertatie aan van den Heer J. J. BLANKSMA en uit diens naam eene mededeeling over: „*Organische polysulfiden en de polysulfiden van het natrium*”.

In eene vorige mededeeling ¹⁾ is de aandacht er op gevestigd, dat het natriumdisulfide zich leent tot dubbele omzetting, zoowel met o. en p. chloornitrobenzol als met o. dinitrobenzol; de zoo gevormde disulfiden kunnen dan (zooals voor het tetranitrodiphenyldisulfide reeds bekend was) met salpeterzuur in de corresponderende sulfonzuren worden omgezet.

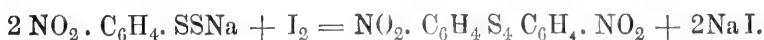
Bij de voortzetting van dit onderzoek is nu gebleken, dat het Na₂S₂ in 't algemeen zeer geschikt is tot dubbele omzetting; een groot aantal aromatische en ook meerdere aliphatische disulfiden zijn bereid kunnen worden.

Daar deze disulfiden meest alle door HNO₃ gemakkelijk in sulfonzuren overgaan, heeft men in het Na₂S₂ een algemeen reagens ter bereiding van sulfonzuren. Dit is daarom van te meer belang omdat langs dezen weg vele sulfonzuren bereikbaar zijn, die juist door directe sulfoneering niet ontstaan.

¹⁾ Versl. der Verg. v. 25 Nov. 1899.

In de vorige mededeeling werd verder het vermoeden uitgesproken, dat men door directe substitutie ook lichamen met meer dan twee zwavelatomen zou kunnen doen ontstaan. Zulks is nu ook gelukt; met behulp van eene alcoholische oplossing, die op 1 mol. Na_2S 2 atomen S bevat, krijgt men trisulfiden, bijv. uit het o. dinitrobenzol het o. o. dinitrodiphenyltrisulfide: $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, dat bij oxydatie met salpeterzuur op 2 mol. o. nitrobenzolsulfonzuur 1 mol. zwavelzuur geeft.

Verder werden tetrasulfiden verkregen, zoowel door directe substitutie met behulp van Na_2S_4 als door uit te gaan van een natriumdithiophenolaat en aan twee mol. daarvan door middel van jodium twee atomen Na te onttrekken aldus:



Dit is dus de toepassing op een dithiophenolaat van eene methode, die voor de monothiophenolaten reeds bekend en juist de weg was langs welken tot nu toe de aromatische disulfiden konden bereid worden bijv. aldus:



De bovengenoemde omzetting is ook vergelijkbaar met de reactie, die aan de jodometrie ten grondslag ligt en waarbij uit natriumthiosulfaat het tetrathionaat geboren wordt.

Eenige algemeene conclusies, die niet van belang ontbloot schijnen, kunnen nu uit de bovengenoemde waarnemingen getrokken worden.

Vooreerst deze, dat het natriumdi-, -tri- en -tetrasulfide werkelijk in eene alcoholische oplossing bestaan. Zulks blijkt uit de door dubbele omzetting verkregen di-, tri- en tetrasulfiden. (Afzonderlijke proeven bewezen ten overvloede, dat de aromatische di-, tri- en tetrasulfiden niet konden verkregen worden, door de mono- of disulfiden in alcoholische oplossing met S te koken).

Eene tweede conclusie van algemeene beteekenis is die, welke betrekking heeft op de constitutie der anorganische polysulfiden.

Uit het feit, dat men met natriumdisulfide organische disulfiden verkrijgt waarvan een mol. bij oxydatie met salpeterzuur tot twee mol. van een sulfonzuur uiteenvalt volgt, dat in het natriumdisulfide aan elk der zwavelatomen één natriumatoom gebonden is; zijne constitutie is dus $\text{NaS}-\text{SNa}$ en die der organische disulfiden $\text{RS}-\text{SR}'$. Daar verder uit $\text{RS}-\text{SNa}$ met jodium nagenoeg quantitief tetrasulfiden worden geboren, mag voor de laatste stoffen de

constitutie $RS-S-S-SR'$ worden aangenomen, 't bestaan dus in 't molecule van een reeks van vier aan elkaar gebonden S atomen, vergelijkbaar met die van koolstofatomen. Voor de trisulfiden komt men dan tot de formule $R-S-S-S-R'$.

Ten slotte moge er nog de aandacht op gevestigd worden, dat het Na_2S_2 op die nitrolichamen, waarmee het geen dubbele omzetting aangaat, zuurstofonttrekkend inwerkt. Die inwerking heeft plaats zonder vorming van bijproducten; zoo ontstaat uit m. dinitrobenzol het m. m. dinitroazoxybenzol en uit p. dinitrobenzol het p. p. dinitroazobenzol. Het Na_2S_2 wordt zelf daarbij tot $Na_2S_2O_3$ ¹⁾.

Voor nadere bijzonderheden moge op het proefschrift worden verwezen; de inhoud daarvan, met nog eenige waarnemingen aangevuld, zal later in het „Recueil” verschijnen.

Amsterdam, Dec. 1900.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN doet, namens den Heer N. SCHOORL eene mededeeling: „*Over ureumderivaten der suikers*”.

Aanleiding tot een onderzoek naar het bestaan van deze verbindingen, waren de vergeefsche pogingen om lactose in urine gemakkelijk en in korten tijd te herkennen en te onderscheiden van glucose. Door LOBRY DE BRUYN en ALBERDA VAN EKENSTEIN werd zulks beproefd door na inversie te reduceren met natriumamalgaam, om dan de uit galactose gevormde dulciet te identificeeren door zijne daartoe zeer geschikte benzalverbinding. Het negatieve resultaat, waartoe deze proeven voerden, deed het mogelijk schijnen dat bij de behandeling der urine met een verdund zuur de suiker, door zich om te zetten met ureum, als zoodanig werd weggenomen.

Uit de volgende proeven blijkt dat onder invloed van verdunde zuren glucose met ureum reageert, reeds bij gewone temperatuur, sneller bij verhoogde.

Bij 25° C.: 10 Gr. glucose, 2½ Gr. ureum, opgelost in zwavelzuur van 5 pCt. tot 50 cm³.

rotatie bij den aanvang;	20° 20'
» na 7 uur	20° 10'
» » 24 »	19° 5'
» » 48 »	17° 40'
» » 101 »	15° 15'
» » 580 »	7° 0'

¹⁾ Zie Versl. der Verg. van 27 Oct. 1900.

Bij 50° C. : 5 Gr. glucose, 1,6 Gr. ureum, opgelost in
 zwavelzuur van 5 pCt. tot 50 cm³.

rotatie bij den aanvang :	10° 10'
» na 42 uur	6° 10'
» » 96 »	5° 10'

Het gelukte niet uit de zoo verkregen reactieproducten eene verbinding van glucose met ureum te isoleeren, voornamelijk omdat de omzetting een grensreactie bleek te zijn en de in overmaat achterblijvende suiker door stroopvorming eene scheiding door oplosmiddelen verhinderde.

Daarom werd een andere weg ingeslagen, die tot een gunstig resultaat voerde. Glucose (1 mol.) en ureum (2 mol.) werden met zwavelzuur van 5 pCt. gedurende 20 dagen op 50° C. verwarmd; daarna werd door neutralisatie met bariumcarbonaat en filtratie de vloeistof van zwavelzuur bevrijd. Door gisting gedurende 5 dagen werd de overmaat glucose weggenomen en de nu linksdraaiende vloeistof tot stroop ingedampt. Na eenige dagen begon hierin eene kristallisatie te ontstaan, die behalve de overmaat ureum, ook eene linksdraaiende stof bevatte, welke door omkristallisatie uit alcohol zuiver verkregen werd en de volgende eigenschappen bleek te bezitten.

Smeltpunt 206°. Rotatie $[\alpha]_D^{15} = -23^\circ$ (1 pCt. oplossing).

Gemakkelijk oplosbaar in water, moeilijk in absolute alcohol, niet of zeer weinig in aether, petroleumaether, benzol, chloroform en aceton.

Analyse :

Stof: 170,5 mG., CO₂: 237 mG., H₂O: 97.6 mG.

Stikstof bepaling (volgens KJELDAHL):

Stof: 121 mG. = 10.65 cc $\frac{1}{10}$ N. zuur.

Gevonden : 37,9 pCt, H : 6,4 pCt., N : 12,2 pCt,

Berekend voor C₆ H₁₂ O₅. N. CO. NH₂ :

C : 37,8 pCt., H : 6,3 pCt., N : 12,6 pCt.

Door koking der waterige oplossing bleef de rotatie nagenoeg constant, door verwarming met verdund zuur werd ze snel positief.

FEHLING's proefvocht werd gereduceerd, hoewel minder snel dan door glucose. 40 mG. glucose-ureid reduceerde eene hoeveelheid koper, die met de volgende hoeveelheden $\frac{1}{10}$ N. thiosulfaat overeenkomt:

na	1	minuut	koken:	8,7	cM ³ .
»	2	»	»	: 9,4	»
»	5	»	»	: 10,1	»
»	10	»	»	: 10,3	»

terwijl de hoeveelheid glucose (32,4 mG.) die met 40 mG. glucose-ureid correspondeert, onder dezelfde omstandigheden en bij 2 minuten kooktijd 10,0 cM⁴. reduceerde.

Neutrale koperacetaat-oplossing wordt niet door het glucose-ureid gereduceerd. Met azijnzure phenyl-hydrazine oplossing geeft het bij kortstondige koking geen osazon, wel bij langdurige verwarming.

Een analoge verbinding van glucose met phenyl-ureum [sm. pt. 223°, $[\alpha]_D = -55^\circ$ in 1 pCt. opl.] werd op nagenoeg dezelfde wijze bereid. De analyse gaf:

Stof: 159,0 mG., CO₂: 301,4 mG., H₂O: 87.5 mG.

Stikstofbepaling (KJELDAHL). Stof: 151 mG., = 9,9 cc $\frac{1}{10}$ N. zuur

gevonden: C: 51,7 pCt. H: 6.1 pCt. N: 9,2 pCt.

Berekend voor: C₆ H₁₂ O₅. N. CO. NH. C₆ H₅:

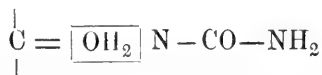
C: 52,4 pCt., H: 6,0 pCt., N: 9,4 pCt.

De chemische eigenschappen bleken analoog aan die van het ureumderivaat.

Behalve door verwarming in zure oplossing, werd vastgesteld, dat de reactie van glucose met ureum en phenylureum ook plaats vindt door samensmelting bij 100° — 150° C en ook door verhitting onder druk in methyl- en aethylalcoholische oplossing.

Verder werd van lactose, galactose, mannose, arabinose en xylose geconstateerd dat zij zich eveneens met ureum omzetten. Aan de andere zijde werden op hun gedrag tegenover glucose de volgende derivaten van ureum onderzocht: methyl-, phenyl-, benzyl-, symm.-dimethyl-, symm.-diaethyl- en symm. diphenyl-ureum, en van de drie eerste geconstateerd dat zij wel, van de drie laatste dat zij niet met de suiker reageeren. Op grond hiervan en van de bovenbeschreven eigenschappen der verkregen glucose-ureïden, mag worden

aangenomen, dat bij de condensatie de carbonylgroep der suiker zich onder wateruittreding verbindt met een der amidogroepen van ureum:



en dat deze derivaten dus met oximen en hydrazonen vergelijkbaar zijn.

Ook werd van thiouream en phenyl-thiouream geconstateerd, dat zij, hoewel langzamer, met glucose in reactie treden.

De studie van deze lichamen, die ook van belang kunnen zijn voor de physiologie, zoowel door hun mogelijk voorkomen in diabetische urine, als met het oog op eene toekomstige synthese der eiwitachtige stoffen, zal worden voortgezet.

· Amsterdam; December 1900.

Scheikunde. — De Heer VAN BEMMELEN biedt, ook namens den Heer G. REINDERS, eene mededeeling aan over: „*Twee nieuwe vindplaatsen van moerasijzersteen in en onder veen.*”

In mijne verhandeling over het moerasijzererts, in 't bijzonder in Nederland ¹⁾, heb ik twee vormen daarvan, en derzelver vormingswijze of ontstaan, beschreven. De eerste vorming komt voor in het zand onder eene veenlaag en is gevormd uit water hetwelk in dat zand is opgeweld. Zij laat zich weder onderscheiden in eene die ferrokarbonaat, en eene die enkel ijzeroxyd bevat. Als zoodanig beschreef ik den moerasijzersteen van Ederveen, waarin de Heer REINDERS in 1896 het kristallijne ferrokarbonaat (ijzerspaat of sideriet) ontdekt heeft en waarvan hij de vorming beschreven heeft ²⁾, en den moerasijzersteen van Tubbergen die geen ijzerspaat bevat. De tweede soort komt voor *in* eene veenlaag (in het Emmer Compascuum, hierna aangeduid door E. C.) en is gevormd in waterloopen en plassen welke vroeger in het veen bestaan hebben.

De Heer REINDERS heeft thans van beide soorten eene nieuwe vindplaats ontdekt in het groote Drentsch-Groningsch hoogveen; van de eerste eene nabij Sellingen in Westerwolde ³⁾, van de tweede

¹⁾ Ueber das Vorkommen, die Zusammensetzung und Bildung von Eisenanhäufungen *in* und unter Mooren. Zeitsch. Anorg. Ch. (1898) **22** 313—379.

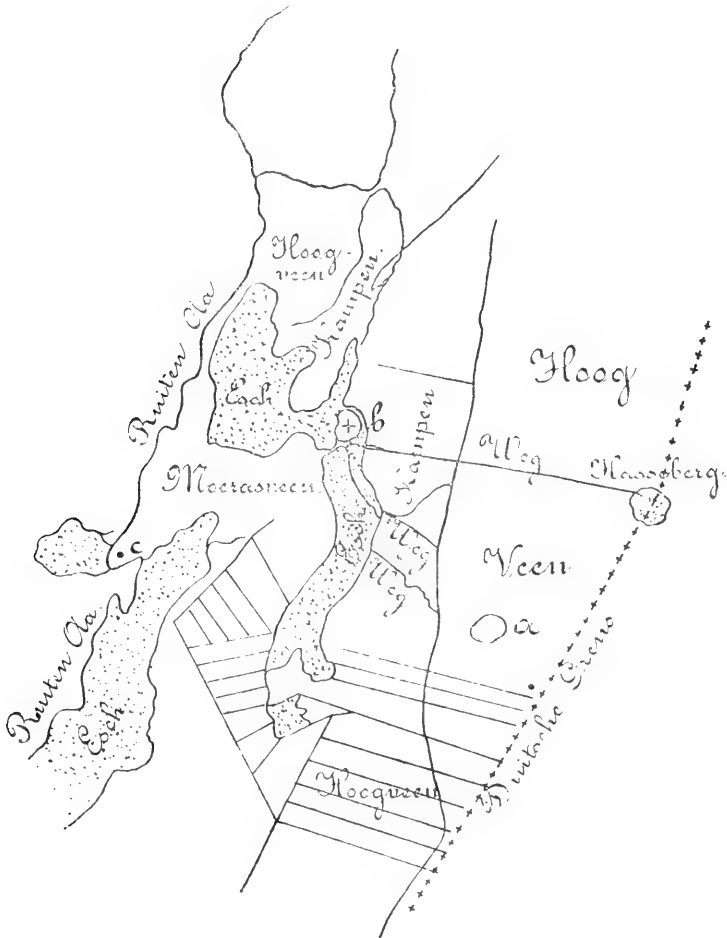
²⁾ Verhand. der K. A. v. W. 2de Sectie Deel V, N^o. 5. Het voorkomen van sideriet in moerasijzererts.

³⁾ Naar aanleiding van eene mededeeling van den Heer J. HEIDEMA, Rijkslandbouwleeraar in Groningen, die hem een monster ter hand stelde, dat voor mergel gehouden was. De Heer REINDERS heeft zich daarop zelf naar Sellingen begeven, en de boring verricht

eene in eene strook hoogveen langs het Valtherdiep (nabij het dorp Valthe); hij heeft mij de monsters ter onderzoek toegezonden, en zijne waarnemingen en beschouwingen medegedeeld.

I. *Moerasijzererts nabij Sellingen.*

Op het nevensgaande schetskaartje is deze vindplaats aangegeven.



- O a Vindplaatsen van het loer.
 + b Sellingen
 • c Der Borg

De Heer REINDERS nam te dezer plaatse het volgende profiel waar :

van	0	—±	0.7	Bruin hoogveen
	±	0.7—	0.8	Veen, lichter gekleurd en meer vezelig
		0.8—	1	Fijn zand met witte plekken van ijzerspaat en vivianiet,
	1	—	1.25	Fijn zand met oerknollen en oerblokken van verschillende vorm en samenhang. Daaronder welzand.

De laag hoogveen is hier minder dik dan in de meeste gedeelten van de Groningsch-Drentsche hoogveenvlakte het geval is; de dosterd en darglaag ontbreken. Het onderste gedeelte der veenlaag is een mengsel van zand met veel zwarte veenvezels, waarin ik geen ijzer vond; de asch was wit. De *derde* laag, leemig zand of zand, is reeds rijk aan ijzer. De witte plekken en plekjes werden aan de lucht geelbruin, en bevatten dus amorph ferrokarbonaat dat zich oxydeert; soms worden zij blauw door het vivianiet. Zij zijn soms klein, soms grooter, zelfs ter grootte van een vuist, meer of minder hard, en hebben dezelfde samenstelling als de knollen in de volgende laag.

In deze laag, de *vierde*, zijn de oerknollen (moerasijzererts) in het fijne zand zeer verschillend wat ligging en grootte betreft. Zij laten zich gemakkelijk in kleinere stukken verdeelen, want zij bestaan uit zachtere en hardere gedeelten, en breken op de zachtere gedeelten af. Elk deelstuk bevat alzoo een inwendig hard gedeelte. Bij onderzoek bleek mij weder, dat de hardste deelen bestaan uit zeer fijn zand met mikro-kristallijn ijzerspaath doortrokken, en dat de zachtere gedeelten naarmate zij zachter waren, minder zand, minder kristallijn FeCO_3 en meer ijzeroxyd bevatten. Dit ijzeroxyd is stellig uit amorph ferrokarbonaat door oxydatie ontstaan.

De allerhardste stukken zijn steenharde konkrementen van ijzerspaat en fijn zand, van zeer onregelmatigen vorm. In een monster vond ik 68 pCt. zand; het overige was bijna geheel kristallijn ferrokarbonaat. Dit laatste lost in koud verdund zoutzuur uiterst langzaam, in gekoncentreerd zoutzuur bij verhitting sneller op, zooals ook vroeger door mij is waargenomen. Het ijzeroxyd lost veel gemakkelijker op. Bij het ijzerspaath vond ik ook hier altijd eenig phosphaat.

Op eene andere plaats in de nabijheid werden veel grootere stukken moerasijzererts gevonden, van minstens 2,5 dM. dikte, die overigens volgens mijn onderzoek op dezelfde wijze samengesteld zijn als daareven is beschreven.

Zij komen overeen met de koeken en blokken van Ederveen ¹⁾.

¹⁾ Zie de beschrijving en de afbeelding t. a. pl. v. B. blz. 319, 368, 371.

Zij bevatten ook aders of plekken van lichtere kleur, maar die laagjes zijn minder dik en minder uitgebreid. Zoo brak een knol in het zachtere gedeelte op eene harde laag gemakkelijk af, en maakte een laagje van het hardste zichtbaar, ter dikte van 1—2 mm. Deze hardste laagjes komen overeen met hetgeen op de figuur van een oerblok te Ederveen (fig. 10) als laag IV is aangegeven. De hardste gedeelten liggen door het stuk verspreid, in den vorm van onregelmatig gevormde, vertakte, soms aan eene zijde komvormige koncrementen, omgeven door zachtere en donkerder gekleurde massa's. De samenstelling dier verschillende deelen verschilt zooals boven is opgegeven ¹⁾.

Deze groote knollen vertoonen ook kleine holten hier en daar, maar zulke groote, als die te Ederveen voorkomen, heb ik niet waargenomen ²⁾.

Die kleine holten of sleuven zijn evenzoo bekleed met een mengsel van ijzerspaat en niet blauw wordend vivianiet, waarop zich takjes ontwikkeld hebben. Deze takjes zijn gemiddeld 0,3 mM. dik en 1—2 mM. lang, en somtijds zelve vertakt. Met verdund zoutzuur behandeld ontwikkelen zij koolzuur. De meeste vallen daarbij uiteen in een menigte staafjes, die meest den vorm van pijlspitsen bezitten ³⁾. Deze lossen zeer langzaam op in verdund zoutzuur, waarna elk takje een langwerpige plantenvezel als kern teruglaat, even lang als het takje. Deze pijlspitsen bestaan uit vivianiet, $(\text{Fe}_3\text{P}_2\text{O}_8)8\text{H}_2\text{O}$, welke (evenmin als te Ederveen) niet blauw aan de lucht wordt. De takjes zijn of dof, of met sterk spiegelende kristalletjes bedekt, waarschijnlijk van Berauniet.

Op vele plaatsen vertoonen zich plekje of adertjes van blauw geworden vivianiet. Het vertoont zich alsof kleine sleuven, van zeer onregelmatigen en tusschen de overige deelen kronkelenden vorm, daarmede opgevuld zijn. Het blauwe poeder vertoont zich onder het mikroskoop als kristallijne deeltjes, maar zoo klein dat van een herkenbaren vorm geen sprake is ⁴⁾. Daarbij is eene nieuwe ijzerverbinding aan den dag gekomen.

Dr. KLOBBIE, die op mijn verzoek deelnam aan het mikroskopisch

¹⁾ Het bleek mij dan ook weder, dat de hardste gedeelten bij fijnwrijven een grijs poeder gaven, en dit poeder bruiner van kleur werd naarmate een zachter gedeelte werd fijngewreven.

²⁾ Zie de afbeelding t. a. p. v. B. blz. 371.

³⁾ Zie de afbeelding V. B. t. a. p. blz. 326—327. De pijlspitsen zijn hier niet zoo fraai als die van Ederveen.

⁴⁾ Even als dat van Ederveen. Zie de beschrijving bladz. 323 en 324 onder a). Vroeger werd dit blauwe poeder voor amorph gehouden.

onderzoek, ontdekte namelijk tusschen dit blauwe poeder vele sterk polariseerende grootere staafjes¹⁾; lang 18 mikrons, breed 3 mikrons, met afgeronde uiteinden, zwak geel van kleur. Zij dooven alle recht uit. Ook op andere plaatsen van een oerknol, die niet met eene blauwe maar met eene okerkleurige stof bedekt waren, vertoonde deze stof dezelfde staafjes in grooten getale. Zij bleken bij onderzoek te bestaan uit ferrosilikaat²⁾. Zoo ver mij bekend, is deze verbinding nog niet, althans niet in de Nederlandsche oervormingen aangetoond.

Bij de opgraving bleek het, dat uit het zand onder de oerlaag het grondwater opwelde. Het hield bicarbonas ferrosus opgelost. Uit dit water heeft zich dus het oer in den ondergrond afgezet. Vergelijkt men dan ook de ligging van het moerasijzererts te Sellingen met dat te Ederveen, dan bestaat er groote overeenkomst. Bij beiden vond de Heer REINDERS het erts 1^o. boven een laag welzand en door eene laag veen bedekt; 2^o. in eene laagte of kom, door hooge zandgronden begrensd of omgeven. Te Ederveen komen daarvoor vooral in aanmerking de eenige meters hooger gelegen zandgronden, die zich noordwaarts naar het dorp Ede uitstrekken. Te Sellingen heeft men noordoostwaarts van de plaats, waar het oer gevonden wordt, den Hasseberg, die uit grinddiluvium bestaat en met eenige hektaren oppervlakte verscheidene meters boven het hoogveen uitsteekt en zich natuurlijk verder daaronder uitstrekt. Westwaarts liggen de volgens STARING uit zanddiluvium bestaande eschen. Het voornaamste verschil is, dat de veenlaag te Sellingen eene dikte heeft van bijna een meter en misschien hier en daar nog meer, terwijl zij te Ederveen slechts ongeveer $\frac{1}{4}$ meter dik is³⁾.

De aangelegde „leidijk”, die moet dienen om het van het oosten opdringende water tegen te houden, is een bewijs voor de vochtige ligging der vindplaats evenals dit met het Ederveen het geval is. Wel ligt de oppervlakte van het veen hooger dan de zandgronden die er ten westen aan grenzen, maar de onderliggende zandgrond, waarin het oer gevormd is, is lager gelegen en vormt alzoo een dal tusschen den oostelijk gelegen Hasseberg en de diluviale veengronden ten westen.

Dezelfde verschijnselen die voor de vorming van het erts in den

1) Zij zijn negatief dubbelbrekend ten opzichte van de lengteas van het kristal.

2) Het is niet waarschijnlijk dat dit silikaat nog eene tweede basis bevat. Een nader onderzoek moet dit uitmaken.

3) De mogelijkheid is echter niet uitgesloten, dat ook hier vroeger hoogveen gezeten heeft, dat voor verturving is afgegraven. Te Sellingen is dit hoogveen, hetwelk deel uitmaakt van het groote Bourtanger moor, nog in zijn oorspronkelijken toestand voorhanden.

bodem te Ederveen pleiten, namelijk, dat dit ontstaan is uit het in den bodem opdringende water ¹⁾, kunnen dus ook hier plaats hebben gehad. Het water, dat op den Hasseberg en op de eschgronden valt, zal, evenals op de zandgronden ten noorden van het Ederveen, in den bodem dringen, deze min of meer uitloogen en o.a. ijzer in oplossing brengen; het zal, langs doorlatende lagen zijwaarts afvloeiende, in den bodem onder het veen opwellen, zooals ook hier is waargenomen. In een drogen tijd verliest dit water koolzuur, en worden ferro-carbonaat en daarbij in kleine hoeveelheden ferrophosphaat en karbonaat van Ca, Mn en Mg afgezet, terwijl deze toch nog van de lucht door de daarboven gelegen veenlaag afgesloten blijven.

Evenals te Ederveen, zijn ook hier de (ons nog onbekende) omstandigheden gunstig geweest, waardoor zich nevens het amorphe ferro-carbonaat tusschen het fijne zand kristallijn ijzerspaat heeft afgezet. Dit heeft grootere en kleinere harde knollen in het zand gevormd. Het amorphe ferro-karbonaat gaat aan de lucht tot ijzeroxyde over; het kristallijne blijft onveranderd.

Naar mijn inzicht blijft de vraag open, of het kristallijne ferro-karbonaat de primaire afzetting is tusschen het zeer fijne zand, of wel dat het amorphe ferrokarbonaat primair is en later ten deele in kristallijn overgegaan. Het eerste is waarschijnlijk, maar sluit niet uit dat ook het amorph primair kan zijn. Het is even onzeker of het in deze lagen amorphe afgezette ferrokarbonaat in kristallijn kan overgaan, als omgekeerd, of dat een deel van het kristallijne in den bodem weder geoxydeerd kan worden, en dus als ijzeroxyd gevonden wordt ¹⁾.

II. *Pijpvormig Oer te Valthermond.*

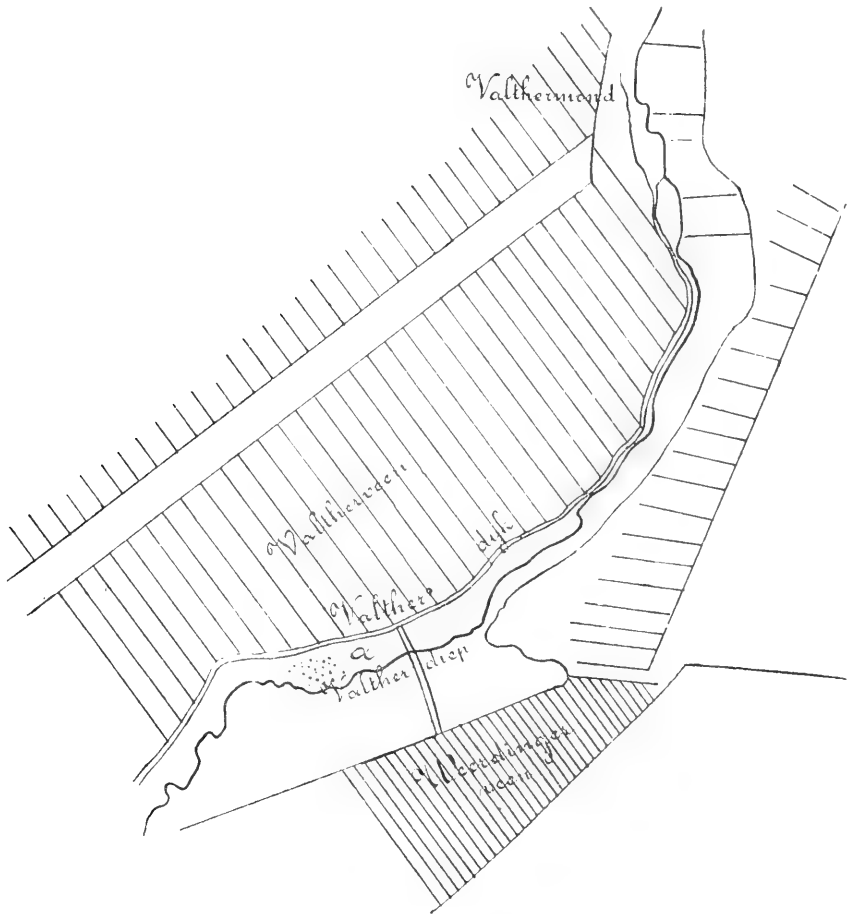
Deze eigenaardige vorming komt voor in de omstreken van den Valther- en Weedingermond, en wordt in groote hoeveelheden uitgevoerd ³⁾, vooral voor de gasfabrieken. Het komt niet voor onder het gewone veen hetwelk langs het Valther- en Weedingerkanalenstelsel verturfd wordt, maar bij den ouden Valtherdijk en langs het

¹⁾ REINDERS t. a. pl. bl. 15 en volg.

²⁾ Evenals de heer REINDERS en ook ik van pyriet heb waargenomen — hetgeen zich bij afsluiting van lucht in veenige klei vormt, dat met zeewater doortrokken is (gipshoudend) — dat het soms moeielijk en soms gemakkelijk aan de lucht oxydeerbaar is, zoo zoude ook gemakkelijker en moeielijker oxydeerbaar kristallijn ferro-karbonaat kunnen voorkomen.

³⁾ Tijdens het bezoek in het begin van Augustus lagen hier talrijke hoopen oer die moesten verscheept worden.

oude Valtherdiep, hetwelk in de Mussel Aa overgaat. Hier ligt een strook veen, op het onderstaande kaartje aangeduid, tusschen de veenplaatsen van den Valthermond ter eener zijde en die van den Weerdingermond ter anderer zijde. Deze strook is van een andere geaardheid en heeft ook eene andere ligging. Zij is bekend onder den naam van Mandestukken en is ook niet in de gewone ontginning opgenomen.



a Vindplaatsen van het oer

- Het volgende profiel geeft eene voorstelling van de lagen.
 ± 0,40 M. Bovenste laag veen (mosveen).
 0.6 M. Laag veen waarin het pijpooer aanwezig is.
 ± 0,4 M. Veen-dosterd met veel witte plekken.
 1—1.2 M. Darg met enkele witte plekken.
 0,1—0,2 M. Leemhoudend zand, daaronder diluviaal zand.
 De gezamenlijke dikte dezer lagen bedraagt tusschen 2 en 3 M.

De *eerste laag* is de gewone bolster der hooge veenen, d. i. een mosveen (Sphagnum).

De *tweede laag* bevat het meeste oer. Zij verschilt in dikte op verschillende plaatsen, wat het pijpoeer betreft, van nul tot 1 Meter. Het oer bestaat voor een groot deel uit talrijke buisjes en steeltjes, die taksgewijze samenhangen, met meer of minder veenmassa omgeven. Bij het onderzoek bleek het mij dat het allen stukken en stukjes gehumificeerd hout van wortels en stengels waren, van verschillende grootte en met een dikke laag ijzeroxyd omkorst. De buisjes waren gehumificeerde stengel, van binnen hol, zoowel aan de buitenzijde als aan de binnenzijde met een dikkere laag ijzeroxyde omkorst, zoodanig dat er nog een dun kanaaltje van binnen opengebleven was, bijv. van 0,9—1,5 mM. wijdte, terwijl de geheele dikte van het pijpje 4—6 mM. bedroeg. De analyse van drie pijpjes gaf mij de volgende uitkomst: het gewicht der kokertjes ijzeroxyde bedroeg ± 70 pCt.¹⁾, dat der houtstukjes ± 30 pCt. Grootere stukken gehumificeerd hout waren slechts aan de buitenzijde met een oerlaag omkorst. In dit oer is geen Ferrokarbonaat door mij gevonden. Het phosphorzuur gehalte is weder aanmerkelijk, want in een monster werd 2,2 pCt. gevonden.

De heer R. noemt dit oer: pijpvormig oer, in navolging van STAPF, die dergelijk oer onder de Zweedsche See-erze gevonden en beschreven heeft en het *pipmolm* noemt. Ook op andere plaatsen en in andere gronden komt dergelijk pijpvormig oer in den Nederlandschen bodem voor, zij het slechts in kleine hoeveelheid en niet, zooals hier, in groote massa. Immers, in den ondergrond van zeekleibodems vindt men hier en daar dergelijke oerpijpjes, ontstaan door het omkorsten bijv. van rietstengels en waarbij het riet ten slotte geheel vergaat. Verschillende overgangen daarvan werden door den Heer R. aangetroffen in woelklei²⁾ te Tinallinge, gem. Baflo. Ook op de zandgronden zijn omkorstingen van boomwortels, die ten slotte dergelijke pijpjes vormen, niet zeldzaam. Meermalen trof de Heer R. ze op de Veluwe aan, vooral op de hellingen van heuvels; ik heb ze ook in duinzand aangetroffen.

Deze ophooping is, voor zoover bekend, nog niet beschreven. Het oer is roodbruin van kleur en zeer bros, zoodat het uitgegraven en op een hoop gebracht tot een uit grovere en fijnere korrels bestaand poeder uiteenvalt.

¹⁾ Amorph waterhoudend ijzeroxyde. Het watergehalte aan de lucht bedraagt ongeveer 3 tot 4 Mol. op 1 Mol. Fe_2O_3 . Zie t. a. p. v. B. S. 322.

²⁾ R. t. a. p. blz. 27.

³⁾ Woelklei is de blauwe zeeklei, die onder het lage veen ligt. Zij draagt dezen naam omdat zij ter verbetering van den bovengrond wordt uitgegraven (woelen).

In deze laag is bovendien op eene plek eene vuilwitte stof gevonden, die aan de lucht niet van kleur veranderde, en mij bij onderzoek uit plantenvezels met amorph ferrifosphaat bleek te bestaan. De analyse gaf mij:

	pCt.	in Molek.	Verhouding der Molek.
Fe_2O_3	38.9	24.3	1.64
Ca O	0.84	1.5	0.1
Mg O	0.09	0.2	0.01
Mn O	Sporen		
P_2O_5	21.0	14.8	1.—
Plantenvezels en water boven 120° uitgedreven.	13.5		
Water bij 120° uitgedreven.	25.1		
Zand	0.2		
	99.6		

De stof vertoonde eene zekere structuur, alsof die van de plantendeelen afkomstig was, waarom zich het ijzerfosphaat had afgezet; zij was dan ook zeer poreus en licht. Waarschijnlijk is de stof vivianiet geweest en door eene, ons nog onbekende, oorzaak in den bodem geheel geoxydeerd en amorph geworden. Ook in het E. C. is zulk amorph Ferrifosphaat in adertjes, nevens ferrokarbonaat en kristallijn ferrophosphaat gevonden¹⁾. Het vivianiet geeft bij oxydatie 1 mol. P_2O_5 op 1.5 mol. Fe_2O_3 . De verhouding in bovenstaande analyse is 1 op 1.7 (als de kalk mede wordt geteld), en wijst dus op geheel geoxydeerde vivianiet, waarbij slechts weinig FeCO_3 is geweest.

De *derde* laag is de dosterd, d.i. eene laag die de overblijfselen bevat van boomen en struiken, wortel- en stamstompen, welke op de onderliggende darg gegroeid hebben. Hierin zijn vele plekken eener veel waterhoudende weke massa, die vuilwit van kleur is, maar aan de lucht eerst zwart, dan geelbruin van kleur wordt, en in zoutzuur onder opbruising en met achterlating van wat plantenvezeltjes oplost. De analyse gaf mij:

¹⁾ Zie eene beschouwing daarover v. B. t. a. p. S. 333—334, en de analyse N^o. II in Tabel IV op S. 331.

Fe CO ₃	27.7 pCt.
Ca CO ₃	2.7 „
Mg CO ₃ }	Sporen.
Mn CO ₃ }	
Fe ₃ PO ₄	2.3 pCt.
Fe ₂ O ₃	23.2 „
Plantenvezels en water } boven 110° uitgedreven 1) }	23.8 pCt.
Water bij 110° uitgedreven 1)	17.8 „
Zand	2.3 „
	99.8 pCt.

Uit deze analyse blijkt dat dit oer rijk is aan kristallijn (27.7 pCt) en amorph ijzerspaat. Daar het in den bodem met een witte kleur te voorschijn kwam, is het ijzeroxyd (23.2 pCt.) amorph karbonaat geweest, hetgeen zich aan de lucht geoxydeerd heeft. Het is alzoo een mengsel van plantenvezeltjes met hoogst fijn (onder het mikroskoop niet te onderkennen) amorph en kristallijn ijzerspaat, waarbij eenig ferrophosphaat en calciumkarbonaat. Het komt dus met de „witte klien” van het E.C. overeen²⁾. Dewijl het zooveel kristallijn FeCO₃ bevat, is de kleur na oxydatie van het amorph FeCO₃ niet rood, maar slechts geel geworden. Het wordt hier echter niet alleen in de onderliggende darglaag gevonden, zooals in de groote en kleine nesten van het E. C., maar nog meer in de dosterd boven de darglaag.

Het is bemerkenswaard, dat hier tusschen de plantenvezels zooveel kristallijn FeCO₃ met het amorphe FeCO₃ voorkomt. In het E.C. bevatte de witte klien der nesten slechts weinig kristallijn (4—6pCt.) bij het amorphe³⁾, doch werden kleine aders en plekjes gevonden die zeer veel kristallijn FeCO₃ bevatten (62 pCt.)⁴⁾. Het bewijst dat de vorming van het krystallijne zowel tusschen plantenvezels als tusschen zandkorrels kan geschieden.

Over de uitgebreidheid en veelvuldigheid der nesten witte klien in deze dosterdlaag laat zich uit deze boring niet oordeelen.

Enkele witte plekken werden aan de lucht blauw, en bevatten dus veel vivianiet⁵⁾, evenals in het E. C.

1) Het water bij 110° uitgedreven is ten deele aan het ijzeroxyd gebonden, ten deele door de plantenvezels afgegeven. Het water dat boven 110° wordt uitgedreven is aan het ijzeroxyd gebonden en moet ongeveer 2 tot 2,5 pCt. bedragen.

2) Zie v. B. t. a. pl. blz. 316 en 318 en 352—355.

3) v. B. t. a. pl. S. 316.

4) v. B. t. a. pl. S. 318.

5) In een monster werd vroeger 16 pCt. P₂O₅ gevonden.

De *darglaag* vormt de *vierde laag*, en heeft als gewoonlijk eene dikte van ruim 1 Meter. Zij komt overeen met de *darglaag* in het E. C. Zij bevat hier ter plaatse slechts enkele witte plekken, terwijl de *dosterd* er vele bevat.

De *Vijfde laag* bestaat uit een zeer fijn leemig zand, op de laagste plaatsen het dikst, dat in gewoon diluviaal zand overgaat. Ik vond daarin nog eenige plantaardige vezels maar geen ijzeroxyde.

Het is duidelijk dat hier een geval voorligt, bij hetwelk het ijzer niet, zooals te Ederveen, Tubbergen enz. uit het opwellende grondwater afkomstig en onder het veen afgezet is, maar van boven aangevoerd in de veenlaag.

De onderste laag, de *darg*, is moerasveen van denzelfden aard en op dezelfde wijze gevormd als in het E. C. ¹⁾. Deze laag komt over het algemeen in het groote Groningsch-Drentsche hoogveen voor ²⁾. Hetzelfde geldt van de *dosterdlaag*, waar een bosch van boomen en struiken op de onderliggende *darg* geleefd heeft. Even als in het E. C. heeft zich op bepaalde plekken koolzuur-ijzeroxyde afgezet, hetwelk op dezelfde wijze moet verklaard worden uit waterloopen en waterplassen ³⁾. Opmerkelijk is echter, dat hier nog in de *dosterd* de meeste voorkomen, terwijl zij te E. C. alleen in de *darglaag* aanwezig zijn.

Doch boven de *dosterd* begint het onderscheid tusschen de algemeen voorkomende opvolging der lagen in het hooge veen (*Darg-dosterdblauwe klier-mosveen*) en de onderhavige veenstrook langs het Valtherdiep, namelijk de pijpoervorming boven de *dosterdlaag*. De onmiddellijke nabijheid van het Valtherdiep is volgens den Heer R. daarvan wel de oorzaak geweest.

Stelt men zich den toestand voor ten opzichte van de waterloozing in den tijd toen het hier in de nabijheid aanwezige veen nog niet aan de snede was en de talrijke kanalen, die thans het water afvoeren, nog niet gegraven waren, dan is het duidelijk, dat in dien tijd het Valtherdiep het voornaamste veenstroompje, later kanaal was, hetwelk het water — o.a. voor een deel van den nabijzijnden Hondsrug — moest afvoeren. Nu is het min of meer buiten werking gesteld. Tijdens het bezoek was het geheel droog en voor een deel opgevuld met veenmassa's. Hier en daar lagen steenen, die voor een vroegeren stuw hadden gediend. Toen het hoofdzakelijk voor den

¹⁾ Zie de beschrijving van het ontstaan, de opgave van de planten, enz. de samenstelling: v. B. t. a. pl. blz. 249—351.

²⁾ Idem: blz. 348 en 349.

³⁾ Idem: blz. 355—358.

waterafvoer moest dienen, was deszelfs bedding zeker onvoldoende, om tijdens een groot deel van 't jaar het aftevoeren water te bevatten. De oevers zullen overstromd zijn, en zelfs was een dijk, de Valtherdijk, die tevens als weg gediend zal hebben, noodig om het water tegen te houden.

Zeer waarschijnlijk was hier ook reeds tijdens de vorming van het veen een riviertje, dat men later ten deele voor de waterloozing heeft moeten uitgraven. Van daar de naam van *Diep*. De kronkelende loop wijst op een riviertje. Maar hoe dit ook zij, een waterloop is het geweest, die in of in de nabijheid van den Hondsrug zijn oorsprong nam.

Water nu dat van hooge zandgronden, voor een groot deel langs onderaardsche wegen afvloeit, is dikwijls ijzerhoudend, en zet aan de lucht komende ijzeroxyde af. Men kan dit op vele plaatsen waarnemen, op de grenzen van diluviale en andere gronden, bijv. op den weg van Valthermond naar Sellingen in verschillende slooten, en bij Ter Apel in de Ruiten-Aa. Er is geen twijfel aan of het Valtherdiep, toen het vroeger hoofdzakelijk voor waterafvoer diende, heeft uit den Hondsrug het ijzer aangevoerd, dat thans in het daaraan grenzende veen voorkomt, en allengs de geheele vegetatie bladen, stengels en wortels met ijzerverbindingen omkorst heeft. De stand der pijpjes is loodrecht, dus heeft de omkorsting aan de planten stevigheid gegeven. Zonder die omkorsting zouden zij min of meer ineengeperst zijn door het later daarboven gevormde hoogveen. Het is daarom waarschijnlijk dat de omkorsting heeft plaats gehad gedurende het leven der planten, en hunnen dood heeft veroorzaakt, — dus vóór dat de veenvorming (van Sphagnumveen) daarboven in wording was. Het veenstroompje (thans het Valtherdiep) moet in den tijd, waarin elders de hoogveenvorming boven de dosterd (de blauwe klier vorming) regelmatig voortging, dezelve in hare onmiddellijke nabijheid door overstromingen gestoord hebben.

In den drogen tijd zette zich dan ferrokarbonaat op de planten af, dat tot ijzeroxyd overging. Ook kan oerslib, dat in de bedding van het stroompje reeds afgezet was, bij de overstroming na vele regens in den herfst, medegevoerd zijn en tusschen de planten achtergelaten. De plantengroei moet tot de ophooping medegewerkt hebben, zoowel door het mechanisch tegen te houden en voor wederuitspoeling te bewaren, als door de opdroging en aankleving van het afgezette gedurende den drogen tijd. De aanvoer van dit ijzerhoudende water moet bijzonder sterk geweest zijn en zich dikwijls herhaald hebben, zoodat zulke groote massa's oer zich hebben afgezet, waardoor ten slotte de plantengroei geheel belet is, en dus geene verdere

vorming van de laag, zoogenaamde blauwe klieën, plaats gehad heeft. Wanneer en waarom die aanvoer van ijzer heeft opgehouden, zoodat op de laag pijpvormig oer eene laag mosveen zich heeft kunnen vormen, is nog onbekend ¹⁾.

Dat de witteklienvorming in de darg- en in de dosterdlaag eene sekundaire vorming zoude zijn, afkomstig uit de pijpoeerlaag en dus later ontstaan, dit komt mij weinig aannemelijk voor. Even als in het E. C. moet gedurende de vorming der darg- en dosterdlaag de witte klieën daarin gekomen zijn, al kan zich later uit de pijpoeerlaag, nadat deze ontstaan was, eenig ijzer naar omlaag verplaatst hebben.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ doet eene mededeeling over:
„De theorie der straling en de tweede wet der thermodynamica.”

§ 1. De toepassing der mechanische warmtetheorie op de uitstraling en opslorping van warmte- en lichtstralen heeft tot eene reeks van belangrijke gevolgtrekkingen geleid.

KIRCHHOFF toonde aan dat bij deze verschijnselen eene van de bijzondere eigenschappen der lichamen onafhankelijke functie van golflengte en temperatuur in het spel is. Deze functie, waarvan latere onderzoekers getracht hebben, den wiskundigen vorm vast te stellen, is de verhouding, bij eene bepaalde temperatuur, en voor stralen van eene bepaalde golflengte, tussehen het emissievermogen E en het absorptievermogen A van een lichaam, beide op de bekende wijze gedefinieerd, eene verhouding die inderdaad volgens de wet van KIRCHHOFF voor alle lichamen dezelfde is, en wel even groot als het emissievermogen van een zoogenaamd volkomen zwart lichaam.

§ 2. De functie heeft echter nog eene andere natuurkundige beteekenis. Denkt men zich nl. eene door volkomen zwarte wanden van de temperatuur T omsloten ruimte, die alleen aether bevat, dan zal deze aether in alle richtingen door stralen doorkruist worden en dientengevolge een zeker arbeidsvermogen bezitten. Men kan dit arbeidsvermogen opvatten, en wel slechts op ééne wijze, als de som van een groot aantal deelen, elk bij stralen van bepaalde golflengte behoorende, of juister gezegd, de hoeveelheid energie per

¹⁾ Het E. C., waar de nesten witte klieën in de darglaag voorkomen, ligt verder van een ander veenstroompje, de Runde, af dan de onderhavige strook met pijpvormig oer van het Valtherdiep. Het ware daarom wenschelijk om den ouden loop der Runde na te sporen en het veen dat aan de Runde grenst te onderzoeken, of ook daar eene dergelijke pijpoeerlaag, door overstromingen veroorzaakt, is aan te wijzen.

volume-eenheid, de *dichtheid* der energie, zal kunnen worden voorgesteld door

$$\mu = \int_0^{\infty} f(T, \lambda) d\lambda,$$

waarin het produkt der geheel bepaalde functie

$$f(T, \lambda)$$

met $d\lambda$ de dichtheid der energie voorstelt, voor zoover zij aan stralen met golflengten tusschen λ en $\lambda + d\lambda$ eigen is.

De functie $f(T, \lambda)$ hangt nu ten nauwste samen met het emissie-
vermogen der zwarte wanden, en aan de wet dat dit laatste tevens de waarde van $\frac{E}{A}$ voor *elk* lichaam aangeeft, beantwoordt de stelling dat de door $f(T, \lambda)$ gekenmerkte toestand in den aether niet alleen door volkomen zwarte wanden, maar ook door een willekeurig lichaam van de temperatuur T kan worden teweeggebracht.

Vooreerst kan men zich voorstellen dat de binnenzijde van het bovengenoemde omhulsel niet volkomen zwart, maar volkomen spiegelend is. Wordt dan een deel R_1 der omsloten ruimte door een volkomen zwart lichaam M van de temperatuur T ingenomen, terwijl het overige deel R_2 weder alleen aether bevat, dan zal, zooals men gemakkelijk aantoot, de door $f(T, \lambda)$ gekarakteriseerde toestand van den aether, als hij eenmaal in de ruimte R_2 bestaat, door de aanwezigheid van M niet gestoord worden, maar met M in evenwicht zijn. Is verder aan de voorwaarde voldaan dat elke in de ruimte R_2 loopende straal, na terugkaatsing door de spiegelende wanden, vroeg of laat het lichaam M treft, dan is de beschouwde toestand ook de *eenige* die met M in evenwicht kan zijn, en moet hij dus noodzakelijk door het op de temperatuur T gehouden lichaam worden voortgebracht, ook al bestond hij aanvankelijk nog niet.

Voorts volgt uit de wet van KIRCHHOFF dat deze zelfde toestand in den aether ook dan met het lichaam M in evenwicht zal zijn, wanneer dit niet volkomen zwart, maar van dezen of genen anderen aard is, en dat zelfs elk willekeurig, binnen het omhulsel geplaatst en op de temperatuur T gehouden, voorwerp dezen toestand zal *voortbrengen*, wanneer, behalve aan den bovengenoemden eisch betreffende den loop der stralen, ook nog voldaan is aan de voorwaarde dat het voorwerp voor alle golflengten, die bij het zwarte lichaam te pas kwamen, eenig absorptie vermogen, hoe klein dan ook, en in verband daarmede eenig emissie-vermogen bezit, iets dat wij gerust kunnen aannemen.

Zoo blijkt de functie $f(T, \lambda)$ niet alleen in zooverre eene univer-

seele physische beteekenis te hebben, dat zij met de algemeen geldende waarde van $\frac{E}{A}$ samenhangt, maar ook in dien zin, dat zij een stralingstoestand in den aether kenmerkt, die door elk lichaam kan worden veroorzaakt. Wij kunnen dezen toestand kortheidshalve den aan de temperatuur T beantwoordenden toestand van den aether noemen.

§ 3. Wat nu den vorm der functie $f(T, \lambda)$ betreft, is, alweder op grond van thermodynamische beschouwingen, door BOLTZMANN aangetoond¹⁾ dat de totale dichtheid der energie in den aether evenredig is met de vierde macht der absolute temperatuur, zoodat, wanneer wij voortaan onder T deze laatste verstaan,

$$\int_0^{\infty} f(T, \lambda) d\lambda = CT^4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

moet zijn, waarbij dan C eene universeele constante is. De numerieke waarde daarvan zal natuurlijk van de keus der te pas komende fundamenteele eenheden afhangen.

Later heeft W. WIEN¹⁾ door eene even vernuftige beschouwing doen zien, dat $f(T, \lambda)$ van den vorm

$$f(T, \lambda) = T^5 \varphi(T\lambda) = \frac{1}{\lambda^5} \psi(T\lambda) \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

moet zijn, waarin $\varphi(T\lambda)$ of $\psi(T\lambda)$ eene functie van het produkt $T\lambda$ voorstelt, eene wet, waarin klaarblijkelijk die van BOLTZMANN begrepen is. WIEN²⁾ en PLANCK³⁾ hebben ook getracht de gedaante van φ op te sporen, maar wij kunnen deze onderzoeken hier buiten bespreking laten.

§ 4. De in (1) en (2) uitgedrukte wetten hebben in waarnemingen van PASCHEN, alsmede van LUMMER en PRINGSHEIM eene zeer bevredigende bevestiging gevonden, en dit spreekt in hooge mate, zoolwel voor de toepasselijkheid van de tweede wet der thermodynamica op dit gebied van verschijnselen, als voor de juistheid der redeneeringen die tot de beide formules geleid hebben. Trouwens, ik zou niet weten welke andere dan zeer gezochte bezwaren tegen die redeneeringen zouden kunnen worden aangevoerd. Ik wensch er nu echter de

1) BOLTZMANN, Wied. Ann., Bd. 22, p. 291; 1884.

1) WIEN, Wied. Ann., Bd. 52, p. 132; 1894.

2) WIEN, Wied. Ann. Bd. 58, p. 662; 1896.

3) PLANCK, Drude's Ann. Bd. I, p. 116; 1900. Verhandl. der deutschen Physik. Ges. Jahrg. 2, p. p. 202, 237; 1900.

aandacht op te vestigen dat men, wanneer men al het bovenstaande als juiste deducties uit de thermodynamische beginselen erkent, tot eene merkwaardige en verrassende conclusie gedrongen wordt.

De toestand in den aether, die aan eene bepaalde temperatuur beantwoordt, wordt niet alleen gekenmerkt door het bedrag van de energie per volume-eenheid, maar bovendien door minstens ééne bepaalde lengte-afmeting. Wij kunnen b.v. de aandacht vestigen op de waarde van λ , waarvoor $f(T, \lambda)$ de grootste waarde heeft, en die wij λ_m zullen noemen; of wij kunnen door de formule

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_0^{\infty} \lambda f(T, \lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} f(T, \lambda) d\lambda}$$

eene lengte $\bar{\lambda}$ berekenen, die wij de gemiddelde golflengte zouden kunnen noemen. De vorm der functie kan zeer goed zoo zijn dat de verhouding tusschen λ_m , $\bar{\lambda}$ en andere lijnen, die men misschien mocht willen invoeren ¹⁾, door bekende onbenoemde getallen kan worden voorgesteld, maar dan blijft het toch nog de vraag, hoe het komt dat *eene* dezer lijnen de absolute lengte heeft, die de ervaring ons leert kennen, en niet eene grootere of kleinere. Ik zal, om de gedachten te bepalen, in het vervolg over λ_m spreken, en doe nog opmerken, dat blijkens de wet van WIEN de lengte dezer lijn omgekeerd evenredig met de absolute temperatuur moet zijn.

Wanneer wij uitgaan van de onderstelling dat de verschijnselen, wat den aether betreft, door de gewone vergelijkingen van het electromagnetisch veld beschreven kunnen worden, is er niets dat tot het denkbeeld kan leiden, dat de eigenschappen dezer middenstof eene dichtheid der energie of eene meer dan andere vertegenwoordigde golflengte zouden kunnen bepalen. Volgens deze opvatting geeft de natuur ons met de eigenschappen van den aether eéne

¹⁾ Eene lijn l , die met λ_m en $\bar{\lambda}$ moet samenhangen, kan men ook zonder den stralingstoestand met behulp van het theorema van FOURIER te ontbinden, definiëeren door de formule

$$l^2 = \frac{[\alpha^2]}{\left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z} \right)^2 \right]}$$

waarin α eene der grootheden is, die de verstoring van het evenwicht bepalen, b.v. eene der componenten van de dielectrische verplaatsing of de magnetische kracht, terwijl de insluiting in vierkante haken wil zeggen dat de gemiddelde waarden over een ruimtedeel dat zeer groot is in vergelijking met de golflengte — of met l zelf — moeten genomen worden.

vaste snelheid, de snelheid V van het licht, maar geene andere bepaalde grootheden. Derhalve moet de dichtheid der energie en de golflengte λ_m , die, blijkens de waarnemingen, binnen het in § 2 beschouwde omhulsel, rondom het lichaam M bestaan, door de ponderabele stof van dit lichaam aan den aether worden opgedrongen. Als dat echter zoo is, dan moet er tussehen verschillende ponderabele lichamen eene zekere gelijkenis of overeenkomst bestaan, anders zou het niet dezelfde energie en dezelfde golflengte λ_m kunnen zijn, die zij, bij gelijke temperatuur, in den aether teweegbrengen. Deze overweging leert, dat zonder eene dergelijke gelijkenis, van welken aard zij dan ook zijn moge, de gevolgen van de tweede wet der thermodynamica, en dus deze wet zelf, niet kunnen worden begrepen. Gesteld dat wij aan twee lichamen, een stuk koper en eene hoeveelheid water b. v., op grond van waarnemingen, bij welke de wederkeerige straling geene rol speelt, dezelfde temperatuur mogen toekennen; dan is het niet in te zien, hoe 't mogelijk is dat deze lichamen, aan elkanders straling blootgesteld, van gelijke temperatuur zullen blijven, wanneer wij ons niet voorstellen dat er in de constitutie dezer stoffen iets is van dezelfde grootte, waardoor zij in den aether juist dezelfde golflengte λ_m meer dan andere doen optreden.

In het dilemma, of de algemeene geldigheid van de thermodynamische grondwet bij stralingsverschijnselen te loochenen, of wel eene numerieke overeenstemming, zooals de hier bedoelde, aan te nemen, zal ik het laatste kiezen. Te meer, omdat men althans tot een vermoeden, dat vrij aannemelijk schijnt, omtrent den aard der overeenstemming kan geraken.

§ 5. Dat voor de geldigheid van de uitspraken der thermodynamica eenige overeenstemming in eigenschappen tussehen verschillende lichamen noodig is, is op zich zelf niet vreemd. Immers, bij die regels is nooit sprake van één enkel lichaam, maar, wel beschouwd, altijd van twee of meer lichamen, en van de wijze waarop die op elkander werken. Zoo b. v. wanneer men beweert dat twee lichamen die beide met een derde in warmte-evenwicht kunnen zijn, d. w. z. die in zoodanige toestanden verkeerden, dat zij, beurtelings met dit derde in aanraking gebracht, den toestand daarvan niet zullen veranderen, ook met elkander in warmte-evenwicht kunnen zijn. En evenzoo, wanneer men zegt dat de temperatuur een integreerende deeler is van de differentiaaluitdrukkingen voor de bij eene oneindig kleine toestandsverandering toe te voeren warmtehoeveelheid. Dat ook aan deze laatste stelling eenige overeenkomst tussehen het eene lichaam en het andere ten grondslag moet liggen, kan blijken uit de volgende overweging.

Stel dat wij een lichaam (of een stelsel van lichamen) M_1 hebben en dat wij de verschillende evenwichtstoestanden die dit — op zich zelf beschouwd — kan aannemen door zekere experimenteel vast te stellen parameters $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1 \dots$ hebben leeren bepalen. Eene oneindig kleine toestandsverandering zal dan door de gelijktijdige aangroeiingen dezer parameters, $d\alpha_1, d\beta_1, d\gamma_1, \dots$ kunnen worden aangegeven. De ervaring leert dat, zal deze toestandsverandering geschieden, in den regel datgene moet plaats hebben, wat wij „toevoer van warmte” noemen; wij kunnen ons voorstellen, dat wij de hoeveelheid toegevoerde warmte dQ_1 in verschillende gevallen meten, en wel door telkens het mechanisch arbeidsvermogen te bepalen, waarmede zij equivalent is, en dat wij er op deze wijze toe komen, eene vergelijking van den vorm

$$dQ_1 = A_1 d\alpha_1 + B_1 d\beta_1 + C_1 d\gamma_1 + \text{enz.} \dots \dots (3)$$

op te stellen, waarin A_1, B_1, C_1 enz., bekende functiën van $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ zijn. Wij kunnen ons voorts verbeelden dat langs mathematischen weg alle mogelijke integreerende deeler der uitdrukking (3) worden gevonden; dit zijn dan bekende functiën van de parameters, stel

$$\Delta_1', \Delta_1'', \Delta_1''', \text{enz.} \dots \dots \dots (4)$$

Laat nu M_2 een ander lichaam of stelsel zijn. Daarmede op dezelfde wijze experimenteerende en rekenende, kunnen wij komen tot de invoering der parameters $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$, enz., tot de kennis eener met (3) overeenstemmende uitdrukking voor de toegevoerde warmte

$$dQ_2 = A_2 d\alpha_2 + B_2 d\beta_2 + C_2 d\gamma_2 + \text{enz.},$$

en eindelijk tot de opstelling van de rij der integreerende deeler dezer uitdrukking,

$$\Delta_2', \Delta_2'', \Delta_2''', \text{enz.}, \dots \dots \dots (5)$$

bepaalde functiën van de parameters $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$, enz.

De stelling dat steeds de temperatuur een integreerende deeler is, komt nu hierop neer dat eene der functiën (4), en eene der functiën (5) eene zeer bijzondere beteekenis hebben, de beteekenis nl. dat de ongelijkheid of gelijkheid dezer functiën, elk voor een bepaalden toestand van het lichaam berekend, er over beslist, of de twee lichamen, in die toestanden genomen en met elkander in aanraking gebracht, al dan niet warmte met elkander zullen uitwisselen. Daar nu bij de afleiding der functiën (4) in 't geheel niet aan het tweede lichaam behoefde gedacht te worden, en evenmin bij de afleiding der functiën (5) aan het eerste lichaam, moet het wel iets bijzonders in den inwendigen bouw der lichamen zijn, dat ten gevolge heeft dat juist eene der functiën Δ_1 en eene der functiën Δ_2 de genoemde rol kunnen spelen, dus te pas kunnen komen bij eene werking der lichamen op elkander.

§ 6. In onze gewone moleculaire theorieën, en zoolang men van werkingen in den aether, dus van stralingsverschijnselen in 't geheel niet spreekt, is trouwens de zaak zeer eenvoudig. Voor zoover wij weten, is de volkomen *ongeordendheid* der moleculaire bewegingen, die de toepassing van de regels der waarschijnlijkheidsrekening mogelijk maakt, voldoende grond voor de algemeene geldigheid van het beginsel van CARNOT op het gebied waarop zich de bedoelde theorieën bewegen; die ongeordendheid, aan alle lichamen toegeschreven, is het eenige gemeenschappelijke kenmerk dat deze behoeven te hebben.

Dat, zooals de moleculaire theorieën leeren, bij dezelfde temperatuur, de gemiddelde kinetische energie van een molekuul (of atoom) in alle lichamen dezelfde is, kunnen wij nauwelijks als eene gelijkenis of overeenstemming tusschen de verschillende molekuulstelsels beschouwen, daar deze uitkomst ons eenvoudig doet zien, hoe sterk de inwendige bewegingen in twee lichamen moeten zijn, opdat zij met elkander in warmte-evenwicht kunnen verkeerden.

Intusschen verdient deze uitkomst met het oog op het volgende de aandacht. Wij kunnen er uit afleiden dat de natuur ons bij elke bepaalde temperatuur {in de gemiddelde kinetische energie van een gasmolekuul een zeker bepaald bedrag arbeidsvermogen doet kennen. Wij vinden dit bedrag, dat wij door ω zullen voorstellen, ook in vloeibare en vaste lichamen terug, hetzij dan juist als gemiddelde kinetische energie van een molekuul of atoom, hetzij op iets meer ingewikkelde wijze. De energiehoeveelheid ω heeft derhalve eene universeele beteekenis, en het zou ons niet behoeven te verwonderen, als deze zelfde hoeveelheid ook weder werd aangetroffen bij de bestudeering van het arbeidsvermogen dat een of ander lichaam van de temperatuur T in den aether teweegbrengt.

§ 7. Welke verdere gelijkenis, behalve de zoeven genoemde, men nu nog tusschen verschillende lichamen dient aan te nemen, ten einde zich te verzekeren van de toepasselijkheid der thermodynamica op de stralingsverschijnselen, zou alleen met zekerheid kunnen worden vastgesteld, wanneer men in het bezit was van eene geheel uitgewerkte theorie omtrent het mechanisme der emissie en absorptie. Ongelukkigerwijze is men zoo ver niet gekomen. Wel hebben PLANCK ¹⁾ en VAN DER WAALS JR. ²⁾ belangrijke beschouwingen in deze richting ontwikkeld, maar een antwoord op de vraag die ons

¹⁾ PLANCK, *Drude's Ann.* Bd. 1, p. 69, 1900.

²⁾ VAN DER WAALS JR., *Statistische behandeling der stralingsverschijnselen.* Proefschrift, Amsterdam. 1900.

bezig houdt laten deze nog niet toe. Men moet zich daarom behelpen met eene redeneering waarbij de kennis der bijzonderheden van het mechanisme niet vereischt wordt. Zoodanige redeneering is inderdaad te vinden. Door de beschouwing van stelsels van ponderabele stof en aether, die, in een ruimen zin van het woord, *gelijkvormig* met elkander zijn, meen ik het waarschijnlijk te kunnen maken dat de gezochte overeenstemming bestaat in de gelijkheid, in alle ponderabele lichamen, van de kleine deeltjes, de zoogenaamde *electronen*, die naar onze tegenwoordige opvattingen door hunne beweging de trillingen in den aether opwekken. Het zal vooreerst blijken dat, als men bij den overgang van een werkelijk in de natuur voorkomend lichaam tot een gefingeerd lichaam dat daarmede gelijkvormig is, de afmetingen en de massa's verandert, men de bedoelde elektrische ladingen constant moet laten, wanneer men verlangt dat voor het nieuwe lichaam evengoed als voor het oorspronkelijke, de in de formules (1) en (2) uitgedrukte wetten zullen gelden.

In de gewone moleculaire theorieën, die de verschijnselen in den aether buiten bespreking laten, heeft de beschouwing van gelijkvormige stelsels dikwijls goede diensten bewezen. Men weet hoe KAMERLINGH ONNES op deze wijze eene afleiding heeft gegeven van de wet der overeenstemmende toestanden van VAN DER WAALS en hoe de experimenteele bevestiging dezer wet heeft geleerd dat werkelijk bestaande lichamen, althans tot op zekere hoogte, gelijkvormig met elkander mogen genoemd worden.

Ook in eene theorie die niet alleen de moleculaire bewegingen, maar evenzeer de verschijnselen in den aether wil omvatten, is eene soortgelijke beschouwingwijze mogelijk, al is men hier gebonden aan de voorwaarde dat overeenkomstige snelheden in twee gelijkvormige stelsels gelijk moeten zijn. Wij willen nl. aan den aether steeds dezelfde eigenschappen toekennen, en mogen dus aan de snelheid V , en ter wille van de gelijkvormigheid dan ook aan de andere snelheden, niets veranderen.

§ 8. Het stelsel waarvan wij uitgaan zal het in § 2 beschouwde zijn: een ponderabel lichaam M , en daarnaast eene zekere alleen aether bevattende ruimte, alles omsloten door een aan de binnenzijde volkomen spiegelend omhulsel.

Wij stellen ons voor dat het ponderabele lichaam uit een groot aantal stofdeeltjes is opgebouwd, die, hoe klein ook, toch eenige uitbreidheid hebben, zoodat de dichtheid der ponderabele materie in elk punt van zoodanig stofdeeltje eene eindige waarde heeft.

Deze deeltjes zullen de gewone ongeordende beweging („moleculaire beweging”) hebben, en zullen zekere krachten („moleculaire krachten”) op elkander uitoefenen. Verder nemen wij aan dat de stofdeeltjes elektrische ladingen hebben; wij zullen ons voorstellen dat elke lading over eene ruimte verdeeld is, met eene overal eindige ruimtedichtheid ρ ; van deze functie nemen wij gemakshalve aan dat zij overal doorlopend is, en aan het oppervlak van een deeltje geleidelijk in 0 overgaat. Eindelijk stellen wij ons voor dat alle ponderabele deeltjes ook in hun binnenste aether bevatten, en dat ook daarin evengoed als in den „vrijen” aether eene dielectrische verplaatsing \mathfrak{d} en eene magnetische kracht \mathfrak{H} bestaat. Zijn er onder de stofdeeltjes ook ongeladene, dan hebben wij voor deze slechts $\rho = 0$ te stellen.

Wanneer nu de componenten van \mathfrak{d} en \mathfrak{H} door $\mathfrak{d}_x, \mathfrak{d}_y, \mathfrak{d}_z, \mathfrak{H}_x, \mathfrak{H}_y, \mathfrak{H}_z$ en de componenten der snelheid van een punt van een electron door v_x, v_y, v_z worden aangeduid, heeft men de volgende betrekkingen ¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} &= 4 \pi \left(\rho v_x + \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial t} \right), \\ \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x} &= 4 \pi \left(\rho v_y + \frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial t} \right), \\ \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} &= 4 \pi \left(\rho v_z + \frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial t} \right), \end{aligned} \right\} \dots \dots (6)$$

$$\frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial z} = \rho, \dots \dots (7)$$

$$\left. \begin{aligned} 4 \pi V^2 \left(\frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial y} \right) &= \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial t}, \\ 4 \pi V^2 \left(\frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial z} \right) &= \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial t}, \\ 4 \pi V^2 \left(\frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial x} \right) &= \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial t}, \end{aligned} \right\} \dots \dots (8)$$

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z} = 0 \dots \dots (9)$$

Deze vergelijkingen gelden — mits men $\rho = 0$ stelle — ook voor

¹⁾ Zie b.v. LORENTZ, Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. 1895.

de tusschenruimten tusschen de electronen en voor den aether buiten het ponderabele lichaam; in vereeniging met de voorwaarde dat de wanden volkomen spiegelend zijn, bepalen zij den toestand in den aether, zoodra de beweging der electronen bekend is.

Het arbeidsvermogen in den aether bedraagt per volume-eenheid

$$2 \pi V^2 \mathfrak{d}^2 + \frac{1}{8\pi} \mathfrak{H}^2, \dots \dots \dots (10)$$

en elk geladen volume-element ondervindt van den aether eene kracht die per eenheid van lading tot componenten heeft

$$\left. \begin{aligned} 4 \pi V^2 \mathfrak{d}_x + \mathfrak{v}_y \mathfrak{H}_z - \mathfrak{v}_z \mathfrak{H}_y, \\ 4 \pi V^2 \mathfrak{d}_y + \mathfrak{v}_z \mathfrak{H}_x - \mathfrak{v}_x \mathfrak{H}_z, \\ 4 \pi V^2 \mathfrak{d}_z + \mathfrak{v}_x \mathfrak{H}_y - \mathfrak{v}_y \mathfrak{H}_x. \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (11)$$

De hieruit voortvloeiende krachten bepalen met de gewone moleculaire krachten de bewegingen der onderstelde kleine deeltjes.

§ 9. Wij zullen ons nu verbeelden dat, naast het in de vorige § besproken werkelijke stelsel S , nog een ander stelsel S' bestaat, eveneens uit aether en ponderabele stof samengesteld en binnen volkomen spiegelende wanden besloten. Het omhulsel in dit tweede stelsel zal gelijkvormig zijn met het omhulsel in het eerste stelsel; de lineaire afmetingen zullen a maal zoo groot zijn als in S , waarbij a een of ander getal, grooter of kleiner dan de eenheid is. Aan elk punt binnen het omhulsel in het eerste stelsel beantwoordt een daarmede gelijkstandig of overeenkomstig punt in het tweede, en de lijn die twee punten in S' vereenigt is a maal zoo lang als de overeenkomstige lijn in S . Wij zullen voorts aan elk oogenblik in het tijdsverloop gedurende hetwelk wij de bewegingen in S beschouwen, een bepaald tijdstip bij S' laten beantwoorden, en wel zoo dat het interval tusschen twee tijdstippen bij S' a maal zoo groot is als het interval tusschen de overeenkomstige tijdstippen bij S .

Wij stellen vast dat, indien zich op zeker oogenblik in eenig punt van het eene stelsel ponderabele materie of eene electriche lading bevindt, dat eveneens op het overeenkomstige oogenblik in het overeenkomstige punt van het andere stelsel het geval is. Daarmede is gezegd dat op overeenkomstige oogenblikken de verdeeling der ponderabele stof, niet alleen wat de door het ponderabele lichaam in zijn geheel ingenomen ruimte betreft, maar tot in de kleinste

bijzonderheden, in de twee stelsels gelijkvormig is; zoowel voor de afmetingen der kleine deeltjes, als voor hunne onderlinge afstanden is de gelijkvormigheidsfactor a .

Ook de bewegingen der deeltjes in S' zijn thans bepaald, zoodra die in S bekend zijn, en wegens onze onderstelling dat de verhouding van overeenkomstige tijdsintervallen door hetzelfde getal wordt voorgesteld als die van overeenkomstige lijnen, zullen de snelheden der deeltjes in S en S' dezelfde zijn. Natuurlijk zal de beweging der deeltjes in beide stelsels juist denzelfden graad van geordendheid of ongeordendheid hebben.

Wij denken ons den toestand in S' verder zoo, dat voor elke grootheid die bij de beschouwde verschijnselen te pas komt een vast verhoudingsgetal kan worden aangegeven, waarmede men de waarde dier grootheid in S moet vermenigvuldigen om hare waarde in S' in het overeenkomstige punt en op het overeenkomstige oogenblik te verkrijgen.

Laat b het verhoudingsgetal zijn voor de dichtheid der ponderabele materie, en c het verhoudingsgetal voor de dichtheid der electriche ladingen.

Is dan a c het verhoudingsgetal voor de dielectrische verplaatsing en voor de magnetische krachten, dan is aan alle vergelijkingen (6)—(9) in het tweede stelsel voldaan, omdat het eerste stelsel, dat in werkelijkheid bestaat, aan die vergelijkingen voldoet. Wij kennen hiermede den stralingstoestand in den aether in S' . Dat deze voldoet aan de voorwaarden die uit de onderstelling der volkomen spiegelende wanden voortvloeien, behoeft wel niet nader betoogd te worden. Ook is het duidelijk dat men dezen stralingstoestand op dezelfde wijze als dien in S kan opvatten als te bestaan uit stralen van verschillende golflengten, die elkander in alle mogelijke richtingen doorkruisen, en dat voor overeenkomstige golflengten, in het bijzonder ook voor de golflengte λ_m die het sterkst vertegenwoordigd is, hetzelfde verhoudingsgetal a geldt als voor alle andere lengten.

Zal nu niet alleen aan de bewegingsvergelijkingen voor den aether, maar ook aan die voor de electronen voldaan worden, dan moeten de getallen a , b en c aan eene zekere voorwaarde worden gebonden.

Het verhoudingsgetal voor de versnellingen is nl. $\frac{1}{a}$, dat voor de massa's van overeenkomstige volume-elementen (of geheele overeenkomstige deeltjes) a^3b . Derhalve moeten de krachten op overeenkomstige stof-elementen in S' a^2b maal zoo groot zijn als in S . De intensiteit en de werkingswet der moleculaire krachten denken wij ons zoo geregeld, dat dit werkelijk het geval is. Daarentegen

hebben wij de door den aether op de geladen deeltjes uitgeoefende krachten niet meer in onze macht. De componenten (11) der op de eenheid van lading werkende kracht zijn in S' ac maal zoo groot als in S , en daar de verhouding tusschen de ladingen van overeenkomstige volume-elementen a^3c is, zal het verhoudingsgetal voor de krachten die zulke elementen van den aether ondervinden door a^4c^2 worden gegeven. Aldus komen wij tot de voorwaarde

$$a^2 b = a^4 c^2,$$

of

$$b = a^2 c^2, \dots \dots \dots (12)$$

waaraan, als de afmetingen en de ladingen in het tweede stelsel zijn gekozen, altijd door geschikte waarden van de massa's kan voldaan worden.

Wij merken eindelijk op, dat het verhoudingsgetal voor de dichtheid der energie in den aether, blijkens (10),

$$a^2 c^2 \dots \dots \dots (13)$$

is, en dat voor de kinetische energie van een molekuul $a^3 b$; de snelheid der ponderabele stof is nl. dezelfde gebleven, maar bij den overgang van S tot S' is de massa van elk stofdeeltje met

$$a^3 b$$

vermenigvuldigd.

Wij mogen ons bij de formules (1) en (2) voorstellen, dat wij de temperatuur beoordeelen naar waarnemingen bij welke de stralingsverschijnselen niet in het spel zijn (b. v. door de lichamen in aanraking te brengen met een thermometer). Doen wij dit, dan moeten wij volgens de uitkomsten der gewone molekulare theorieën, de temperaturen der ponderabele lichamen in S en S' evenredig stellen met de kinetische energie der deeltjes. Het verhoudingsgetal der temperaturen is dus $a^3 b$, of, volgens (12),

$$a^5 c^2 \dots \dots \dots (14)^1$$

1) Wanneer een geladen deeltje zich door den aether beweegt, brengt het daarin eene energie teweeg, die bij niet te groote snelheid v evenredig met de tweede macht daarvan is, en dus door $\frac{1}{2} k v^2$ kan worden voorgesteld; den coefficient k kan men de electromagnetische of schijnbare massa van het deeltje noemen, in tegenstelling met de gewone of werkelijke massa. Daar k evenredig blijkt te zijn met de tweede macht der lading en omgekeerd evenredig met de afmetingen van het deeltje, beteekent de voorwaarde (12) dat, bij den overgang van S tot S' , de verhouding

§ 10. Vooreerst is het nu gemakkelijk in te zien dat wij, willen wij niet in strijd komen met de tweede wet der thermodynamica, a en c niet willekeurig kunnen kiezen. Immers, wij zouden dan

$$c = a^{-\frac{5}{2}}$$

kunnen stellen (en $b = a^{-3}$). Dan zou blijkens het zoeven gevondenene de temperatuur in de twee stelsels dezelfde zijn, maar de verhouding (13) van de dichtheden der stralingsenergie in de twee stelsels zou de waarde

$$a^{-3}$$

aannemen. Daar wij a willekeurig kunnen kiezen, zou bij gelijke temperatuur de dichtheid der energie zeer verschillend kunnen zijn.

Om te vinden, welke beperking wij aan a en c moeten opleggen om in overeenstemming met het beginsel van CARNOT te blijven, zullen wij den eisch stellen dat de twee met elkander vergeleken stelsels aan de wet van BOLTZMANN voldoen. Dan moet (13) gelijk zijn aan de 4^{de} macht van (14) en hieruit volgt

$$a^3 c = 1, \dots \dots \dots (15)$$

welke vergelijking uitdrukt dat de ladingen van overeenkomstige volume-elementen in S en S' gelijk moeten zijn, dat men dus ook, bij den overgang van het eene tot het andere stelsel de lading van elk electron in zijn geheel onveranderd moet laten.

Wordt aan de voorwaarde (15) voldaan, dan gehoorzamen S en S' niet alleen aan de wet van BOLTZMANN, maar ook aan die van WIEN. Men kan nl., als (15) geldt, voor het verhoudingsgetal (14) der temperaturen schrijven

$$\frac{1}{a}.$$

Daar nu de verhouding der overeenkomstige golflengten a is, zullen de waarden van λ_m in S en S' omgekeerd evenredig met de absolute temperaturen zijn.

der gewone en der electromagnetische massa's onveranderd moet blijven. De voorwaarde zou geheel wegvallen wanneer er slechts electromagnetische massa en geene andere bestond, en eveneens wanneer sommige deeltjes geene lading en andere, de electronen, geene gewone massa hadden.

Wegens de betrekking (12) is nu ook de verhouding tusschen de electriche en de gewone kinetische energie, beide in hetzelfde ruimtedeel, in S' even groot als in S .

Ontbindt men verder de energie die in het stelsel S per volume-eenheid van den aether aanwezig is, in deelen die elk bij de stralen van eene bepaalde golflengte behooren, dan beantwoordt daaraan eene overeenkomstige verdeling der energie in S' . Aan de stralen in S met golflengten tusschen λ en $\lambda + d\lambda$ beantwoorden stralen in S' met golflengten tusschen λ' en $\lambda' + d\lambda'$, waarbij

$$\lambda' = a\lambda, \quad d\lambda' = a d\lambda$$

is, en de energie dezer stralen is blijkens het bovengezegde $a^2 c^3$ of $\frac{1}{a^4}$ maal zoo groot als de energie der stralen in S met golflengten tusschen λ en $\lambda + d\lambda$. Wordt overeenkomstig de wet van WIEN deze laatste energie door

$$T^5 \varphi(T\lambda) d\lambda \dots \dots \dots (16)$$

voorgesteld, dan wordt de bedoelde energie in S' dus gegeven door

$$\frac{1}{a^4} T^5 \varphi(T\lambda) d\lambda.$$

Deze uitdrukking verkrijgt men echter ook door in (16) λ te vervangen door λ' , $d\lambda$ door $d\lambda'$, en de temperatuur T van S door de temperatuur $T' = \frac{T}{a}$ van S' , zoodat de energieverdeling over de verschillende golflengten in S' juist zoo is als zij naar de wet van WIEN bij de temperatuur van dat stelsel zijn moet.

§ 11. Overwegen wij thans welke beteekenis aan de verkregen uitkomst moet worden gehecht. Men zou kunnen opmerken dat wel nooit twee in de natuur voorkomende lichamen op de aangegeven wijze gelijkvormig zullen zijn, en dat dus, wanneer het stelsel S aan een bestaand lichaam beantwoordt, dit met S' niet het geval zal zijn. Hierin ligt echter geen bezwaar. Willen wij nl. uitmaken, welke trekken in het beeld, dat wij met het oog op zekere wetten van de verschijnselen ontworpen hebben, *essentieel* zijn en welke niet, d. w. z. welke trekken wel en welke niet noodzakelijk zijn voor die overeenstemming met de wetten, dan kunnen wij nagaan welke wijzigingen van het beeld met deze laatste bestaanbaar zijn; niet aan elk beeld dat met het eerst gevormde de wezenlijke trekken gemeen heeft, behoeft echter een lichaam in de natuur te beantwoorden.

Wanneer — én wij zullen dit onderstellen — op de in § 8 aangegeven wijze eene verklaring der stralingsverschijnselen kan worden gevonden, zal men daarin kunnen onderscheiden de onderstellingen over de ongeladen deeltjes, dus over de gewone molekulare bewegingen en krachten, en de hypothesen over de electronen, nl. over hunne afmetingen, massa's en ladingen, alsmede over de krachten van niet-electrischen aard die, met de electromagnetische krachten, hunne beweging bepalen. Het ligt nu voor de hand dat in eene theorie der stralingsverschijnselen datgene wat op de electronen betrekking heeft het essentieele zal zijn, dat wij daarentegen al het overige binnen de door de gewone molekulare theorieën gestelde grenzen zullen kunnen wijzigen.

Als wij nu aannemen dat men ook over de afmetingen der electronen, hunne gewone massa's en de krachten die zij ondervinden vrij mag beschikken, dwingen ons de redeneeringen van § 10 tot het besluit dat eene bepaalde grootte der electriche ladingen tot de essentieele kenmerken van het beeld moet gerekend worden. Men kan echter ook aannemen dat in de afmetingen, de massa's of de zoeven genoemde krachten iets noodzakelijks voor de theorie is gelegen. Men kan zich b.v. voorstellen dat de electronen eene bepaalde, onveranderlijke, in alle lichamen gelijke middellijn hebben. Dan mag in de medegedeelde beschouwingen de factor a niet van 1 verschillen, maar uit de formules (12) en (15) volgt dan $b = 1$, $c = 1$, zoodat het stelsel S' niet van S verschilt en ons niets kan leeren. Of wel, de verhouding van de dichtheden der ponderabele materie en der electriche lading zou in alle lichamen dezelfde kunnen zijn. Dit zou vereischen $b = c$, wat weder tot $a = b = c = 1$ voert. Eindelijk hebben wij aangenomen dat de krachten van niet-electrischen oorsprong, die op de electronen werken, wel altijd in S' $a^4 c^2$ maal zoo groot gemaakt kunnen worden als in S . Dit zou onmogelijk zijn, wanneer eene bepaalde grootte dezer krachten een vereischte in de theorie was.

Het verdient intusschen opmerking dat, indien men aan de electronen in alle lichamen dezelfde afmetingen moest toekennen, de eenvoudigste onderstelling zou zijn dat zij in elk opzicht, ook wat de lading betreft, met elkander overeenkomen. Hetzelfde geldt wanneer er steeds eene vaste verhouding tusschen lading en massa moest worden aangenomen, en ook eene vaste betrekking tusschen de bovengenoemde krachten in het eene en het andere lichaam zou met eenige waarschijnlijkheid op eene gelijkheid der electronen wijzen. Zoo komt men dus, hoe men de zaak ook opvat, altijd weder tot de onderstelling van gelijke electronen.

Natuurlijk wil ik daarmede volstrekt niet beweren dat er in de

geheele natuur slechts electronen met bepaalde electriche ladingen zijn. Elk lichaam zou zeer goed verschillende soorten van electronen kunnen bevatten — er moeten in ieder geval zoowel positieve als negatieve deeltjes zijn — en de gelijkenis die wij aan 't licht wilden brengen zou hierin kunnen bestaan dat *elke* dezer soorten, met dezelfde lading, in ieder ander lichaam werd teruggevonden.

Hoe het hiermede gesteld is, zal ten slotte uit eene uitgewerkte theorie der verschijnselen moeten blijken. Zulk eene theorie zal ons ook moeten toonen hoe de formules (1) en (2) te voorschijn komen, niet alleen wanneer men, zooals wij het gedaan hebben, bij verandering der temperatuur tevens tot een ander lichaam overgaat, welks molekulair gewicht zoo groot is, dat men dezelfde molekulare snelheden behoudt, maar ook, wanneer men bij hetzelfde lichaam blijft, en juist de molekulare snelheden verandert.

§ 12. De vraag is nu nog, door welke grootheden in de ponderabele lichamen de golflengte λ_m en de dichtheid μ der energie in den aether bepaald kunnen worden. Van den bijzonderen aard der lichamen onafhankelijk zouden volgens onze beschouwingen kunnen zijn de afmetingen, de massa's en de electriche lading e der electronen — of van eene bepaalde soort electronen —; bovendien is er de gemiddelde kinetische energie ω van een molekuul bij de temperatuur T . Op verschillende wijze kunnen λ_m en μ van deze grootheden afhangen. Zoo kunnen b.v. eene electriche lading e en eene hoeveelheid energie ω eene *lengte* bepalen. Men ziet dit gemakkelijk in als men op de „dimensies” dezer grootheden let, maar het duidelijkst wordt de zaak als men zich herinnert dat aan eene lading e , gelijkmatig over het oppervlak van een bol met den straal R verdeeld, eene electrostatische energie

$$\frac{1}{2} \frac{e^2 V^2}{R}$$

beantwoordt; e is hierbij in electromagnetische eenheden uitgedrukt.

Men kan nu vragen, welken straal men aan den bol moet geven opdat deze energie de waarde ω heeft. Daartoe moet

$$R = \frac{1}{2} \frac{e^2 V^2}{\omega} \dots \dots \dots (17)$$

zijn; dit is eene lijn, die geheel door e en ω bepaald is.

Men kan zich nu voorstellen dat de golflengte λ_m steeds in eene

vaste verhouding tot dezen straal R staat. Wat de dichtheid μ der energie betreft, deze zou in dier voege bepaald kunnen zijn, dat de energie binnen een kubus met de ribbe λ_m steeds een vast veelvoud van de energie ω moet zijn ¹⁾.

Het verdient hierbij opmerking dat blijkens de formule (17) de lijn R omgekeerd evenredig met de temperatuur T zou zijn, daar ω rechtstreeks evenredig daarmede is; dus zou ook λ_m omgekeerd evenredig met de temperatuur worden, zooals het geval is. De energiedichtheid μ zou, gelijk de wet van BOLTZMANN het verlangt, evenredig met T^4 worden, wanneer een kubus waarvan de ribbe omgekeerd evenredig met T is, eene hoeveelheid energie moest bevatten, rechtstreeks evenredig met de temperatuur.

Ten slotte zij het mij vergund er aan te herinneren dat Prof. PLANCK, nadat hij voor de functie $f(T, \lambda)$ den vorm

$$\frac{2 V^2 b}{\lambda^5} e^{-\frac{aV}{\lambda T}}$$

had opgesteld, van de beide constanten a en b , waarvan het bedrag uit de waarnemingen kan worden afgeleid, in verband met de lichtsnelheid en de gravitatieconstante, gebruik maakte om tot universeele, d.w.z. niet van de bijzondere eigenschappen van eenig lichaam afhankelijke eenheden van lengte, massa, tijd en temperatuurverschil te geraken.

Zijn de boven medegedeelde beschouwingen juist, dan kan men zeggen dat deze universeele eenheden bij slot van rekening ontleend zijn aan de lichtsnelheid, de gravitatieconstante, de gemiddelde kinetische energie van een molekuul en de in alle lichamen gelijke electronen.

Deze mededeeling geeft den Heer KORTEWEG aanleiding tot een vraag, die door den Spreker wordt beantwoord.

De Voorzitter herinnert, bij het uitspreken van zijn dank voor deze voordracht, aan de hulde, in de verschenen dagen aan den Heer LORENTZ gebracht en wenscht, onder toejuiching der Leden, hem nog lange jaren van krachtigen wetenschappelijken arbeid toe.

¹⁾ Welk veelvoud dit is, kan uit de waarnemingen worden afgeleid. Het ligt ook opgesloten in de daarmede overeenstemmende beschouwingen waarmede PLANCK zijne laatste verhandeling besluit. De stralingsenergie in een kubus met de ribbe $\bar{\lambda}$ (§ 4) bedraagt volgens die beschouwingen ruim 5,5 ω .

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt namens den Heer ERNST COHEN eene mededeeling aan, getiteld: „*De Enantiotropie van het Tin*” (VI).

Bijdragen tot de geschiedenis van het grauwe Tin.

1. In het tijdschrift *Prometheus*¹⁾ deelt E. KRAUSE in een referaat naar aanleiding van de onderzoekingen over de Enantiotropie van het tin, die ik reeds vroeger heb beschreven²⁾, het volgende mede: „Schon die Alten wussten, dass dieses weiche Metall, welches „schreit”, wenn man es biegt, seine Mucken habe und der Verfasser eines mit Recht oder Unrecht dem ARISTOTELES zugeschriebenen Buches (*de Mirabilibus Auscultationibus* Cap. 51 Edit. BECKMANN) sagt: das keltische Zinn habe unter anderen merkwürdigen Eigenschaften auch die, nicht bloss (wie die anderen Metalle) in der Wärme zu schmelzen, sondern auch eintretender Frost bewirke dasselbe.

Auch PLUTARCH in den *Tischreden* (VI, 8) berichtet von in strengen Wintern herabgestürzten Bildsäulen, weil das Metall, mit dem es in den Postamenten vergossen, durch den starken Frost geschmolzen sei.

Diese Thatsachen waren so bekend, dass ARISTOTELES sich um eine physikalische Deutung bemühte. Das Metall, sagte er, ziehe sich im Froste so sterk zusammen, dass die in seinen Poren enthaltene Wärme es durch die Zusammenpressung zum schmelzen bringe. Wie alles, was ARISTOTELES sagte, wurde dieser Angabe bis zur neueren Zeit Glauben geschenkt, und noch MONTAIGNE führt die Frost- und Hitzeschmelzung des Zinns zum Beweise dafür an, „dass sich die Extreme berühren”.

Daar de vraag, of reeds de Ouden met het eigenaardig verschijnsel, dat tin bij lage temperatuur vertoont, bekend waren, mij zeer interesseerde, heb ik getracht nadere bijzonderheden in verband met KRAUSE's mededeeling te vinden.

Slechts door de welwillende hulp van Prof. SPEYER te Groningen, dien ik ook op deze plaats daarvoor mijn hartelijken dank breng, is het mogelijk geweest een en ander te kontroleeren; aan hem heb ik dan ook voor 't grootste deel de volgende bijzonderheden te danken.

¹⁾ Jahrgang XI, 44, S. 701 (1900).

²⁾ Deze Verslagen

Zie ook Zeitschrift für phys. Chemie.

2. In ARISTOTELES' (of Pseudo-ARISTOTELES'), *Περὶ Θανασιῶν ἀκουσμάτων* 50, vindt men¹⁾ de volgende passage *Τὸν κασσίτερον τὸν κελτικὸν τήκεσθαι φασὶ πολὺ τάχιον μολίβδου· σημεῖον δὲ τῆς εὐτηξίας, ὅτι τήκεσθαι δοκεῖ καὶ ἐν τῷ ὕδατι χρωζεῖ γοῖν, ὡς ἔοικε, ταχύ· τήγεται δὲ καὶ ἐν τοῖς ψύχεσιν, ὅταν γένηται πάγη, ἐγκαταλειομένου ἐντός, ὡς φασὶ, καὶ συνωθουμένου τοῦ θερμοῦ τοῦ ἐνυπάρχοντος αὐτῷ διὰ τὴν ἀσθένειαν.*

Men zegt, dat het keltische tin veel sneller smelt dan lood. Een bewijs voor de smeltbaarheid is de bewering, dat het ook in water smelt; naar het schijnt, pakt²⁾ het snel. Het smelt ook in de koude, wanneer er vorst is ingetreden, doordat, naar men beweert, de warmte, die er in is, inwendig wordt opgesloten en opgedrongen, ten gevolge van zijne zwakheid.

3. De door KRAUSE bedoelde passage uit MONTAIGNE vindt men in diens *Essais des vaines subtilités*³⁾: L'extreme froideur, et l'extreme chaleur cuisent et rotissent: Aristote diet que les cueux de plomb se fondent et coulent de froid et de la rigueur de l'hyver, comme d'une chaleur vehemente.

Bij deze passage teekent de uitgever in een noot aan: „Ici MONTAIGNE ne rapporte pas exactement la pensée d'ARISTOTE, qui, après avoir dit que l'étain des Celtes se fond plutôt que le plomb, puisqu'il se fond même dans l'eau, ajoute: L'étain se fond aussi par le froid quand il gèle etc. *de mirabilibus auscultationibus* p. 1154 Edit. Paris, Tome 1.

Dat MONTAIGNE zich vergist heeft, toen hij ARISTOTELES op deze plaats aanhaalde, blijkt wel uit het feit, dat datgene, wat hij ARISTOTELES laat zeggen, bij PLUTARCHUS (*Symposiaca* VI, 8) te lezen staat⁴⁾.

Naar aanleiding van het feit, dat geeuwhonger optreedt bij groote vermoeienis, wanneer men b.v. in sneeuw geloopt heeft en dan verdwijnt door het nuttigen soms van zeer kleine hoeveelheden

1) Bibliotheca scriptorum graecorum et romanorum Teubneriana, Lipsiae 1888. Editio van OTTO APPELT.

2) Prof. SPEYER teekent bij de vertaling van *χρωζεῖ*, door *pakt* aan: deze vertaling staat bij mij niet vast. Het woord beteekent aanraken, grijpen en verwen, maar *χρωζεῖ* is actief, en ik zie niet in, hoe het hier zou kunnen beteekenen „het verkleurt”. Veeleer zou ik meenen, dat de bedoeling is „het is vatbaar voor invloeden van buiten.”

3) Ik citeer naar een Parijsche uitgaaf (DESOER, librairie, rue Christine 1818). Nouvelle Edition, livre premier, LIV, pag. 104.

4) Plutarchi chaeronensis varia scripta quae moralia vulgo vocantur Lipsiae, ex officina Car. Tauchnitii 1820. Tomus IV, 339.

voedsel, vooral een stukje brood, betoogt een spreker, dat de warmte, van binnen uittredende en aan de buitenzijde van het lichaam zich ophoepende, zooals b.v. uit het zweeten van den vermoeide, zijn warme en moede handen en voeten blijkt, inwendig een toestand van koude achterlaat, die behoefte aan voedsel doet ontstaan. Een ander zegt, neen, niet behoefte aan voedsel is het, die door de koude veroorzaakt wordt, maar in het lichaam heeft iets dergelijks plaats als in strenge winters wel met metalen. Daar ziet men, dat afkoeling niet alleen doet stollen, maar ook doet smelten, want in strenge winters smelten wel eens *ἀκρόνα μολίβδου* weg, derhalve moet men iets dergelijks bij het ingewandsproces onderstellen, enz.

Nu zijn *ἀκόνα μολίβδου* waarschijnlijk looden slijpsteen. (Plumbese cotes in de vertaling van WIJTENBACH, cueux de plomb bij MONTAIGNE).

4. Volgens particuliere medeeling van den Heer KRAUSE, ontleent hij zijn citaat van PLUTARCHUS (zie pag. 435) aan een vertaling van KALTWASSER (Bd. 5, S. 594, Frankfurt a. M. 1793) waar te lezen staat:

Uebrigens ist es ausgemacht, dass die Kälte die Körper nicht nur verdichten, sondern sie auch zerschmelzen kann. In strengen Wintern geschieht es zuweilen, dass grosse Stücke Blei, womit die Bildsäulen an den Postamenten befestigt sind, zerschmolzen werden und herabfallen.

Hiervan staat echter op de aangehaalde plaats bij PLUTARCHUS zelf niets te lezen.

5. Terwijl ARISTOTELES zeer duidelijk verschil maakt tusschen *κασσίτερος* (tin) en *μόλυβδος* (lood) zou men daar, waar PLUTARCHUS dit laatste woord gebruikt, nog de vraag kunnen stellen of hij daarmee ons begrip *lood* inderdaad bedoelt, of dat men ook daar aan *tin* moet denken.

Immers BERTHELOT zegt in zijne *Introduction à l'Etude de la Chimie des Anciens et du Moyen Age*¹⁾: „tout métal et alliage blanc, fusible et altérable au feu, s'appelait à l'origine *plomb*. Plus tard on distingua deux variétés: le plomb noir, qui comprenait notre plomb et plus rarement, notre antimoine, etc.; et le plomb blanc, qui comprenait notre étain et certain alliages de plomb et d'argent.”

Van belang is ook hetgeen BERTHELOT²⁾ later in zijn „*La Chimie au Moyen Age* (1893) schreef, waar hij een hoofdstuk aan de namen van het *tin* wijdt.

¹⁾ Paris, 1889, p. 230—231.

²⁾ Paris, Imprimerie nationale. Zie in het aangehaalde werk Tome I, 367.

„Le nom que *κασσίτερος*, employé dans Homère, (\pm 800 a. Chr.) paraît signifier un alliage de l'argent avec le plomb, peut être associé à l'étain: il n'a pris son sens actuel, dans toute sa précision, que vers le temps d'Alexandre (356—323 a. Chr.) et des Ptolémées . . . mais on s'exposerait à toutes sortes d'erreurs, en l'appliquant aux auteurs qui ont employé le même mot à des dates plus reculées.

Wij mogen dus wel aannemen, ook in verband met de tegenstelling die tusschen *κασσίτερος* en *μόλυβδος* gemaakt wordt (zie pag. 436), dat ten tijde van ARISTOTELES (384—322 a. Chr.) de beteekenis van *κασσίτερος* die van ons begrip *tin* is ¹⁾.

Zeer zeker schijnt het der moeite waard ook het gedrag van het lood bij lage temperaturen te onderzoeken.

Resumeerend, blijkt wel uit het bovenstaande, dat er grond is aan te nemen, dat de omzettingen, die het tin bij lage temperatuur kan ondergaan, reeds ten tijde van ARISTOTELES zijn waargenomen, terwijl omtrent een analoog gedrag van het lood voorloopig slechts vermoedens kunnen worden uitgesproken.

Amsterdam, Scheik. Lab. der Universiteit, December 1900.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt eene mededeeling aan van Dr. J. H. ADRIANI: „*Eutectische lijnen bij stelsels van drie stoffen, waarvan twee optische antipoden zijn.*”

In mijn academisch proefschrift „Stelsels van optische antipoden” (Amsterdam, 1900) heb ik op bl. 53 met enkele woorden melding gemaakt van een verhandeling van BRUNI (Rendic. Acad. dei Lincei, 9 April 1899, bl. 332) waarin deze een methode beschrijft om uit te maken of een extramoleculair-gecompenseerd inactief lichaam een conglomeraat, een racemisch lichaam of een pseudoracemisch mengkristal is. BRUNI wil het eutectisch punt bepalen van een oplossing van een der antipoden; daarna mengsels van de antipoden in bekende verhouding in hetzelfde oplosmiddel oplossen en weder de eutectische punten zoeken. Onderzoekt men op die wijze alle mengsels, gaande van 100% d- tot 100% l- dan zal bij ieder mengsel zulk een punt gevonden worden. Deze temperaturen kan men bij

¹⁾ Toch zou men, in verband met de mededeeling (zie boven) dat het ook in water smelt, misschien weer kunnen twijfelen.

het bepaalde oplosmiddel beschouwen als functies van de samenstelling van het antipoden-mengsel en aldus een figuur verkrijgen, waaruit de aard van het inactief lichaam kan blijken. Verkrijgt men drie krommen (*a*, *b*, *c* of *a'*, *b'*, *c'*, fig. I) dan heeft men te doen met een racemisch lichaam; twee krommen (*e*, *f*, fig. II) worden verkregen, wanneer het inactief lichaam een conglomeraat der antipoden is; en één kromme (*g*, *h* of *i*, fig. III) wanneer men inactieve mengkristallen heeft.

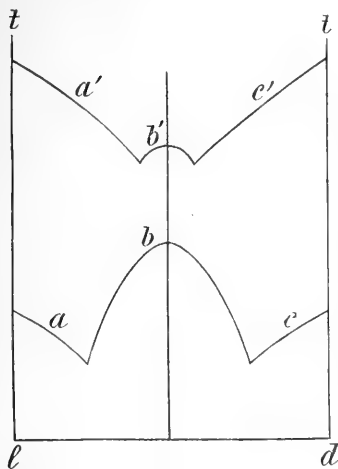


Fig. I.

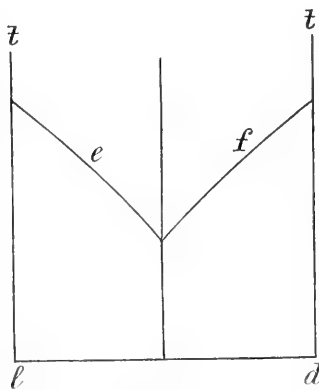


Fig. II.

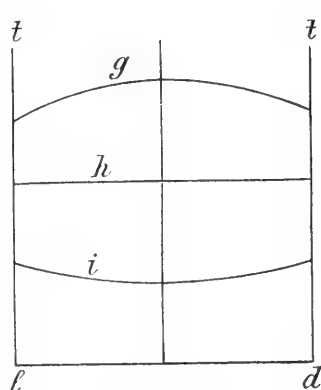


Fig. III.

BRUNI schijnt bij deze uiteenzetting slechts waterige oplossingen op het oog te hebben gehad, maar ik meen dat de voordeelen van deze methode vooral zullen uitkomen, wanneer men als oplosmiddel hooger smeltende stoffen bezigt. Neemt men als derde stof allerlei lichamen, met verschillende smeltpunten, dan kan men bij eenzelfde antipodenstelsel meerdere eutectische lijnen bepalen en dus de vraag naar de natuur van het inactief lichaam beantwoorden voor meerdere temperaturen. Want neemt men bij hetzelfde stelsel twee oplosmiddelen, waarvan de een hooger smelt dan de andere, dan zal men in het algemeen vinden, dat de eerste lijn van eutectische punten bij hogere temperaturen ligt dan de tweede. Het kan dus voorkomen, dat de eerste lijn een ander beeld vertoont dan de tweede, omdat het inactief lichaam in het eerste temperatuurgebied racemisch, in het tweede een conglomeraat of een mengkristal is. Door nu als derde stof zulke stoffen te kiezen tot men in een gewenscht temperatuurgebied de eutectische lijn vindt, kan men er in slagen de vraag naar de natuur van het inactief lichaam bij een bepaalde temperatuur, of althans in een bepaald temperatuurgebied, te beantwoorden.

De methode van BRUNI was nog niet practisch toegepast; ik besloot dus ze te beproeven op het campheroxim, dat ik reeds vroeger had onderzocht. Hierbij was gebleken, dat boven 103° i-campheroxim moet worden beschouwd als mengkristal, beneden 103° als racemisch lichaam. Als derde stof moest een lichaam worden gekozen, dat op het oxim geen scheikundige werking uitoefent, geheel zuiver te verkrijgen is, bij stolling goed kristalliseert in een vorm, duidelijk te onderscheiden van het oxim en met het oxim geen mengkristallen vormt. Hiertoe werden gekozen: naphthaline, phenantreen, benzoin en anthraceen. Geen dezer stoffen werkt scheikundig op het campheroxim in; trouwens, alleen onder deze voorwaarde wordt het omzettingpunt van het oxim door de bijmenging niet veranderd. Ook vormt geen dezer stoffen met het oxim mengkristallen; ook dit is voorwaarde voor de onveranderlijkheid van het omzettingpunt.

Als eutectische temperatuur werd beschouwd de temperatuur, bij welke de kristallen van het oxim en de derde stof tegelijk wegsmolten. Deze temperatuur was dikwijls moeilijk te bepalen; bij het naphthaline het gemakkelijkst. De bepaling geschiedde in den toestel, het eerst beschreven door VAN EYK (Dissertatie, bl. 26). Eerst werd door bepaling der geheele smeltlijn, het eutectisch punt van het d-oxim met de derde stof gevonden; bij de bepaling van de andere eutectische punten was het onderzoek van de geheele smeltlijn overbodig, want de verhouding oxim: derde stof bij het eutectisch punt bleef bij de verschillende mengsels van d- en l-oxim bijna standvastig, zoodat slechts een klein deel van de smeltlijn behoefde onderzocht te worden in de nabijheid van het eutectisch punt.

De uitkomsten zijn de volgende:

Eutectische Temperaturen.

% d-	% l-	Naphthaline sm. p. 81° , 4	Phenantreen sm. p. 99° , 4	Benzoin sm. p. 137° , 0	Anthraceen sm. p. 213° .
100	0	$61^{\circ}.0$	$76^{\circ}.2$	$100^{\circ}.2$	$109^{\circ}.2$
95	5	$60 .0$	—	—	—
90	10	$59 .6$	$75 .6$	$99 .1$	$107 .6$
80	20	$59 .2$	$74 .9$	$98 .2$	$106 .8$
75	25	$59 .4$	—	$97 .8$	—
70	30	$60 .1$	$74 .2$	$97 .4$	$106 .2$
65	35	$60 .8$	$74 .8$	—	—
60	40	$61 .3$	$75 .6$	$97 .0$	$105 .1$
50	50	$61 .9$	$76 .2$	$97 .2$	$105 .6$

Van de eutectische lijnen is dus slechts de eene helft van 100 pCt. d. tot 50 pCt. d.—50 pCt. l. onderzocht; de andere helft, hiermede volkomen symmetrisch, is in de figuren er bij geteekend (gestippeld) om het overzicht gemakkelijker te maken.

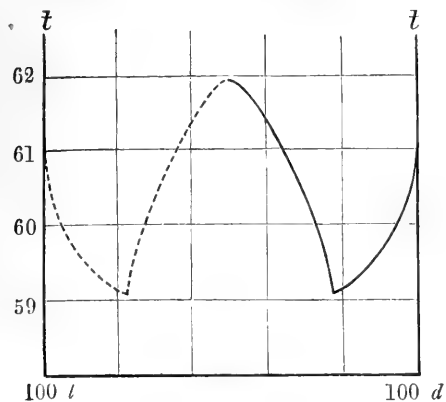


Fig. IV.
Naphtaline.

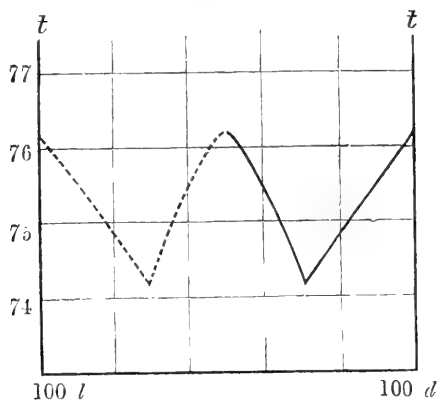


Fig. V.
Phenantreen.

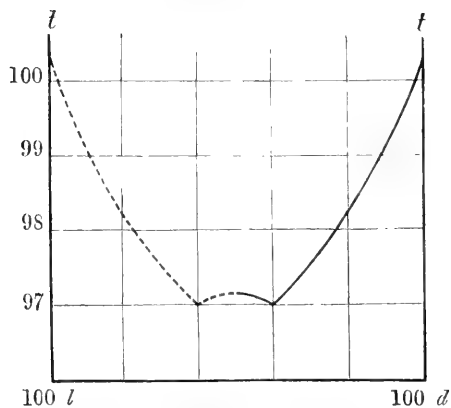


Fig. VI.
Benzoin.

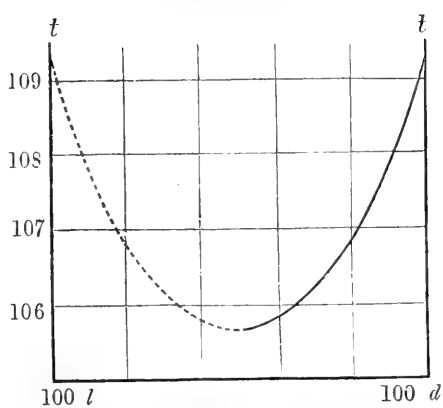


Fig. VII.
Anthraceen.

Deze uitkomsten bevestigen eenerzijds de theoretische beschouwingen van BRUNI en anderzijds de resultaten, die ik vroeger met het campheroxim had verkregen. De lijnen doen zien, dat in de buurt van 60° het eutectisch punt van het i-oxim hoger ligt dan dat der antipoden; bij die temperatuur zal ook de oplosbaarheid van het i-lichaam in 't algemeen geringer zijn dan die der antipoden, zooals ook bij gewone temperatuur ten opzichte van verschillende oplosmiddelen het geval is. Bij hoogere temperatuur wordt dit verschil kleiner; in de buurt van 76° (phenantreen) zijn de eutectische punten van de antipoden en het i-lichaam gelijk geworden; bij hoogere temperatuur is dit punt bij den i-vorm lager geworden dan bij de antipoden. Men kan dus vermoeden dat bij die hoogere temperatuur

de oplosbaarheid van den i-vorm in verschillende oplosmiddelen groter zal zijn dan die van de actieve vormen.

De lijn verkregen met benzoin als derde stof toont aan, dat bij 97°.2 de racemische verbinding nog bestaat; het gebied is echter zeer ingekrompen. Eindelijk is, bij nog hoogere temperatuur, de racemische verbinding verdwenen: het onderzoek met anthraceen als derde stof gaf een continu verloopende lijn met een minimum bij 50 pCt. d.—50 pCt. l. Bij 105°.6 moet dus het i-oxim worden opgevat als mengkristal van gelijke hoeveelheden der actieve oximen.

Dit laatste is geheel in overeenstemming met mijn vroegere onderzoekingen omtrent het campheroxim, waarvan de resultaten zijn medegedeeld in het Zittingsverslag van 24 Juni 1899.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUIJN biedt namens den Heer A. F. HOLLEMAN eene mededeeling aan: „*Over de nitratie van orthochloor- en orthobroombenzoëzuur.*”

Door MONTAGNE is in zijne dissertatie aangetoond,¹⁾ dat bij de nitratie van orthochloorbenzoëzuur met reëel salpeterzuur bij 0°, behalve het lang bekende chloornitrozuur ($\text{CO}_2\text{H} : \text{Cl} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 5$), nog een tweede mononitrozuur ontstaat, hetgeen hij echter niet in zuiveren toestand kon isoleeren. Dit is mij gelukt door gefractioneerde kristallisatie der Kaliumzouten. Het K-zout van het hoofdproduct kristalliseert eerst uit in fraaie lange naalden; in de allerlaatste moederloogen bevindt zich het K-zout van het nevenproduct opgehoopt. Men maakt dit vrij door zoutzuur en zuivert het verder door herhaalde kristallisatie uit verdunnen alcohol. Het heeft dan een smeltpunt van 185°; in verdunnen alcohol is het een weinig moeilijker oplosbaar dan het hoofdproduct.

Bij de nitratie van orthobroombenzoëzuur is tot nu toe slechts één mononitrozuur waargenomen, nl. het zuur ($\text{CO}_2\text{H} : \text{Br} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 5$). Er ontstaat echter ook hier een tweede mononitrozuur, dat eveneens door gefractioneerde kristallisatie der K-zouten kan gewonnen worden. Na herhaalde kristallisatie uit verdunnen alcohol smelt het bij 191°. Zijne oplosbaarheid in laatstgenoemde vloeistof is ongeveer even groot als die van het hoofdproduct der nitratie.

De nitrogroep treedt zoowel in het o-Cl- als in het o-Br-zuur op de plaats 3, zoodat de structuur der beide nevenproducten

¹⁾ Zie ook Rec. 19, 54.

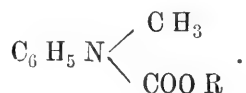
($\text{CO}_2 \text{H} : \text{Cl}(\text{Br}) : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 3$) is. Dit werd bewezen door de zuren met ammoniak op 150° te verhitten, waardoor uit beiden hetzelfde nitramidozuur ($\text{CO}_2 \text{H} : \text{NH}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 3$) werd verkregen, hetgeen geïdentificeerd werd door zijn smeltpunt (204°), zijne oplosbaarheid in water, benzol en chloroform, en door het smeltpunt van zijn aethylaether (104°).

De hoeveelheid, die van beide nevenproducten ontstaat, bedraagt ca. 12 pCt. Dit cijfer zal nog meer nauwkeurig worden bepaald.

Scheikunde. — De Heer P. VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan: „*Over de inwerking van salpeterzuur op de esters van methylphenylaminomierenzuur.*”

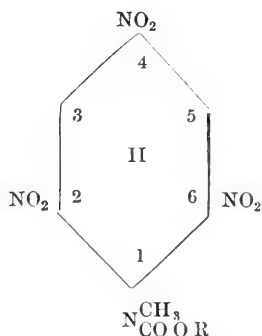
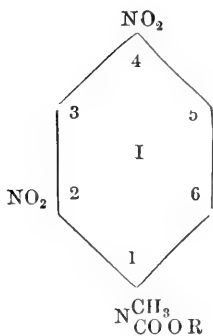
Eenige jaren geleden heb ik aangetoond, dat door de werking van salpeterzuur op de esters van phenylaminomierenzuur, afhankelijk van de omstandigheden waaronder men de reactie doet plaats hebben, eenvoudig twee of drie NO_2 -groepen in de benzolkern treden, zonder dat er substitutie van de aminowaterstof door NO_2 of afsplitsing van de mierenzuurrest plaats vindt.

Als voortzetting van dat onderzoek heb ik nu ook de inwerking van salpeterzuur nagegaan op de methylderivaten dezer esters:



Hier zou de mogelijkheid bestaan, dat, behalve nitreering van de kern, de mierenzuurrest door NO_2 vervangen werd onder vorming van het tegen salpeterzuur zoo bestendige trinitrophenylmethylnitramine, dan wel de methylgroep zou of door waterstof of, wat het minst waarschijnlijk is, door NO_2 gesubstitueerd kunnen worden.

Het resultaat van het onderzoek was echter geheel anders dan verwacht werd. Zoowel de methylgroep als de mierenzuurrest blijven intact en de reactie bepaalt zich slechts tot het intreden van NO_2 -groepen in de benzolkern. Terwijl het echter bij de phenylaminomierenzure esters met groote gemakkelijheid gelukt om drie nitrogroepen in de kern in te voeren, is dit bij de methylverbinding niet het geval en men verkrijgt slechts *d*inroderivaten van de formule I:



Langs een indirecten weg kan men trinitroderivaten van de formule II echter wel bereiden, zoodat men ertoe gebracht wordt aan te nemen, dat er tegen het intreden der derde NO_2 -groep op de plaats 6 een zogenoemde sterische hindernis bestaat.

De methylphenylcarbaminezure methylester werd bereid door de inwerking van methylaniline op chloormierenzuren methylester in tegenwoordigheid van water, en in den vorm van een fraai kristalliseerende, bij 44° smeltende, verbinding verkregen. Het kookpunt ligt bij 243° . Lost men ze in zwavelzuur op en brengt men die oplossing in zeer geconcentreerd salpeterzuur, dan verkrijgt men een in fraai glasglanzende, doorschijnende kristallen kristalliseerende stof, die bij 98° smelt. Dit is het dinitroderivaat.

De methylphenylcarbaminezure aethylester is reeds vroeger bereid door GEBHARDT¹⁾ door de inwerking van methylaniline op chloormierenzuren aethylester in aetherische oplossing. In tegenwoordigheid van water gelukte mij de bereiding ook zeer goed. Het kookpunt vond ik 5° hooger dan van den methylester.

Door inwerking van salpeterzuur verkrijgt men een bij 112° smeltend product, dat de dinitroverbinding is²⁾.

Verhitten in toegesmolten buizen met rookend zoutzuur op 150° splitst beide dinitroverbindingen onder vorming van koolzuurgas, chlooralkyl en het bij 178° smeltende dinitromethylaniline $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{NO}_2\text{NHCH}_3$, dat ter identificatie met rookend salpeterzuur werd behandeld, waardoor het bij 127° smeltende trinitrophenylmethylnitramine ontstond.

1) B. B. 17, S. 3042.

2) Eigenaardig is het dat deze genitreeerde aethylester hooger smelt dan de overeenkomstige methylester.

Kookt men beide dinitroderivaten met rookend salpeterzuur, dan blijken ze niet te worden veranderd. Tot nu toe is het mij niet gelukt direct een derde nitrogroep in te voeren.

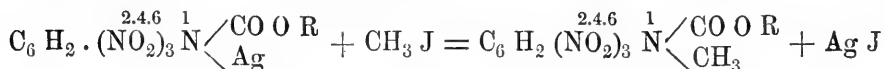
Daar het niet zonder belang scheen om na te gaan of de gezochte trinitroverbindingen niet langs een anderen weg te bereiden zouden zijn, heb ik de volgende proeven genomen.

Eene waterige oplossing van de kaliumverbinding van tinitrophenylcarbaminezuren methylester werd met zilvernitraat behandeld, waardoor het moeilijk oplosbare zilverzout ontstaat. Hierop laat men in tegenwoordigheid van methylalcohol methyljodide inwerken. Er ontstaat joodzilver en uit den methylalkohol kan men een gele verbinding afzonderen, die, na een paar maal omgekristalliseerd te zijn, bij 112-113° smelt en de gezochte trinitroverbinding vormt.

Op analoge wijze bereidde ik den aethylester, die bij 65° smelt.

Dat inderdaad in deze verbindingen de methylgroep aan de stikstof van de aminogroep is gebonden, kon aangetoond worden door ze met eene kalioplossing te koken, waardoor *methylamine* werd afgesplitst, dat ontwijfelbaar aangetoond kon worden door de reactie met broomdinitrobenzol, waardoor het bij 178° smeltende dinitromethylaniline ontstond, dat door behandeling met salpeterzuur het bij 127° smeltende trinitrophenylmethylnitramine leverde.

De reactie met het joodmethyl is dus normaal verlopen :



Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan „*Over de aetherische olie uit de bladeren van *Alpinia malaccensis* Rose*”.

In een mededeeling¹⁾ over het voorkomen van kaneelzuren methylester in de wortelstokken van *Alpinia malaccensis* vermeldde ik ter loops, dat de bladeren dezer plant eene aetherische olie geven, die eveneens rijk aan deze stof is. Sinds heb ik deze olie in grootere hoeveelheid bereid en in gemeenschap met Dr. TROMP DE HAAS, Assistent aan het Agr. Chem. Laboratorium van 's Lands Plantentuin te Buitenzorg, onderzocht.

1) Verslag van de gewone verg. der Kon. Acad. v. Wetensch. van 23 April 1898.

Uit 700 KG. versche bladeren, met de stengels eraan, werden 1100 cM³ olie verkregen. Het gehalte is dus 0.16 pCt. Het S. G. was 1.02 bij 26°. Draaiing + 6°.5. Behandelt men de olie met natronloog, dan worden ongeveer 25 pCt. niet aangetast en men houdt eene vloeibare verbinding over, die grootendeels van 160° — 170° kookt. Nog eenvoudiger kan men deze vloeistof afzonderen door de aetherische olie met stoom te behandelen; zij gaat dan met de waterdampen gemakkelijk over, terwijl het methyleinnamaat, waaruit de aetherische olie voor ongeveer 75 pCt. bestaat, zoo goed als zuiver achterblijft en bij bekoeling fraai kristalliseert.

Door gefractioneerde destillatie geeft het vloeibare gedeelte eene bij 158° — 160° kokende vloeistof, waarvan het S. G. bij 26°, 5 0.857 was. In een buis van 200 mM. vertoonde zij eene draaiing van het polarisatievlak van 43° 20' naar rechts. De analyse en de dampdichtheid pasten op een lichaam van samenstelling C₁₀ H₁₆.

Deze koolwaterstof behoort blijkbaar tot de pineengroep; met nitrosylchloride geeft zij een verbinding ¹⁾, die door inwerking van piperidine het bij 118° — 119° smeltende pineennitropiperidine vormt.

Scheikunde. — De Heer P. VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan: „*Over de aetherische olie uit Ocimum Basilicum L.*”

In den Cultuurtuin te Buitenzorg worden een drietal variëteiten (?) van *Ocimum Basilicum L.* gecultiveerd, die, hoewel ze aetherische olieën van zeer verschillende samenstelling bevatten, naar het schijnt botanisch niet voldoende onderscheiden zijn om er verschillende soorten van te maken. De inlanders noemen ze met de namen Selasih itam, Selasih hidjau en Selasih Mekah (of S. besar).

De olie uit de eerste, welke donkergroene bladeren heeft, heb ik reeds vele jaren geleden bereid, de opbrengst is echter zeer gering, zoodat mij alsnog het materiaal voor een uitvoeriger onderzoek ontbreekt. Over die uit de beide anderen volgen hier eenige voorloopige mededeelingen.

Uit de variëteit Selasih hidjau, die zich van de vorige onderscheidt door lichtgroen blad, verkrijgt men door distillatie met waterdamp

¹⁾ Deze nitrosylchloride verbinding smelt echter niet bij 103°, maar eerst bij 108. Dit laatste smeltpunt vond ik ook voor eene analoge verbinding uit het terpeen van de bladeren van *Myristica fragrans*.

0.2 pCt. van het verse kruid aan eene venkelachtig riekende olie, die in gemeenschap met Dr. TROMP DE HAAS werd onderzocht.

Het soortelijk gewicht dezer olie was 0.948 bij 25°. Bij destillatie gaat 't grootste deel bij 214°—218° over. Analyse en dampdichtheid passen op een lichaam van de samenstelling $C_{10}H_{12}O$.

Door behandeling met alcoholische kali ontstaat daaruit anethol, terwijl door oxydatie met chroomzuur anijszuur gevormd werd. De genoemde eigenschappen voeren tot de conclusie, dat het hoofbestanddeel van deze olie methylehavicol is, dat door DUPONT en GUERLAIN¹⁾ in Fransche, en door BERTRAM en WALBAUM²⁾ in Duitsche, en Réunion-Basilicum-olie gevonden werd.

In de lager kokende fracties der aetherische olie kon de aanwezigheid van pincen waarschijnlijk gemaakt worden.

Uit de verse blaren van Selasih besar verkreeg ik — vermoedelijk afhankelijk van den leefrijd van het kruid en misschien ook eenigszins van den duur der destillatie — in afwisselende hoeveelheden (0.18 pCt.—0.32 pCt.) een olie, die een sterken reuk naar eugenol bezat. Zoowel het soortelijk gewicht als het draaiend vermogen was bij verschillende monsters zeer verschillend (S. G. 0,890—0,940 bij 26°, *links* draaiing in een 200 mM. lange buis 22°.5—36°).

Het eugenolgehalte varieerde van 30—46 pCt.

Hetgeen na verwijdering van het eugenol door verdunde natronloog overblijft, is eene vloeistof, die van 170—250° kookt, maar waaruit men door gefractioneerde destillatie bij de gewone drukking het lager kokende niet kan afscheiden, omdat dit, zooals het voortgezette onderzoek leerde, zich dan verandert.

Gemakkelijk laat het zich uit de oorspronkelijke olie afzonderen door deze met stoom te behandelen. Een derde deel ongeveer gaat dan gemakkelijk over. Men verwijdert eene kleine hoeveelheid mede overgedestilleerd eugenol en fractionneert de vloeistof in vacuo. Men krijgt dan als hoofdproduct een zeer aangenaam riekende, optisch inactieve vloeistof, die bij 21 mM. drukking bij 73°—74° kookt. Het soortelijk gewicht is laag nl. 0,794 bij 22° en 0,801 bij 15°, terwijl de brekingsindex $n_D = 1,4861$ gevonden werd. Analyse en dampdichtheid (volgens HOFMANN) stemmen voor een lichaam van de samenstelling $C^{10}H_{16}$.

Deze stof, waaraan ik den naam *Ocimeen* geef, absorbeert begeerig

¹⁾ Bull. Soc. Chem. III, 19, p. 151.

²⁾ Archiv d. Pharm. 235, S. 176.

zuurstof en verharst dan. Brengt men bijv. een weinig in een buis met zuurstof, die boven kwik staat, dan ziet men het kwik spoedig stijgen en na eenigen tijd de buis geheel vullen. Bij verhitting onder gewone drukking stijgt het kookpunt, dat eerst bij 176° — 178° ligt, geleidelijk en na een paar uur koken aan een opstijgend koelvat in een koolzuurstroom, verkrijgt men een bij de gewone drukking bij 195° kokende vloeistof (kpt bij 25 mM. 93°), die iets hooger soortelijk gewicht heeft en sterker lichtbrekend is¹⁾. Een deel der oorspronkelijke vloeistof heeft zich bovendien in een bij ongeveer 250° kokend product omgezet.

In hare eigenschappen herinnert deze laag kokende vloeistof aan het door POWER en KLEBER uit Bay-oil afgescheiden myrceen, een zoogenaamd olefinisch terpeen (kpt 67° — 68° bij 20 mM. S.G bij 15° 0,8023, $n_D = 1.4673$), dat echter, zooals ik mij overtuigde, zich er o. a. van onderscheidt door zijn gedrag tegenover zuurstof²⁾.

Met het onderzoek dezer lichamen, alsmede van het hooger kokend product uit Selasih besar, dat waarschijnlijk een sesquiterpeen is, houd ik mij nog bezig.

Bij het aanbieden dezer mededeelingen zegt de Heer VAN ROMBURGH, dat wegens zijn ophanden zijnde vertrek naar Indië, dit de laatste maal is dat hij de vergaderingen der Afdeeling heeft bijgewoond, en hij dankt de Leden voor de heusche en vriendelijke ontvangst. De Voorzitter dankt hem voor wat hij in het belang der Afdeeling gedaan heeft en wenscht hem succes op zijn arbeid in Indië.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N^o. 61 (vervolg) uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: Dr. E. VAN EVERDINGEN Jr.: „*Over het verschijnsel van HALL en den weerstand in en buiten het magneetveld bij bismuthkristallen.*” (Vervolg).

4. *Volledige uitkomsten voor den coefficient van HALL.* In § 2 van het eerste gedeelte dezer Mededeeling³⁾ werd reeds opgemerkt, dat de vroeger gevonden afhankelijkheid voor den HALL coefficient

¹⁾ Eene voorloopige bepaling gaf $n_D = 1.5361$.

²⁾ KLEBER en POWER (E. GILDEMEISTER und FR. HOFFMANN „Die aetherische Oele” S. 668), geven op, dat myrceen zich na een week staan polymeriseert. Ik vond deze waarneming niet bevestigd, want ik kon een praeparaat, dat ik uit Bay-olie, mij welwillend door de bekende firma SCHIMMEL & Co te Leipzig verstrekt, bereidde, maanden lang onveranderd bewaren.

³⁾ Versl. d. Verg. 29 September 1900, p. 277. Comm. Phys. Lab. Leiden N^o. 61.

van den stand der hoofdas ten opzichte van de magneetkrachtlijnen bij deze nieuwe waarnemingen bevestigd gevonden werd. De zuiltjes N^o. 1, met de lengterichting evenwijdig aan de hoofdas en N^o. 2, 3 en 5, met de lengterichting en twee der zijvlakken loodrecht op de hoofdas (voor de ligging dezer zuiltjes vergelijkte men fig. 1 in het eerste gedeelte dezer Mededeeling) werden ieder in vier standen onderzocht. Daarbij was de lengterichting (tevens stroomrichting) steeds horizontaal en loodrecht op de krachtlijnen van den horizontalen electromagneet, terwijl beurtelings elk der vier zijvlakken in horizontalen stand boven kwam. Bij N^o. 1 was de hoofdas dus altijd loodrecht op de krachtlijnen (stand \perp), bij 2, 3 en 5 beurtelings loodrecht en evenwijdig aan de krachtlijnen (stand //). Van de verschillen tusschen de uitkomsten voor de vier standen van N^o. 1, en de twee standen // of \perp bij de andere zuiltjes zal duidelijkheidshalve geen melding gemaakt worden en alleen middelwaarden opgegeven. Deze verschillen worden hoogstwaarschijnlijk door kleine onregelmatigheden in de kristallisatie, en kleine afwijkingen van den juisten stand bij de waarnemingen veroorzaakt en komen niet in vergelijking met de verschillen tusschen standen // en \perp .

Alle waarnemingen zijn herleid tot dezelfde magneetvelden ¹⁾ en tot dezelfde temperatuur (15° C.)

HALL-coëfficient *R*.

N ^o .	Magneetveld.			
	4600		2600	
	\perp	//	\perp	//
1	- 8.0	—	-10.2	—
2	-10.6	-0.2	-12.6	-0.7
3	- 8.8	0.0	-11.1	-0.4
5	- 8.2	+0.6	-10.6	-0.1

Op de geringe waarde van den coëfficient in den stand // en de omkeering van het teeken bij N^o. 5 werd het eerst de aandacht gevestigd in § 2 van het eerste deel dezer Mededeeling.

¹⁾ De waarden, in § 2 voor het magneetveld opgegeven, zijn later wat te hoog gebleken. Hierdoor en door de temperatuur-correctie verschillen de cijfers voor 2, 3 en 5 eenigszins van de vroeger medegedeelde.

Uit de getallen in de kolommen \perp blijkt, dat de waarnemingen geen aanleiding geven verschil te maken tusschen de standen waarin de *stroom* evenwijdig (als bij 1) en die waarin de *stroom* loodrecht op de hoofdas loopt (als bij 2, 3 en 5). Dit maakt waarschijnlijk dat, zooals ook vroeger aangenomen werd, uitsluitend de hoek tusschen hoofdas en krachtlijnen de grootte van den HALL-coëfficiënt bepaalt.

Ten einde den vorm dezer afhankelijkheid te onderzoeken, werden ook de zultjes N^o. 4 en 6, waarin de hoofdas een hoek van 60° maakt met twee der zijvlakken en evenwijdig is aan de andere, in twee standen onderzocht.

Bij isotrope stoffen wordt het HALL-effect bij stroomen in een willekeurig vlak V bepaald door het product van „den” HALL-coëfficiënt met de componente van de magneetkracht loodrecht op dat vlak. Men kan dit echter ook opvatten als het product van de geheele magnetische kracht met *een bij het vlak V behoorenden HALL-coëfficiënt*. Deze wordt dan verkregen door den coëfficiënt voor normale magneetkracht te vermenigvuldigen met den cosinus van den hoek tusschen de werkelijke magneetrichting en de normaal op het vlak V . Ditzelfde beginsel passen we nu toe op het HALL-effect in een bismuthkristal, en ontbinden daartoe de magneetkracht in de richting van de hoofdas en loodrecht daarop. Stel we vonden voor stroomen in een vlak \perp hoofdas en \perp magneetkracht een HALL-coëfficiënt R_1 , voor stroomen in een vlak $//$ hoofdas en \perp magneetkracht een coëfficiënt R_2 . De eenvoudigste onderstelling voor het geval van een magneetkracht M in een richting die een hoek α maakt met de hoofdas is nu, dat dan het HALL-effect in het vlak $\perp M$ bestaat uit twee gedeelten, één afkomstig van de componente $//$ hoofdas $M \cos \alpha$, één afkomstig van de componente \perp hoofdas $M \sin \alpha$. De HALL-coëfficiënt R voor dit geval wordt dan gegeven door

$$R = R_1 \cos^2 \alpha + R_2 \sin^2 \alpha.$$

Bij deze afleiding is gemakshalve geen rekening gehouden met de mogelijkheid dat R_1 en R_2 functies van de magneetkracht kunnen zijn, zooals bij bismuth het geval is. Daar het ons toch slechts om een benadering te doen is, zal hiertegen wel geen bezwaar zijn; alleen willen we in 't voorbijgaan opmerken, dat om deze reden bij een isotrope stof waarbij R een functie van M was deze methode tot onjuiste resultaten zou kunnen leiden.

Nu is blijkens de tabel de waarde van R_1 bij kristallijn bismuth zeer klein vergeleken met R_2 , zoodat we, behalve bij zeer kleine

waarden van α , den term met R_1 (die toch onzeker is) wel weg kunnen laten. Dan wordt dus $R = R_2 \sin^2 \alpha$.

Hieronder geven we de waarden, bij de zuiltjes N^o. 4 en 6 waargenomen in een magneetveld 4600 voor R_2 en voor R_1 , en de berekende waarde $R_2 \sin^2 \alpha$. De waarde van α is hierin 30°.

N ^o .	R_2	R	$R_2 \sin^2 \alpha$
4	10.3	2.5	2.6
6	12.2	3.1	3.1

De overeenstemming tusschen de waargenomen en de berekende R is zoo goed als men die wenschen kan, zoodat de eenvoudige onderstelling die tot de formule voor R voerde bevestigd wordt. De waarden voor R_2 verschillen niet te veel van die, welke met de zuiltjes 1, 2, 3 en 5 gevonden zijn.

Schrijft men de vergelijking voor R in dezen vorm:

$$1 = \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{R}}\right)^2 \cos^2 \alpha}{\left(\frac{1}{\sqrt{R_1}}\right)^2} + \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{R}}\right)^2 \sin^2 \alpha}{\left(\frac{1}{\sqrt{R_2}}\right)^2}$$

dan blijkt dat men R kan vinden, door een omwentelingsellipsoïde te construeeren met $\sqrt{R_1}$ als omwentelings-as, // hoofdas, en $\sqrt{R_2}$ als tweede en derde as. De voerstraal in de richting van de magneetkracht getrokken, geeft de waarde van $\frac{1}{\sqrt{R}}$ voor het vlak \perp magneetkracht.

Ook in verband met de straks te vermelden resultaten, bij den weerstand in het magneetveld verkregen, bleek het overbodig den HALL-coëfficient in verband te brengen met de magnetisatie (MAXWELL's vector \mathfrak{J}), zooals dit vroeger¹⁾ geschied is.

5. *Weerstand van kristallijn bismuth in en buiten het magneetveld.* Het oorspronkelijke doel van deze metingen was, na te gaan, of in regelmatig kristallijn bismuth een weerstandstoename gevonden zou worden wanneer de stroom in de richting der magneetkracht-

¹⁾ Versl. der Verg. 21 April 1897, p. 501; 26 Juni 1897, p. 69. Comm. N^o. 37 p. 18; Comm. N^o. 40, p. 3.

lijnen liep. Voor onregelmatige (gegoten) bismuthplaatjes was deze vraag o. a. door de proeven van GOLDHAMMER ¹⁾ reeds bevestigend beantwoord. Het resultaat van de onderzoeking der drie zuiltjes uit bismuth van MERCK, in Mededeeling N^o. 37 besproken, was eveneens een bevestigend antwoord. Wel was de weerstandstoename klein, maar ze was toch vergelijkbaar met die, welke in standen // gevonden werd, wanneer de stroom \perp krachtlijnen was.

Het werd wenschelijk geacht de metingen thans zoo volledig te doen plaats hebben dat voor een willekeurigen onderlingen stand van hoofdas en magneetkracht de weerstand in alle richtingen bekend zou zijn. Nu was echter het zuiltje waarvan de lengterichting // hoofdas was, MERCK N^o. 3, nauwelijks langer dan de afstand der „weerstandselectroden”, zoodat voor dit onderzoek ander materiaal gewenscht was. Ik vond dit in het mij door den Heer PERROT verstrekte bismuthkristal en zal thans alleen de daarmede verkregen uitkomsten mededeelen.

Bij de proeven is het noodig te letten op den onderlingen stand van drie richtingen: hoofdas, magneetkracht en stroom. In de figuren 2a, b en c (Plaat I) is de hoofdas steeds voorgesteld door een enkelen pijl, de magneetkracht door een dubbelen pijl, terwijl de stroomrichting, steeds samenvallend met de lengterichting der zuiltjes, door voerstralen Oa , Ob , Oc enz. wordt aangeduid.

De waarnemingen in het magneetveld zijn te verdeelen in drie groepen:

- I. Magneetkracht \perp hoofdas.
- II. „ // „
- III. Magneetkracht en hoofdas onder een hoek van 60°.

Voor de groepen I en II en voor den weerstand buiten het magneetveld was het zeer waarschijnlijk dat de weerstand in een willekeurige richting ten opzichte van de hoofdas zou gevonden kunnen worden met behulp van een ellipsoïde op symmetrie-assen van het kristal beschreven. Immers, deze assen zullen symmetrie-assen blijven, zoodat het verband tusschen electromotorische kracht en stroomsterkte kan worden beschreven door vergelijkingen als:

$$X = r_1 u \qquad Y = r_2 v \qquad Z = r_3 w.$$

Gaat er nu een stroom I in een richting, bepaald door de hoeken α , β en γ met de assen Oa , Ob en Oc , dan is

¹⁾ Wied. Ann. 31, p. 360, 1887.

$$u = I \cos \alpha, \quad v = I \cos \beta, \quad w = I \cos \gamma,$$

terwijl het potentiaalverval in de richting (α, β, γ) E , dat als maat van den weerstand dient, gegeven wordt door

$$E = X \cos \alpha + Y \cos \beta + Z \cos \gamma$$

zoodat

$$E = I(r_1 \cos^2 \alpha + r_2 \cos^2 \beta + r_3 \cos^2 \gamma) = rI$$

dus

$$r = r_1 \cos^2 \alpha + r_2 \cos^2 \beta + r_3 \cos^2 \gamma \quad . \quad . \quad . \quad (*)$$

Dit geschreven in den vorm

$$1 = \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{r}}\right)^2 \cos^2 \alpha}{\left(\frac{1}{\sqrt{r_1}}\right)^2} + \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{r}}\right)^2 \cos^2 \beta}{\left(\frac{1}{\sqrt{r_2}}\right)^2} + \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{r}}\right)^2 \cos^2 \gamma}{\left(\frac{1}{\sqrt{r_3}}\right)^2}$$

geeft aan dat men r kan vinden door de constructie van een ellipsoïde op de wortels uit de geleidbaarheden in drie hoofdrichtingen als assen.

Uit de metingen bleek, dat waarschijnlijk ook de weerstanden in groep III uit een dergelijke ellipsoïde kunnen worden gevonden.

We zullen thans achtereenvolgens behandelen:

1^o. den weerstand buiten het magneetveld;

2^o. de weerstanden volgens de assen in de drie groepen in het magneetveld;

3^o. de weerstanden in andere richtingen, vergeleken met uit de uitkomsten van 2^o met behulp van bovenstaande formule (*) berekende waarden.

6. *De weerstand buiten het magneetveld.*

Bij alle zes zuiltjes werd de weerstand minstens viermaal, dat wil zeggen met de weerstandselectroden minstens éénmaal op ieder der vier zijden, gemeten (volgens de methode beschreven in Mededeeling N^o. 48) en van de uitkomsten de middelwaarden genomen.

Hieronder volgen de resultaten; r wordt gegeven in de eenheid 10^{-5} C.G.S., de geleidbaarheid λ in de eenheid 10^{-6} C.G.S., $\sqrt{\lambda}$ in de eenheid 10^{-3} C.G.S.

N ^o .	1	2	3	5	4	6
<i>r</i>	3.48	2.29	2.32	2.07	2.59	2.85
λ	2.87	4.37	4.31	4.83	3.86	3.51
$\sqrt{\lambda}$	1.70	2.09	2.08	2.20	1.96	1.87

Zooals men ziet is de weerstand van N^o. 1, dus de weerstand in de richting van de hoofdas, belangrijk grooter dan die in de richtingen loodrecht op de hoofdas, bij 2, 3 en 5. Daar onregelmatigheden in de kristallisatie de verhouding dezer weerstanden alleen kleiner kunnen maken, moeten we aannemen dat de verhouding der weerstanden van N^o. 1 en 5, 3.48 : 2.07 of 1.68 : 1 het dichtst bij de verhouding voor een volmaakt kristal komt. (Ook blijkens de resultaten voor HALL-effect was 5 het regelmatigste zultje). Voor het geheele blok vond PERROT voor de verhouding der thermo-electrische krachten $\frac{||}{\perp}$ gemiddeld 2.00, dus een verhouding van dezelfde orde van grootte.

De verschillen tusschen 2, 3 en 5 onderling zijn betrekkelijk klein. We mogen dus aannemen dat deze in een volmaakt kristal verdwijnen zouden, zoodat de geleidingsellipsoïde buiten het magneetveld een omwentelingsellipsoïde zou zijn. Als assen daarvan nemen we aan de waarden voor $\sqrt{\lambda}$ bij 1 en 5 verkregen, dus 1.70 en 2.20. Met deze waarden zijn in de figuren 2*a*, 2*b* en 2*c* de getrokken cirkels en ellipsen geteekend, waarbij alle afmetingen evenwijdig aan de hoofdas (\leftarrow) in de verhouding 2 tot 1 verkort zijn.

Voor de richtingen van N^o. 4 en 6 kunnen we nu een waarde van den weerstand berekenen. Voor deze is namelijk $\alpha = 60^\circ$, $\beta = 30^\circ$ en $\gamma = 90^\circ$ of $\alpha = 60^\circ$, $\beta = 90^\circ$ en $\gamma = 30^\circ$, zoodat voor beide *r* gevonden wordt uit:

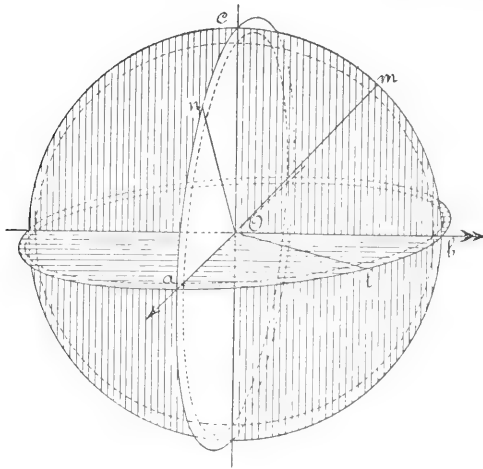
$$r = 3.48 \cos^2 60^\circ + 2.07 \cos^2 30^\circ = 2.42$$

Deze waarde is kleiner dan de beide gevonden waarden. Bereken men omgekeerd uit de getallen 2.59 en 2.85 den hoek α , dan vindt men voor N^o. 4 53° , voor N^o. 6 42° , inplaats van 60° . Het is echter niet zeker dat de verschillen uitsluitend door afwijkingen van de regelmatige kristallisatie veroorzaakt zijn. Immers PERROT vond voor de dichtheid van zijn vier beste prisma's getallen van 9,809 tot 9,887, terwijl het bismuth steeds van dezelfde herkomst en ook de behan-

E. VAN EVERDINGEN Jr. „Over het verschijnsel van Hall en den weerstand in en buiten het magneetveld bij bismuthkristallen.”

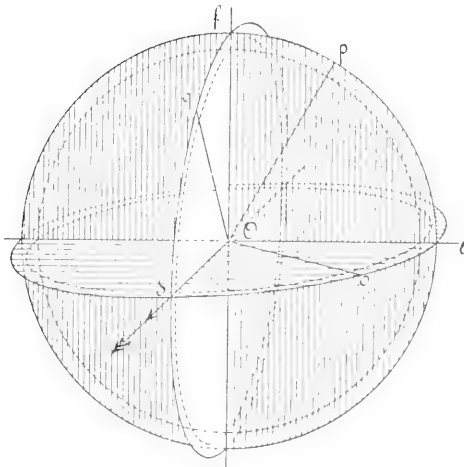
I

Fig. 2a.



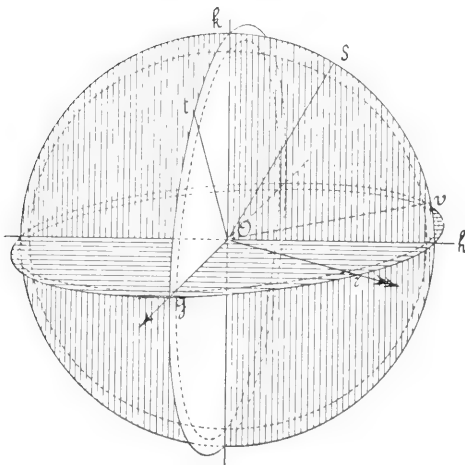
II

Fig. 2b.



III

Fig. 2c.



delingswijze dezelfde was; zelfs in eenzelfde smeltmassa werden verschillende dichtheden gevonden. Ook in de prisma's kan dus in verschillende punten de dichtheid, en daarmee de weerstand, wel varieeren, zooals ook door PERROT geopperd wordt¹⁾. De resultaten met N^o. 6 verkregen zijn dan ook slechts ten deele minder bevredigend dan die met 4 werden gevonden.

Er werd van het overgebleven kristalstuk nog een zevende zuiltje vervaardigd, dat in ligging oorspronkelijk zooveel mogelijk met N^o. 6 overeenkwam. Hiervan bleek de weerstand te zijn 2.74, zoodat het verschil met 6 niet groot is. Toch gaf bij de verdere proeven dit zuiltje meestal betere resultaten dan N^o. 6.

7. *De weerstanden volgens de assen in het magneetveld.* In het vlak loodrecht op de hoofdas kunnen buiten het magneetveld alle stellen van twee onderling loodrechte lijnen als assen worden aangenomen. In het magneetveld zal er verschil kunnen bestaan tusschen de richting die tevens in het vlak door hoofdas en magneetkracht ligt en de richting loodrecht daarop. We kiezen nu de oorspronkelijke richtingen der zuiltjes 2 en 3 als assen. Opdat deze richtingen ook in het magneetveld assen kunnen blijven, behoeven we ons het kristal slechts om de hoofdas gewenteld te denken totdat deze richtingen met de door het magneetveld bepaalde symmetrievlakken samenvallen; daarbij wordt aan de eigenschappen van het kristal, beschreven met betrekking tot hoofdas en magneetkracht niets veranderd. Voor de proeven kunnen de zuiltjes No. 2, 3 en 5 dan zonder onderscheid gebruikt worden, bijv. voor bepalingen in de standen *Ob* en *Oc*, mits men slechts zorg draagt voor de juiste onderlinge standen van hoofdas, magneetkracht en stroomrichting.

We geven voorloopig alleen weerstandstoename in pCt. op, steeds in een veld 4600 C. G. S., en bij 15° C.

Groep I. Fig. 2a. Magneetkracht \perp hoofdas.

N ^o .	Stand		
	<i>Oa</i>	<i>Ob</i>	<i>Oc</i>
1	13.0		
2		5.1	9.9
3		5.0	8.4
5		4.5	8.0

¹⁾ Arch. d. Sc. phys. et nat. (4) 6. p. 255. Septembre 1898.

De getallen onder *Oa* en *Ob* zijn gemiddelden van telkens 4, die onder *Oc* van telkens 2 overeenkomstige standen, welke over 't algemeen slechts zeer geringe verschillen vertoonden.

Voor de constructie van de nieuwe ellipsoïde (gestippeld) zijn gebezigd de waarden voor 1 en 5. Deze geven voor de nieuwe assen de waarden :

$$(Oa) g_1^{90} = 1.60 \quad (Ob) g_2^{90} = 2.16 \quad (Oc) g_3^{90} = 2.12$$

De geleidingsellipsoïde is dus *drieassig* geworden. In het vlak loodrecht op de magneetkracht nemen de weerstanden niet in dezelfde mate toe. De vroeger ¹⁾ opgestelde eenvoudige hypothese, met de resultaten bij het vroegere onvoldoende materiaal nog vereenigbaar, die in dit vlak een gelijkvormige toename van den weerstand aannam, blijkt dus nu opgegeven te moeten worden.

Voor de verklaring van de dissymmetrie van het verschijnsel van HALL in bismuth, die indertijd de aanleiding tot dit onderzoek geweest is, en voor de beschrijving van de weerstandstoename in het magneetveld beteekent dit evenwel een vereenvoudiging. Volgens de onderzoekingen van LEBRET en van mijzelf is de ongelijke weerstandstoename in twee onderling loodrechte richtingen de oorzaak der dissymmetrie. Het is thans overbodig geworden ter verklaring van die ongelijkheid te letten op de richting der magnetisatie (S) in het bismuth. Zooals uit het vervolg blijken moet, zal in elk geval, waarin de hoofdas niet loodrecht op het plaatje staat, een ongelijkmatige weerstandstoename, en daarmede dissymmetrie gevonden worden.

In de figuur zijn de verschillen van de nieuwe met de oude assen op dubbele schaal geteekend, om de figuur niet onduidelijk te maken.

Groep II. Fig. 2b. Magneetkracht // hoofdas.

N ^o .	Stand	
	<i>Od</i>	<i>Oe</i> of <i>Of</i>
1	2.5	
2		5.0
3		4.4
5		2.9

¹⁾ Versl. d. Verg. 21 April 1897, d. 501. Comm. N^o. 37. p. 18.

Het getal onder *Od* is het gemiddelde van 4 waarnemingen, de andere cijfers van 2.

Daar er theoretisch geen verschil is aan te geven tusschen N^o. 2, 3 en 5 en de standen *Oe* en *Of* zijn deze laatste in één kolom vereenigd. De ellipsoïde blijft dus een omwentelingsellipsoïde, terwijl de geheele verandering veel geringer is dan in het vorige geval. Bezigen we de waarden voor 1 en 5 dan worden hier de assen 1.68 en 2.17. Met de waarde voor 1 en de middelwaarde voor 2 en 3, 1.68 en 2.15. Voor de figuur werden als nieuwe assen gekozen

$$(Od) g_1^0 = 1.68 \quad (Oe, Of) g_2^0 = g_3^0 = 2.16.$$

Om een duidelijke teekening te behouden was het hier noodig de veranderingen op viervoudige schaal te teekenen.

Groep III. Fig. 2c. Magneetkracht onder een hoek van 60° met de hoofdas.

N ^o .	Stand		
	<i>Og</i>	<i>Oh</i>	<i>Ok</i>
1	11.2		
2		4.1	9.1
5		4.0	7.6

Ook hier wordt dus de ellipsoïde dricassig. Nemen we de waarden voor 1 en 5 als grondslag, dan worden de assen:

$$(Og) g_1^{60} = 1.61 \quad (Oh) g_2^{60} = 2.16 \quad (Ok) g_3^{60} = 2.12,$$

dus slechts zeer weinig verschillend van die voor groep I. In de figuur zijn de verschillen tweemaal grooter geteekend.

8. *Weerstanden volgens andere richtingen in het magneetveld.* Bij de in § 6 gebleken onderlinge verschillen tusschen de uitkomsten voor overeenkomstige zultjes reeds buiten het magneetveld, zou het niet aangaan bij de proeven van deze § waargenomen weerstanden direct met berekende te vergelijken, daar in de meeste gevallen aan de berekening proeven met *andere* zultjes ten grondslag liggen zullen. Meer mag verwacht worden van een vergelijking van waargenomen en berekende weerstandstoename in het magneetveld, en op deze wijze zullen wij de vergelijking uitvoeren. Meer dan een

benaderde overeenstemming zal echter daarbij niet te wachten zijn.

Voor de berekening werd de volgende weg ingeslagen: voor elke proefrichting werd de weerstand berekend met behulp van de formule:

$$r = r_1 \cos^2 \alpha + r_2 \cos^2 \beta + r_3 \cos^2 \gamma,$$

waarin voor r_1 , r_2 en r_3 achtereenvolgens werden gesubstitueerd de waarden geldende *buiten* en *in* het magneetveld. Uit de beide uitkomsten werd een procentische weerstandsvermeerdering voor de richting α , β , γ afgeleid en deze met de direct waargenomen procentische weerstandstoename vergeleken.

Voorbeeld van berekening :

Magneetkracht \perp hoofdas. Richting On (fig. 2a).

$$\alpha = 60^\circ, \quad \beta = 90^\circ, \quad \gamma = 30^\circ.$$

$$r_1 = 3.48 \quad r_2 = r_3 = 2.07$$

$$r_1^{90} = 3.93 \quad r_2^{90} = 2.16 \quad r_3^{90} = 2.24$$

$$r = r_1 \cos^2 60^\circ + r_3 \cos^2 30^\circ = 2.42$$

$$r^{90} = r_1^{90} \cos^2 60^\circ + r_3^{90} \cos^2 30^\circ = 2.66$$

$$\text{Weerstandstoename} \frac{0.24}{2.42} = 9.9 \text{ } \%.$$

Hier volgen de uitkomsten bij de drie groepen; de indices bij de r 's zijn in overeenstemming met die bij de g 's.

Groep I. Fig. 2a. Magneetkracht \perp hoofdas.

$r_1 = 3.48 \quad r_2 = r_3 = 2.07 \quad r_1^{90} = 3.93 \quad r_2^{90} = 2.16 \quad r_3^{90} = 2.24$						
Richting	α, β, γ	N ^o .	Weerstandstoename.			
			waargen.	berekend	volgens de assen in de bijbehorende ellips	
					grootste	kleinste
<i>Ol</i>	60°, 30°, 90°	4	10.2	7.5	13.0	4.5
»		6	9.2	»		
»		7	6.6	»		
<i>Om</i>	90°, 45°, 45°	5	5.5	6.3	8.0	4.5
<i>On</i>	60°, 90°, 30°	4	8.7	9.9	13.0	8.0
»		6	10.2	»		
»		7	9.4	»		

De belangrijkste afwijkingen komen voor bij de richting Ol , waar de weerstandstoename voor de assen ook het meest verschillend zijn, en een afwijking in de richting van de as den grootsten invloed moet hebben. In ieder geval liggen de waargenomen weerstandstoename tusschen de waarden van de beide laatste kolommen in.

Groep II. Fig. 2b. Magneetkracht // hoofdas.

Daar hier theoretisch geen verschil bestaat tusschen de richtingen Oe , Of en Op en evenmin tusschen de zultjes 2, 3 en 5, blijven voor proefneming alleen de aequivalente richtingen Oo en Oq over.

		$r_1 = 3.48$	$r_2 = r_3 = 2.07$	$r_1^0 = 3.57$	$r_2^0 = r_3^0 = 2.15$	
Richting	α, β, γ	N ^o .	Weerstandstoename.			
			waargen.	berekend	volgens de assen in de bijbehorende ellips	
					grootste	kleinste
Oo of Oq	$60^\circ, 30^\circ, 90^\circ$	4	3.5	3.5	3.8	2.5
		6	5.1	"		
		7	4.0	"		

Groep III. Fig. 2c. Magneetkracht onder een hoek van 60° met de hoofdas.

Zoals reeds in § 7 werd opgemerkt, kon er voor dit geval twijfel bestaan of de weerstanden nog uit een ellipsoïde konden worden afgeleid en of casu quo de assen nog dezelfde richtingen zouden houden als in de beide andere gevallen. Een proef, die direct eenig licht geeft in deze vraag, is de vergelijking der weerstandstoename in de richtingen Or en Ov . Voor de ellipsoïde zijn deze gelijkwaardig; bij de eene is echter de stroom // magneetkracht, bij de andere maakt de stroom een hoek van 60° met de magneetkracht. De uitkomst dezer proef was

	Or	Ov
bij N ^o . 4	9.3	9.3
» 6	6.8	7.9
» 7	6.8	6.0

Bij 4 is de overeenstemming dus volkomen, bij 6 en 7 de afwijking in tegengestelde richtingen, zoodat dit resultaat wel als bevestiging van de onderstelling van een ellipsoïde kan gelden.

Hier volgen de uitkomsten der verdere proeven:

$r_1 = 3.48$ $r_2 = r_3 = 2.07$ $r_1^{60} = 3.57$ $r_2^{60} = 2.15$ $r_3^{60} = 2.23$						
Richting	α, β, γ	N ^o .	Weerstandstoename.			
			waargen.	berekend	volgens de assen in de bijbehorende ellips	
					grootste	kleinste
Or of Or	$60^\circ, 30^\circ, 90^\circ$	4	7.7	6.6	11.2	4.0
"		6	6.9	"		
"		7	6.6	"		
Os	$90^\circ, 60^\circ, 30^\circ$	5	6.7	6.8	7.6	4.0
Ol	$60^\circ, 90^\circ, 30^\circ$	4	7.3	9.1	11.2	7.7
		7	8.5	"		

De afwijkingen zijn hier zeker niet grooter dan in de andere groepen, zoodat men ze kan beschouwen als niet in tegenspraak met de onderstelling dat ook hier de weerstanden in alle richtingen uit een geleidingsellipsoïde op de symmetrie-assen gevonden kunnen worden.

9. Deze uitkomst zou onmiddellijk hare verklaring vinden indien men mocht aannemen dat, in het geval van een magneetkracht scheef ten opzichte van de hoofdas, de weerstandstoename voor iedere as gevonden kan worden als de som van twee andere, één veroorzaakt door de componenten van de magneetkracht evenwijdig aan, de andere door de componenten loodrecht op de hoofdas.

Om deze onderstelling aan de waarnemingen te toetsen, was het noodig te weten welke functie van de magneetkracht de weerstandstoename bij dit bismuth was, waartoe ik kon gebruik maken van de vroeger ¹⁾ afgeleide formule:

$$\Delta r = \frac{C_2 M^2}{1 + C_1 \sqrt{M^2}}.$$

¹⁾ Versl. d. Verg. 25 Maart '99, p. 485. Comm. N^o. 48, p. 4.

Daar in de meeste standen de toename wel wat klein was om de constanten in deze formule met eenige zekerheid te bepalen, heb ik aangenomen dat C_1 voor de verschillende standen en assen wel ongeveer dezelfde zou zijn, en alleen een paar waarnemingen gedaan voor de richting Oa , in magneetvelden 2300, 3750 en 5800. Deze gaven voor de constante de waarden

$$C_1 = 0.19 \quad C_2 = 1.29.$$

Nu was bij de proeven van groep III de component van de magneetkracht // hoofdas $4600 \cos 60^\circ = 2300$, de component \perp hoofdas $4600 \sin 60^\circ = 3980$. De weerstandstoename van groep I zullen dus moeten worden vermenigvuldigd met

$$\frac{3.98^2}{4.60^2} \times \frac{1 + 4.60 \times 0.19}{1 + 3.98 \times 0.19} = 0.800 \text{ of } \frac{4}{5}$$

en die van groep II met

$$\frac{2.3^2}{4.6^2} \times \frac{1 + 4.6 \times 0.19}{1 + 2.3 \times 0.19} = 0.326 \text{ of nagenoeg } \frac{1}{3}.$$

We vinden dus met de waarden voor N^0 . 1 en 5

Richting Og	$\frac{4}{5} \cdot 13.0 + \frac{1}{3} \cdot 2.5 = 11.2$	waargenomen 11.2
» Oh	$\frac{4}{5} \cdot 4.5 + \frac{1}{3} \cdot 2.9 = 4.6$	» 4.0
» Ok	$\frac{4}{5} \cdot 8.0 + \frac{1}{3} \cdot 2.9 = 7.6$	» 7.4

De overeenstemming is hier zeer goed te noemen, wat wel hierdoor begunstigd is dat thans voor berekening en waarneming dezelfde twee zuiltjes konden gebezigd worden. De waarnemingen leveren dus geen grond op om aan de juistheid van het beginsel der superpositie in dit geval te twijfelen.

10. De uitkomsten van ons onderzoek kunnen dus als volgt worden samengevat:

In kristallijn bismuth is de coefficient van HALL groot voor een magneetkracht \perp hoofdas, zeer klein voor een magneetkracht // hoofdas (van dezelfde orde als bij andere metalen) terwijl de coefficient voor een willekeurig gerichte magneetkracht met behulp van een ellipsoïde uit de beide hoofdgevallen kan worden afgeleid.

Buiten het magneetveld kunnen de weerstanden in kristallijn bismuth voor alle richtingen gevonden worden met behulp van een geleidbaarheids-*omwentelings*-ellipsoïde op de hoofdas. (Assenverhouding ongeveer 5 : 3).

In een magneetveld // hoofdas is er een *omwentelings*-ellipsoïde met betrekkelijk weinig gewijzigde assen.

In een magneetveld \perp hoofdas is er een *drieassige* ellipsoïde met sterker gewijzigde assen.

In een willekeurig magneetveld is er een drieassige ellipsoïde, waarvan de assen door superpositie van de verandering der assen in de hoofdgevallen kunnen worden verkregen.

In het algemeen zullen in het magneetveld de weerstanden van een bismuthplaatje in twee onderling loodrechte richtingen *in ongelijke mate* toenemen, waardoor de dissymmetrie van het verschijnsel van HALL verklaard wordt.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N^o 67 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: J. C. SCHALKWIJK: *Nauwkeurige Isothermen. I. Metingen en berekeningen over de correctie voor het volume van den kwikmeniscus bij standaard gasmanometers.*

§ 1. Bij het nauwkeurig onderzoek van isothermen van gassen met behulp van piëzometerbuizen, in welke kwik wordt opgedreven, is het wenschelijk met vrij groote hoeveelheden gas te werken en zorg te dragen, dat het oppervlak van de door het laatste ingenomen ruimte zoo klein mogelijk is ten opzichte van het volumen daarvan. Men zal voor een gegeven gebied van drukkingen dus den kwikmeniscus wenschen af te lezen in eene buis van zoo groote doorsnede als vereenigbaar is met de nauwkeurigheid van instellen en mogelijk is met het oog op de drukkingen, waaraan de piëzometers moeten worden onderworpen. Ook zal de aan den waargenomen druk aan te brengen correctie voor de capillaire neerdrukking slechts met voldoende zekerheid kunnen worden aangebracht, wanneer de piëzometerbuis van voldoende wijdte is.

Voor zulke buizen mag de inhoud van den meniscus in het algemeen niet meer zooals gewoonlijk geschiedt en geoorloofd is als de buizen uiterst nauw zijn, gelijk gesteld worden aan dien van een bolsegment. En des te minder is dit geoorloofd, naarmate men eene hoogere nauwkeurigheid in de bepaling van het afgesloten gasvolumen wenscht te bereiken.

Om in de metingen met de standaardgasmanometers, beschreven in N^o. 50 der Mededeelingen van het Natuurkundig Laboratorium te Leiden, de hooge nauwkeurigheid te bereiken, voor welke zij ontworpen zijn, is dan ook een onderzoek naar het volumen van den meniscus, welke het gas afsluit, onmisbaar.

Immers deze piëzometers zijn bestemd, om met behulp van den open-standaard-manometer beschreven in N^o. 44 dier Mededeelingen, welke manometer absolute drukmetingen tot op $\frac{1}{10000}$ mogelijk maakt, isothermen tot op $\frac{1}{5000}$ nauwkeurig te bepalen.

Alleen wanneer deze nauwkeurigheid bereikt wordt, is het mogelijk omtrent allerlei belangrijke vraagpunten in de leer der gassen tot zekerheid te geraken.

Gelijk bij deze piëzometers het normaalvolumen tot op $\frac{1}{10000}$ kan bepaald worden, moet dan ook het volumen van het samengeperste gas tot op $\frac{1}{10000}$ nauwkeurig worden aangegeven.

En wij zullen nu aantoonen, dat om die nauwkeurigheid te bereiken, het volumen der menisci in sommige gevallen tot op 3 pCt. moet bekend zijn, terwijl later (§ 9) zal blijken, dat de afwijking van het bedoelde volumen van dat van een bolsegment tot 20 pCt. toe kan bedragen.

De drukkingen van 4—8, 8—16, 16—32, 32—64 atm. worden (zie Comm. N^o. 50 p. 8) gemeten in buizen van 0,4, 0,28, 0,2 en 0,15 c.M. straal, ieder van boven voorzien van een verwijfd reservoir. Het calibreeren van de buizen geschiedt door ze geheel met kwik gevuld, te plaatsen in eene ruimte van constante temperatuur (Comm. N^o. 50 p. 20) en telkens eene kleine hoeveelheid kwik onder uit een kraantje af te tappen en te wegen, waarbij dan telkens tevens de stand van het kwik wordt afgelezen.

Men is genoodzaakt bij de calibratie de buis in omgekeerden stand te plaatsen; immers in den rechten stand zou ze, wegens de groote afmetingen van het reservoir, dat noodig is om het gas bij een druk van 1 atm. te bevatten, eenen reuzenthermometer vormen, zoodat eene geringe verandering in de temperatuur, reeds eene merkbare verplaatsing van het kwikoppervlak zou teweeg brengen. Deze verplaatsing zou den meesten invloed hebben op de calibratie van het bovenreservoir en den steel, die daardoor, gelijk wij aanstonds zullen zien, minder nauwkeurig worden zou dan $\frac{1}{10000}$, terwijl juist in deze ruimte de gasmassa zal worden samengeperst.

In het gunstigste geval — bij de wijdste buis — kan het volumen van het gas nog op 20 cc. dalen. Er mag dan slechts eene fout van 0,002 cc. overblijven, en daar het volumen van het groote reservoir 160 cc. is, kan deze fout reeds worden veroorzaakt door de uitzetting van het kwik, wanneer in de temperatuur eene fout van $\frac{1}{15}^{\circ}$ C.

gemaakt is. Daar bij de calibratie van een buis van meer dan een meter lengte, zonder zeer bijzondere voorzorgen zulke temperatuurverschillen niet te vermijden zijn, is het reeds in dit gunstige geval raadzaam, de buis in den omgekeerden stand te calibreeren, zoodat het kwik telkens voornamelijk dat volumen inneemt, hetwelk later het gas zal moeten vullen.

Veel meer noodzakelijk is het echter bij de nauwere buizen: in de vierde b. v. kan het volumen van de gasmassa dalen tot 2,5 cc., terwijl dan de kwik in het grootte reservoir van de buis een volumen inneemt van 175 cc. Mat men het volumen in den rechten stand, dan zou het later door het gas in te nemen volumen worden gemeten als het verschil van twee nagenoeg 70 maal grooter kwikvolumens, en om in het gasvolumen eene fout van meer dan $\frac{1}{10000}$ te vermijden, zou men dus van de temperatuur op minstens $\frac{1}{125}^{\circ}$ C. zeker moeten zijn, wat voor eene zoo lange buis vrijwel onmogelijk is: de calibratie in omgekeerden stand is dus vereischt.

Om uit de calibratie der buizen het door het gas boven het kwik ingenomen volumen af te leiden, is de kennis van het juiste volumen van den meniscus noodig; bij calibratie in den omgekeerden stand is dit a fortiori het geval. De meniscus wijst nl. bij de calibratie naar het grootte, bij de waarneming naar het kleine reservoir. Een fout in de bepaling van het volumen van den meniscus doet zich dus dubbel gevoelen in het volumen van de gasmassa.

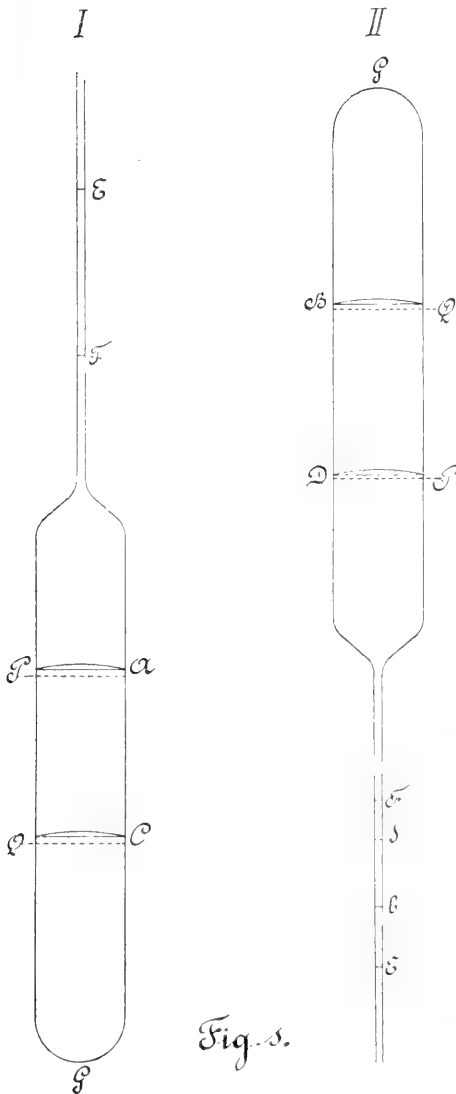
Nemen wij weer de eerste buis, bij welke de correctie voor den meniscus van het meeste belang is, tot voorbeeld, en gebruiken wij de daarin veel voorkomende pijl 0.14 cM. dan zou de meniscus, in eerste ruwe benadering als bolsegment opgevat, een inhoud hebben van 0,0365 cc: terwijl wij zagen, dat geen grootere fout in het gasvolumen dan 0,002 cc. mag voorkomen: een fout grooter dan 3pCt. mag dus in het volumen van den meniscus in dit geval niet worden toegelaten.

In het volgende worden metingen, berekeningen en grafische voorstellingen medegedeeld, die het mogelijk maken het volumen van den meniscus met de gewenschte nauwkeurigheid te bepalen en dus veroorloven in de nauwkeurige bepaling van isothermen den gewenschten stap verder te komen. Opvolgende calibraties van eenzelfde buis, die zonder de correctie voor den meniscus, niet voldoende overeenkwamen, stemden zoodra deze correcties waren aangebracht tot op $\frac{1}{10000}$ overeen.

De mede te deelen metingen betreffen de rechtstreeksche bepaling van den inhoud van eenige menisci. De berekeningen geven eene benaderde oplossing van de differentiaal-vergelijking voor het capil-

laire oppervlak in twee grensgevallen nl. *a*: voor zeer nauwe buisjes en *b*: voor eene zeer kleine verhouding van den pijl tot den straal van de buis, beide bij een benaderde waarde van de oppervlaktespanning. Door de grafische voorstelling wordt uit de gemeten en de voor de grensgevallen berekende menisci de waarde van den inhoud voor elk geval, afgeleid. Ten slotte is (§ 7) door grafische oplossing van de differentiaal-vergelijking ¹⁾ eene contrôle verkregen.

§ 2. *Bepaling van den inhoud van eenige kwikmenisci door weging.*



Een buisje van de doorsnede, voor welke men dezen inhoud bij verschillende vormen van den meniscus wenscht te kennen, wordt van boven voorzien van een zeer nauwe capillair en van onderen dichtgesmolten (zie fig. 1). Op het buisje zijn de merkstrepen P en Q, ongeveer even ver van het midden van het buisje, aangebracht. Het wordt goed schoongekookt (zie Comm. N^o. 50 § 5) en in het luchtledige met zuiver gedestilleerde kwik gevuld, zoodat het kwik bij 20° C. bij E, ongeveer 1 cM. van het einde van de capillair verwijderd staat. Om nu metingen met het buisje te verrichten wordt het dichtgelakt en met de capillair naar boven (stand I) of naar onderen (stand II), gehangen in een bad, dat op later te beschrijven wijze op 20° C. gehouden wordt. De stand van het kwikoppervlak ten opzichte van de merkstrepen moet met een kathetometer afgelezen worden. Om hierbij parallaxis te voorkomen, werd

¹⁾ Zie ook Sir W. THOMSON's Popular Lectures & Adresses I. blz. 32.

het buisje zoodanig opgehangen, dat de merkstrepen zich ter zijde bevonden en werd er ingesteld op het midden van de inkeping, die daarbij te zien kwam.

Gewogen wordt het kwik, dat men uit moet drijven, om te maken, dat het, nadat het buisje weer is dichtgelakt en in het bad van de temperatuur t_F is gebracht, in stand I de aflezing F geeft. Het gewicht dezer hoeveelheid zullen we noemen H_{EF} . Vervolgens wordt het kwik gewogen, dat uitgedreven is, wanneer, na het opnieuw dichtlakken en in het waterbad plaatsen, de meniscus staat in stand I en bij de temperatuur t_A bij A , of in stand II bij de temperatuur t_B in het wijde buisje bij B en in de capillair bij b , welke hoeveelheid wij H_{FA} zullen noemen, en evenzoo, wanneer vervolgens in stand I bij de temperatuur t_C de meniscus bij C of in stand II bij de temperatuur t_D bij D in het wijde buisje en bij d in de capillair staat, nam. de hoeveelheid H_{AC} . Ten slotte wordt gewogen de hoeveelheid H_{CG} , die het laatste wordt uitgedreven om het buisje geheel te ledigen.

Om uit stand I in stand II over te gaan wordt de capillair geopend, het kwik door langzaam hellen overgebracht in den stand bB of dD met vermindering van eenig verlies en dan de capillair weer dichtgelakt, waarna het buisje ten slotte geheel in stand II gebracht kan worden.

Het aanbrenge van de twee merkstrepen P en Q in de onmiddellijke nabijheid der te vormen menisci, had ten doel eene nauwkeurige bepaling van den afstand dier menisci mogelijk te maken. Deze laatste afstand wordt immers gemeten terwijl het buisje in het waterbad gedompeld is; gesteld nu, dat het buisje en de glaswand van het bad niet volkomen evenwijdig zijn, of, dat van dien glaswand zelf de binnen- en de buitenkant niet volkomen evenwijdig zijn, dan zal de op den kathetometer afgelezen afstand, tengevolge van de breking van het licht, niet gelijk zijn aan den afstand der menisci. Door echter de twee merkstrepen P en Q aan te brengen behoeft men slechts in het water de zeer kleine afstanden te meten van P tot den meniscus in de onmiddellijke nabijheid van P , en van Q tot den meniscus in de onmiddellijke nabijheid van deze deelstreep, waarbij dus ook slechts zeer kleine fouten kunnen voorkomen; terwijl de afstand PQ buiten het water met de grootste nauwkeurigheid bepaald worden.

Met behulp van de temperaturen t_F , t_E , t_A enz. en de gewichten H_{EF} , H_{FA} , H_{AC} , H_{CG} is het mogelijk de daarbij behoorende volumina van het glazen reservoir te bepalen, allen bij 20°C .; daar deze temperaturen hoogstens 0.05 van 20° afweken is daartoe een ruwe

waarde voor de schijnbare uitzettingscoëfficiënt van het kwik voldoende. Wij noemen nu den inhoud tussehen de platte vlakken gaande door de randen der menisci A en C : V_{AC} , den inhoud begrepen tussehen de ronde oppervlakken der menisci A en C : $V_{(AC)}$ en den inhoud van den meniscus A : V_A enz.; σ de doorsnee van de capillair; σ_{AC} de doorsnee van de buis volgende uit den inhoud V_{AC} en σ_{BD} diezelfde doorsnee volgende uit den inhoud V_{BD} .

Men krijgt dus:

$$V_A + V_D = V_{(GA)} + V_{(FD)} - V_{FG} - V_{AD}.$$

$$V_B + V_C = V_{(GC)} + V_{(FB)} - V_{FG} - V_{BC}.$$

Noemen we verder de hoogte van den meniscus A : p_A , dan zal men altijd kunnen stellen:

$$V_A = m + n h_A + x_1,$$

$$V_B = m + n h_B + y_1,$$

$$V_C = m + n h_C - y_1,$$

$$V_D = m + n h_D - x_1.$$

Men krijgt dan de volgende waarden:

A. Voor het buisje van 0,28 cM. straal:

$$H_{EF} = 0,1046 \text{ gr.} \quad V_{(EF)} = 0,00772 \text{ cc.} \quad EF = 3,415 \text{ cM.}$$

$$H_{(EA)} = 14,8137 \text{ »} \quad V_{(EA)} = 1,09352 \text{ »} \quad hF = 0,934 \text{ »}$$

$$H_{(EC)} = 20,0136 \text{ »} \quad V_{(EC)} = 1,47735 \text{ »} \quad dF = 0,385 \text{ »}$$

$$H_{(EG)} = 35,2969 \text{ »} \quad V_{(EG)} = 2,60553 \text{ »} \quad AC = 1,527 \text{ »}$$

$$BD = 1,527 \text{ »}$$

Hieruit vindt men $\sigma = 0,00266 \text{ cM}^2$, en als men de inhoud en der menisci eerst aan elkaar gelijk stelt:

$$\sigma_{AC} = 0,2513 \text{ cM}^2.$$

$$\sigma_{BD} = 0,2505 \text{ »}$$

alzoo gemiddeld $0,2509 \text{ »}$

waaruit voldoende nauwkeurig $V_{BC} = 0,1305 \text{ cM}^2$; $V_{AD} = 0,1305 \text{ cM}^2$.

Verder is :

$$p_A = 0,098, \quad m = -0,00212, \quad V_A = 0,01307 + x_1 \text{ cc.}$$

$$p_B = 0,100, \quad n = 0,155, \quad V_B = 0,01338 + y_1 \text{ »}$$

$$p_C = 0,103, \quad V_C = 0,01384 - y_1 \text{ »}$$

$$p_D = 0,113, \quad V_D = 0,01539 - x_1 \text{ ».}$$

Zijn de waarden van x_1 en y_1 klein, zooals werkelijk later blijken zal, dan kunnen de gevonden volumina nu weer dienen om de doorsnee van het buisje nauwkeuriger te bepalen; men krijgt: $\sigma_{AC} = 0,2519$; $\sigma_{BD} = 0,2518$ cM². en hieruit volgen weer de meer nauwkeurige waarden :

$$V_A = 0,01305 + x_1 \text{ c.c.}$$

$$V_B = 0,01336 + y_1 \text{ »}$$

$$V_C = 0,01381 - y_1 \text{ »}$$

$$V_D = 0,01536 - x_1 \text{ »}$$

B. Buisje met 0.38 c.M. straal. Op geheel overeenkomstige wijze is hier gevonden :

$$p_A = 0,104 \text{ cM.}, \quad V_A = 0,0277^5 + x_2 \text{ cc.}$$

$$\sigma_{AC} = 0,4584, \quad p_B = 0,067 \text{ »} \quad V_B = 0,0166^5 + y_2 \text{ »}$$

$$p_C = 0,110 \text{ »} \quad V_C = 0,0301^5 - y_2 \text{ »}$$

$$p_D = 0,113 \text{ »} \quad V_D = 0,0310^5 - x_2 \text{ ».}$$

C. Buisje van 0.41 cM. straal. Hier zijn slechts twee menisci bepaald, die toevallig dezelfde hoogten hadden; de meting zelve was minder nauwkeurig :

$$\sigma = 0,525 \quad p = 0,126 \quad V = 0,0406.$$

§ 3. Ik heb den inhoud van den meniscus als functie van de hoofdafmetingen willen voorstellen door een oppervlak. Daar echter het oppervlak, dat men verkrijgt door in drie onderling loodrechte richtingen uit te zetten: 1°. den straal van de buis, 2°. de hoogte van den meniscus, en 3°. den inhoud van den meniscus, snel

zou moeten stijgen voor toenemende waarden van den straal van de buis, heb ik niet dien inhoud zelf afgezet, doch zijne verhouding tot de doorsnee van de buis; die verhouding zal ik noemen de gemiddelde hoogte en voorstellen door de letter f . Bovendien zijn als ordinaten genomen: 1°. den straal R van de buis, en 2°. de verhouding δ tusschen den pijl p en den straal R .

Uit de gemeten menisci krijgen we dan de volgende waarden:

R	δ	f
0,2832	0,346	0,0518 $+x_1'$
»	0,353	0,0530 $+y_1'$
»	0,364	0,0550 $-y_1'$
»	0,399	0,0611 ⁵ $-x_1'$
0,382	0,175	0,0363 $+y_2'$
»	0,272	0,0605 $+x_2'$
»	0,288	0,0658 $-y_2'$
»	0,296	0,0677 $-x_2'$
0,409	0,308	0,0733.

§ 4. Het zou onmogelijk zijn met deze weinige gegevens, het oppervlak, dat de gemiddelde hoogte geeft als functie van R en δ voldoende nauwkeurig te leeren kennen, als niet de theorie toeliet nabij de grenzen $R = 0$ en $\delta = 0$ dat oppervlak benaderd te bepalen. Aangezien voor het door mij beoogde doel eene grootere nauwkeu-

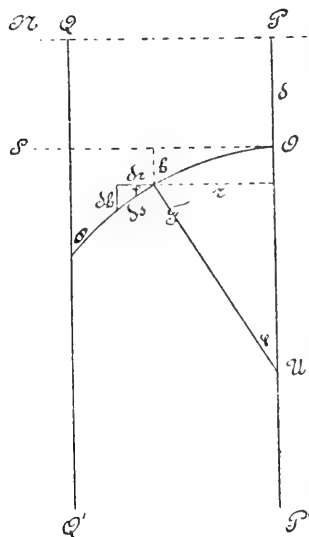


Fig. 2

righeid dan 3 pCt. in de bepaling van den inhoud van den meniscus niet noodig is, zijn bij de berekening termen, wier invloed onder deze waarde blijven, zoodra dit voor de vereenvoudiging van de berekening dienstig was, verwaarloosd; eenvoudigheidshalve is het onderzoek van andere termen van misschien nog kleiner invloed, maar die voor de berekening geen last opleverden, achterwege gelaten. We zullen ons hier eerst bezighouden met het geval, dat R zeer klein is.

Zij $P'P'$ de as van het buisje, QQ' de wand; het vlak N het niveau, waarop het kwik buiten het buisje staat; OS het horizontale raakvlak aan den top van den meniscus; zij verder r de loopende straal

en h de afstand onder het vlak OS ; bovendien de depressie d , H de oppervlakte-spanning en s het soortelijk gewicht van kwik, dan geldt de bekende differentiaalvergelijking:

$$(d + h) s = H \frac{\frac{1}{r} \frac{dh}{dr} \left\{ 1 + \left(\frac{dh}{dr} \right)^2 \right\} + \frac{d^2h}{dr^2}}{\left\{ 1 + \left(\frac{dh}{dr} \right)^2 \right\}^{3/2}}.$$

Bij zeer kleine waarden van R zal de depressie d groot en de hoogte h altijd zeer klein zijn: aldus zal daarom het eerste lid weinig van d verschillen. Ik zal daarom in het eerste lid h vervangen door zekere functie van r , $f(r)$, die in meer of minder benaderden graad overeenkomt met de juiste waarde h , en nagaan welken invloed die aangenomene functie heeft op de oplossing, die uit de gewijzigde differentiaalvergelijking volgt, aannemende, dat $f(r)$ in alle gevallen klein is ten opzichte van d .

Voor $f(r) = 0$, heeft de differentiaal-vergelijking de bekende oplossing:

$$h = q - \sqrt{q^2 - r^2},$$

een cirkel met een straal $q = \frac{2H}{sd}$.

Nemen wij verder $f(r) = k d$, waarin k eene zeer kleine constante is, dan krijgt men weer een cirkel met een straal $\frac{q}{1+k} = q(1-k)$.

De hoogte vermeerdering wordt dus:

$$h_k - h = \frac{h q k}{\sqrt{q^2 - r^2}}.$$

De grootste waarde heeft de relatieve hoogte-vermeerdering aan den rand en wel $\frac{k}{\sqrt{1 - \left(\frac{R}{q}\right)^2}}$. Noemen we den randhoek in de

lucht θ , dan wordt het laatste bedrag $\frac{k}{\sin \theta}$. Daar nu de kleinste waarde van θ ongeveer 51° bedraagt, wordt die relatieve hoogtevermeerdering $\frac{k}{0,777} = 1,29 k$. Zoolang dus $k < 0,00777$, dan is de relatieve hoogtevermeerdering aan den rand kleiner dan 1 pCt., en dan zal

ook de relatieve fout in den inhoud veel kleiner dan 1 pCt. zijn. Daar verder de relatieve hoogtevermeerdering evenredig is met k , gaat eene zekere fout in k evenredig in de hoogtevermeerdering over.

Voorgaande beschouwingen doen zien, dat, wanneer men voor $f(r)$ in de differentiaalvergelijking eene willekeurige functie substitueert, doch zóó, dat de grootste waarde daarvan altijd kleiner is dan 0.777 pCt. van d terwijl tevens die functie van 0 af langzaam en steeds in denzelfden zin toeneemt tot die grootste waarde, de afwijkingen in de hoogte en dus zeker in het volumen, kleiner dan 1 pCt. blijven. Van dit resultaat zullen we gebruik maken bij het beoordeelen van de grens tot welke wij deze benadering kunnen voortzetten.

Voor de hand ligt het, nadat de eerste benaderde oplossing $h_0 = f_0(r)$, de cirkel, verkregen is voor het geval, dat $f(r) = 0$ gesteld wordt, als tweede benadering te zoeken de oplossing $h_1 = f_1(r)$, welke verkregen wordt, door in 't eerste lid van de differentiaalvergelijking te stellen $h = h_0 = f_0(r)$, en, wanneer deze oplossing verkregen is, weer eene nieuwe te zoeken, waarbij in de differentiaalvergelijking $h = h_1 = f_1(r)$ gesteld wordt, enz.

Intusschen stuit men bij de integratie op moeielijkheden. Om deze te ontgaan zal men bijv. reeksontwikkeling beproeven, waarbij de eerste term in de ontwikkeling van $h_0 = f_0(r)$ naar r , het eerst in rekening wordt gebracht. Dit komt daarop neer, dat men als benaderde oplossing niet $h_0 = f_0(r)$ maar eene andere $h_{01} = f_{01}(r)$ aanneemt, die alleen de 2e macht van r bevat, d. w. z. aan den meniscus als eerste benaderde waarde den vorm van een parabool toekent. Als men echter toch eene parabool aanneemt, dan moet nauwere aansluiting verkregen worden met behulp van de parabool, die door den top en den rand van den meniscus gelegd wordt, en dus

$$h_{01} = \frac{p}{R^2} r^2,$$

waarin p de pijl van den meniscus voorstelt. De aldus vereenvoudigde differentiaalvergelijking geeft als eerste integraal:

$$\frac{1}{2} d r + \frac{1}{4} \frac{p}{R^2} r^3 = \frac{H}{s} \frac{\frac{dh}{dr}}{\sqrt{1 + \left(\frac{dh}{dr}\right)^2}}.$$

Deze vergelijking kan nog niet op eenvoudige wijze geïntegreerd worden, doch kan door verwaarloozing van dezelfde orde als we reeds gemaakt

hebben, gemakkelijk integabel gemaakt worden. Daartoe neem ik:

$$d = \frac{2H}{sR} (\cos \alpha - \eta R^2); \quad \frac{s}{4H} \frac{p}{R^2} = \zeta \text{ en } r = x R,$$

waarin dan altijd alleen R zeer klein blijft. Men krijgt dan:

$$h = \left[R \cos \alpha - \frac{\zeta}{\cos^2 \alpha} R^3 \right] \cdot \frac{1 - \sqrt{1 - x^2 \cos^2 \alpha}}{\cos^2 \alpha} + \\ + \left(\frac{\zeta}{\cos^2 \alpha} - \eta \right) \frac{R^3}{\cos^2 \alpha} \left[\frac{1}{\sqrt{1 - x^2 \cos^2 \alpha}} - 1 \right].$$

Door hierin nu $x = 1$ te substitueeren, moet $h = p$ worden, waaruit

$$\frac{1 - \sin \alpha}{\cos \alpha} = \delta \text{ en } -\zeta \sin \alpha + \zeta - \eta \cos^2 \alpha = 0.$$

Uit de eerste voorwaarde blijkt, dat α de randhoek is, dien men zou hebben, als de meniscus een bolsegment was. En uit de tweede voorwaarde volgt dan: $\eta = \frac{1}{2} \zeta (1 + \delta^2)$. Aldus:

$$h = \frac{R}{\cos \alpha} \left(1 - \sqrt{1 - x^2 \cos^2 \alpha} \right) - \\ - \frac{R^3 \zeta}{\cos^4 \alpha} \left[1 - \sqrt{1 - x^2 \cos^2 \alpha} - \sin \alpha \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - x^2 \cos^2 \alpha}} - 1 \right\} \right].$$

Om na te gaan of het noodig is nog een stap verder te doen om eene derde benadering te verkrijgen, heb ik voor een buisje van 0,1 cM. straal, (het wideste, dat we hier te beschouwen hebben), de waarden van $f_0(r)$, den cirkel, $f_{01}(r)$, de parabool en $f_1(r)$, onze tweede benadering, berekend en in fig. VII van de plaat, in teekening gebracht, en wel voor eene waarde van $\delta = 0.35$, die bij nauwe buisjes vaak voorkomt. Ik vond:

x	Hoogte bij den cirkel voorgesteld door de lijn B.	Hoogte bij de parabool voorgesteld door de lijn C.	Tweede benadering voorgesteld door de lijn A.
0.1	0.000321	0.000350	0.000321
0.2	0.001203	0.001400	0.001006
0.3	0.002808	0.003150	0.002218
0.4	0.005054	0.005600	0.004333
0.5	0.008022	0.008750	0.006974
0.6	0.011711	0.012600	0.010270
0.7	0.016043	0.017150	0.014340
0.8	0.021337	0.022400	0.019634
0.9	0.027594	0.028350	0.026415
1	0.035000	0.035000	0.035000

De relatieve hoogtevermindering volgens de oplossing, verkregen door de parabool $f_{0,1}(r)$ in te voeren, bedraagt hoogstens $1/6$ van die, welke verkregen wordt door $h = 0$ te stellen. Volgens het bij de substitutie $h = kd$ gevondene, zal de relatieve hoogtevermindering, die in tweede benadering met $f_0(r)$ gevonden zou worden, dus hoogstens van $f_1(r)$ afwijken $1/6$ maal de relatieve afwijking die er overblijft tusschen $f_{0,1}(r)$ en $f_0(r)$. Daar deze laatste hoogstens $1/5$ bedraagt is er geen grootere relatieve afwijking te verwachten dan $1/6 \times 1/5 = 1/30$. Neemt men verder in aanmerking, dat de juiste waarde van den meniscus en onze $f_1(r)$ aan den top en aan den rand aansluiting hebben, dan is het duidelijk, dat de afwijking in het volumen veel minder dan $1/30$ zal bedragen en dus beneden de door ons gestelde grens is.

We zullen dus nu den inhoud bepalen; deze is :

$$\pi R^2 \int_0^1 2hx dx = \pi R^3 \left[\frac{1}{\cos \alpha} \left\{ 1 + \frac{2(\sin^3 \alpha - 1)}{3 \cos^2 \alpha} \right\} - \frac{\zeta R^2}{3 \cos^6 \alpha} \left\{ 1 - \sin \alpha \right\}^3 \right].$$

Substitueert men de gevonden waarden van α en ζ , dan vindt men voor den inhoud van den meniscus zelf :

$$V = 1/2 \pi R^2 p + 1/6 \pi p^3 + 1/96 \frac{s}{H} \pi p R^4 (1 + \delta^2)^3.$$

Ik heb hier voor verschillende waarden van δ berekend de volumina der menisci voor buisjes van 0,04 en 0,1 cM. straal; voor $\frac{H}{s} = 0,0354$ cM².

Straal	δ							
	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4
0,04	0,000005	0,000010	0,000015	0,000020	0,000026	0,000031	0,000037	0,000042
0,1	0,000079	0,000158	0,000238	0,000321	0,000404	0,000489	0,000577	0,000668

§ 5. We zullen nu het geval behandelen, dat δ zeer klein is. Daartoe zal ik h in eene reeks ontwikkelen. Substitueeren we in de differentiaalvergelijking voor h de reeks $\alpha r^2 + \beta r^4 + \dots$ dan vindt men door identiekstelling :

$$\alpha = \left(\frac{s}{4H}\right) d.$$

$$\beta = \frac{1}{(2l)^2} \left\{ 4 \left(\frac{s}{4H}\right)^3 d^3 + \left(\frac{s}{4H}\right)^2 d \right\}$$

$$\gamma = \frac{1}{(3l)^2} \left\{ 72 \left(\frac{s}{4H}\right)^5 d^5 + 40 \left(\frac{s}{4H}\right)^4 d^3 + \left(\frac{s}{4H}\right)^3 d \right\}$$

$$\delta = \frac{1}{(4l)^2} \left\{ 2880 \left(\frac{s}{4H}\right)^7 d^7 + 2520 \left(\frac{s}{4H}\right)^6 d^5 + 328 \left(\frac{s}{4H}\right)^5 d^3 + \left(\frac{s}{4H}\right)^4 d \right\}.$$

Zooals we zien bestaat de n^{de} term uit deze reeksontwikkeling zelf ook weer uit n termen, en deze termen zouden zelf eerst gesommeerd moeten worden voor tot de convergentie der besproken reeks besloten kan worden. Daartoe moet echter de algemeene term worden opge- maakt, hetgeen zeer moeielijk zou zijn. Maar we zien wel dat de reeksontwikkeling, bruikbaar zal worden als d zeer klein is, zoodat termen met hoogere machten dan de tweede tegenover d zelf verwaarloosd kunnen worden. Dit is nu juist het geval als δ zeer klein is. Echter kunnen we nu niet d in het eerste lid van onze oorspronkelijke differentiaalvergelijking gaan verwaarloozen, omdat h , dus het geheele eerste lid zelf klein is. Maar als δ klein is, moet $\frac{dh}{dr}$ klein zijn en we kunnen dus eerst weer beginnen met in het tweede lid $\left(\frac{dh}{dr}\right)^2$ tegenover 1 te verwaarloozen. Men vindt dan door dezelfde substitutie:

$$\alpha = \frac{s}{4H} d$$

$$\beta = \frac{1}{2^2} \left(\frac{s}{4H}\right)^2 d$$

$$\gamma = \frac{1}{(3l)^2} \left(\frac{s}{4H}\right)^3 d \text{ enz.}$$

Dit zijn juist de coëfficiënten, die men krijgt, als men in de termen van de oplossing der volledige differentiaalvergelijking de genoemde verwaarloozingen maakt. Deze reeks nu convergeert snel, aangezien de verhouding van den $(n-1)^{\text{sten}}$ en den n^{den} term $\frac{1}{n^2} \frac{S}{4H} n^2$ is.

Stellen we nu, dat we in de differentiaalvergelijking niet $\left(\frac{dh}{dr}\right)^2$

tegenover 1 geheel verwaarloozen, doch dat we daaraan de kleine constante waarde c geven, dan krijgt men :

$$\alpha = \frac{1}{2^2} \frac{s}{H} d \left(1 + c \right)$$

$$\beta = \frac{1}{4^2} \frac{s}{H} \alpha \left(1 + \frac{5}{4} c \right)$$

$$\gamma = \frac{1}{6^2} \frac{s}{H} \beta \left(1 + \frac{4}{3} c \right)$$

$$\delta = \frac{1}{8^2} \frac{s}{H} \gamma \left(1 + \frac{11}{8} c \right) \text{ enz.}$$

We zien dus, dat door de invoering van de kleine constante c alle coëfficiënten grooter zijn geworden met een bedrag evenredig aan c , en dat de reeks convergent blijft, omdat de coëfficiënt van c in de termen op de vermelde wijze geschreven, hoogstens $\frac{3}{2}$ worden kan en dus de limietverhouding van twee opeenvolgende termen dezelfde is als in 't voorgaande geval.

Om dezelfde reden als in § 4 zullen we dichter bij de juiste oplossing komen, als we in 't tweede lid van de differentiaalvergelijking in den factor $1 + \left(\frac{dh}{dr}\right)^2$ voor $\frac{dh}{dr}$ eene functie substitueren, die ongeveer hetzelfde beloop heeft als de juiste waarde van $\frac{dh}{dr}$ en die toch gemakkelijk sommeerbare reeksen oplevert. Daartoe leent zich ook hier weer de parabool $h = \frac{p}{R^2} r^2$.

Met geringe verwaarloozingen kunnen we dan voor de vergelijking schrijven :

$$\frac{S}{H} (d+h) = \frac{1}{r} \frac{dh}{dr} \left\{ 1 - 2 \frac{p^2}{R^4} r^2 \right\} + \frac{d^2 h}{dr^2} \left\{ 1 - 6 \frac{p^2}{R^4} r^2 \right\}.$$

Substitueeren we $h = \alpha_1 r^2 + \alpha_2 r^4 + \dots$, dan vindt men :

$$\alpha_1 = \frac{s}{4H} d.$$

$$\alpha_{n+1} = \frac{\alpha_n}{(n+1)^2} \left\{ 2n(3n-1) \frac{p^2}{R^4} + \frac{s}{4H} \right\}.$$

De limietverhouding wordt hier dus $6 \frac{p^2}{R^4} r^2$ en deze verhouding is volgens onze veronderstelling juist zeer klein. Alle coëfficiënten zijn evenredig met α_1 en hiervan wordt de waarde bepaald uit

$$p = \sum \alpha_n R^{2n}.$$

Om de bruikbaarheid van deze formule te toetsen, zullen we haar toepassen op ons nauwste buisje, waarbij $R = 0,2832$ c.M., voor de waarde van $\frac{p}{R^2} = 0,35$ dus $p = 0,02807$ c.M. Men vindt dan:

$$\alpha_2 = 1,888 \alpha_1,$$

$$\alpha_3 = 1,995 \alpha_1,$$

$$\alpha_4 = 1,6 \alpha_1;$$

$$\alpha_1 = 0,3003;$$

$$d = 0,0424 \text{ c.M.}$$

$$h = 0,3003 r^2 + 0,567 r^4 + 0,599 r^6 + 0,48 r^8 + \dots$$

en aan den rand

$$p = 0,02807; \quad \frac{dh}{dr} = 0,2287; \quad \frac{d^2h}{dr^2} = 1,276.$$

Substitueeren we deze waarden in de oorspronkelijke differentiaalvergelijking dan wordt het eerste lid:

$$d + h = 0,0705$$

en het tweede lid:

$$\frac{H}{S} \frac{1}{r} \frac{dh}{dr} \left\{ 1 + \left(\frac{dh}{dr} \right)^2 \right\} + \frac{d^2h}{dr^2} \left\{ 1 + \left(\frac{dh}{dr} \right)^2 \right\}^{3/2} = 0,0697.$$

Het verschil is dus ongeveer 1 pCt., zoodat de formule voor dit geval van toepassing kan zijn, te meer nog, omdat 't ons weer te doen is om het volumen, waarin de afwijking nog kleiner zal zijn, omdat we weer kunnen zorg dragen voor aansluiting aan den top en aan den rand van den meniscus, met behulp van de

formule $p = \sum \alpha_n R^{2n}$. Voor wijdere buizen blijft de formule nu ook zeker geldig, als de pijl niet grooter is dan de hier gebruikte nam. 0,028 cM., terwijl ze voor nauwere buisjes zal blijven gelden voor dezelfde waarde van δ , ongeveer 0,1. Ik heb om de geldigheid nog nader te toetsen uitgerekend de eerste coëfficiënten van de volledige oplossing (§ 6, begin) voor hetzelfde buisje. Men vindt:

$$\alpha = 0,3003 \quad \beta = 0,5567 \quad \gamma = 0,632 \quad \delta = 1,027$$

$$p = 0,02408 + 0,00358 + 0,00033 + 0,00004 + \dots = 0,02803 \dots$$

zeer weinig verschillende van onze aangenomen waarde 0,02807.

Uit $h = \sum \alpha_n r^{2n}$ vindt men voor den inhoud van den meniscus:

$$V = \pi R^2 \left\{ p - \sum \frac{\alpha_n}{n+1} R^{2n} \right\}.$$

In het onderhavige geval, voor $R = 0,2832$ cM. en $\delta = 0,0991$ wordt $V = 0,00373$ cc.

Hadden we echter de coëfficiënten der volledige oplossing gebruikt, dan werd:

$$V = 0,2519 \{ 0,02803 - (0,01203 + 0,00119 + 0,00008 + 0,00001 + \dots) \} = 0,00371 \text{ cc.}$$

aldus minder dan 1 pCt. verschillende met de benaderde waarde.

Men berekent:

voor $R = 0,2832$ cM.; $\frac{p}{R^2} = 0,25$ dus $p = 0,0201$ en $\delta = 0,0708$; $V = 0,00265$ cc.

$$\begin{aligned} & \gg \gg = \gg \gg ; \gg = 0,15 \gg \gg = 0,0120 \gg \gg = 0,0425; \gg = 0,00158 \gg \\ & \gg \gg = 0,382 \gg \gg ; \gg = 0,2 \gg \gg = 0,0292 \gg \gg = 0,0765; \gg = 0,00725 \gg \\ & \gg \gg = \gg \gg ; \gg = 0,1 \gg \gg = 0,0146 \gg \gg = 0,0383; \gg = 0,00362 \gg \end{aligned}$$

Voor nog kleinere waarden van δ zullen we zelfs wel de reeksontwikkeling kunnen gebruiken, waarbij $\left(\frac{dh}{dr}\right)^2$ tegenover 1 geheel verwaarloosd is. We krijgen dan:

$$h = d \sum \frac{1}{(n!)^2} \left(\frac{s}{4H}\right)^n r^{2n}.$$

en voor den inhoud van den meniscus

$$V = \pi p R^2 \left\{ 1 - \frac{\sum \frac{1}{(n!)^2 (n+1)} \left(\frac{s}{4H} R^2\right)^{n-1}}{\sum \frac{1}{(n!)^2} \left(\frac{s}{4H} R^2\right)^{n-1}} \right\}$$

(Wordt vervolgd).

Dierkunde. — De Heer HUBRECHT biedt, namens Dr. J. F. VAN BEMMELLEN ('s-Gravenhage) aan eene: „*Derde Mededeeling van waarnemingen omtrent den bouw van den Monotremenschedel*”.

Zeefbeen en bovenkaaks-neusschelp.

In den bouw van het zeefbeen bestaat een groot onderscheid tuschen Ornithorhynchus en Echidna: de eerste bezit slechts ééne onverdeelde opening voor 't doortreden der reukzenuw, en wijkt verder van alle andere zoogdieren af door 't geringe aantal van drie zeefbeens-neusschelpen — de laatste daarentegen vertoont een buitengewoon ontwikkelde zeefplaat en het aantal ethmo-turbinalia bereikt het bijzonder hooge cijfer van acht. Bij vergelijking der twee vormen blijkt, dat men den toestand bij Echidna kan afleiden uit dien bij Ornithorhynchus, door te onderstellen dat bij het eerste dier eene vermeerdering van 't aantal schelpen heeft plaatsgevonden, en daarmede in verband de vorming der uitgebreide lamina cribrosa. De overeenkomstige ligging bij beide dieren van naso-turbinale en maxillo-turbinale vlak voor het eerste der ethmo-turbinalia maakt het waarschijnlijk, dat de toename in aantal der ethmo-turbinalia bij Echidna te danken is aan de vorming van nieuwe schelpen *achter* de drie voorste, welke laatste met die van Ornithorhynchus homolog zijn, en dus oorspronkelijke mogen genoemd worden.

In deze opvatting nu werd ik bevestigd door de waarneming, dat het foramen sphenopalatinum in 't verhemeltebeen van beide vormen juist ventraal ligt van de derde zeefbeens-neusschelp: dus bij Ornithorhynchus aan den achtergrens der schelpstreek, bij Echidna daarentegen vóór de vierde schelp.

Deze gevolgtrekking stemt verder overeen met het besluit, waartoe SEYDEL is gekomen door 't onderzoek der ontwikkeling der neusstreek bij Echidna ¹⁾. Dit heeft hem geleerd dat de oorspronkelijke reuk-schelp-aanzwelling (Muschelwulst), in 't achterste deel der neusholte, zich door vertikale groeven in drieën deelt. In verband met de waarneming van W. N. PARKER ²⁾, die bij een jong van Echidna zes reukschelp-knobbels telde, die achterwaarts in grootte afnamen, zegt

1) SEYDEL. O. Ueber Entwicklungsvorgänge an der Nasenhöhle und am Mundhöhlendache von Echidna nebst Beiträgen zur Morphologie des peripheren Geruchsorgans und des Gaumens der Wirbelthiere, in R. SEMON, Zoologische Forschungsreisen in Australien und dem Malayischen Archipel. Bd. III Lief. 3.

2) W. N. PARKER, On some points in the structure of the young of Echidna aculeata. Proc. Zool. Soc. London 1894.

SEYDEL (bl. 515, reg. 13 v. o.): „das spricht mit Sicherheit für ein successives Auftreten von neuen Wülsten hinter den zuerst gebildeten vorderen”.

Bij de meeste zoogdieren gaat zulk eene vermeerdering van het aantal reuschelpen in achterwaartsche richting gepaard met de vorming eener holte in 't lichaam van 't wiggebeen (sinus sphenoidalis), waarin deze nieuwe schelpen een plaats vinden. Ook dit is bij *Echidna* waar te nemen: onder de achterste vijf neusschelpen strekt zich een horizontale beenplaat uit, die haar oorsprong neemt aan de vooronderzijde van den bodem der sella turcica en zich uitstrekt tot aan den achterrand van 't foramen sphenopalatinum, waar zij met een concaaf uitgesneden rand eindigt. Het is de lamina terminalis of „untere Schlussplatte” van SEYDEL.

Het voorkomen van deze beenplaat, en dus van een wiggebeensholte bij *Echidna* schijnt tot nu toe onopgemerkt te zijn gebleven, ten minste in de afbeeldingen eener paraseptale doorsnede der neusstreek, voorkomende in ZUCKERKANDL's Geruchsorgan der Säugthiere (1887) en GEGENBAUR's Vergleichende Anatomie der Wirbelthiere (1898), is die beenplaat niet aangegeven.

Omtrent het *maxillo-turbinale* der Monotremata dient vermeld te worden, dat ofschoon het bij *Ornithorhynchus* sterker ontwikkeld is dan bij *Echidna*, het bij beide diervormen gebouwd is naar hetzelfde type, nl. het „verästigte” van HARWOOD-WIEDEMANN.

De opgave van ZUCKERKANDL, dat de vrije neusschelp van *Ornithorhynchus* beantwoordt aan het „gefaltene”, die van *Echidna* daarentegen aan het „doppeltgewundene”, is dus onjuist, en dit verdient te meer in 't licht gesteld te worden, omdat de opgave onveranderd is overgenomen in GEGENBAUR's nieuw handboek, ofschoon zij, voor zoover *Ornithorhynchus* aangaat, reeds was tegengesproken door SYMINGTON ¹⁾, welke tegenspraak bevestigd was door W. N. PARKER, (l. c.) die echter bij *Echidna* het „gefaltene” type meende waar te nemen.

Toch laten dwarse doorsneden, zoowel door het geconserveerde als door 't gemacereerde orgaan, geen twijfel aan de volkomen overeenstemming in bouw bij *Ornithorhynchus* en *Echidna*, en het duidelijk uitgesproken „verästigte” type.

¹⁾ SYMINGTON, J. On the nose, the organ of Jacobson and the dumbbell-shaped bone in the *Ornithorhynchus*. Proc. Zool. Soc. London 1891, pag. 575.

Scheikunde. De Heer VAN BEMMELEN herinnert aan de door hem aangeboden bijdrage handelende: „*over de beteekenis van den arbeid van G. J. MULDER voor onze kennis van de scheikunde der bouwbare aarde*” (Verslag September 1900, p. 306). Na overleg met den Secretaris meent hij te mogen voorstellen deze bijdrage in de Verhandelingen het licht te doen zien. Aldus wordt besloten.

Plantenkunde. De Secretaris biedt voor de Werken der Akademie aan eene verhandeling van den Heer J. VALCKENIER SURINGAR getiteld: „*Contribution à l'étude des espèces du genre Melocactus, des Indes Néerlandaises Occidentales.*” Deze wordt in handen gesteld van de Heeren C. A. J. A. OUDEMANS en MOLL om daarover verslag uit te brengen in de eerstvolgende vergadering.

Voor de Boekerij worden aangeboden door den Heer STOKVIS eene brochure getiteld: „Moet men de koorts bestrijden” (no. XI van de 7e Reeks der Geneeskundige Bladen uit Kliniek en Laboratorium voor de praktijk); door den Heer LOBRY DE BRUIJN de dissertatie van Mej. E. KLEEREKOPER: „Het phoeniceïne, de kleurstof verkregen uit het Purperhout (*Copaifera bracteata*); door den Heer SCHOUTE de dissertatie van den Heer A. TOXOPEUS: „Inleiding tot de bepaling van het aantal kwadratische hyperruimten in de ruimte van vijf afmetingen.”

Na resumtie van het behandelde sluit de Voorzitter de vergadering.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING
DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 26 Januari 1901.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.

Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD: Ingekomen Stukken, p. 481. — Jaarverslag der Geologische Commissie over het jaar 1900, p. 482. — Verslag over eene verhandeling van den Heer J. VALCKENIER SURINGAR, getiteld: „Contributions à l'étude des espèces du genre *Melocactus* des Indes Néerlandaises occidentales”, p. 484. — Mededeeling van den Heer WENT: „Over den invloed van de voeding op de afscheiding van enzymen door *Monilia sitophila* (Mont.) Sacc.”, p. 486. — Mededeeling van den Heer VAN DER WAALS: „De toestandsvergelijking en de theorie der cyclische beweging”, p. 499. — Mededeeling van den Heer A. SMITS: „Bepaling der dampspanningsvermindering van Na Cl-oplossing bij hogere temperaturen”, p. 500 (Aangeboden door Prof. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM). — Mededeeling van den Heer A. SMITS: „Eenige opmerkingen over de resultaten verkregen bij de bepaling der dampspanningsvermindering, en vriespuntverlaging van niet-zeer verdunde oplossingen” p. 504 (Aangeboden door Prof. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM). — Mededeeling van den Heer J. C. SCHALKWIJK: „Nauwkeurige Isothermen” I (vervolg), p. 512 (met één plaat) (Aangeboden door Prof. H. KAMERLINGH ONNES). — Mededeeling van den Heer G. BAKKER: „Bijdrage tot de theorie der elastische stoffen”, p. 520 (Aangeboden door Prof. J. D. VAN DER WAALS). — Aanbieding van boekgeschenken, p. 528.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heeren J. ZEEMAN en J. A. C. OUDEMANS hebben bericht gezonden, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

Ingekomen zijn:

a. Brief van den Minister van Oorlog dd. 2 Januari 1901 met verzoek om van advies te willen dienen over de vraag of het mogelijk is geheel of gedeeltelijk weg te nemen de bezwaren, welke verbonden zijn aan de approviandeering voor de stelling van Amsterdam, voor zoover het artikel „zout” betreft.

De Voorzitter benoemt een Commissie van praeadvies, bestaande uit de Heeren STOKVIS, PEKELHARING, VAN DIESEN, VAN BEMMELEN en HOOGEWERFF.

b. Uitnoodiging van de University te Glasgow tot bijwoning van het 9^e Jubilee op 12, 13 en 14 Juni 1901.

Daar het tijdstip dezer feestviering eerst eenige maanden later aanbreekt, zal in een volgende vergadering gevraagd worden of er leden zijn, geneigd om naar Glasgow te worden afgevaardigd.

c. Uitnoodiging van de K. K. zoologisch-botanische Gesellschaft te Weenen tot bijwoning van de feestelijke zitting ter gelegenheid van het 50-jarig bestaan op 30 Maart 1901.

Geen der leden stelde zich beschikbaar om naar Weenen te worden afgevaardigd. De uitnoodiging zal met een schriftelijken gelukwensch worden beantwoord.

d. Circulaire van de Academie te Turijn bevattende het programma voor de 13^e Bressa-prijs ter waarde van frs. 9600.

Is voor de leden ter inzage nedergelegd.

e. Circulaire voor het 5^e Internationale Congres voor Physiologen te Turijn te houden van 16—19 September 1901.

Aangenomen voor kennisgeving.

Aardkunde. — De Heer VAN BEMMELEN brengt het „*Jaarverslag der Geologische Commissie over 1900*” uit. Dit luidt als volgt:

In den loop van het jaar 1900 is N^o. 27 der mededeelingen van de Geologische Commissie in het licht verschenen, bevattende het reeds in ons vorige jaarverslag vermelde verslag van Dr. VAN CAPPELLE's onderzoek betreffende de Loess-bedekking, die hij langs den rand van het Veluwe-plateau op het oudere Diluvium heeft waargenomen. Daaraan is een scheikundig onderzoek van deze Loess door ons medelid VAN BEMMELEN toegevoegd.

Onze opmerking, in dat verslag voorkomende, dat de Heeren Hoofdingenieurs en Ingenieurs van den Waterstaat ons toch mededeeling mochten doen van boringen en terrein-insnijdingen ¹⁾, heeft reeds goede vruchten gedragen. Van den Hoofdingenieur te Middelburg, den Heer A. BEKAAR, ontvingen wij overzichtskaarten van het kanaal door Zuid-Beveland, van het kanaal van 'er Neuzen,

¹⁾ Overeenkomstig de opdracht, die hun vroeger in 1891 door den Minister van Waterstaat is gedaan.

van de Tramweghavens aan het Zijpe, aan den Stoofpolder, en aan den Willemspolder; met aanwijzing van de boorplaatsen en met bijvoeging van de borings-profielen. Op ons verzoek heeft de Heer BEKAAR ons vervolgens de aardmonsters van de boringen aan de havens van het Zijpe en aan het kanaal van Zuid-Beveland toegezonden, welke met bovengenoemde stukken in handen zijn gesteld van Dr. LORIÉ, die zich welwillend met het onderzoek heeft belast. De aardmonsters van Ter Neuzen, welke Dr. LORIÉ juist zoo gaarne zoude onderzocht hebben, konden nog niet gemist worden; maar van de nieuwe boringen, die aan dit kanaal zullen uitgevoerd worden, heeft de Heer BEKAAR ons een afzonderlijk stel monsters toegezegd, die hij te onzen behoefte zal doen verzamelen.

Te Spijkenisse wordt eene boring gedaan, waarvan wij de aardmonsters hebben aangevraagd, maar deze kunnen, volgens een mededeeling van den Heer HENKET, eerst afgestaan worden wanneer de funderingswerken zullen afgeloopen zijn.

Op verzoek van den Heer Hoofdingenieur P. H. KEMPER heeft de Heer Ingenieur der H. Sp. Mij., H. N. FRANÇOIS, ons toegezonden eene verzameling uitkomsten van grondboringen langs de Omringingsbaan te Rotterdam, en van 4 boringen langs het Noordzeekanaal (in de as van de nieuw ontworpen spoorwegbruggen bij Velsen en bij Zaandam verriecht). Deze zijn evenzoo in handen van Dr. LORIÉ gesteld. De aardmonsters zelve konden ons nog niet toegezonden worden, zoo als wij gewenscht hadden, omdat zij nog geraadpleegd moeten worden, zoo lang de werken duren.

Tot ons leedwezen is ons medelid, Prof. SCHROEDER VAN DER KOLK door ongesteldheid verhinderd geweest, om het voornemen uit te voeren, waarvan wij in ons vorig verslag melding maakten, namelijk om gedurende den zomertijd zijne geologische kaartteering van de omstreken van Markelo met medewerking van een aantal studenten der Polytechnische School voort te zetten. Wij hadden reeds daarvoor het noodige aantal grondboren gereed doen maken, en wij hopen dat de Heer SCHROEDER VAN DER KOLK in den aanstaanden zomer dezen arbeid zal kunnen volvoeren.

Van Dr. LORIÉ is in de Novemberzitting het verslag van zijn onderzoek van een aantal boringen aan de Akademie aangeboden; het omvat ditmaal de bovenvermelde boringen aan het kanaal van Zuid-Beveland, van die bij Bruinisse op Duiveland, benevens die bij Gouda, Alblasserdam, Sloten en Middenbeemster. Deze verhandeling zal weldra in het licht verschijnen als Mededeeling N^o. 29.

Dr. VAN CAPPELLE is door zijne geologische reis naar Suriname dezen zomer verhinderd geweest om zijne onderzoekingen in het Diluvium van Nederland voort te zetten.

Door de Heeren REINDERS en VAN BEMMELEN werd eene bijdrage geleverd betreffende de ligging en samenstelling van ijzeroer in onze hooge veenen, afkomstig van twee nieuwe vindplaatsen, in aansluiting aan hunne vroegere onderzoekingen. Deze mededeeling (N^o. 28) is in het Verslag der vergadering van December opgenomen.

Wij hebben ten slotte de eer U voor te stellen, om aan Z.E. den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid voor het jaar 1902 de gewone toelage van f 500 aan te vragen en aan Dr. LORIÉ dank te betuigen voor zijne medewerking.

K. MARTIN.

VAN DIESEN.

J. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK.

J. M. VAN BEMMELEN.

Secretaris.

De conclusies van het Verslag om aan den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid weder f 500.— aan te vragen en Dr. J. LORIÉ dank te betuigen voor zijne medewerking worden goedgekeurd.

Plantkunde. — De Heer MOLL leest het volgende Verslag over de verhandeling van Dr. J. VALCKENIER SURINGAR:

Gehoor gevend aan de opdracht, ons verstrekt bij missive van 2 Januari 1901, hebben wij de eer, over de door den Heer Dr. J. VALCKENIER SURINGAR te Wageningen aangeboden Verhandeling, getiteld: „Contributions à l'étude des espèces du genre Melocactus des Indes Néerlandaises Occidentales” het volgende Verslag uit te brengen.

De Verhandeling bedraagt 39 blz. folio en omvat eene „Préface”, eene „Introduction”, eene verklaring van gebezigde termen, getiteld „Indication pour les descriptions”, en ten slotte de Beschrijvingen (Descriptions) der soorten van Melocactus, door den Schrijver in den kring zijner beschouwingen opgenomen. Rekent men de 9 blz. van het voorwerk niet mede, dan blijven er voor het beschrijvende gedeelte der Verhandeling 30 bladz. over.

De Schrijver vond aanleiding om de vijf Bijdragen over de Melocacti van West-Indië, door zijn vader in de Werken der Akademie

in het licht gegeven, voort te zetten, nadat de Heer G. J. VAN GROLL te Curaçao, die ons overleden Medelid SURINGAR herhaaldelijk van nieuwe voorwerpen uit het merkwaardige geslacht *Melocactus* had voorzien, ook na diens dood met het toezenden van voorwerpen was blijven voortgaan.

Het komt ons niet onwaarschijnlijk voor, dat de Heer J. VALCKENIER SURINGAR zijn vader, bij al wat er bij het ontvangen, bewaren, rangschikken en beschrijven van niet zonder verlangen verwachte plantenschatten te doen is, de behulpzame hand heeft geboden, en, toen hem de gelegenheid werd geschonken, door piëteit gedreven, en aan den drang om eene onafgewerkte taak ten einde te brengen geen weerstand kunnende bieden, de handen aan het werk geslagen, en de Verhandeling, waarover wij thans het woord voeren, in gereedheid heeft gebracht.

Wij vinden in het beschrijvende gedeelte van het aangeboden manuscript 26 Hoofden, waarvan er 5 op nog onbeschreven soorten, 5 op nog onbeschreven verscheidenheden, en 16 op reeds bekende soorten of verscheidenheden betrekking hebben, maar in de beschrijvingen van welke laatsten, ten gevolge van onvoldoende gegevens, nog te veel duisters was overgebleven, dan dat het niet wenschelijk ware geweest, de daarin overgebleven leemten aan te vullen of twijfelachtige uitkomsten te verbeteren.

De Schrijver van de vroeger in het licht verschenen 5 Bijdragen over het geslacht *Melocactus* zoude, indien hemzelve vergund ware geweest met zijne studiën voort te gaan, deze Verhandeling waarschijnlijk als eene 6^e Bijdrage over het door hem gekozen onderwerp hebben aangeboden. En als zoodanig wenschen wij haar dan ook beschouwd te zien. Zij levert eene voortzetting van belangrijke mededeelingen over een allermerkwaardigst plantengeslacht, waarvan slechts zeer zelden goede voorwerpen onder de oogen der Europeesche botanici komen. De daarin neergelegde beschrijvingen zijn geheel op dezelfde leest geschoeid als de vroegere, en laten aan nauwkeurigheid en uitvoerigheid niets te wenschen over.

Op grond dezer ondervinding stellen wij voor, de Verhandeling van Dr. J. VALCKENIER SURINGAR, bij wijze eener 6^e Bijdrage tot de kennis van het geslacht *Melocactus*, in de Werken der Akademie eene plaats te verleen.

Arnhem, 11 Januari 1901.
Groningen, 15 Januari 1901.

C. A. J. A. OUDEMANS.
J. W. MOLL.

De conclusie van het Verslag om de verhandeling op te nemen in de Werken der Akademie, wordt goedgekeurd.

Plantkunde. — De Heer WENT doet eene Mededeeling: „*Over den invloed van de voeding op de afscheiding van enzymen door Monilia sitophila (Mont.) Sacc.*”.

Monilia sitophila wordt in het Westen van Java gebruikt om koekjes van Arachiszaden te laten beschimmelen; deze worden daarna door de Soendaneezen gegeten onder den naam *ontjom*.

In het wild komt deze schimmel voor op rottend brood en tarwemeel en is o. a. in Frankrijk aangetroffen; ook op Java vond ik de *Monilia* wild groeiende op doode bladscheeden van het suikerriet in de residentie Pekalongan (waar de *ontjom*koekjes onbekend zijn). Materiaal voor onderzoek ontving ik verschillende malen door bemiddeling van den Heer A. G. VORDERMAN, terwijl de determinatie geschied is met vriendelijke hulp van den Heer C. A. J. A. OUDEMANS.

Evenals andere *Monilia*-soorten is de schimmel in het bezit van een vertakt mycelium, waaruit zich in de lucht de conidiëndragers verheffen; deze zijn sterk vertakt en zijn dikwijls over het grootste gedeelte van hun lengte opgebouwd uit snoeren van conidiën, die elliptisch van vorm en zeer afwisselend van grootte zijn (van 5 tot 14 μ diam.), daarbij gemakkelijk loslaten, nadat zij een tijdlang door een tusschenstuk verbonden zijn geweest. In krachtige kulturen zijn de conidiëndragers dikwijls met elkaar vereenigd tot boomvormige massa's, terwijl de wanden van de kultuurkolfjes meestal bekleed zijn met franje-achtig naar beneden hangende losse conidiëndragers. Het bleek mij, dat de aanwezigheid van een vochtige atmosfeer een voorwaarde is voor het ontstaan van conidiën; men kan dan ook de conidiënvorming bijna totaal onderdrukken door de lucht boven de kultuur zoo droog mogelijk te houden, vooral wanneer de voedingsvloeistof zeer geconcentreerd is.

Waarschijnlijk is de schimmel in staat zich nog op een andere wijze voort te planten; ik vond ten minste herhaaldelijk eigenaardig gewonden hyphen, die den indruk maakten van jonge perithecia. Het is mij echter niet gelukt, deze tot verdere ontwikkeling te brengen, hoezeer ik de kultuurvoorwaarden ook wisselde (b. v. ook niet, wanneer ik een krachtig gevoed mycelium plotseling in water bracht, welk middel door KLEBS¹⁾ in sommige gevallen met succes is toegepast.

Kleurstof.

Monilia sitophila is een zeer opvallend schimmel door haar hel-

¹⁾ Jahrb. für wiss. Botanik. 33. 1899, p. 513.

dere oranjerode kleur. De kleurstof kan opgelost worden in absoluten alcohol, aether, benzol, chloroform enz., waarbij men een oplossing verkrijgt, die goudgeel tot bruinrood ziet met een flauw groene fluorescentie; na verdamping van het oplosmiddel blijven bruine vetachtige druppels over; onoplosbaar is de kleurstof o. a. in water, azijnzuur en zoutzuur. Het absorptiespectrum van de kleurstofoplossing vertoont een donkeren band, die het geheele blauwe en violette deel van het spectrum omvat, ongeveer van af streep *F*.

Onder het mikroskoop maken de protoplasten dikwijls den indruk gelijkmatig oranje gekleurd te zijn, maar toch ziet men de kleurstof ook wel in druppels in het protoplasma liggen. Ik vermoed, dat dit steeds het geval is, maar dat deze druppels meestal zoo klein zijn, dat men ze niet meer afzonderlijk onderscheidt.

De schimmel bezit de merkwaardige eigenschap, deze kleurstof uitsluitend in het licht te vormen. Kweekt men *Monilia sitophila* in het duister, dan blijven het mycelium en de conidiën kleurloos; wordt een dergelijke kultuur nu in diffuus daglicht geplaatst, dan begint na 2 tot 3 uur een lichtrose tint op te treden, die langzamerhand in oranjerood overgaat. Reeds een inwerking van het licht gedurende 15 minuten is voldoende om enkele uren later een flauw rose tint te zien ontstaan, die dan echter niet in oranje overgaat. Zelfs scheen een nog kortere verlichting een geringe kleusverandering teweeg te brengen; was de inwerking echter korter dan 5 minuten, dan bleef het mycelium wit.

Het bleek verder, dat het de blauwe en violette stralen zijn (dus juist die, welke door de kleurstof geabsorbeerd worden), die de bovengenoemde werking uitoefenen. Wordt de schimmel gekweekt in licht, dat hetzij door een kaliumbichromaatoplossing of door een oplossing van de kleurstof zelf is gegaan, dan blijft het mycelium kleurloos, terwijl een helder oranjegele tint optreedt, wanneer de kultuur verlicht wordt door stralen, die door een oplossing van koperoxyd ammoniak zijn heengegaan.

De beteekenis van deze kleurstofproductie voor het leven van de plant is mij nog niet duidelijk; wellicht worden de enzymen, die de schimmel produceert, hierdoor beschermd tegen den invloed van het licht; ik stel mij voor, dit punt nog nader te onderzoeken.

Zeer dikwijls neemt de voedingsbodem, waarop de schimmel gekweekt wordt, een bruine kleur aan, vooral in oude kulturen. Dit is geheel onafhankelijk van den invloed van het licht, maar hangt daarentegen samen met de chemische samenstelling van den voedingsbodem. De bruine kleur treedt namelijk alleen dan op, wanneer de voedingsbodem eiwitstoffen, peptonen of tyrosine bevat, zoodat

hier waarschijnlijk gedacht moet worden aan een afscheiding van tyrosinase.

Voedingsvoorwaarden.

Monilia sitophila groeit zeer goed op tal van natuurlijke voedingsbodems, zooals *Arachiszaden*, brood, wortelen, melk, vleeschextract, pruimen- of rozijnenextract en iets minder goed op kippeneiwit, aardappelen of schijfjes appel.

Bij het gebruik van voedingsbodems van nauwkeurig bekende samenstelling blijkt, dat eiwitstoffen en pepton als koolstof- en stikstofbron voor onze schimmel kunnen dienst doen, waardoor de waarde van dergelijke stoffen als stikstofhoudend voedsel alleen moeilijk te bepalen is. Laat men deze buiten rekening, dan blijkt een van de beste bronnen voor de stikstof te zijn (wanneer glucose als koolstofvoedsel gegeven wordt) tyrosine, verder asparagine, asparaginezuur, leucine en de anorganische nitraten, ammoniumzouten en nitrieten, eindelijk alanine en glyocol. Een slechte stikstofbron zijn ureum en hippuurzuur, terwijl eindelijk nog minder als zoodanig dienst kunnen doen kreatine en coffeine. Verschillende van de hier genoemde organische verbindingen kunnen trouwens ook als koolstofvoedsel dienen, hoewel zich dan meestal geen krachtig ontwikkeld mycelium vormt.

Als koolstofbron komen in de eerste plaats in aanmerking behalve de reeds genoemde eiwitstoffen en peptonen, de koolhydraten. Van die, welke onderzocht werden, moet vooreerst genoemd worden de raffinose, terwijl ook zeer goed als koolstofvoedsel kunnen gebruikt worden zetmeel, dextrine, maltose en cellulose, in mindere mate glucose, fructose, mannose en glycogeen, eindelijk saccharose, galactose, lactose, arabinose, arabine en inuline. Aromatische verbindingen schijnen niet als koolstofbron te kunnen dienen, daarentegen wel verschillende niet-koolhydraten uit de vetzurreeks: onder de alcoholen in de eerste plaats glycerine, verder manniet, erythriet, dulciet en in zeer geringe mate aethylalcohol. Van de zuren (in den vorm van zouten) kunnen genoemd worden azijnzuur, melkzuur, wijnsteenzuur, appelzuur, eindelijk ook zuuramiden en amidozuren, zooals asparagine, asparaginezuur, glyocol. Vetten zijn een slechte koolstofbron, hoewel de schimmel er ten slotte toch wel eenige ontwikkeling mee bereikt.

Hoewel ik in deze korte mededeeling niet uitvoeriger op de voedingsvoorwaarden wil ingaan, verdienen nog een paar zaken daaromtrent nadere vermelding. Het temperatuuroptimum voor de ontwikkeling van *Monilia sitophila* ligt bij ongeveer 30° C.; bij deze tem-

peratuur nu kunnen verschillende stoffen nog als voedsel gebruikt worden, die bij $\pm 15^{\circ}$ C. als zoodanig waardeloos zijn. Wil men de schimmel dus bij gewone kamertemperatuur kweken, dan gelukt dit alleen, wanneer de voedingsvoorwaarden gunstig zijn gekozen, terwijl ook dan nog de ontwikkeling tamelijk langzaam plaats heeft.

Verder moet nog opgemerkt worden, dat de waarde van een bepaald stikstofvoedsel afhankelijk is van het daarbij aanwezige koolstofvoedsel en omgekeerd. Vergelijkt men b. v. met elkaar als koolstofbron maltose, glucose, lactose, saccharose en glycerine, dan blijkt maltose de krachtigste ontwikkeling te geven, wanneer tyrosine, glyocol, hippuurzuur, kreatine of leucine als stikstofbron dienst doen, terwijl saccharose het beste koolstofvoedsel is met asparaginezuur als stikstofbron en eindelijk, wanneer als zoodanig alanine gebezigd wordt, de ontwikkeling bij glycerinevoeding drie maal sterker is dan bij een van de andere onderzochte stoffen. Het komt mij voor, dat de verklaring van dit verschijnsel misschien gezocht moet worden in de meerdere of mindere gemakkelijheid, waarmee de plant uit het aangeboden koolstof- en stikstofvoedsel eiwit kan vormen. Wij weten toch uit proeven bij hogere planten, door HANSTEEN ¹⁾, dat Lemna uit asparagine en glucose eiwit kan vormen, maar niet uit asparagine en saccharose; omgekeerd weer wel uit saccharose en glyocol, maar niet uit glucose en glyocol.

Eindelijk moet bij zulke proeven onderscheid gemaakt worden tusschen de waarde van een bepaald koolstofvoedsel als plastisch materiaal voor het leveren van de bouwstoffen van het plantenlichaam en als ademhalingsmateriaal. Het komt mij voor, dat dit het duidelijkste blijkt, wanneer men vergelijkt het resultaat van de voeding met glycerine alleen, raffinose alleen en van beide gecombineerd. Gebruikt men als voedsel 100 ccm. van een vloeistof, die behalve 0,5 pCt. NH_4NO_3 en de noodige verdere anorganische zouten 3,27 pCt. glycerine bevat, dan krijgt men na ongeveer twee weken een oogst van ± 25 mgr. (uitgedrukt in droge stof van de schimmel). Neemt men in plaats van de glycerine 0,16 pCt. raffinose, dan is de oogst onder gelijke omstandigheden ongeveer 19 mgr; combineert men die beide echter, zoodat de voedingsvloeistof bevat 0,16 pCt. raffinose en 3,24 pCt. glycerine dan is de oogst ± 150 mgr. Om een even groote oogst te krijgen met raffinose alleen, moet men 2,5 pCt. van deze stof aan de kultuurvloeistof toevoegen, terwijl met glycerine zulk een oogst niet verkregen kan worden. Een verklaring is te vinden, wanneer men aanneemt, dat glycerine zeer moeilijk

¹⁾ Jahrb. für wiss. Botanik. 33. 1899. p. 417.

gebruikt kan worden als bouwstof van protoplasma of celwand (ten minste bij aanwezigheid van NH_4NO_3 als stikstofbron), daarentegen een goed ademhalingsmateriaal is.

Zoowel op een zuren als op een alkalischen voedingsbodem kan de schimmel zich ontwikkelen; men kan aan 100 ccm. voedingsvloeistof tot 10 ccm. $\frac{1}{10}$ norm. zwavelzuur toevoegen, zelfs 25 ccm. $\frac{1}{10}$ norm. kaliloog, terwijl toch ontwikkeling plaats heeft.

De schimmel kan anaërobiontisch leven; zoowel in BUCHNER'sche buizen, waar de zuurstof door pyrogallol en natronloog geabsorbeerd wordt, als in een stroom waterstofgas krijgt men een vrij krachtige ontwikkeling, ofschoon minder dan in lucht. Het schijnt mij toe, dat de ontwikkeling des te geringer wordt, naarmate men de laatste sporen vrije zuurstof beter verwijderd heeft, zoodat bij volledige afwezigheid van dit element in vrijen toestand de ontwikkeling vermoedelijk geheel stil staat. In een waterstofatmosfeer vindt CO_2 ontwikkeling plaats en wordt alcohol gevormd.

Ontledingen, door Monilia sitophila teweeggebracht.

Zoowel vetten als eiwitstoffen en koolhydraten ondergaan bepaalde ontledingen, wanneer zij in een kultuurvloeistof gebracht worden, waarin zich *Monilia sitophila* bevindt.

Vetten worden, hoewel zeer langzaam, gesplitst in glycerine en vrije vetzuren, waarbij vermoedelijk de glycerine door de schimmel als voedsel gebezigd wordt. Men kan dit verschijnsel gemakkelijk zien, door *Monilia sitophila* te kweken in een vloeistof, die als koolstofvoedsel botervet of Arachisolie of een ander vet bevat en waaraan men tevens een weinig lakmoesoplossing heeft toegevoegd. De ontwikkeling van de schimmel vindt zeer langzaam plaats en te gelijkertijd ziet men de kleur van de oplossing meer en meer rood worden; bij afwezigheid van vetten vormt de schimmel geen zuur. Deze ontleding wordt waarschijnlijk teweeggebracht door een afgescheiden enzym, een lipase. Kweekt men de schimmel op melk, dan wordt deze na eenigen tijd zuur, en te gelijker tijd slaat de caseïne neer, wat m. i. moet toegeschreven worden aan de ontleding van de vetten der melk. Wanneer dan ook melk, door filtratie vetvrij gemaakt, gebezigd wordt als voedingsbodem voor onze *Monilia*, ziet men geen neerslag meer ontstaan, maar integendeel het geringe neerslag, dat bij sterilisatie optreedt, langzamerhand opgelost worden. Dit laatste is een gevolg van de afscheiding van een proteolytisch enzym, waarover ik zoo dadelijk iets meer zal zeggen. De donker-

bruine kleur, die deze vloeistoffen daarbij aannemen, is, zooals boven reeds opgemerkt werd, een gevolg van de aanwezigheid van eiwitstoffen.

Voedingsgelatine wordt door de schimmel vloeibaar gemaakt en dit zoowel in neutralen, als alkalischen of zwak zuren toestand, bij aanwezigheid en bij afwezigheid van vrije zuurstof. Het vermoeden lag dus voor de hand, dat een proteolytisch, in het bijzonder een tryptisch enzym afgescheiden wordt. Maakt men een kultuur in een peptonoplossing, filtreert men deze na eenigen tijd af en brengt men ze in buisjes met gestolde gelatine (onder toevoeging van een antisepticum, zooals toluol of thymol), dan blijkt het, dat de gelatine aan de oppervlakte langzamerhand opgelost wordt; dit geschiedt niet, wanneer de bedoelde vloeistof eerst gekookt is, zoodat dus blijkbaar een gelatineoplossend enzym door de schimmel afgescheiden was. De hoeveelheid van dit enzym is echter zeer gering, waardoor het onderzoek er van zeer moeilijk wordt. Bovendien blijkt de afscheiding afhankelijk te zijn van de voeding van de schimmel; men vindt het b. v. wel, wanneer als voedsel gegeven is pepton, niet bij voeding met glycogeen en $\text{NH}_4 \text{NO}_3$. Ik heb echter niet zeer veel aandacht aan dit verschijnsel geschonken, omdat iets dergelijks bij een van de koolhydraten veel duidelijker is waar te nemen en daar beter te meten is.

De splitsing der eiwitstoffen gaat zeker verder dan het ontstaan van peptonen, o.a. is gemakkelijk de vorming van NH_3 te constateeren. Het blijkt trouwens ook uit de volgende proef, dat pepton ontleed wordt door het hier bedoelde enzym (of enzymen); wanneer men van een peptonvoedingsvloeistof de schimmel affiltreert en dan de vloeistof met een weinig toluol laat staan, vermindert langzamerhand de linksdraaiing, die een gevolg is van de aanwezigheid van pepton. Deze verandering van de draaiing vindt niet plaats, wanneer de vloeistof eerst korten tijd op 100°C . is verwarmd. Ontledingsproducten van eiwit vindt men trouwens ook in kulturen, waaraan men geen spoor van eenige eiwitstof heeft toegevoegd, b. v. in glycerine en KNO_3 oplossing. Deze kunnen hier alleen ontstaan zijn uit het protoplasma van reeds afgestorven cellen van de schimmel.

Het uitvoerigst werd door mij onderzocht de werking door *Monilia sitophila* op koolhydraten uitgeoefend. Zetmeel, dextrine, saccharose en maltose worden door de schimmel gehydrolyseerd, lactose wordt niet veranderd, hoewel het, zooals boven gezegd is, als voedsel dienst kan doen. Cellulose wordt wel aangetast en in een reduceerende suiker omgezet, die echter blijkbaar weer spoedig als voedsel verbruikt wordt, zoodat men meestal slechts een flauwe reductie van koper-

proefvocht waarneemt bij kultuurvloeistoffen, waarin cellulose als koolstofvoedsel aanwezig was. De aantasting van de cellulose is onder het mikroskoop gemakkelijk te zien, wanneer men de schimmel op Arachiszaden kweekt, de celwanden worden in alle richtingen door de hyphen doorwoerd en zodoende de cellen los van elkaar gemaakt. Het komt mij voor, dat hierin en in de versuikering van het zetmeel (waarnaast de omzetting van eiwitstoffen en vet wel nauwelijks in aanmerking komt) de hoofdbeteekenis van *Monilia sitophila* als technische schimmel gezocht moet worden.

Saccharose wordt omgezet in invertsuiker, maltose in glucose; in beide gevallen heeft men te doen met de werking van enzymen, zooals hieronder nog nader uiteengezet zal worden. Ook de versuikering van het zetmeel is toe te schrijven aan de afscheiding van een enzym (of wellicht van twee enzymen). Deze versuikering is het gemakkelijkst waar te nemen, wanneer de schimmel gekweekt wordt op gekookte rijst. De taaië, kleverige massa wordt langzamerhand dunvloeibaar; terwijl in het eerst de jodiumreactie duidelijk blauw is, wordt deze langzamerhand meer roodachtig en eindelijk blijkt al het zetmeel verdwenen te zijn. De gevormde suiker is d-glucose; dit volgt uit de grootte van de draaiing van het polarisatievlak vergeleken met de reductie van FEHLING's proefvocht en uit de vorming van glucosazon met azijnzure phenylhydrazine. Tijdens het begin van de omzetting blijkt echter de draaiing van het polarisatievlak veel grooter te zijn dan overeenkomt met de koperreductie, wanneer deze berekend wordt als glucose; dit is een gevolg van de vorming van dextrine als tusschenproduct. Slaat men de dextrine met alcohol neer, dan komen in de overgebleven vloeistof de draaiing en koperreductie geheel overeen met die van glucose. Bepaalt men dagelijks de omzettingsproducten, dan vindt men in het begin veel dextrine en weinig glucose, langzamerhand neemt de laatste toe, terwijl de eerste afneemt om eindelijk geheel te verdwijnen, wanneer de glucose een maximum bereikt heeft (ongeveer 43 pCt. van het rijstgewicht), vervolgens neemt ook de glucose weer af; blijkbaar wordt deze door de schimmel verbruikt. De auxanographische methode van BEIJERINCK-WIJSMAN is bij schimmels moeilijk toe te passen, daar deze spoedig een agar-agar- of gelatineplaat geheel overwoekeren. Toch kan men er de omzetting van het zetmeel wel mee waarnemen, wanneer men een agarzetmeelplaat maakt en zich hierop de *Monilia* laat ontwikkelen. Wanneer men nu na een paar dagen een verdunde jodiumoplossing over de plaat giet, blijkt deze op de plaats, waar de ontwikkeling van de schimmel begonnen is, kleurloos te blijven, daaromheen ziet men een roode

zone, die langzamerhand in het blauw van het verdere deel van de plaat overgaat.

Uit zetmeel van verschillende planten ontstaat onder overigens gelijke omstandigheden niet evenveel suiker. In bijzonderheden heb ik dit verschijnsel niet nagegaan; ik vermeld het alleen, omdat het overeenkomt met wat vroeger door mij samen met den Heer PRINSEN GEERLIGS beschreven is bij *Chlamydomucor Oryzae* ¹⁾.

De koolhydraten ondergaan nog verdere omzettingen, daar *Monilia sitophila* ook alcohol produceert en daarmede verschillende esters; deze laatste zijn oorzaak, dat de kulturen een aangename geur verspreiden, die aan appelesence herinnert. Worden deze vluchtige bestanddeelen afgedistilleerd, dan geven zij een duidelijke Jodoformreactie, terwijl bij gefractioneerde distillatie van dit product, het voornaamste deel van het distillaat bij schudding met benzoylchloride en natronloog een stof levert, die door den reuk zich kenbaar maakt als benzoëzure aethylester.

Invloed van de voeding op de afscheiding van enzymen.

De omzettingen van saccharose, maltose en zetmeel worden teweeggebracht door enzymen, die door de cellen worden afgescheiden en dus in de kultuurvloeistof zijn te vinden. Men kan dit gemakkelijk bewijzen door de vloeistof met behulp van filtreerpapier van het mycelium en de voortplantingsorganen van de schimmel te bevrijden en het filtraat nu te vermengen met een oplossing van saccharose of maltose of oplosbaar amyllum, terwijl een weinig toluol of thymol wordt toegevoegd, om de werking van mikro-organismen tegen te gaan. Er blijkt dan na eenigen tijd een omzetting te hebben plaats gehad, die gemeten kan worden door de verandering van de draaiing van het polarisatievlak, of door de koperreductie, of kwalitatief kan worden nagegaan, door de osazonen te maken. Ter controle werd tegelijker tijd een proef genomen met een tweede helft van de vloeistof, nadat deze eerst even opgekookt was; hiermede vonden de omzettingen niet plaats. Het enzym (of beter het mengsel van enzymen) kon trouwens met alcohol worden neergeslagen; na wassching met alcohol werd een geelwit poeder verkregen, dat in water gedeeltelijk oplosbaar was. De oplossing bleek de eigenschappen van de oorspronkelijke vloeistof te bezitten, hoewel in zeer verzwakte mate; evenals dit in andere gevallen bekend is, schijnt dus ook hier alcohol

¹⁾ Verhandelingen Kon. Akad. v. Wet. 2e Sectie. Dl. IV, N^o. 2, 1895.

schadelijk te zijn voor de werkzaamheid der enzymen. In zuiveren toestand (zij het ook als mengsel) verkrijgt men ze trouwens op deze wijze ook niet, daar, zooals ik boven reeds opmerkte, ontledingsproducten van eiwit in elke kultuurvloeistof voorkomen en deze worden ten deele ook door alcohol neergeslagen.

Worden deze enzymen onder alle omstandigheden afgescheiden? Het is bekend, dat voor de klieren van het darmkanaal der hoogere dieren door de onderzoekingen van PAVLOFF en zijn leerlingen aangetoond is, dat de enzymafscheiding indirect geïnfluenceerd wordt door het voedsel, maar door de aanwezigheid van een zenuwstelsel heeft men hier met uiterst gecompliceerde verschijnselen te doen, zoodat het voor de hand lag te zoeken, of bij planten niet in eenvoudiger vorm iets dergelijks te vinden zou zijn. Bij bacteriën was door FERMI¹⁾ waargenomen, dat een gelatine-oplossend enzym alleen afgescheiden wordt bij aanwezigheid van eiwithoudend voedsel, terwijl WORTMANN²⁾ iets dergelijks had meenen te vinden, wat de diastase betreft, waarbij echter opgemerkt moet worden, dat dit laatste onderzoek niet met reinkulturen werd verricht. BROWN en MORRIS³⁾ hebben aangetoond, dat embryos van grassen geen diastase afscheiden, wanneer zij in sterke suikeroplossingen groeien. KATZ⁴⁾ meent, dat *Penicillium glaucum* geen diastase zou afscheiden, wanneer een voldoende hoeveelheid saccharose of glucose in de voedingsvloeistof aanwezig is; m. i. echter laat de gebezigde methode van onderzoek niet toe, deze conclusie te trekken. Eindelijk geeft DUCLAUX⁵⁾ eenige korte opmerkingen over *Penicillium glaucum* en een niet nader gedetermineerde *Aspergillus*, die bepaalde enzymen alleen afscheiden, wanneer zij op bijzondere wijze gevoed worden.

Monilia sitophila heeft mij in de gelegenheid gesteld, dergelijke verschijnselen eenigszins uitvoeriger te bestudeeren. Zooals ik boven reeds zeide, wordt het proteolytische enzym alleen bij bepaalde voeding afgescheiden, maar ik heb dit punt niet nader onderzocht, vooral omdat ik de hoeveelheid enzym wilde meten en dit slechts met juistheid geschieden kan, daar waar ook de omzettingsproducten goed bepaald kunnen worden. Bij het amylolytische enzym stuit men op de moeilijkheid, dat men niet weet, of dit werkelijk een enkelvoudige omzetting is, dan wel een samenwerking van meer

1) Centralblatt für Bakter. u. Parasitenk. X. 1891. p. 401.

2) Zeitschr. f. physiol. Chemie. VI. 1882. p. 287.

3) Journal of the Chem. Soc. LVII. 1890. p. 458.

4) Jahrb. f. wiss. Bot. 31. 1898. p. 599.

5) Traité de Microbiologie. II. 1899. p. 84—88.

enzymen. Ik wil dan ook alleen opmerken, dat een zetmeelversuikerend enzym afgescheiden wordt, wanneer als kookstofvoedsel gegeven wordt zetmeel en dextrine, maar verder ook maltose, glucose, glycerine, melkzuur, appelzuur en azijnzuur, alleen is de hoeveelheid enzym lang niet altijd even groot. De suiker, die daarbij ontstaat, werd met behulp van het osazon geïdentificeerd bij het enzym uit de glycerinevloeistof; het was ook nu d-glucose. Zoo dadelijk zal blijken, waarom dit van belang is.

Zeer nauwkeurig kan daarentegen de inversie van saccharose, of de hydrolyse van maltose bepaald worden. Daarom vestigde ik mijn aandacht op deze beide omzettingen en wel in het bijzonder op de laatste, omdat al spoedig bleek, dat invertase in alle onderzochte gevallen werd afgescheiden, zij het ook niet altijd in even groote hoeveelheid (namelijk, wanneer als koolstofvoedsel werd gebezigd saccharose, glucose, maltose, glycerine, melkzuur, appelzuur en azijnzuur). Geheel anders is het gesteld met het maltose-enzym, dat ik bestempelen zal met den naam *maltoglucose*.

Zooals bekend is, wordt een enzym, dat glucose vormt, door BEIJERINCK en de Deutsche onderzoekers bestempeld met den naam glukase. Wanneer de voorstelling van CROFT HILL¹⁾, dat deze omzetting een omkeerbaar proces is, juist blijkt te zijn, geeft deze naam reeds aanleiding tot verwarring, nog meer echter, wanneer een zelfde plant, zooals *Monilia sitophila*, twee enzymen afscheidt, die beide glucose vormen, het eene uit dextrine (zetmeel), het andere uit maltose. De nomenclatuur van DUCLAUX en zijn school zou zijn maltase, maar hiervoor geldt hetzelfde bezwaar, want zetmeel wordt door verschillende enzymen niet altijd op dezelfde wijze omgezet; moet men dan steeds van amylase spreken? Daar komt nog de verwarring bij, dat maltase volgens DUCLAUX heel iets anders is dan volgens BEIJERINCK en WIJSMAN. Men lost de moeilijkheid m.i. het beste op, door een dubbelen naam te bezigen en dus te spreken van *maltoglucose*. Dezelfde nomenclatuur kan trouwens in alle gevallen gebezigd worden, waar het omzettingsproduct goed bekend en enkelvoudig is.

Maltoglucose nu wordt (met één uitzondering, waarover zoo straks meer) uitsluitend afgescheiden bij voeding van *Monilia sitophila* met sommige koolhydraten en daarbij nog in zeer ongelijke mate. De volgende niet-koolhydraten geven, wanneer zij als koolstofvoedsel dienen, geen aanleiding tot de afscheiding van het hier bedoelde enzym: glycerine, erythriet, manniet, dulciet, isodulciet, sorbiet,

¹⁾ Journal of the Chem. Soc. 1898, p. 634.

aethylacetaat, azijnzuur, melkzuur, appelzuur, barnsteen-
zuur, glyocol, asparagine en tyrosine. In dit lijstje treffen wij o.a.
de glycerine aan; in deze zelfde vloeistof waarin geen maltoglucose
voorkomt, wordt wel het zetmeelversuikerende enzym aangetroffen
en opmerking verdient, dat dit uit het zetmeel glucose doet ontstaan.
Dit bewijst, dat hier de voorstelling van DUCLAUX¹⁾ onhoudbaar is,
volgens welke in al die gevallen, waarin door enzymwerking uit
zetmeel glucose ontstaat, eerst maltose gevormd zou worden, welke
maltose dan door een ander enzym in glucose zou worden omgezet.
Evenmin past hier de meening van BEIJERINCK²⁾, wiens glukase
zoowel maltose als ook erythro- en malto-dextrine in glucose zou
omzetten. Wij moeten dus aannemen, dat hier de omzetting in
glucose plaats heeft, hetzij door een enkel enzym, of door twee enzymen,
waarvan het eene zetmeel in een dextrine omzet en wellicht over-
eenkomt met een van de bestanddeelen der diastase (nl. met de
dextrinase van WIJSMAN³⁾), het andere de dextrine hydrolyseert tot
glucose.

Monilia sitophila scheidt evenmin maltoglucose af bij voeding met
de volgende koolhydraten: arabine, l-arabinose, lactose en inuline
(wanneer Ammoniumzouten of nitraten als stikstofbron dienst doen).
Men moet hierbij bedenken, dat ik natuurlijk bedoel: Geen meetbare
hoeveelheden maltoglucose. Daar de gevoeligste metingen met behulp
van den polarimeter kunnen geschieden, heb ik mij van dit instru-
ment bediend en daarbij veranderingen van draaiing beneden $0,10^\circ$
beschouwd als te liggen binnen de foutengrens. Alleen de arabinose
lag ongeveer bij deze grens, maar wanneer dit al mocht wijzen op
de afscheiding van sporen enzym, dan zou dit toch nog toegeschre-
ven kunnen worden aan onzuiverheden. Dat deze inderdaad van
invloed kunnen zijn, bleek mij o.a. bij de lactose. Zuivere melk-
suiker uit den handel gaf aanleiding tot afscheiding van kleine hoe-
veelheden enzym (wanneer een 5 pCt. oplossing gebezigd werd, was
de vermindering in draaiing $0,36^\circ$ in 3 dagen), maar nadat ik deze
eenige malen gezuiverd had en de proef toen herhaalde werd geen
enzym meer afgescheiden.

Groote hoeveelheden maltoglucose worden afgescheiden, wanneer
de schimmel als koolstofbron te beschikken heeft in de eerste plaats
over raffinose of maltose, verder over handelsdextrine of zetmeel. In
mindere mate is aanleiding tot de afscheiding van het enzym: cel-

1) *Traité de microbiologie*. II. 1899, p. 471 vlg.

2) *Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk.* 2e Abth. I. 1895, p. 221.

3) De diastase beschouwd als mengsel van maltase en dextrinase. Amsterdam 1889.

lulose, nog minder galactose, xylose, glycogeen, terwijl in de laatste plaats in aanmerking komen saccharose en d-fructose. Met deze laatstgenoemde koolhydraten staat nu ongeveer gelijk pepton, terwijl ook in melk een geringe hoeveelheid enzym wordt afgescheiden; in dit laatste geval kan de oorzaak niet gezocht worden in de lactose of het vet, zoodat ook hier de eiwitstoffen van de melk aanleiding moeten zijn tot de afscheiding van de maltoglucose. Zou niet de koolhydraatrest, die waarschijnlijk in het eiwitmolecuul voorkomt, aanleiding zijn tot dit verschijnsel?

In het algemeen zijn het de bestvoedende koolhydraten, die aanleiding geven tot de afscheiding van de grootste hoeveelheid enzym, maar daarom bestaat hiertusschen toch nog geen direct verband, zooals uit het onderstaande tabelletje blijken kan :

Koolstofvoedsel.	Betrekkelijke hoeveelheid afgescheiden enzym.	Geoogste hoeveelheid schimmel (droge stof).
10 pCt. raffinose	10.17	257 mGr.
5 » dextrine	7.17	61 »
2,5 » maltose	5.14	41 »
5 » galactose	0.68	12 »
5 » glycogeen	0.55	36 »
5 » saccharose	0.26	21 »
5 » lactose	0	30 »
5 » pepton	0.50	124 »

Een andere vraag, die echter te beantwoorden viel, was deze, of bij voeding met eenzelfde stof, maar in afwisselende hoeveelheden er een bepaald verband bestaat tusschen de hoeveelheid van het voedsel en de hoeveelheid afgescheiden maltoglucose.

Om de betrekkelijke hoeveelheid enzym te meten, staan ons twee wegen open: de eene is die, dat men nagaat, welke tijd noodig is om dezelfde hoeveelheid stof om te zetten; de hoeveelheden enzym zijn dan omgekeerd evenredig met die tijden. Of wel men bepaalt de hoeveelheid stof, die in gelijke tijden omgezet wordt; in het begin van de reactie zijn deze hoeveelheden evenredig aan de hoeveelheden enzym. Ik heb deze laatste methode gebezigd, na mij eerst nog door eenige voorproeven overtuigd te hebben van haar bruikbaarheid.

Het resultaat van een reeks proeven, die vooral met raffinose, daarnaast ook met maltose genomen werden, was, dat de hoeveelheid

afgescheiden enzym stijgt met de hoeveelheid suiker, die als voedsel gegeven wordt; zolang de laatste nog in geringe hoeveelheid aanwezig is, is de stijging van beide vrijwel evenredig. Maar naarmate de concentratie van de oplossing grooter wordt, ziet men de toename van het afgescheiden enzym kleiner worden, totdat dit een maximum bereikt, om bij nog sterkere toename van de voedselconcentratie te dalen. Dit maximum ligt bij raffinose en maltose bij een concentratie van ongeveer 10 pCt.

Allicht zou men op het denkbeeld komen, dat in die sterke raffinose- en maltoseoplossingen de hoeveelheid afgescheiden enzym kleiner wordt door de groote osmotische drukking van de oplossing; dit is echter niet de oorzaak van het verschijnsel. Ik heb ten einde daaromtrent zekerheid te krijgen de raffinose- en maltoseoplossingen vermengd met verdunde glycerine van zoodanige sterkte, dat alle oplossingen met wisselend suikergehalte toch isotonisch waren. Glycerine werd genomen, omdat deze, zooals boven gezegd werd, geen invloed heeft op de afscheiding van maltoglucose en ook niet versnellend of verlangzamend op de reactie van het enzym inwerkt, ten minste niet in de gebruikte concentratie (dit werd door afzonderlijke proeven bewezen). Het bleek nu, dat in hoofdzaak de hoeveelheden afgescheiden enzym evenzeer stegen met klimmende concentratie ongeveer tot hetzelfde maximum; alleen was de evenredigheid bij zwakke concentraties somtijds minder opvallend dan bij afwezigheid van glycerine. Dit is waarschijnlijk een gevolg van de krachtiger ontwikkeling van het mycelium van *Monilia*, wanneer naast de geringe hoeveelheid raffinose of maltose ook nog glycerine aanwezig was; dit verschijnsel werd boven reeds kort besproken.

Als vanzelf doet zich hierbij de vraag voor, of de verschillende hoeveelheid enzym, die afgescheiden wordt, niet een gevolg zou zijn van den graad van ontwikkeling van de schimmel. Men zou zich kunnen denken, dat elke cel van het mycelium, zoo lang zij leeft een zekere constante hoeveelheid enzym afscheidt en dat dus, hoe krachtiger ontwikkeld het mycelium is, des te meer enzym zal worden afgescheiden. Ik heb getracht, op die vraag eenig antwoord te krijgen, door steeds ook de geoogste schimmelmassa te wegen (na droging). Ik zal een van de zoo verkregen cijferreeksen hier mededeelen:

In kolom I vindt men opgegeven de samenstelling van de voedingsvloeistof, in kolom II de hoeveelheid geoogst mycelium in mgr., in kolom III de hoeveelheid afgescheiden enzym, terwijl kolom IV de hoeveelheid enzym aangeeft, afgescheiden op 100 mgr. droge stof van het mycelium.

	I.			II.	III.	IV.	
1.	0	pCt. raffinose	3.27	pCt. glycerine	25	0	0
2.	0	»	»	3.27	»	»	0
3.	0.16	»	»	3.24	»	»	0.23
4.	0.31	»	»	3.22	»	»	0.21
5.	0.62	»	»	3.16	»	»	0.27
6.	1.25	»	»	3.06	»	»	0.49
7.	2.5	»	»	2.86	»	»	0.77
8.	5	»	»	2.46	»	»	1.23
9.	10	»	»	1.63	»	»	1.13
10.	20	»	»	0	»	»	0.71

Beschouwt men alleen de cijfers van rij 3, 4 en 5 in kolom IV, dan zijn deze vrij wel gelijk, maar verder blijkt er niet veel van eenig verband tussehen de ontwikkeling van het mycelium en de hoeveelheid afgescheiden enzym. Hoewel men een zuivere vergelijking niet zal kunnen maken, daar men dan zou moeten aftrekken van het totale gewicht van de geoogste schimmelmasa, dat gedeelte wat zich in de lucht bevindt, de afgestorven cellen, enz., ziet men toch uit rij 9 en 10, dat de myceliummasa kolossaal kan toenemen (en hier was in beide gevallen zoo goed als alles ondergedoken), terwijl de hoeveelheid afgescheiden enzym vrij wel onveranderd is gebleven.

Terwijl wij dus reeds zagen, dat de aard van het voedsel van grooten invloed is op de al of niet afscheiding van maltoglucose, blijkt thans de hoeveelheid van het beschikbare voedsel eveneens te influenceeren op de hoeveelheid afgescheiden enzym in dien zin, dat beide gezamenlijk stijgen, maar dat zeer groote hoeveelheden voedsel weer storend op de afscheiding van het enzym inwerken.

Er bestaat een zekere neiging, om aan te nemen, dat de afscheiding van enzymen in het algemeen het gevolg zou zijn van het ontbreken van bepaalde voedingsstoffen, als het ware zou wijzen op een hongertoestand van de cel. De hier meegedeelde onderzoekingen zijn met deze opvatting niet in overeenstemming; zij bevatten een waarschuwing tegen het te snel trekken van algemeene conclusiën op dit gebied.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS doet eene mededeeling getiteld: „*De toestandsvergelijking en de theorie der cyclische beweging.*”

Deze mededeeling zal in het verslag der volgende vergadering worden opgenomen.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt namens den Heer Dr. A. SMITS eene mededeeling aan, getiteld: „*Bepaling der dampspanningsvermindering van Na Cl-oplossing bij hoogere temperaturen.*”

Inleiding.

In aansluiting van vroegere onderzoekingen ¹⁾ heb ik tusschen 50° en 80° eenige metingen omtrent de dampspanningsvermindering van Na Cl-oplossingen verricht. De toestel, dien ik hiervoor gebruikte, was een kleine olie-tensimeter van BREMER ²⁾. Het verhittingsbad bestond uit een olie-bad, waarvan de temperatuur door een roer-toestel en electrischen reguleur tot op 0.15° constant gehouden kon worden. De nauwkeurigheid van de toegepaste methode bleek niet grooter te zijn dan 1 m.m. olie. Dit is dan ook de reden, waarom ik de metingen niet beneden de concentratie 0,1 gr. mol. per 1000 gr. H₂O kon voortzetten. De resultaten waren de volgende:

R e s u l t a t e n.

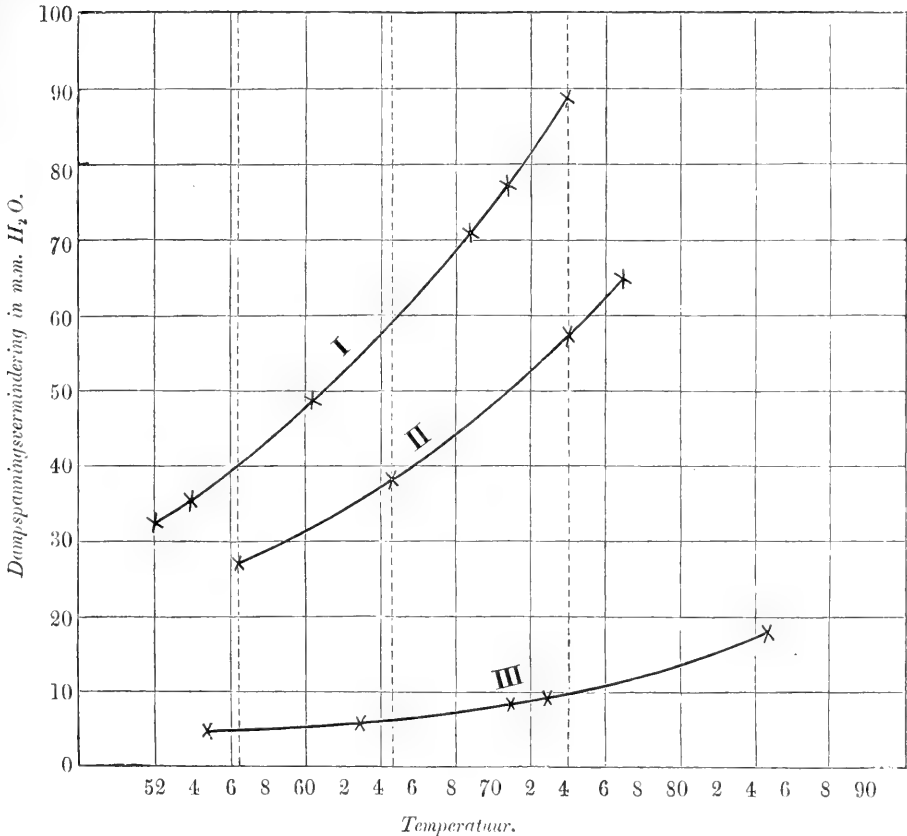
Concentratie in gr. mol. Na Cl per 1000 gr. H ₂ O	Temperatuur.	Waargenomen uitwijking in m.m. olie bij de waarnemings- temperatuur.	Uitwijking in m.m. H ₂ O van 4°.
0.7414	52° .15	36.5	32.5
	54° .0	40.0	35.6
	60° .38	55.0	48.7
	68° .75	80.0	70.5
	70° .9	88.0	77.4
0.4958	56° .4	30.0	26.6
	64° .6	43.5	38.4
	74° .0	65.0	57.0
	77° .0	75.0	65.6
0.0996	54° .4	5.5	4.9
	63° .0	7.0	6.2
	71° .0	10.0	8.8
	73° .0	11.0	9.7
	84° .8	21.0	18.2

¹⁾ Verslag Kon. Akad. v. Wet. 30 Sept. (1899) p. 160; 27 Jan. (1900) p. 471; 21 April (1900) p. 714.

²⁾ Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas 6, 126.

Om de waargenomen uitwijking in olie bij verschillende temperaturen in m.m. H_2O van 4° uit te drukken, werd het soort. gew. der olijfolie bij eenige temperaturen bepaald.

Door middel van de getallen, in de vierde kolom voorkomende, is in de volgende graphische voorstelling der dampspanningsvermindering van de drie verschillende oplossingen bij verschillende temperaturen voorgesteld.



Van drie temperaturen: $56,4^\circ$, $64,6^\circ$ en $74,0^\circ$, zijn de mol. dampspanningsverminderingen der drie oplossingen berekend.

De drukkingen van II waren voor deze temperaturen bekend; bij I en III zijn ze door graphische interpolaties afgeleid, de waarde voor I bij 74° door eene kleine extrapolatie, die wegens het regelmatig verloop der lijn genoegzame zekerheid biedt.

Concentratie	Temperatuur	Dampspannings- vermindering in m.m. H ₂ O van 4°	Mol. dampspannings- vermindering in m.m. Hg. van 0°	<i>i</i>
0.7414	74°	89.0	8.83	1.77
0.4958	»	57.0	8.49	1.7
0.0996	»	10.5	7.8	1.6
0.7414	64.6°	59.0	5.85	1.77
0.4958	»	38.4	5.66	1.7
0.0996	»	6.5	4.8	1.5
0.7414	56.4°	39.8	3.95	1.75
0.4958	»	26.6	3.92	1.7
0.0996	»	5	3.4	1.5

De waarde van *i* is verkregen door de gevonden mol. dampspanningsvermindering te deelen door de berekende, voor het geval, dat er geen electrolytische dissociatie had plaats gegrepen. Deze theoretische waarde werd verkregen door middel van de vergelijking van VAN 'T HOFF

$$\Delta p = \frac{n}{N} p.$$

Nemen wij nu een oplossing, die 1 gr. mol. per 1000 gr. water bevat en vragen wij dan, wat de mol. dampspanningsvermindering zal zijn van deze oplossing bij 74°, dan zijn dus de gegevens $n = 1$, $N = 55,6$ en $p = 276,6$ (REGNAULT) en bij gevolg

$$\Delta p_{74^{\circ}} = \frac{1}{55,6} \times 276,6 = 4,98.$$

Zoo vinden wij voor 64,6°

$$\Delta p_{64,6} = \frac{1}{55,6} \times 183,7 = 3,30$$

en voor 56,4°

$$\Delta p_{56,4} = \frac{1}{55,6} \times 125,65 = 2,26.$$

Overzicht der Resultaten.

Hoewel de nauwkeurigheid van de gebezigde methode véél kleiner is, dan die bij gebruikmaking van mijn micro-manometer en kooktoestel, bleek zij toch nog groot genoeg te zijn, om het verloop der mol. dampspanningsvermindering als functie van de concentratie aan te geven. Er blijkt dan uit de proeven, dat de moleculaire dampspanningsvermindering van $56-74^{\circ}$ geen minimum vertoont, doch voortdurend met de concentratie toeneemt.

Op grond van deze resultaten uit te spreken, dat het minimum, dat bij 100° door middel van de kookpuntsmethode tusschen de concentraties 0,5 en 0,1 gr. mol. per 1000 gr. H_2O is gevonden, bij 74° reeds verdwenen is, komt mij te stout voor. Een herhaling van deze metingen volgens een nauwkeuriger methode zou op deze interessante kwestie een antwoord kunnen geven. Hierop is echter voorloopig nog niet veel kans. De groote moeielijkheid is gelegen in de temperatuur. Om verder te komen zou men in staat moeten zijn het bad bij elke temperatuur tot op $0,05^{\circ}$ constant te houden; dit is echter nog niet bereikt kunnen worden. Wel kan men zich voorstellen een bad van zeer constante temperatuur te verkrijgen, door de een of andere vloeistof te laten koken onder een druk, die tot op 1 m.m. H_2O constant gehouden wordt door den manostaat¹⁾, doch in hoever deze methode voor mijn doel practisch goed uitvoerbaar is, zal nog moeten blijken.

De stand van zaken is op 't oogenblik de volgende :

1^o. Met den micro-manometer is gevonden, dat bij 0° tusschen de concentraties 0,05 en 2 gr. mol. per 1000 gr. H_2O , zoowel bij electrolyten als bij niet-electrolyten, de mol. dampspanningsvermindering met de concentratie toeneemt uitgezonderd bij KN_3 .

2^o. Ook met den olie-tensimeter is van 56° tot 74° tusschen de concentraties 0,1 en 1 gr. mol. per 1000 gr. H_2O bij $NaCl$ -oplossingen een toeneming der mol. dampspanningsvermindering waargenomen bij stijging der concentratie.

3^o. Eveneens is met mijn kooktoestel bij 100° voor KCl en $NaCl$ -oplossingen tusschen de concentraties $\pm 0,3$ en 1,0 gr. mol. hetzelfde verloop der mol. kookpuntsverhooving waargenomen, d. w. z. een toeneming der mol. kookpuntsverhooving bij stijging der concentratie. Tusschen de concentraties 0,1 en 0,5 gr. mol., bij $\pm 0,3$ gr. mol.,

¹⁾ Verslag 27 Nov. (1897) blz. 321.

werd echter bij deze methode een minimum der mol. kookpuntsverhooging waargenomen en daarmee een minimum van i , hetgeen bij de metingen onder 1 en 2 niet voor den dag is gekomen. Het is zeer opmerkelijk, dat ook bij de kookpuntsmethode bleek, dat oplossingen van KNO_3 van de concentratie 0,05 tot 1 gr. mol. een uitzondering op het algemeene verloop maken.

Zonderling is het, dat dit verschijnsel door de vriespuntsmethode nog niet is ontdekt.

Amsterdam, Scheik. Laboratorium der Universiteit.

Januari 1901.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt, namens den Heer Dr. A. SMITS, eene mededeeling aan, getiteld: „*Eenige opmerkingen over de resultaten verkregen bij de bepaling der dampspanningsvermindering en vriespuntverlaging van niet-zeer verdunde oplossingen*”.

De Heer VAN LAAR ¹⁾ heeft met behulp van de leer der thermodynamische potentiaal nauwkeurige formules afgeleid voor de dampspanningsvermindering, kookpuntsverhooging en vriespuntsverlaging. Deze afleidingen brengen het voordeel mede, dat zij toegepast kunnen worden, zoowel op verdunde als op meer geconcentreerde oplossingen, waardoor het mogelijk is ook de uitkomsten van onderzoekingen van niet-zeer verdunde oplossingen quantitatief met elkaar te vergelijken.

De formule voor de dampspanningsvermindering luidt als volgt:

$$\log \frac{p_0}{p} = f - \log c. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

p_0 = dampspanning van het oplossingsmiddel

p = „ „ van de oplossing

c = concentratie = $\frac{n}{N+n}$

f is een factor, die voor verdunde oplossingen = 0 is.

Voor de kookpuntsverhooging geldt de vergelijking:

$$\Delta \tau = \tau - \tau_0 = \frac{R \tau \tau_0}{W} (f - \log c). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

1) Zeitschr. Physik. Chemie 15, S. 457 (1894).

τ en τ_0 zijn de absolute kookpunten van oplossing en oplosmiddel.
 W = moleculaire verdampingswarmte van het oplosmiddel.
 R = gasconstante.

Voor de vriespuntsverlaging hebben wij de analoge formule

$$\Delta \tau = \tau_0 - \tau = \frac{R \tau \tau_0}{S} (f - \log c) (3)$$

waarin S de moleculaire smeltingswarmte van het oplosmiddel beteekent.

Daar nu de waarden van f in de verschillende formules alléén bij dezelfde temperatuur vergelijkbaar zijn, kunnen wij b. v. voor de temperatuur 0° het verband afleiden, dat er bestaan moet tusschen de vriespuntsverlaging en de dampspanningsvermindering.

Uit (1) en (3) volgt:

$$\log \frac{p_0}{p} = \frac{\Delta \tau}{\tau \tau_0} \cdot \frac{S}{R} .$$

of

$$\log \frac{p_0}{p} = \Delta \tau \frac{S}{R \tau_0^2} \cdot \frac{\tau_0}{\tau} (4)$$

Nu is voor het geval water als oplosmiddel gekozen wordt:

$$\frac{S}{R \tau_0^2} = \frac{1}{1863} \times \frac{18.016}{1000}$$

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{\tau_0}{\tau_0 - \Delta \tau} = \frac{1}{1 - \frac{\Delta \tau}{\tau_0}} = 1 + \frac{\Delta \tau}{\tau_0} +$$

dus vergelijking (4) wordt:

$$\log \frac{p_0}{p} = \frac{\Delta \tau}{1.863} \times \frac{18.016}{1000} \left(1 + \frac{\Delta \tau}{\tau_0} + . . . \right) . . . (5)$$

Nu is echter

$$\begin{aligned} \log \frac{p_0}{p} &= \log \frac{p_0}{p_0 - \Delta p} = \log \frac{1}{1 - \frac{\Delta p}{p_0}} = \\ &= - \log \left(1 - \frac{\Delta p}{p_0} \right) = \frac{\Delta p}{p_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta p}{p_0} \right)^2 \end{aligned}$$

indien wij de hoogere machten dan 2 verwaarloozen.

Derhalve is

$$\frac{\Delta p}{p_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta p}{p_0} \right)^2 = \frac{\Delta \tau}{1,863} \left(1 + \frac{\Delta \tau}{\tau_0} \right) \times \frac{18,016}{1000} \dots (6)$$

Berekenen wij nu uit de vriespuntsbepalingen van RAOULT¹⁾ door middel van deze verg. (6) $\frac{\Delta p}{p_0}$, dan krijgen wij voor rietsuiker het volgende.

Rietsuiker.

TABEL I.

Concentratie in gr. mol per 1000 gr. H ₂ O	$\Delta \tau$	$\frac{\Delta \tau}{1,863}$	$\frac{\Delta \tau}{1,863} \left(1 + \frac{\Delta \tau}{\tau_0} \right)$	$\frac{\Delta p}{p_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta p}{p_0} \right)^2$	$\frac{\Delta p}{p_0}$
1.0107	2.0897	1.122	1.130	0.02036	0.02015
0.5056	0.9892	0.5310	0.5329	0.009600	0.009554
0.2500	0.4806	0.2580	0.2585	0.004657	0.004646
0.1250	0.2372	0.1273	0.1274	0.002295	0.002292
0.0652	0.1230	0.06602	0.06605	0.001190	0.001189
0.0285	0.0532	0.02856	0.02857	0.0005147	0.005147

Door vermenigvuldiging van de getallen in de laatste kolom met $p_0 = 4,62$ krijgen wij de dampspanningsvermindering, die overeenkomt met de vriespuntsverlaging door RAOULT waargenomen.

Om deze getallen met mijn laatst verkregen resultaten voor rietsuikeroplossingen²⁾ te kunnen vergelijken, heb ik door interpolatie de dampspanningsverminderingen berekend voor dezelfde concentraties, waarbij RAOULT zijne bepalingen heeft verricht. Het resultaat is het volgende:

1) Zeitschr. f. Physik. Chemie 27, S. 638 (1898).

2) Verslag Kon. Akad. v. Wet. 30 Sept. 1899, p. 162. N.B. Als grootste concentratie staat daar 1.9811; dit moet zijn 1.0089.

TABEL II.

Concentratie.	Δp in m.m. Hg RAOULT.	Δp in m.m. Hg SMITS.	Vershil.	%
1.0107	0.09289	0.09090	— 0.00199	— 2.1
0.5056	0.04414	0.04446	+ 0.00032	+ 0.7
0.2500	0.02146	0.02167	+ 0.00021	+ 0.9
0.1250	0.01059	0.01072	+ 0.00013	+ 1.0
0.0652	0.00549	0.00557	+ 0.00008	+ 1.5
0.0285	0.00238	0.00240	+ 0.00002	+ 0.8

Deze overeenstemming is dus zóér goed voldoende.

De verschillen zijn ongeveer van de grootte der waarnemingsfouten.

Berekenen wij nu op dezelfde wijze, als dit voor Rietsuiker geschied is, uit de door RAOULT waargenomen vriespuntsverlaging van NaCl-oplossingen de dampspanningsvermindering en vergelijken wij dan deze getallen met die, door directe meting verkregen, dan vinden wij het volgende:

Chloornatrium.

TABEL III.

Concentratie.	$\Delta \tau$	$\frac{1.863}{\Delta \tau}$	$\frac{\Delta \tau}{1.863} \left(1 + \frac{\Delta \tau}{\tau^0} \right)$	$\frac{\Delta p}{p_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta p}{p_0} \right)^2$	$\frac{\Delta p}{p_0}$
1.0000	3.4237	1.838	1.8610	0.03353	0.03297
0.4887	1.6754	0.8993	0.9048	0.01630	0.01617
0.2393	0.8211	0.4407	0.4420	0.007962	0.007930
0.1179	0.4077	0.2188	0.2191	0.003917	0.003939
0.05829	0.2073	0.1113	0.1114	0.002007	0.002005

T A B E L IV.

Concentratie	Δp in m.m. Hg RAOULT	Δp in m.m. Hg SMITS	Vershil	%
1.0000	0.1523	0.1437	0.00860	— 5.6
0.4887	0.07470	0.06937	0.00533	— 7
0.2393	0.03664	0.03367	0.00297	— 8
0.1179	0.01820	0.01646	0.00174	— 9.5
0.0582	0.00926	0.00800	0.00126	—13.6

Hier is van een overeenstemming absoluut geen sprake en tevens merken wij op, dat het verschil met de verdunning voortdurend toeneemt.

Voor ik verder ga wil ik even aantonen, dat, wanneer ik de resultaten van RAOULT met de mijne had vergeleken door berekening van den factor i , ik feitelijk een fout zou hebben begaan, ofschoon, zooals straks blijken zal, deze fout zoo klein is, dat zij alleen bij de grootste concentratie voor den dag komt.

Volgens VAN 'T HOFF, kunnen wij uit de dampspanningsvermindering en vriespuntsverlaging den factor i berekenen volgens de formules :

$$i_d = \frac{\Delta p}{p_0} \cdot \frac{N}{n} \dots \dots \dots (7)$$

en

$$i_v = \Delta \tau \frac{S}{R\tau_0^2} \cdot \frac{N}{n} \dots \dots \dots (8)$$

Hieruit volgt :

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \Delta \tau \frac{S}{R\tau_0^2} \dots \dots \dots (9)$$

Deze vergelijking is voor uiterst verdunde oplossingen volkomen waar, doch voor niet-zeer verdunde oplossingen is zij niet meer geldig. Voor deze heeft VAN LAAR dan ook, in plaats van de vergelijking (9), de betrekking (4) gevonden

$$\log \frac{p_0}{p} = \Delta \tau \frac{S}{R\tau_0^2} \cdot \frac{\tau_0}{\tau}$$

of

$$\frac{\Delta p}{p_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta p}{p_0} \right)^2 = \Delta \tau \frac{S}{R\tau_0^2} \cdot \frac{\tau_0}{\tau}$$

Wij zien hier uit, dat voor niet-zeer verdunde oplossingen beide leden van vergelijking (9) te klein zijn. Was de fout in beide leden even groot, dan zou zij uit het verschil der vergelijkingen (7) en (8) natuurlijk wegvallen, waardoor een vergelijk der resultaten van niet-zeer verdunde oplossingen ook was tot stand te brengen door toepassing der vergelijkingen (7) en (8).

Waren de verg. (7) en (8) van algemeene toepassing, dan moest voor alle concentraties

$$i_d = i_v$$

en daar

$$i_d + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta p}{p_0} \right)^2 \frac{N}{n} = i_v \frac{\tau_0}{\tau}$$

zou dus

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta p}{p_0} \right)^2 \frac{N}{n} = i_v \left(\frac{\tau_0}{\tau} - 1 \right) \dots \dots \dots (10)$$

Deze vergelijking is voor niet-zeer verdunde oplossingen niet meer waar, want dan wordt

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta p}{p_0} \right)^2 \frac{N}{n} > i_v \left(\frac{\tau_0}{\tau} - 1 \right) \dots \dots \dots (11)$$

Voor de meeste der onderzochte oplossingen is dit verschil echter zoo klein, dat men het kan verwaarloozen. Voor de grootste concentratie, 1 gr. mol. per 1000 gr. water, komt het daarentegen duidelijk voor den dag. Dit is het gemakkelijkst aan te toonen door de volgende tabel, waarin i uit de mol. vriespuntsverlaging resp. uit de mol. dampspanningsvermindering is berekend door deze getallen te deelen door 1.863 resp. 0,08316.

Rietsuiker.

T A B E L V.

Concentratie.	mol. vriespunts- verlaging.	mol. dampspannings- vermindering.	<i>i</i>		Verschil in %
			RAOULT	SMITS	
1.0107	2.0676	0.08994	1.110	1.082	— 2.5
0.5056	1.9565	0.08761	1.050	1.057	+ 0.7
0.2500	1.9224	0.08668	1.033	1.042	+ 0.9
0.1250	1.8976	0.08576	1.020	1.031	+ i
0.0652	1.8860	0.08543	1.013	1.027	+ 1.4
0.0284	1.8667	0.08421	1.004	1.013	+ 0.9

Chloornatrium

T A B E L VI.

Concentratie.	mol. vriespunts- verlaging.	mol. dampspannings- vermindering.	<i>i</i>		Verschil in %
			RAOULT	SMITS	
1.0000	3.4237	0.1437	1.838	1.728	— 6.1
0.4887	3.4283	0.1419	1.840	1.707	— 7
0.2393	3.4313	0.1407	1.842	1.692	— 8
0.1179	3.4581	0.1396	1.856	1.679	— 9.5
0.05829	3.5564	0.1372	1.909	1.650	—13.6

Vergelijken wij nu de verschillen in de laatste kolom van deze tabellen met die in de vijfde kolom van de tabellen II en IV, dan zien wij, dat zij over het algemeen goed met elkaar overeenstemmen alléén bij de grootste concentratie is het verschil hier 0,4 resp. 0,5 pCt. grooter. Voor deze concentratie is de ongelijkheid, door verg. (11), voorgesteld dan ook zeer merkbaar.

Berekenen wij b.v. voor de concentratie 1,0107 gr. mol. tabel V

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta p}{p_0} \right)^2 \frac{N}{n} \text{ en } i_v \left(\frac{r_0}{r} - 1 \right),$$

dan vinden wij voor de eerste grootheid de waarde 0,012 en voor de tweede 0,008. Tellen wij nu bij de *i* van RAOULT 0,008 en bij

die van mij 0,012 op, dan krijgen wij natuurlijkerwijze weer evenals in tabel II voor deze concentratie een verschil van 2,1 pCt. Op dezelfde wijze verdwijnt het verschil van 0,5 pCt. bij de grootste concentratie van Na Cl.

Het voorgaande zegt ons dus tot welke concentratie wij in dit geval een vergelijking door middel van i kunnen doorvoeren. Bij de concentratie 1 gr. mol. zijn wij dus genoodzaakt te eindigen.

Tot de concentratie 1 gr. mol. moeten de waarden van i tot op 0,1 à 0,2 pCt. met elkaar overeenstemmen, langs welke wegen zij ook verkregen zijn. Hierbij moeten wij dan echter niet vergeten, dat de factor i dan niet als dissociatie factor moet beschouwd worden, doch als een factor, waarvan wij de juiste beteekenis nog niet kennen.

Dat i voor niet zeer verdunde oplossingen in het algemeen met de concentratie toeneemt, acht ik een onomstootelijk feit.

De dampspanningsbepalingen bij 0° en tusschen 50° en 70°¹⁾ en eveneens de kookpuntsbepalingen (van de concentratie \pm 0,3 gr. mol. naar hoogere concentraties) leiden tot deze uitspraak.

Dat RAOULT, die zijne proeven tot de concentratie 1 gr. mol. voortzette, voortdurend een daling van i waarnam bij toeneming der concentratie wijst op een fout. Ook RAOULT had bij zijn niet zeer verdunde oplossingen een stijging van i met de concentratie moeten waarnemen.

De mogelijkheid van een fout in RAOULT's bepalingen wordt nog versterkt door de jongste mededeeling van CHROUSTCHOFF²⁾ getiteld: „Recherches Cryoscopiques”, waarbij de thermometer vervangen is door een thermo-element. De nauwkeurigheid bedroeg 0,0005°. Hij vond bij Na Cl tusschen de concentraties $\frac{1}{4}$ en $\frac{1}{64}$ gr. mol. een constante moleculaire vriespuntsverlaging. Bij K Br vond hij tusschen de concentraties $\frac{1}{4}$ en $\frac{1}{123}$ gr. mol. *een toeneming der moleculaire vriespuntsverlaging bij stijging der concentratie*. Bij K₂ SO₄ nam hij daarentegen tusschen de concentraties $\frac{1}{4}$ en $\frac{1}{64}$ gr. mol. het omgekeerde verloop waar. Dat een kleine verandering der methode invloed heeft op de resultaten en zelfs het verloop verandert, bewijst: dat bij de vriespuntsmethode althans voor electrolyten nog onbekende fouten bestaan. Dat CHROUSTCHOFF de concentratie van de oplossing bepaalt na het uitvriezen van ijs, acht ik een zéér groote verbetering.

Eindelijk zijn er ook nog vriespuntsbepalingen, waarbij een mini-

1) Zie vorige verhandeling.

2) Comptes Rendus CXXXI, p. 883 (1900).

mum van i is gevonden, evenals ik dit door middel van de kookmethode bij Na Cl en K Cl oplossingen heb aangetoond. JONES, CHAMBERS en FRAZER ¹⁾ vonden nl. minima bij oplossingen van de chloriden en bromiden van Mg, Ca, Sr en Ba en verder bij Ca SO₄, H₃ PO₄, H Cl, CH₃ CO O Na, Cd J₂, Sr J₂ en Zn Cl₂. In den regel liggen deze minima beneden de concentratie 0,5 gr. mol.

Amsterdam, Scheik. Laboratorium der Universiteit, Jan. 1901.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N^o. 67 — vervolg — uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: J. C. SCHALKWIJK. „*Nauwkeurige Isothermen. I. Metingen en berekeningen over de correctie voor het volumen van den kwikmeniscus bij standaard-gasmanometers.* — (Vervolg).

§ 6. We kunnen nu de gevonden formules zoodanig veranderen, dat ze het in § 3 bedoelde interpolatieoppervlak voor de gemiddelde hoogte voorstellen langs de grenzen $R = 0$ en $\delta = 0$.

Voor de nauwe buisjes vindt men dan:

$$f = \frac{1}{2} \delta R + \frac{1}{6} \delta^3 R + \frac{1}{96} \frac{s}{H} \delta R^3 (1 + \delta^2)^3 \dots \quad (\text{I})$$

en voor kleine waarden van δ :

$$f = \delta R \left\{ 1 - \frac{\sum \frac{1}{(n!)^2 (n+1)} \left(\frac{s}{4H} R^2 \right)^{n-1}}{\sum \frac{1}{(n!)^2} \left(\frac{s}{4H} R^2 \right)^{n-1}} \right\} \dots \quad (\text{II})$$

Men merke hierbij op, dat in beide uitdrukkingen de factor van δR grooter dan $\frac{1}{2}$ is.

Om met behulp van deze formules nu f in de grensgevallen te kunnen berekenen, moeten wij invoeren de waarde van $\frac{s}{H}$. Deze is ons niet juist bekend. Eene gelukkige omstandigheid is echter, dat voor de beide grensgevallen eene onzekerheid in $\frac{s}{H}$ van weinig belang

¹⁾ Americ. Chem. Journ. Vol. 23, p. 89 en 512 (1900).

voor de in § 4 bedoelde aansluiting is. Immers voor kleine waarden van R treedt in de formule (I), $\frac{s}{H}$ pas op in den term, waarin ook R^3 optreedt, zoodat eene verandering in $\frac{s}{H}$ slechts zeer geringen invloed op f heeft. Evenzoo is de invloed van eene verandering in de waarde van $\frac{s}{H}$ bij kleine waarden van δ gering bij waarden van R kleiner dan 0.45 cM.

Om dit aan te toonen heb ik voor $\delta = 0,05$ twee menisci uitgerekend, waarbij ik niet aangenomen heb $\frac{H}{s} = 0,0354$ cM²., welk getal uit de opgaven van QUINCKE kan worden afgeleid voor kwik, drie uur na de vorming van een druppel, doch 0,0433 cM²., voor kwik, onmiddellijk na de vorming van den druppel ¹). Dan is voor :

$$R = 0,588 \text{ cM. } f = 0,0168,$$

$$R = 0,455^5 \text{ » } f = 0,0125;$$

terwijl voor $\frac{H}{s} = 0,0354$ cM². gevonden wordt voor :

$$R = 0,588 \text{ cM. } f = 0,0172,$$

$$R = 0,455^5 \text{ " } f = 0,0127.$$

Wij kunnen dus de rechtstreeksche metingen met de grensgevallen berekend in de onderstelling $\frac{H}{s} = 0,0354$ cM². zonder bezwaar tot het interpolatievlak aanvullen. Uit § 7 zal blijken, dat deze waarde inderdaad wel mag worden gesteld in plaats van die, welke bij de door ons waargenomen menisci bestond.

Ik ga nu eerst de kromme construeeren, die f voorstelt als functie van δ bij 't buisje met 0,283 cM. straal (kromme I in fig. VI van de plaat) ²).

¹) Overigens is ook dit getal verre van zeker; immers uit tweëerlei reeksen van proefnemingen bij 20° C., vond QUINCKE ook nog waarden, die overeenkomen met $\frac{H}{s} = 0,0391$ en $\frac{H}{s} = 0,0396$ cM².

²) Afgedrukt in het vorige Verslag.

Daartoe heb ik van 't punt A uit in horizontale richting uitgezet δ , waarbij $0,0025 = 1$ mm. genomen is, en in verticale richting f , waarbij $0,0005 = 1$ mm.

Zoo zijn uit de gemeten menisci ontstaan de punten B , C , D en E , waarbij men wel moet opmerken, dat de kromme niet door deze punten zelf bepaald wordt, maar door de voorwaarde, dat B en E en evenzoo C en D telkens *even ver* ter weerskanten moeten liggen (zie §§ 2 en 3).

Verder zijn met de nog niet vereenvoudigde formule:

$$f = \delta R - \sum \frac{\alpha_n}{n+1} R^{2n}$$

berekend de volgende waarden:

$$\delta = 0,0991 ; f = 0,0148 \quad \text{voorgesteld door het punt } F ;$$

$$\delta = 0,0708 ; f = 0,0105 \quad \text{» » » » } G ;$$

$$\delta = 0,0425 ; f = 0,00627 \quad \text{» » » » } H.$$

Daarna is lijn I getrokken.

Op dezelfde wijze is lijn II in de figuur VI, ontstaan voor het buisje met 0,382 cm. straal. Van het punt A uit zijn op dezelfde wijze δ en f afgezet en daardoor ontstaan de punten L , M , N en O , waarbij weer de puntenparen zijn L en N , alsmede M en O . Berekend zijn weer de punten P en Q .

Lijn III in dezelfde figuur VI gold voor een buisje met 0,5814 cm. straal, en is ook uitgezet van 't punt A uit. De puntenparen zijn hier S en T , alsmede U en V ; berekend zijn weer W en X . De punten S' en T' alsmede U' en V' behooren bij metingen in een ongeveer even wijd buisje. De lijn over W en X is moeilijk over de puntenkoppels te trekken. Aangezien ik echter geen buizen gebruik van meer dan 0,4 cm straal, ben ik hier niet verder op ingegaan, omdat toch bij zulke wijde buizen de rand niet meer volkomen cirkelvormig is en er bij de meting moeilijk parallaxis te vermijden is.

Alsnu is geteekend fig. IV, waar f als functie van R telkens voor dezelfde waarde van δ is uitgezet. De constructie-eenheden zijn weer voor f : $0,0005 = 1$ mm. en voor R : $0,0025 = 1$ mm.

Eerst zijn geteekend de punten voor $R = 0,2832$ cm. van lijn I voor de waarden van δ : 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,4; de rechte lijn, waarop deze punten liggen is in fig. IV eveneens aangegeven met 1.

Vervolgens de punten voor $R = 0,382$ cM. van lijn II voor dezelfde waarden van δ ; de rechte is ook weer aangegeven met 2.

Daarna zijn berekend de punten voor $R = 0,04$ cM. en $R = 0,1$ cM. en ten slotte berekend een aantal punten volgens de formule (II) alle voor $\delta = 0,05$.

De punten Y en Z zijn die, welke met de waarde $\frac{H}{s} = 0,0433$ cM². zijn berekend.

Ik kon nu de lijn trekken voor $\delta = 0,05$, waardoor het type voor de lijnen $\delta = \text{constant}$, bekend wordt. Tevens kon geteekend worden telkens het begin dier lijnen bij kleine waarden van R , en ze konden dus worden voortgetrokken over de punten gegeven door de lijnen 1 en 2.

De verdere fig. VI is weer uit fig. IV afgeleid door telkens voor dezelfde waarde van R in fig. IV, de bij elkaar behorende waarden van δ en f op te zoeken en die opnieuw van A uit af te zetten als bij de lijnen I, II en III in fig. VI. De kromme V in fig. VI is van het buisje met 0,409 cM. straal, waarvan slechts één meniscus gemeten was. De overige lijnen in fig. VI behooren bij 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35 en 0,4 cM. straal.

§ 7. Het beloop van de meridiaandoorsnede van den meniscus kan wanneer $\frac{H}{s}$ volkomen bekend was, ook grafisch worden gevonden, op de door Lord KELVIN ¹⁾ aangegeven wijze. Immers is ρ de kromtestraal aan den top van den meniscus, r_1 de kromtestraal in 't punt P van de normaaldoorsnee loodrecht op het meridiaanvlak en r_2 de kromtestraal in 't meridiaanvlak, dan kan men voor de vergelijking schrijven:

$$\frac{1}{r_2} = \frac{s}{H} h + \frac{2}{\rho} - \frac{1}{r_1},$$

zoodat, wanneer men van den top met een bepaalde kromtestraal uitgaat, men steeds r_2 kan berekenen, als men eenige waarde voor $\frac{s}{H}$ aangenomen heeft. Daarvoor heb ik weer genomen de waarde 28,25, dus voor $\frac{H}{s} = 0,0354$ cM²., waarbij alle maten in cM. moeten zijn uit-

¹⁾ Op eene vraag aan Prof. PERRY naar de teekeningen van menisci volgens deze methode vervaardigd, antwoordde deze, dat die niet in het stuk in de Transactions van de Royal Society of Edinburgh gepubliceerd en later verloren geraakt zijn.

gedrukt. Zoo is geteekend fig. VIII, op 10 maal grootere schaal, waarbij $\varrho=0,8$ cM. genomen is¹⁾. Hier is voor r_1 en h telkens aangenomen de waarden, die ze in 't beginpunt van elk element van de meridiaankromme hebben, zoodat de kromming stellig te klein is. Zoo is fig. IX geteekend, waarbij h genomen is, zooals ze aan 't einde van elk element is, zoodat de kromming te groot is. Beide krommen zijn vereenigd in fig. X op de oorspronkelijke, 30 maal grootere schaal en daar is als waarschijnlijke meridiaan-doorsnee de gemiddelde kromme geteekend. Fig. XI stelt voor den meniscus, als de kromtestraal aan den top 1,1 cM. is; ze was geteekend op 25 maal grootere schaal, maar is hier met enkele constructielijnen weer op drie maal kleinere schaal gereproduceerd, terwijl nu telkens als h genomen is de hoogte van 't midden van elk kromme-element en evenzoo voor r_1 de waarde, welke die kromtestraal in 't midden zou hebben.

Uit de oorspronkelijke teekeningen van de figuren X en XI heb ik weer voor verschillende waarden van R (den straal van de buis), den pijl en den inhoud van den meniscus, en hieruit weer δ en f berekend en ook deze waarden aangegeven in fig. VI door vierkantjes: de afwijking van de reeds geteekende kromme lijnen blijft beneden de door ons gestelde grens. Men vindt de volgende waarden:

R .	p .	δ .	I .	f .	in fig. VI aangegeven door:
0,2	0,03	0,15	$\pi \times 0,000619$	0,0155	β
0,25	0,0487	0,195	$\pi \times 0,001582$	0,0253	γ
0,2832 (I)	0,0653	0,230	$\pi \times 0,00278$	0,0346	δ
»	0,0424	0,150	$\pi \times 0,00180$	0,0225	η
0,3	0,0758	0,253	$\pi \times 0,00367$	0,0408	ϵ
»	0,0493	0,164	$\pi \times 0,00238$	0,0264	θ
0,35	0,115	0,329	$\pi \times 0,00786$	0,0642	ζ
»	0,0727	0,208	$\pi \times 0,00484$	0,0395	ι
0,382 (II)	0,092	0,241	$\pi \times 0,00748$	0,0513	κ
0,4	0,105	0,262	$\pi \times 0,00976$	0,0610	λ

¹⁾ Deze teekening, zoowel als fig. IX, is oorspronkelijk op 30 maal grootere schaal uitgevoerd en daarbij is de kromme niet, zooals in de figuur in vier, doch in vier-en-twintig elementen verdeeld; in de reproductie op drie maal kleinere schaal zijn slechts vier constructielijnen getrokken.

§ 8. Uit de zooeven opgegeven afmetingen voor menisci afgeleid uit de waarde $\frac{H}{s} = 0,0354 \text{ cM}^2$. volgt wel, dat het verschil in de waarde, die $\frac{H}{s}$ bij de menisci heeft gehad, welke ik aan rechtstreeksche meting onderwierp, niet veel invloed op de bepaling van den inhoud kan hebben gehad.

Het kwik in de buisjes, gebruikt voor die bepaling van den inhoud der menisci, werd geheel op dezelfde wijze behandeld als bij de calibratie van mijne piëzometerbuizen. Men heeft dus zoo groote zekerheid als te verkrijgen is, dat de getalwaarden afgeleid uit de rechtstreeksche metingen der menisci van toepassing zijn op de menisci, die bij de calibratie voorkomen.

Ook voor niet veel afwijkende waarden van $\frac{H}{s}$, gelijk zij misschien kunnen voorkomen, wanneer de piëzometerbuizen met samengeperst gas gebruikt worden, zullen de thans gevonden waarden voor de menisci zeker vrijwel gebruikt mogen worden.

In het algemeen is het duidelijk, dat uit de differentiaalvergelijking voor h en r dezelfde betrekking gevonden zal worden, wanneer men de lengte-eenheid verandert in de verhouding van den wortel van $\frac{H}{s}$. Daarbij

blijft δ onveranderd. Wordt dus $\frac{H}{s}$ van 0,0354 tot 0,0433 cM^2 . dan moet men om dezelfde waarden te kunnen blijven gebruiken de lengte-eenheid $\sqrt{1,225}$ of 1,107 maal grooter nemen. Wenscht men bv. voor $\delta = 0,35$ en $R = 0,3 \text{ cM.}$, f te kennen voor $\frac{H}{s} = 0,0433 \text{ cM}^2$. dan

moet men zoeken bij $\delta = 0,35$ en $R = 0,271 \text{ cM.}$; men vindt dan $f = 0,0506$ en de gewenschte waarde is 0,0560, terwijl men uit de gemeten waarden vindt: 0,0566; wat dus eene afwijking zou geven van ruim 1 pCt., dus binnen de door ons aangegeven grens. Voor wijdere buizen wordt de afwijking grooter; wenscht men bijv. bij

$\delta = 0,35$ en $R = 0,4 \text{ cM.}$, f te kennen voor $\frac{H}{s} = 0,0433 \text{ cM}^2$,

dan vindt men in Fig. IV bij $\delta = 0,35$ en $R = 0,361 \text{ cM.}$, door de kromme voor $\delta = 0,35$ een weinig door te trekken: $f = 0,0735$ en dus is de gezochte waarde 0,0814; terwijl uit Fig. VI volgt voor de gemeten waarde 0,0904, een belangrijk verschil, waarbij wij echter opmerken, dat deze getallen nu niet de nauwkeurigheid bezitten van de waarden bij kleinere δ , omdat ze verkregen zijn

door de lijnen voor $R = \text{const.}$ en $\delta = \text{const.}$ iets buiten het waarnemingsgebied door te trekken. Uit de beide gegeven voorbeelden blijkt, dat bij het grooter worden van H , bij wijde buizen ($R=0,4 \text{ cM.}$), de gemiddelde hoogte merkbaar kleiner wordt. Uit de ligging der punten ζ , z en λ zou dan volgen, dat bij de proeven $\frac{H}{s}$ juist iets kleiner geweest was dan $0,0354 \text{ cM}^2$. Terwijl dus voor de calibratie onze uitkomsten met vrij groote zekerheid kunnen worden toegepast, hangt dit bij 't gebruik van samengeperst gas af van de vraag, hoe $\frac{H}{s}$, of zooals we dezen factor dan schrijven moeten: $\frac{H_{1,2}}{s_1 - s_2}$ met den druk van 't gas verandert. Evengoed als belangrijke veranderingen van $\frac{H}{s}$ door aanraking van het kwikoppervlak met de lucht ontstaan, kan daarop de aanraking met een sterk samengeperst gas van invloed zijn. Daar ik daaromtrent echter geene aanwijzingen heb kunnen verkrijgen, heb ik bij mijne berekeningen aangenomen, dat de invloed van den druk op $\frac{H_{1,2}}{s_1 - s_2}$ verwaarloosd mag worden; later kunnen daaromtrent misschien weer correcties worden aangebracht.

Dat deze correcties voor mijne isothermbepalingen waarschijnlijk echter niet van belang zullen worden, volgt daaruit, dat de wijde buis slechts tot 8 atm. gebruikt wordt, waarbij de verandering van $\frac{H}{s}$ door den druk zeker nog slechts zeer klein kan zijn; terwijl juist bij hooge drukken het volumen gemeten wordt in nauwere buizen, en we hebben aangetoond, dat de invloed van $\frac{H}{s}$ des te minder wordt, naarmate de buis nauwer wordt.

§ 9. Hoewel mijn onderzoek naar het volumen van den kwikmeniscus verricht is, om de correcties bij de calibraties van, en bij de metingen met onze piëzometerbuizen te leeren kennen, heb ik toch, met het oog op mogelijke onderzoekingen, waarbij de meniscus nog nauwkeuriger bekend moet zijn, de *waarden van f* zoo juist mogelijk afgelezen in de figuren IV en VI op de oorspronkelijke teekening, waarvan de schaal nog $2\frac{1}{2}$ maal zoo groot was als op de plaat. We kunnen de verkregen waarden vereenigen in het volgende tabelletje; de waarden, die daarbij onmerkbaar van de gemiddelde hoogte van het bolsegment afwijken zijn met kleine letter gedrukt. Om in 't oog te doen vallen voor welke menisci de afwij-

king van een bolsegment pas van belang wordt bij onze nauwkeurige isothermbepaling, heb ik deze in de tabel onderstreept¹⁾. De waarden door extrapolatie verkregen, zijn cursief gedrukt.

R in cM.	δ							
	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4
0.05	0.00126	0.00252	0.0038	0.00506	0.00637	0.00773	0.0091	0.0107
0.1	0.00252	0.00504	0.0076	0.0102	0.0128	0.0155	0.0183	0.0213
0.15	0.00376	0.00756	0.0114 $\frac{1}{2}$	0.0153	0.0192 $\frac{1}{2}$	0.0232 $\frac{1}{2}$	0.0274	0.0318
0.2	0.00505	0.0103	0.0155	0.0206	0.0257	0.0310	0.0366	0.0426
0.25	0.0065 $\frac{1}{2}$	0.0131	0.0196 $\frac{1}{2}$	0.0261 $\frac{1}{2}$	0.0327	0.0393	0.0462	0.0536
0.3	0.0080	0.0159	0.0239	0.0320	0.0401	0.0483	0.0566	0.0657
0.35	0.0093 $\frac{1}{2}$	0.0188	0.0283	0.0384	0.0489	0.0592	0.0700	0.0815
0.4	0.0108 $\frac{1}{2}$	0.0218	0.0331	0.0453	0.0583	0.0737	0.0904	

Ik heb gemeend de tabel in dezen vorm te moeten laten staan, aangezien wegens de geringe kromming der lijnen in de fig. IV en VI, hier eene betere interpolatie mogelijk is, dan wanneer ik het volumen had opgeschreven, uitgedrukt in den pijl en den straal.

Moet men echter vele menisci berekenen bij eenzelfde buiswijdte, dan moeten daarvoor tabelletjes uit de voorgaande worden afgeleid.

Komen we ten slotte op het getallenvoorbeeld van § 1 terug, dan berekenen we uit deze tabel bij eene doorsnede van 0,5 cM² en een pijl van 0,14 cM. voor den inhoud 0.045 cc., terwijl het bolsegment 0,0365 cc. oplevert: we vinden dus een verschil van nagenoeg 0,0085 cc. of 23 pCt., of ruim 7 maal de bij onze metingen toegelaten fout, zoodat de in deze mededeelingen berekende correctie voor de door ons bedoelde nauwkeurige metingen, onmisbaar is.

¹⁾ Bij de calibratie van de piezometerbuis met 0.4 cM. straal kwamen 15 menisci voor, waarvan de hoogten afwisselden van 0.087 ($\delta=0.22$) cM. tot 0.143 ($\delta=0.36$) cM., gemiddelde hoogte 0.114 ($\delta=0.28^{\circ}$) cM.; bij de metingen kwamen daarbij 80 menisci voor van 0.092 ($\delta=0.23$) cM. tot 0.144 ($\delta=0.36$) cM. hoogte; de meeste tusschen 0.108 ($\delta=0.27$) en 0.127 ($\delta=0.32$) cM., gemiddeld 0.115 ($\delta=0.29$) cM. Bij de buis met 0.283 cM. straal, kreeg ik bij de calibratie 16 menisci van $p=0.042$ ($\delta=0.15$) tot $p=0.095$ ($\delta=0.33^{\circ}$) cM., gemiddeld $p=0.073$ ($\delta=0.258$) cM.; bij de metingen 33 menisci van $p=0.031$ ($\delta=0.11$) tot $p=0.121$ ($\delta=0.43$) cM., gemiddeld $p=0.075$ ($\delta=0.265$) cM. De derde en vierde buis zijn voldoende nauw om de correctie op het bolsegment achterwege te kunnen laten.

Natuurkunde. — De Secretaris biedt, namens Dr. G. BAKKER voor het Verslag eene mededeeling aan: „*Bijdrage tot de theorie der elastische stoffen*”.

Wanneer wij van elektrische en magnetische krachten afzien zoo zijn de krachten, welke op een lichaam werken, de zwaartekracht, de uitwendige drukking of spanning en de inwendige molekulairdruk en thermische druk. Ofschoon in de theorie der elasticiteit de stof vervangen wordt door een continu agens en er dus niet rechtstreeks sprake is van werkingen tusschen molekulen, zoo zal ik mij toch aan de algemeene uitdrukkingwijze houden, zij het dan ook dat mij de benaming kracht van samenhang geschikter zou voorkomen dan de benaming molekulairdruk.

Evenals in de theorie der kapillariteit neemt men ook in de theorie der elasticiteit krachten aan, welke zich alleen merkbaar maken bij zeer kleine afstanden. Onderstelt men dat die krachten een potentiaal hebben, zoo zou de potentiaalfunctie

$$- \int \frac{e^{-qr}}{r}$$

welke een bijzonder geval is van de algemeene functie van Dr. C. NEUMANN,

$$A \frac{e^{-\alpha r}}{r} + \frac{B e^{-\beta r}}{r} + \frac{C e^{-\gamma r}}{r} + \dots$$

hier goede diensten kunnen doen, want neemt men q slechts zeer groot, zoo zullen de krachten tusschen twee volume-elementen zeer snel afnemen met den afstand.

Deze potentiaalfunctie werd door VAN DER WAALS als een waarschijnlijke functie voor de kapillairkrachten gevonden in zijn thermodynamische theorie der kapillariteit. Later is deze functie door mij verder nagegaan in twee opstellen, aan de Akademie aangeboden 28 October en 25 November 1899 en verder toegepast in mijn studie „Zur Theorie der Kapillarität” (Zeitschrift für phys. Chemie XXXIII, 4. 1900).

Men denke zich in het te beschouwen lichaam een „oneindig klein” volume-element en neme die ruimte tevens als eenheid van volume aan. Zijn U , B en \mathcal{D} resp. de viriaal der uitwendige krachten, die der molekulare aantrekkingskrachten en die van den ther-

mischen druk, zoo is de totale viriaal per eenheid van volume bijv.:

$$F = U + B + \mathcal{O}^{-1}) \dots \dots \dots (1)$$

De ribben van het kubiekvormig gedachte element denk ik mij evenwijdig aan de hoofddrukassen voor het beschouwde punt en kies er de coördinaten-assen evenzoo evenwijdig aan. De algemeene uitdrukking voor de viriaal:

$$F = - \sum \frac{1}{2} (Xx + Yy + Zz)$$

geeft dan onmiddellijk:

$$U = \frac{1}{2} (p_1 + p_2 + p_3) \dots \dots \dots (2)$$

wanneer p_1, p_2 en p_3 de hoofddrukkingen voorstellen.

Zijn S_1, S_2 en S_3 de moleculaire spanningen in diezelfde richtingen en stelt θ de thermische druk in het bedoelde punt voor, zoo is:

$$p_1 = \theta - S_1, \quad p_2 = \theta - S_2 \quad \text{en} \quad p_3 = \theta - S_3$$

of

$$p_1 + p_2 + p_3 = 3\theta - (S_1 + S_2 + S_3).$$

Derhalve:

$$U = \frac{3}{2} \theta - \frac{1}{2} (S_1 + S_2 + S_3). \dots \dots \dots (3)$$

Daar de thermische druk alleen afhangt van den toestand der stof in de onmiddellijke nabijheid van het punt ²⁾, waarvoor θ geldt ³⁾, kunnen wij voor θ ook de waarde nemen, welke die grootheid zou hebben als *bij dezelfde temperatuur* de stof rondom het beschouwde punt dezelfde dichtheid had als in het punt zelf. Nemen wij nu voor het agens, dat het isotroop gedachte lichaam bij deze beschouwingen gaat vervangen de potentiaal functie:

$$-f \frac{e^{-qr}}{r}$$

aan, zoo geldt voor dat agens de differentiaalvergelijking:

1) Van de werking der zwaartekracht wordt afgezien.

2) In tegenstelling met de moleculaire aantrekkingskrachten.

3) Zeitschrift für phys. Chemie XXXIII, 4 1900 p. 478.

$$\nabla_2 V = q^2 V + 4\pi f \varrho^{-1}.$$

Voor een gebied dat groot genoeg is en waarvoor wij de dichtheid ϱ overal even groot denken is $\nabla_2 V = 0$ en dus:

$$V = -4\pi f \lambda^2 \varrho$$

of $2\pi f \lambda^2$ door a vervangende: $\left(\lambda = \frac{1}{q}\right)$

$$V = -2a\varrho$$

terwijl de spanning S nu wordt:

$$S = \frac{V^2}{4\pi f \lambda^2} = a\varrho^2 \quad ^2) \dots \dots \dots (4)$$

Noemen we den druk in dit geval p dan is dus:

$$p = \theta - a\varrho^2 \quad ^3) \dots \dots \dots (5)$$

p is de druk van de homogene phase met de dichtheid ϱ van het beschouwde punt en bij de temperatuur van dat punt.

Uit (5) volgt:

$$\frac{3}{2} p v = \frac{3}{2} \theta v - \frac{3}{2} a \varrho \quad (v = \text{specifiek volume}) \dots \dots (6)$$

Is nu F_1 het viriaal van de steeds homogeen gedachte massa per eenheid van *massa*, zoo is:

$$F_1 = \frac{3}{2} p v + \frac{3}{2} a \varrho + \mathcal{G}_1 \dots \dots \dots (7)$$

want, zooals gemakkelijk aangetoond kan worden is de viriaal: $\frac{3}{2} \times$

1) Konink. Akad. v. Wetenschappen: Verslag van 25 Nov. 1899 p. 2.

2) Konink. Akad. v. Wetenschappen: Verslag van 25 Nov. 1899 p. 219 en 320.

3) Gold dus voor een isotrope stof met een bepaalde dichtheid voor den thermischen druk de uitdrukking $\theta = \frac{RT}{v-b}$ zoo zou men dus dezelfde toestandsvergelijking krijgen als de VAN DER WAALS'sche voor gassen en vloeistoffen.

potentiele energie met tegengesteld teeken. (Zie Zeitschrift für phys. Chemie XXI. 3. 1896. pg. 503). Verder is $\frac{3}{2} p v$ de viriaal der uitwendige krachten en ϑ_1 die van den thermischen druk (per eenheid van massa).

Door substitutie van de waarde voor $\frac{3}{2} p v$ uit (6) in (7):

$$F_1 = \frac{3}{2} \theta v + \vartheta_1$$

Onderstellen wij nu dat de totale viriaal van de massa-eenheid, evenals bij vloeistoffen en gassen, een zuivere temperatuurfunctie is en verder ϑ_1 alleen afhangt van de dichtheid (en temperatuur) zoo is:

$$F_1 \varrho = F \text{ en } \vartheta_1 \varrho = \vartheta$$

en dus volgens (1):

$$U + B + \vartheta = \frac{3}{2} \theta + \vartheta$$

Door substitutie in (3):

$$B = \frac{1}{2} (S_1 + S_2 + S_3) (8)$$

of in woorden:

de viriaal der molekulairkrachten per eenheid van volume is de helft van de som der drie hoofdspanningen.

Stelt men in de uitdrukkingen, welke ik in het reeds aangehaalde opstel voor de spanningen p_{xx} , p_{yy} en p_{zz} (pag. 318) gevonden heb $A = -f$ en $B = 0$, waardoor de potentiaalfunctie

$$\frac{Ae^{-qr} + Be^{qr}}{r} \text{ overgaat in } -f \frac{e^{-qr}}{r}$$

zoo krijgt men:

$$- 8 \pi f p_{xx} = \left(\frac{dV}{dx}\right)^2 - \left(\frac{dV}{dy}\right)^2 - \left(\frac{dV}{dz}\right)^2 - q^2 V$$

$$- 8 \pi f p_{yy} = \left(\frac{dV}{dy}\right)^2 - \left(\frac{dV}{dz}\right)^2 - \left(\frac{dV}{dx}\right)^2 - q^2 V$$

$$- 8 \pi f p_{zz} = \left(\frac{dV}{dz}\right)^2 - \left(\frac{dV}{dx}\right)^2 - \left(\frac{dV}{dy}\right)^2 - q^2 V$$

Door samentelling:

$$- 8 \pi f (p_{xx} + p_{yy} + p_{zz}) = - \left\{ \left(\frac{dV}{dx} \right)^2 + \left(\frac{dV}{dy} \right)^2 + \left(\frac{dV}{dz} \right)^2 \right\} - 3 q^2 V$$

De som der spanningen $p_{xx} + p_{yy} + p_{zz}$ is dus onafhankelijk van de richtingen der ribben van het beschouwde kubiekvormig gedachte elementje. We kunnen dus die som door $S_1 + S_2 + S_3$ voorstellen en vinden dus:

$$B = \frac{R^2}{16 \pi f} + \frac{3V^2}{16 \pi f \lambda^2} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (9) \quad \left(\lambda = \frac{1}{q} \right)$$

De spanningen S_2 en S_3 loodrecht op de krachtlijnen bleken gelijk te zijn. Er werd voor gevonden:

$$S_2 = S_3 = \frac{R^2}{8 \pi f} + \frac{V^2}{8 \pi f \lambda^2}$$

en

$$S_1 = \frac{R^2}{8 \pi f} - \frac{V^2}{8 \pi f \lambda^2}$$

terwijl voor de potentieele energie in de eenheid van volume gevonden werd:

$$W = - \frac{R^2}{8 \pi f} - \frac{V^2}{8 \pi f \lambda^2}.$$

Gemakkelijk toont men dus nu de betrekking aan:

$$S_2 - S_1 = - 3 W - 2 B \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (10)$$

of in woorden:

Het verschil der spanningen loodrecht op en in de richting der krachtlijnen (per eenheid van oppervlak) is gelijk 3 maal de arbeid om de stof oneindig te verdunnen verminderd met tweemaal de viriaal der moleculaire aantrekkingskrachten (per eenheid van volume).

Dilatatie.

Zijn λ en μ twee konstanten, zoo heeft men volgens KIRCHHOFF voor de projecties der verplaatsingen van een punt, welks coördinaten x , y en z zijn:

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\partial u}{\partial x} + \lambda \frac{\partial v}{\partial y} + \lambda \frac{\partial w}{\partial z} = -X_x \quad (-X_x \text{ is dus een spanning})$$

$$\lambda \frac{\partial u}{\partial x} + (\lambda + 2\mu) \frac{\partial v}{\partial y} + \lambda \frac{\partial w}{\partial z} = -Y_y$$

$$\lambda \frac{\partial u}{\partial x} + \lambda \frac{\partial v}{\partial y} + (\lambda + 2\mu) \frac{\partial w}{\partial z} = -Z_z$$

Door samentelling:

$$(3\lambda + 2\mu) \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = -(X_x + Y_y + Z_z).$$

De tweede factor in het linker lid stelt de dilatatie voor, en wordt gewoonlijk door het teeken ∇ aangeduid. Derhalve:

$$\nabla = - \frac{X_x + Y_y + Z_z}{3\lambda + 2\mu} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (11)$$

De grootheden X_x , Y_y en Z_z komen overeen met de grootheid, welke wij bij een vloeistof den hydrostatischen druk zouden noemen. Worden dus de molekulare spanningen door S_{xx} enz. aangegeven, zoo is:

$$X_x = \theta - S_{xx}$$

$$Y_y = \theta - S_{yy}$$

$$Z_z = \theta - S_{zz}$$

Door substitutie van θ uit (3)

$$X_x + Y_y + Z_z = 3\theta - (S_{xx} + S_{yy} + S_{zz}) = 3\theta - (S_1 + S_2 + S_3) = 2U$$

of volgens (11)

$$\nabla = - \frac{2U}{3\lambda + 2\mu} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (12)$$

Toepassingen.

1. *Uitrekking van een prisma.* Wij denken ons in de richting der lengte-as aan beide uiteinden een kracht S per eenheid van oppervlakte. Passen wij nu op elk volume-element, van het prisma de formule (12) toe, zoo wordt de totale vergrooting:

$$\int \nabla d\tau = - \frac{2 \int U d\tau}{3\lambda + 2\mu}.$$

Voor ruimte-elementen, welke geheel door andere omsloten worden vallen de bijdragen voor de uitwendige viriaal (uitwendig ten opzichte van zoo'n element) weg tegen die van de omringenden en de totale uitwendige viriaal is ten slotte, die van de uitwendige krachten op het prisma uitgeoefend. Die viriaal is in dit geval: $-\frac{1}{2} S l d$.

Derhalve:

$$\int \nabla d\tau = - \frac{2 U}{3\lambda + 2\mu} = \frac{S l d}{3\lambda + 2\mu} \quad (d = \text{doorsnede}).$$

De dilatatie is dus:

$$\frac{S}{3\lambda + 2\mu}$$

2. *Dilatatie van een hollen cilinder.* Zij S de overeenkomstige kracht van zoeven, P en p de krachten per eenheid van oppervlak loodrecht tegen buiten- en binnenoppervlak, positief gerekend in de richting van den straal zoo is, wanneer l de lengte, r en R de stralen in- en uitwendig voorstellen, de viriaal van S :

$$-\frac{1}{2} S l (\pi R^2 - \pi r^2),$$

de viriaal van P :

$$-\frac{1}{2} \Sigma P R = -\frac{1}{2} R \times 2 \pi R l P$$

en die van p :

$$-\frac{1}{2} r \times 2 \pi r l p.$$

Derhalve:

$$-2 U = S l \pi (R^2 - r^2) + 2 \pi l (P R^2 + p r^2).$$

De totale vergrooting gedeeld door het volume $\pi (R^2 - r^2) l$ geeft dus voor de dilatatie:

$$\nabla = \frac{1}{3\lambda + 2\mu} \left\{ S + 2 \frac{PR^2 + pr^2}{R^2 - r^2} \right\}$$

3. Dilatatie van een bolvormige schaal.

Zij p de inwendige, P de uitwendige druk, beide positief gerekend in de richting van de stralen r en R zoo is, volgens de algemeene uitdrukking van de uitwendige viriaal $-\frac{3}{2}pv$, de viriaal van p :

$$-\frac{3}{2}p \times \frac{4}{3}\pi r^3 \text{ en van } P: -\frac{3}{2}P \times \frac{4}{3}\pi R^3.$$

Na deeling door $3\lambda + 2\mu$ en door het oorspronkelijke volume $\frac{4}{3}\pi(R^3 - r^3)$, krijgt men dus voor de dilatatie:

$$\nabla = -\frac{2U}{3\lambda + 2\mu} : \frac{4}{3}\pi(R^3 - r^3) = \frac{3}{3\lambda + 2\mu} \frac{PR^3 + pr^3}{R^3 - r^3}$$

4. OERSTED'S Piëzometer.

Zij V het uitwendig en v het inwendig volume, zoo is hier de viriaal van den uitwendigen druk $p: \frac{3}{2}pV$ en die van den inwendigen druk: $-\frac{3}{2}pv$. Daar nu het oorspronkelijke volume van de wandmassa $V - v$ is, zoo wordt de dilatatie:

$$\nabla = -\frac{1}{3\lambda + 2\mu} \frac{2 \times \frac{3}{2}(V - v)}{V - v} = -\frac{3p}{3\lambda + 2\mu}$$

Wij zien dus dat het verhoudingsgetal ∇ niet afhangt van het uitwendig of inwendig volume noch van den vorm. Het uitwendig volume wordt dus in eene verhouding samengedrukt alsof het vat massief ware, overeenkomstig de opvattingen van COLLADON en STURM en tegengesteld aan die van OERSTED.

Voor de Bibliotheek worden aangeboden door den Heer J. C. KAPTEYN: „Publications of the Astronomical Laboratory at Groningen” N^o. 5; door den Heer STOKVIS, namens het corresponderend Lid J. FORSTER te Straatsburg, 3 brochures: *a.* van den Heer H. KAYSER: „Die Flora der Strassburger Wasserleitung”; *b.* van den Heer E. SCHLESINGER: „Die Leukoeytose bei experimentellen Infectionen”; *c.* van den Heer R. WEIL: „Die Entstehung des Solanins in den Kartoffeln als Product bacterieller Einwirkung”.

Na resumtie van het behandelde wordt de vergadering gesloten.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING
DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 23 Februari 1901.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD: Ingekomen Stukken, p. 529. — Mededeeling van den Heer J. A. C. OUDEMANS over den inhoud van het 6e en laatste deel (Abtheilung) van zijn verslag „Over de triangulatie van Java”, p. 530, (met één plaat). — Rapport van de Heeren H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN en W. H. JULIUS namens de Commissie van voorbereiding der waarnemingen van de totale Zonsverduistering op 18 Mei 1901”, p. 543. — Mededeeling van den Heer ERNST COHEN: „Over de oplosbaarheidsregel van ETARD” (Aangeboden door Prof. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 560. — Mededeeling van den Heer C. H. WIND: „Over de onregelmatigheden van het cadmium-normaalement” (Aangeboden door Prof. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 565. — Mededeeling van den Heer LORENTZ: „De stralingswetten van BOLTZMANN en WIEN”, p. 572. — Mededeeling van den Heer VAN DER WAALS: „De toestandsvergelijking en de theorie der cyclische beweging” p. 586. — Mededeeling van den Heer HOEK over de aanschaffing van verschillende algologische werken ten behoeve van het Zoölogisch Station te den Helder, p. 600. — Aanbieding van boekgeschenken, p. 601.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn :

1°. Bericht van het overlijden van de Heeren CHARLES HERMITE en MAX VON PETTENKOFER, Buitenlandsche Leden der Akademie. Beide stukken zijn met een brief van rouwbeklag beantwoord.

2°. Circulaire inhoudende eene uitnoodiging tot het bijwonen van het 5de Internationale Zoölogen-Congres, te Berlijn te houden van 12 tot 18 Augustus 1901. — Wordt ter inzage gelegd voor de leden.

3°. Circulaire inhoudende de oprichting te Monaco van een Musée Océanographique, bevattende de collecties door den Prins van Monaco verzameld gedurende de reizen van de „Hirondelle” en de „Princesse Alice”. — Aangenomen voor kennisgeving.

Graadmeting. — De Heer J. A. C. OUDEMANS doet de volgende mededeeling betreffende den inhoud van het zesde en laatste deel (Abtheilung) van zijn verslag over de triangulatie van Java, waarvan hij de Akademie onlangs, namens de Nederlandsche Regeering, een exemplaar heeft toegezonden.

Zooals ik in de vergadering van 2 Januari 1897 mededeelde, bevatte het vijfde deel van dit Verslag de volledige resultaten der triangulatie van Java, d. i. zoowel die der primaire, die reeds in het 4^{de} deel behandeld was, als der secondaire. Van alle driehoekszijden vindt men daarin de azimuthen, aan beide uiteinden, en de afstanden in meters. Ook de geodesische lengten en breedten van al de driehoekspunten zijn daar in eene tabel verenigd, d. w. z. de lengten en breedten, zooals zij door het driehoekennet gevonden werden, daarbij van één der driehoekspunten uitgaande, nl. het punt Genoek in Djepara, waar door den ingenieur SOETERS eene nauwkeurige breedte- en azimuthbepaling verricht was, terwijl ook in diezelfde tabel de hoogten boven het middelbare oppervlak der zee (zie het 4^{de} Deel blz. 206, regel 4 v. o.) gegeven werden.

Hoe deze hoogten verkregen waren, daarvan bevatte noch het 4^{de}, noch het 5^{de} deel eenige verklaring; men vindt deze namelijk in het thans voltooide 6^{de} deel.

Met korte woorden zij het mij vergund enkele bijzonderheden hieromtrent mede te deelen. Is een driehoekspunt in de onmiddellijke nabijheid van het zeestrand gelegen, dan is het mogelijk, de hoogte ervan boven den middelbaren waterstand rechtstreeks te meten, waarbij dan zoo goed mogelijk op de getijden gelet moet worden. Dit kon op 19 driehoekspunten verricht worden, 8 primaire en 11 secondaire.

Van deze punten moest uitgegaan worden, om de hoogten der binnenslands gelegene punten te verkrijgen, doch hierbij is de kennis der zoogenoemde aardsche straalbuiging noodig. Neemt men in overweging, dat de dichtheid van den dampkring met toenemende hoogte afneemt, totdat zij de limiet 0 nadert, dan is het noodzakelijk gevolg, dat een van buiten den dampkring schuin invallende lichtstraal van rechthoekig hoe langer hoe sterker gebogen wordt, naarmate hij de aardoppervlakte nadert. Indien nu uit het eene station de topsafstand van een ander station gemeten wordt, waarvan de afstand bekend is, dan is het hoogteverschil van beide stations te berekenen, mits ook bekend zij de gemiddelde kromtestraal van den lichtstraal, die voor de meting gediend heeft. Is die kromtestraal n maal grooter dan de straal van den boog op de aardoppervlakte, die beide stations ver-

bindt, dan noemt men $\frac{1}{n}$ den aardsehen refractiecoëfficiënt, en de helft, die men aan beide zijden van den boog in rekening moet brengen, als men voor den loop van den lichtstraal een cirkelboog aanneemt, hebben wij in dit verslag korthedshalve den refractiefactor genoemd.

Deze factor kan bepaald worden, hetzij, (zooals BAUERNFEIND in Beieren gedaan heeft), door de zenithsafstand te meten van een verafgelegen station, waarvan de hoogte boven de waarnemingsplaats door waterpassing nauwkeurig bekend is, hetzij door uit beide punten gelijktijdig den zenithsafstand van het andere punt te meten. Veelvuldig is op een dezer beide, doch voornamelijk op laatstgenoemde wijze, de refractiefactor bepaald geworden, en zeer verschillend waren de verkregen waarden. Theoretisch is het bekend dat genoemde factor wel is waar van thermometer- en barometerstand, maar toch hoofdzakelijk afhangt van de wet, volgens welke de densiteit met de hoogte afneemt.

Daar deze wet nu voor Java nog onbekend was, en de factor in alle geval zeer veranderlijk moet zijn, als afhangende, behalve van het uur van den dag, nog van atmosferische omstandigheden, zoo was bij den Geographischen Dienst op Java het plan reeds lang gevormd den voor dat eiland passenden refractiefactor door wederkeerige gelijktijdige waarnemingen van zenithsafstanden opzettelijk te bepalen. Dit plan is eerst na mijn vertrek uit Java onder de leiding van wijlen de ingenieurs WOLDRINGH en SOETERS ten uitvoer gebracht. In 1876 had de ingenieur WOLDRINGH met den assistent JACQUES OUDEMANS twee bepalingen verricht. Op éézelfden dag in 1876 waren vijfmaal de gelijktijdige wederkeerige zenithsafstanden bepaald tusschen het zuidelijke eindpunt van de basis bij Simplak en den top van den Salak, en kort daarop driemaal tusschen hetzelfde eindpunt en het punt Tjitjadas; in het eerstgenoemde geval bedroeg het hoogteverschil 2015 meters, in het laatste slechts 44. ¹⁾ De resultaten waren verschillend, en bij de laatste bepaling bleek er 's morgens van half acht tot half elf eene aanmerkelijke vermindering van de waarde van den refractiefactor te bestaan.

Dit is de aanleiding geweest tot stelselmatig uitgevoerde reeksen van waarnemingen. Eene eerste reeks werd in 1877 volbracht tusschen de punten Banjoepahit, Penoenggalan en Basé in Midden-Java, door de heeren SOETERS, JACQUES OUDEMANS en DE VLETTER. De

¹⁾ De hoogten waren: Eindpunt basis 195, Salak 2210, Tjitjadas 239 meter.

waarnemingen van den laatsten zijn echter verloren geraakt; wellicht is dit de reden dat er in het volgende jaar, en wel zoowel in het vóór- als in het najaar, door dezelfde waarnemers nieuwe stelselmatige reeksen waarnemingen werden uitgevoerd tusschen 3 andere bergtoppen in Oost-Java, namelijk in Maart en April tusschen de punten Djoerangsapi, Poetri en Tanahwoelan, in November tusschen de punten Petjaloengan, Poetri en Tanahwoelan. ¹⁾

De zenithsafstanden werden telkens tusschen elk paar punten strikt gelijktijdig gemeten, bijv. te 8 uur tusschen het 1^{ste} en 2^{de}, te 8^u 20^m tusschen het 1^{ste} en 3^{de}, te 8^u 40^m tusschen het 2^{de} en 3^{de} punt. De waarnemingen werden des morgens vroeg begonnen, en zoo lang voortgezet als de opkomende wolken het niet beletten.

Het algemeene resultaat van dit onderzoek was, dat de refractiefactor van des morgens vroeg tot op den middag eerst schielijk, dan langzamer afnam; dit was trouwens reeds bekend, en door het opstijgen der verwarmde onderste lagen van den dampkring te verklaren.

Maar een merkwaardig resultaat was dit, dat elk paar toppen een bijzonderen refractiefactor gaf; terwijl in Maart 1877 Penoenggalan en Banjoepahit gemiddeld 0,0547 gegeven hadden, (minimum op den middag 0,0510,) was het gemiddelde resultaat van Petjaloengan en Poetri 0,0882; (maximum te 8 uur 0,0973.)

Het zou kunnen gebeuren, dat deze verschillen door zoogenaamde pasloodafwijkingen, ten gevolge van lokale aantrekking verklaard werden; immers door eene dergelijke pasloodafwijking wordt het zenith verplaatst, en worden dus de zenithsafstanden gewijzigd; maar eene poging, de gevondene verschillen op die wijze te verklaren, mislukte; althans er zouden zeer groote en in teekens verschillende pasloodafwijkingen moeten aangenomen worden om de verschillen in den refractiefactor te verklaren; daarbij kwam nog het volgende: Zooals gezegd is, werden in Maart en April 1878 de waarnemingen gedaan te Tanahwoelan, Poetri en Djoerangsapi, in November van dat jaar te Tanahwoelan, Poetri en Petjaloengan; en de pasloodafwijkingen, die bij de Maart- en April-reeks te Tanahwoelan en Poetri noodig zouden zijn, om de overeenkomst volkomen te maken, kwamen noch in richting, noch in grootte met die overeen, welke in November de overeenkomst tot stand zouden gebracht hebben.

Evenmin gelukte eene proef om de variaties in den refractie-

¹⁾ De hoogten waren: Djoerangsapi 230, Poetri 976, Tanahwoelan 761, Petjaloengan 534 meters.

factor door de verschillende barometer- en thermometerstanden te verklaren, en al deze mislukte pogingen leidden tot het resultaat, dat de luchtlagen van gelijke densiteit volstrekt niet aan het sferisch of ellipsoïdisch oppervlak der aarde parallel zijn, maar zich krommen naar gelang van den onderliggenden bodem, zoodat ten gevolge daarvan, elk paar bergtoppen of liever stations, zijn eigen refractiefactor heeft.

Daar het er toch om te doen was, een gemiddelden refractiefactor te bezitten, stelde mijn getrouwe medewerker, de gep. Kapitein ter Zee M. L. J. VAN ASPEREN, die de meeste hierop betrekkelijke berekeningen heeft uitgevoerd, mij voor, alle paren stations uit te kiezen, waartusschen wederkeerige zenithsafstanden, al was het dan niet strikt gelijktijdig, genomen waren. Oost- en West-Java werden bij dit onderzoek afzonderlijk gehouden, doch gaven nagenoeg hetzelfde resultaat, nl. 0,068. In het geheel waren er 114 bepalingen, het kleinste getal was 0,0392 het grootste 0,0879.

Die 114 waarden van den refractiefactor werden daarna op drie verschillende wijzen in 11 groepen verdeeld; 1^o. naar opklimmende afstanden, die van 23,9 tot 69,5 kilometers variëerden; 2^o. naar opklimmende middel-hoogten, die van 123 tot 2673 meters aangroeiden, en 3^o. naar de richting, in vertikalen zin, van den lichtstraal, waarvoor genomen werd het arithmetisch midden tusschen den kleinsten der beide zenithsafstanden en het supplement van den anderen zenithsafstand.

Dat ik eene rangschikking naar den afstand ondernam, heeft daarin zijnen grond, dat onder anderen bij de driehoeksmeting van Hannover door GAUSS bij den refractiefactor eene afhankelijkheid van den afstand was waar te nemen, in zoo verre, dat bij grootere afstanden ook een grootere refractiefactor gold; maar dit was niet te verwonderen, want het terrein dier triangulatie was tamelijk vlak; voor kleine afstanden streek dus de lichtstraal dichter bij den grond, en het is bekend, dat daar, door de verwarming van den bodem, en de daardoor ontstane vermindering van dichtheid der onderste luchtlagen, dikwijls eene verkleining van den refractiefactor ontstaat, die zelfs zoo ver gaan kan, dat in plaats van de holle, de bolle zijde van den lichtstraal naar de aarde is toegekeerd, in welk geval de bekende zoogenaamde luchtspiegeling wordt waargenomen. In dit geval wordt de refractiefactor negatief. Groote afstanden kwamen natuurlijkerwijze slechts onder voor Hannover betrekkelijk hooge toppen voor, zoodat de lichtstraal tusschen dergelijke punten van dien invloed vrij was.

Op Java werd van die toeneming met den afstand niets bemerkt,

evenmin met de toeneming van den zenithsafstand; alleen de toeneming der gemiddelde hoogte der beide stations gaf, doch eerst boven de 2000 meters, eene zwakke, ternauwernood geconstateerde afneming van den refractiefactor. Dit is ook de reden, dat wij de theoretisch bestaande vermindering van dien factor met toenemende hoogte, niet in rekening hebben gebracht.

Toen het er nu op aan kwam, uit de zenithsafstanden de hoogteverschillen, en uit deze, in verband met de aan de stranden rechtstreeks waargenomene hoogten, die van de meer in het binnenland gelegene toppen te bepalen, kon in de eerste plaats gebruik gemaakt worden van de 114 gevallen, waarin wederkeerige, al waren het dan geene gelijktijdige, zenithsafstanden genomen waren, en bij het berekenen van het hoogteverschil in dergelijke gevallen, wordt eene bekende formule gebruikt, waarin alleen de beide zenithsafstanden, de afstand tusschen de beide stations in meters, de kromtestraal van den boog op de aardoppervlakte, die de projecties der beide punten verbindt, en eene benaderde waarde der beide hoogten noodig is; ¹⁾ de kennis van den refractiefactor zelve wordt bij die formule onnoodig, bij elk resultaat is die factor namelijk geëlimineerd.

Voor de andere hoogteverschillen moest van den refractiefactor gebruik gemaakt worden; gelukkig dat zijn invloed bij de kleine afstanden van het secundaire driehoeksnet altijd gering was; maar bovendien werd ook veelvuldig gebruik gemaakt van eene methode, waarbij abnormaliteiten in de waarde van den factor grootendeels onschadelijk gemaakt werden, namelijk die, om het hoogteverschil van twee stations te bepalen door gelijktijdig, of althans vlak na elkaâr, uit een derde station den zenithsafstand der beide anderen te bepalen.

Daar de algemeene regel was, om van elk driehoekspunt uit, den zenithsafstand der omringende heliotropen of signalen te bepalen, waren er veel meer gegevens dan noodig was om de hoogten van de driehoekspunten, primaire zoowel als secundaire, te bepalen. Er moest dus eene „vereffening van het hoogtenet” plaats hebben; door de uitgebreidheid van het geheele terrein echter was het noodzakelijk, deze vereffening bij gedeelten te ondernemen. Eene in kleuren gedrukte kaart, waarvan ik hier enkele exemplaren laat rondgaan, geeft een duidelijk overzicht van de wijze, waarop die verdeling van het terrein heeft plaats gehad. Overal waar een triangulatiepilaar dicht bij het zeestrand stond, werd, zooals reeds ge-

1) Namelijk de formule: $h' - h = S \left(1 + \frac{h' + h}{2R} \right) \text{tg } \frac{1}{2}(z' - z)$.

zegd is, de hoogte boven middelzee rechtstreeks gemeten; aan deze hoogten moest dus aangesloten worden. De in het verslag medege-deelde hoogten gelden voor de bovenvlakken der triangulatiepilaren, die in den regel 1,1 Meter boven den grond gebouwd waren, en op een fundament rustten van 1 Meter diepte.

Bij de vereffening van elk gedeelte werden de gewichten der gemetene hoogteverschillen in rekening genomen, hierbij moest onderscheiden worden, op welke wijze elk hoogteverschil bepaald was, bv. door eenzijdige, door wederkeerige meting of wel door meting uit een derde punt. Het verslag geeft hieromtrent nadere opheldering. Bij het primaire hoogtenet konden bijna uitsluitend wederkeerige zenithsafstanden gebruikt worden.

Nadat de hoogten van dat primaire hoogtenet waren vastgesteld, werden die der secondaire punten daaraan aangesloten, met in acht-neming van de gewichten der te gebruiken hoogteverschillen.

Een uitgebreid onderzoek heeft aangetoond, dat, door elkander, voor de middelbare fout van een vereffend hoogteverschil ongeveer een halve meter moet aangenomen worden.

Maar ook heb ik getracht de middelbare fout in sekonden te be-palen van een enkelen zenithsafstand, die tot het bepalen der hoogte-verschillen moest dienen. Hiervoor werd door de vereffeningen ge-vonden voor gemiddeld 82,5 kilometers, 9",6; en daar nu door de reeds vermelde gelijktijdige wederkeerige waarnemingen, wel is waar op veel kleinere afstanden, gevonden was 2",2; zoo blijkt ten duide-lijkste, dat wanneer het er om te doen is, een hoogteverschil te vinden tusschen twee punten, tusschen welke het terrein te geacciden-teerã is, om er op te waterpassen, uitsluitend *gelijktijdige* wederkeerige zenithsafstanden genomen moeten worden. Op Java was de hoogtebepaling van ondergeschikt belang, en de verkregene resul-taten, die ook door latere onderzoekingen bevestigd zijn, voor de behoeften der topografie volkomen toereikende, maar er zijn, op andere tijden en in andere wereldstreken, gevallen geweest, waar juist de bepaling van een hoogteverschil de hoofdzaak was, en dit beginsel toch niet in acht genomen is.

Bij de geodesische bepaling van het hoogteverschil tusschen den Atlantischen Oceaan en de Middellandsche Zee, die in de jaren 1825 tot 27 onder de leiding van den kolonel Coraboeuf werd uitgevoerd, werd alle zorg aan de triangulatie der op de toppen der Pyrenaeën gekozene stations besteed; ook werden de zenithsafstanden dikwijls herhaald; er werden namelijk telkens met repetitiecirkels drie tot vijf reeksen, ieder van tien herhalingen waargenomen; maar gelijk-tijdige werden er niet geobserveerd, hoewel het dubbele personeel dit

wel uitvoerbaar had gemaakt. Het resultaat had bevredigender uitgevallen kunnen zijn, als de leider der onderneming dit in acht genomen had. Er moet echter erkend worden, dat toen ter tijd de aandacht nog niet op deze bijzonderheid gevestigd geworden was ¹⁾.

Een afzonderlijk hoofdstuk in het verslag nemen ook de, op een 53-tal punten bepaalde, kimduikingen in. Het bleek al spoedig, dat deze bepalingen niet met de reeds vermelde konden wedijveren om de hoogten boven middelzee te bepalen, zoodat zij bij onze hoogtebepalingen niet hebben medegestemd. Iets anders was het echter om, gegeven zijnde de reeds bepaalde hoogten van de 53 punten, waar de kimduiking bepaald was geworden, te vinden, hoe toch, met eene zekere nauwkeurigheid, de hoogte boven de zee berekend kan worden, zoodra de kimduiking waargenomen is.

Ook dit vraagstuk gaf aanleiding tot allerlei onderzoek. De hoogte kan uit eene waargenomene kimduiking d het best bepaald worden door eene reeks, opklimmende naar de evene machten van $tg^2 d$; evenwel bij de proef, om uit de waargenomene kimduikingen den factor van $tg^2 d$ te bepalen, (waarvan de $5\frac{1}{2}$ maal kleinere van $tg^4 d$ afhangt), bleek het, dat de lage stations in het algemeen door eene dergelijke formule te hoog aangegeven werden, hetgeen volkomen verklaard kon worden door de reeds vermelde omkeering der kromming van den lichtstraal nabij de oppervlakte der zee.

Vervolgt men namelijk den lichtstraal van de zee af tot een ver afgelegen bergtop, en neemt men aan, dat er dicht bij het zeevlak eene ombuiging bestaat, dan is het licht in te zien, dat, zoo men op een of ander punt van dienzelfden lichtstraal, door de kimduiking de hoogte wil bepalen, op al deze punten de gemaakte fout dezelfde is; zij bedraagt namelijk, zooals eene figuur dadelijk aantoon, zoo veel, als de naar den zeekant doorgetrokkene, naar de onderzijde holle lichtstraal onder het zeeoppervlak daalt.

Door toepassing van de methode der kleinste vierkanten was het gemakkelijk, zoowel deze zoogenaamde constante, als den coëfficiënt van $tg^2 d$, en uit dezen weër den refractiefactor af te leiden.

Voorloopig werd van de op elk station gevondene kimduikingen eenvoudig het arithmetisch midden genomen; de 2^{de} term, die $tg^4 d$

¹⁾ Coraboeuf werd bijgestaan door den kapitein Peytier en de luitenants Hossard en Testu; om den arbeid te bespoedigen, verdeelde dit personeel zich in twee secties; Peytier en Hossard maten de westelijke helft van den ketting driehoeken, van den Atlantischen Oceaan tot aan de toppen Maupas en Crabère, Coraboeuf en Testu de oostelijke tot aan de Middellandsche Zee.

bevat, bleek voor hoogten beneden de 2000 meters verwaarloosd te kunnen worden; zoodat het vraagstuk herleid werd tot het oplossen van een stel van 53 vergelijkingen met twee onbekenden. Toen eenmaal de coëfficiënt van tg^2d berekend was, kon de refractiefactor bepaald worden¹⁾, die op merkwaardige wijze overeenkwam met de vroeger gevondene, en daarmede weêr de coëfficiënt van tg^4d . Zoo werd dan gevonden

$$h = (6,56546) tg^2d - (5,82716) tg^4d - 2,475,$$

waar de getallen tusschen haakjes logarithmen zijn, en de eenheid de meter is. De uit den eersten coëfficiënt afgeleide waarde van den refractiefactor is 0,0692, terwijl de uit de wederkeerige zeniths-afstanden gevondene waarde 0,068 bedroeg. Gaat men na, welke verschillen in de waarde van dit getal gevonden werden, dan is de overeenkomst meer dan voldoende.

Het kwam mij echter voor, dat het materiaal een nog meer in bijzonderheden afdalend onderzoek toeliet. Er was namelijk op hetzelfde station meermalen, op verschillende uren van denzelfden dag, de kimduiking gemeten, en het was dus de moeite waard, te onderzoeken, welken loop volgens die waargenomene kimduikingen de refractiefactor gedurende de waarnemingsuren bezat. Het resultaat wordt door eene grafische voorstelling op plaat II aangegeven. Alleen te 11 uur geven beide methoden ongeveer dezelfde waarde, nl. 0,0680; doch voor en na den middag geeft de kimduiking eenen merkbaar kleineren factor dan de zenithsafstanden tusschen de stations onderling.

Dezelfde plaat geeft, onderaan, in een kaartje, een overzicht van de plaatsen, waar de kimduiking gemeten is. Men ziet daaruit, dat die plaatsen over de zuidkust van Java vrij regelmatig verdeeld zijn, even als aan het oostelijk gedeelte van de noordkust, maar tevens, dat de kimduiking in verschillende richtingen van den horizon gemeten zijn. Daar nu de kromtestraal der aarde, en dus van den oceaan, naar gelang van het azimuth verschilt, zoo was het aangegeven, bij deze behandeling der waargenomene kimduikingen daarop te letten, en ze dus allen te herleiden tot b.v. kimduikingen bij een gemiddelden kromtestraal.

Het speet mij zeer, niet op de getijden te kunnen letten. Wel zijn deze voor een aantal plaatsen door onzen geachten Correspondent

¹⁾ De coëfficiënt van tg^2d a en den refractiefactor k noemende, heeft men namelijk $a = \frac{k}{2-4k}$, en omgekeerd: $k = \frac{1}{2} - \frac{k}{4a}$.

Dr. J. P. VAN DER STOK. aan een nauwkeurig onderzoek onderworpen, en hij heeft voor die plaatsen getij-tabellen bekend gemaakt, ¹⁾ maar deze vangen eerst bij het jaar 1891 aan, en het zou een zeer omvangrijke arbeid geweest zijn, deze tabellen insgelijks voor het tijdvak, dat de waarnemingen der kimduikingen omvat, (1865—1880), bij te rekenen, en door middel van de insgelijks door hem geteekende lijnen van gelijk getij, den waterstand voor de waarnemingstijden af te leiden. Er kwam bij, dat noch de richting, noch in vele gevallen het uur der waarnemingen in de boekjes was aangegevend, zoodat, omtrent beide, aannemelijke onderstellingen gemaakt moesten worden; wat de richting aangaat, werd aangenomen, dat de kimduiking loodrecht op de kustlijn was gemeten, terwijl, wat het uur der meting betrof, werd aangenomen, dat er sedert 's morgens half zeven, waarop ondersteld kon worden, dat de horizontale metingen werden aangevangen, voor elke horizontale of vertikale hoekmeting 5 minuten verliepen.

Dit onderzoek gaf mij nog aanleiding, de volgende regels vast te stellen, die in acht genomen zouden dienen te worden, in geval bij eene volgende gelegenheid het voornemen mocht bestaan, een nader onderzoek omtrent de kimduiking in te stellen.

1°. Bij elke waarneming der kimduiking moet de tijd aangeteekend, de barometer, thermometer en psychrometer afgelezen worden.

2°. Herhaling op verschillende dagen is wenschelijk, om de toevallige afwijkingen onschadelijk te maken, en buitengewone storingen te ontdekken.

3°. Is het aan te bevelen, de metingen in verschillende azimuthen, bepaaldelijk, als het mogelijk is, in den meridiaan en loodrecht daarop te doen, om te onderzoeken, of het theoretisch bestaand verschil in de kimduiking in beide richtingen, (dat tot $\frac{1}{150}$ van het bedrag kan klimmen, dus voor 1° kimduiking tot 24'') door de ervaring bevestigd wordt.

¹⁾ Deze onderzoekingen zijn tot nog toe in 15 verhandelingen uitgegeven en wel 13 in het Tijdschrift van het K. I. van Ingenieurs, Afdeling Ned. Indië, 1890—1896. De eerste verhandeling heeft tot titel: „de harmonische analyse der getijden, toegepast op waarnemingen, te Tjilatjap verricht”, de volgende alle: „Studiën over getijden in den Indischen Archipel.” II en III bevatten theoretische beschouwingen, IV tot XIII de uitkomsten der harmonische analyse, toegepast op de in verschillende deelen van den Oost-Indischen archipel door mareografen of getijdemeters aangegevene waterstanden. XIV (Statistiek) en XV (Voorspellingen) zijn in het Tijdschrift der Kon. Natuurkundige Vereeniging, Deel LVI, in 1896 bekend gemaakt.

4^o. De standpunten moeten liefst zoo gekozen worden, dat de waterstand door getijde-tabellen kan berekend worden.

Ik heb gemeend hen, die in het onderwerp belang stellen, geen ondiensd te doen met een historisch overzicht over de onderzoekingen, die, van JEAN DOMINIQUE CASSINI af, over de aardsche refractie zijn in het werk gesteld. Achtereenvolgens worden de bijdragen beschouwd, die JEAN DOMINIQUE CASSINI in 1661, CESAR FRANÇOIS CASSINI in 1742, TOBIAS MAYER in 1751, LAMBERT in 1759, BOUGUER in 1749, ROY en MUDGE in 1787 tot 1799, MÉCHAIN en DELAMBRE in 1792 tot 1797, VON ZACH in 1795, WARREN in 1804, VON LINDENAU in 1805, TRALLES in 1806, GAUSS in 1823, WILHELM STRUVE in 1826–27, CORABOEUF in 1827, CACCIATORE in 1831, BESSEL in 1834, BAEYER in 1835, SABLER en STRUVE in 1838, ATKINSON in 1825, DENZLER in 1842, PILAAR in 1846, omtrent de waarde van den refractiefactor geleverd hebben, doch daarna zijn ook de wel is waar minder talrijke, maar in gehalte niet minder belangrijke theoretische beschouwingen van LAPLACE, BAEYER, BABINET, SAWITSCH, BAUERNFEIND, LINDHAGEN, HELMERT, JORDAN en WALTER beschouwd. Het hoofdstuk wordt besloten met de vermelding van het bedrag voor den refractiefactor, dat de heer M. L. J. VAN ASPEREN, op mijn voorstel uit de waarnemingen van de Peruaansche Graadmetingscommissie van 1735 heeft afgeleid, en eindelijk met eene opsomming van een aantal verhandelingen, die nog sedert 1850 over de aardsche straalbuiging in verschillende tijdschriften verschenen zijn.

Het tweede gedeelte van dit zesde deel bevat de bepalingen van breedten en lengteverschillen, die zijn uitgevoerd om met de resultaten der triangulatie vergeleken te worden, teneinde daardoor een denkbeeld te verkrijgen van de afwijkingen van het paslood door plaatselijke aantrekking.

Op 63 stations waren breedtebepalingen door circummeridiaansenithsafstanden uitgevoerd geworden. Voor de afleiding der breedten uit deze waarnemingen was de kennis der declinaties der gebruikte sterren een vereischte, en hoewel het meest allen sterren uit den Nautical Almanac waren, die, wat de noordelijke sterren aangaat, nagenoeg uitsluitend op bepalingen van Greenwich berusten, werd het toch wenschelijk geacht, nog andere bepalingen te laten medestemmen, te meer daar de declinaties van *die* zuidelijke sterren, die te Greenwich niet konden bepaald worden, betrekkelijk zeer onzeker waren.

Ook voor de azimuthbepalingen, die, bij ontstentenis onzer Poolster, naar de methode van KAISER, geschieden door het verschil in azimuth te meten tusschen sterren in het oosten of westen en een of ander zichtbaar station, was de juiste kennis der declinaties der gebruikte sterren van veel belang; wel eens werden er sterren voor gekozen, die ook voor de breedtebepalingen gediend hadden, maar toch lagen bij de keuze der sterren andere overwegingen ten grondslag dan bij breedtebepalingen, en alle sterren die voor breedtebepalingen geschikt waren, waren het daarom niet voor azimuthbepaling. ¹⁾

Wijlen DR. N. M. KAM, die zich door zijne beide sterrelijsten zoo zeer verdienstelijk gemaakt heeft, nam op mijn verzoek op zich, de lijst der declinaties der gebruikte sterren af te leiden; de talrijke sterrelijsten waaruit hij te putten had, konden hem uit de bibliotheek der Utrechtsche Sterrewacht verstrekt worden, en met zeer veel toewijding bracht hij, met inachtneming der systematische verschillen der sterrelijsten, de taak, die hij op zich genomen had, ten einde. Ik moet hier bijvoegen, dat, toen KAM dezen arbeid ondernam, het nog niet in het vooruitzicht lag, dat AUWERS, te Berlijn, een dergelijken arbeid zou ondernemen.

Noch voor de breedtebepalingen, noch voor de azimuthbepalingen werd het noodig geacht, ook de rechte klimmingen der sterren aan zulk een streng onderzoek te onderwerpen. Bij de breedtebepalingen toch werd eene kleine fout in de r. kl. geheel door de circummeridaans-waarnemingen geëlimineerd, bij de azimuthbepalingen die op 20 stations zijn uitgevoerd, was de invloed van zulk eene fout òf in het gunstigste geval gelijk nul, òf anders toch altijd zoo gering, dat

¹⁾ Bij de breedtebepalingen werden namelijk, zooveel mogelijk ten noorden en ten zuiden van het zenith eenige sterren gebruikt, gewoonlijk vier, die op 20° of meer van het zenith af culmineerden; het voorschrift was, deze zoo te kiezen, dat de som der zenithsafstanden aan beide zijden van het zenith omtrent gelijk was; terwijl bij de bepaling van een azimuth voornamelijk naar sterren moest omgezien worden, die bij geringe hoogte zoo weinig mogelijk in azimuth veranderden. KAISER had daarom, in zijne verhandeling over de sterrekundige plaatsbepaling in den Oost-Indischen Archipel, voorgesteld, er sterren voor te kiezen, die op ongeveer 10 tot 30° hoogte, in of nabij het oosten of westen zouden staan.

De voorkeur verdienden dus die sterren die zich recht op of neer bewogen, astronomisch uitgedrukt, waarvan de parallaktische hoek = 90° was, hetgeen alleen mogelijk is, als de zuiderdeclinatie der ster grooter dan de breedte der plaats is; maar ook zonder dat eene dergelijke ster zich op dit gunstigste punt bevindt, heeft toch, als zij slechts niet hooger dan 30° staat, eene mogelijke onzekerheid der tijdsbepaling, zoowel als der breedte, slechts een zeer geringen invloed op het azimuth.

zonder bezwaar de rechte klimmingen uit den Nautical Almanac gebruikt konden worden.

Dat echter eene zorgvuldige bepaling der declinaties niet nutteloos was, kan daaruit blijken, dat, om een paar voorbeelden te noemen, de verbetering der declinatie van α Andromedae in den Nautical Almanac van 1854 — $0'',86$, in dien van 1871 + $0'',03$ beliep, die van de declinatie van γ Pegasi in 1876, 78 en 79 + $0'',7$, die van e Leporis van 1871 tot 1880 nagenoeg eene sekunde was, die van de decl. van Sirius van + $1'',30$ tot — $1'',89$, die van de decl. van Procyon van — $0'',55$ tot + $1'',58$ varieerde, enz. enz.

Ook met hetgeen nu verder volgen moest, namelijk eene afleiding van de definitieve breedten uit de waargenomene, en tot den meridiaan herleide zenithsafstanden, met in achtneming van de buiging der kijkers, belastte zich Dr. KAM¹⁾.

Het doel nu van deze breedtebepalingen is geweest, om de verschillen te vinden tusschen de astronomische en de geodesische breedten. Deze toch worden toegeschreven aan afwijkingen van de richting der aantrekkingskracht der aarde van de normaal op het aangenomen ellipsöidisch oppervlak, waarop het geheele driehoekennet is geprojecteerd gedacht. In het hoogduitsch worden die verschillen dan ook „Lothabweichung” genoemd, waarvoor eene ondubbelzinnige hollandsche uitdrukking mijns inziens alleen „afwijking van het paslood” of „pasloodafwijking” heeten mag. Zij wordt toegeschreven hetzij aan de sterkere aantrekking door bergen of zware ondergrondse massaas, hetzij aan de zwakkere aantrekking van minder zware massaas aan de tegenovergestelde zijde. Welke van deze twee oorzaken de ware is, kan met meer of min waarschijnlijkheid uitgemaakt worden door de meting der zwaartekracht door middel van slingerproeven.

De gevondene afwijkingen zijn op eene afzonderlijke kaart grafisch voorgesteld; zij zijn op plaat IV²⁾ aangeduid door pijltjes, die

1) Tevens werd onderzocht in hoeverre deze definitieve breedten gewijzigd zouden worden, *A*, indien de buiging van den kijker niet voor elken nacht afzonderlijk bepaald en in rekening gebracht werd, maar telkens die waarde voor de buiging werd aangenomen, die voor hetzelfde instrument voor een geheel tijdvak kon worden afgeleid; *B*, indien die buiging geheel en al = 0 gesteld en dus eenvoudig het arithmetisch midden van al de bepalingen als definitief resultaat aangenomen werd. Het is daarbij gebleken, dat door de doelmatige keuze der sterren, ter weêrszijden van het zenith, de verschillen slechts uiterst gering zijn, en in verreweg de meeste gevallen nog geen tiende deel eener sekonde bereiken.

2) Daar de steen, waarop deze plaat gegraveerd was, nog niet uitgeslepen was, kon deze nog bij dit verslag gevoegd worden.

naar het noorden of zuiden gericht zijn, naarmate de richting der aantrekking; hierbij dient dus in het oog gehouden dat, als het pijltje naar het noorden gericht is, de astronomische waarnemingen eene grootere zuiderbreedte hebben aangewezen dan de geodesische.

Hoewel het nu niet te ontkennen valt, dat de aantrekking, door het bergachtige land duidelijk aangewezen is, — immers aan de zuidkust wijzen alle pijltjes naar het noorden, en aan de noordkust bijna alle naar het zuiden — zoo komen er toch zonderlinge onregelmatigheden voor den dag. Hoewel b.v. zeven punten in en nabij Semarang gelegen, eene aantrekking naar het zuiden aantoonen, vindt men te Genoek aan de noordpunt van Djepara zeer weinig of geene aantrekking, niettegenstaande het Moeria gebergte eene sterke aantrekking zou doen verwachten. Verder vertoonen verscheidene punten aan de noordkust, Anjer, Gedé, Batavia, Pakis, Indramajoe, Boetak (in Rembang) nagenoeg geene aantrekking, hetgeen met den grooten afstand van hooge bergen goed te rijmen is, terwijl daarentegen de enorme afwijkingen, 37" in Poelo Tindjil en 26",5 in Pogor II, aan de zuidkust opmerkelijk zijn. Zoekt men hiervan eene verklaring, dan is die wel te vinden, al is het niet door eene aantrekking van een hoogen berg in het binnenland, dan toch door een te kort in aantrekking aan de zuidzijde door den diepen Indischen Oceaen. Maar dan is weer zonderling de aantrekking naar het zuiden te Patjarloewong, terwijl er zuidwaarts van dit punt geene aanzienlijke hoogte aanwezig is, en het nabijgelegene Pliken reeds duidelijk de blijken draagt van de aantrekking van de ten noorden gelegenen Slamet. Ook treft ons de naar het zuiden gerichte pijl te Magetan, terwijl de machtige Lawoe zich zeer nabij in noordoostelijke richting verheft.

Er zouden nog meer opmerkingen betreffende de richtingen en lengten der pijltjes op deze kaart te maken zijn, maar wij zullen het hierbij laten. In alle geval geloof ik, dat de gevolgtrekking voor de hand ligt, dat de bepaling der afwijkingen van het paslood, zoo als die door de volbrachte breedtebepalingen gegeven zijn, het verlangen opwekken, dat zij nog in veel grootere mate bepaald worden. Wil men de studie der pasloodafwijkingen aan het trianguleeren verbinden, dan is het gewenscht, op elk station eene breedtebepaling uit te voeren; het is daarbij volstrekt niet noodig, eene zeer hooge nauwkeurigheid te bereiken, en eene enkele reeks van b.v. acht circummeridiaans-zenithsafstanden van eene ster ten zuiden van het zenith, en een gelijk aantal van eene ster op nagenoeg denzelfden afstand ten noorden van het zenith, zou voldoende zijn. Indien ik opnieuw onder mijne leiding eene triangulatie van Java of een der-

gelijk bergachtig land zou moeten laten uitvoeren, dan zou ik voorzeker eer deze, dan de nu feitelijk gevolgde wijze van handelen verkiezen. Bovendien zou elke berg een ruim veld van onderzoek aanbieden, en zou het zeker tot verrassende resultaten kunnen leiden, indien in het geheele gebied van een Javaschen vulkaan, een onbekrompen aantal metingen der pasloodafwijking en der zwaartekracht werd uitgevoerd.

Ook de afwijkingen der astronomische azimuthen van de geodesische kunnen, zoo als YVON VILLARCEAU heeft aangetoond, in afwijkingen der lengten worden omgezet; ongelukkig moeten zij daartoe met de cosecans van de breedte vermenigvuldigd worden, een factor, die voor de 20 stations, waar azimuthen bepaald waren, eene gemiddelde waarde van meer dan 8 eenheden had; bovendien waren de bedoelde verschillen te veel afhankelijk van oopenhooping van de onvermijdelijke fouten, die bij de horizontale metingen gemaakt werden. De resultaten van dit onderzoek waren dus niet te vertrouwen. Zij gaven, hetgeen niet te verwonderen is, onwaarschijnlijk groote afwijkingen in lengte.

Veel kleiner waren die, welke verkregen werden, door die lengteverschillen aan de triangulatie te toetsen, welke reeds in de jaren 1859—63, nog vóór de hervatting der gestaakte triangulatie, door mij en de assistenten JAEGER en VOSWINKEL DORSELEN, door middel van den electrischen telegraaf bepaald zijn geworden. Onze standpunten vielen wel niet met de triangulatiestations samen, maar de relatieve liggingen zijn later bepaald en in rekening gebracht geworden. Hoewel slechts acht in aantal, hebben zij toch in het algemeen de aantrekking door het land waarschijnlijk gemaakt.

Utrecht, 19 Februari 1901.

Sterrenkunde. — De Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN brengt het rapport uit van de Commissie van voorbereiding der waarnemingen van de totale zonsverduistering op 18 Mei 1901.

In de vergadering van 27 Mei 1899 werd door de Akademie eene commissie benoemd ter voorbereiding van eene Nederlandsche expeditie voor de waarneming van de totale zoneclips op 18 Mei 1901, die bijna alleen in onze Oost-Indische bezittingen zal zichtbaar zijn. Deze eclips is van buitengewoon gewicht door haar langen duur, in de centrale lijn op de Westkust van Sumatra $6\frac{1}{2}$ min. en op de Oostkust van Borneo $5\frac{1}{2}$ min., waardoor de waarnemingen grooter in

aantal en nauwkeuriger kunnen zijn. Op de photographische platen zal vermoedelijk ook de aanwijzing verkregen worden van bijzonderheden, waarvan bij vorige eclipsen, tengevolge van den korten tijd van blootstelling gepaard met de geringe sterkte van het inwerkende licht, niets of slechts zeer weinig bespeurd was.

De voorbereidingscommissiën in Nederland en Nederlandsch-Indië.

De bovengenoemde commissie, gevormd uit leden door de Akademie aangewezen en eenige andere personen buiten de Akademie, bestond uit de Heeren J. A. C. OUDEMANS, J. C. KAPTEYN, W. H. JULIUS, E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, J. P. VAN DER STOK, A. A. NYLAND, J. H. WILTERDINK en H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN. Het was echter van groot belang dat naast deze ook in Nederlandsch-Indië eene commissie van voorbereiding werkzaam was, en de Indiësche regeering heeft dan ook, ten gevolge van eene briefwisseling met den Minister van Koloniën, het bestuur van de Natuurkundige Vereniging in Nederlandsch-Indië verzocht de voorbereiding der waarneming op zich te nemen. Het bestuur benoemde voor dat doel eene commissie bestaande uit haren Voorzitter, onzen correspondent, J. J. A. MULLER, Majoor der Genie bij de Generale staf, chef der triangulatie van Sumatra, Dr. S. FIGEE, waarnemend directeur van het Kon. magnetisch en meteorologisch Observatorium te Batavia en A. C. ZEEMAN, Inspecteur over de Gouvernements-Marine, de bebakening, de kustverlichting en het loodswezen.

Het doel der beide commissiën, tusschen welke zooveel mogelijk samenwerking bestond, was tweeledig, in de eerste plaats het voorbereiden eener Nederlandsche expeditie voor de waarneming van het belangrijke verschijnsel, in de tweede plaats het bijeenbrengen van gegevens ten einde inlichtingen te kunnen verschaffen aan vreemde sterrenkundigen welke zich voor de waarneming van de zoneclips naar Indië wilden begeven.

Geldelijke steun.

Ten einde het uitzenden eener expeditie mogelijk te maken was eene groote geldsom noodig, zowel voor den aankoop der instrumenten en voor het bekostigen van de reis der waarnemers naar en van hun verblijf in Indië, alsook om enkele leden der expeditie in de gelegenheid te stellen deel te nemen aan de waarneming van de totale zonsverduistering op 28 Mei 1900, en eenige buitenlandse

sterrenwachten te bezoeken teneinde zich beter voor te bereiden voor de taak die hen wachtte.

Reeds vóór de samenstelling der commissie was door de bemoeiingen van den Heer NYLAND door bijdragen van enkele bijzondere personen eene belangrijke som voor dit doel bijeengebracht. Deze som die, hoe aanzienlijk, niet toereikend was voor ons doel is later aanmerkelijk vergroot, in de eerste plaats door de gunstige beschikking der Nederlandsch-Indische regeering, die op het verzoek van de Koninklijke Natuurkundige Vereeniging in Nederl. Indië de som, welke jaarlijks op de begrooting voor wetenschappelijke reizen is uitgetrokken, bestemd heeft voor de Nederlandsche zoneclips-expeditie, en vervolgens door de bijdragen welke Zijne Excellentie de Minister van Binnenl. Zaken in 1900 ter beschikking van de commissie heeft gesteld en die welke, naar wij verwachten, ook in dit jaar ons zal verleend worden.

De Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen te Haarlem, het Provinciaal Utrechtsch Genootschap en de Koninkl. Natuurkundige Vereeniging te Batavia hebben ons eveneens belangrijke bijdragen doen toekomen, doch vooral mogen wij op het verblijdende feit wijzen, dat verschillende particulieren, ook na de bijdragen die wij al in den aanvang hadden ontvangen, niet gearzeld hebben ons op de meest onbekrompen wijze geldelijk te steunen.

Eene belangrijke bijdrage mocht de Commissie nog ontvangen van de Indische regeering, die 30 stel van 27 kaarten van verschillende deelen van Sumatra en Borneo kosteloos ter beschikking van de Kon. Natuurkundige Vereeniging te Batavia stelde. Ten slotte vermeld ik nog den steun van de stoomvaartmaatschappij Nederland, welke voor de leden der expeditie en hunne bagage eene reductie op de reiskosten heeft toegestaan, en zeer veel heeft gedaan om de verzending der instrumenten veiliger en gemakkelijker te maken.

Samenstelling der expeditie.

Toen het ons bleek, dat de financiën de uitrusting eener expeditie mogelijk maakten, was een der hoofdzaken geschikte personen voor het volbrengen der waarnemingen te vinden. De commissie had het geluk dat twee harer leden de Heer J. H. WILTERDINK, lector en observator te Leiden en de Hoogleraar A. A. NYLAND uit Utrecht deze taak op zich wilden nemen, terwijl de Heer J. J. A. MULLER in Indië zich bereid verklaarde als chef der expeditie te willen optreden. Zijne wetenschappelijke bekwaamheden en zijne grondige bekendheid vooral met het Westelijk deel van Sumatra, waarvan de

triangulatie voor het grootste deel onder zijne leiding is uitgevoerd, maakt de medewerking van den Heer MULLER voor het welslagen onzer expeditie van groot gewicht. Toen het later nog wenschelijk bleek, dat met het oog op de te volbrengen spektroskopische en polarimetrische waarnemingen een physicus de expeditie zou vergezellen, hadden wij het geluk ons medelid W. H. JULIUS bereid te vinden aan den tocht deel te nemen.

De Heer MULLER deelde ons mede, dat de Kapitein WACKER te Batavia die bij de triangulatie van Sumatra is werkzaam geweest, Dr. FIGEE waarnemend directeur en Dr. v. BEMMELEN, waarnemend onder-directeur van het meteorologisch observatorium, zich bij de Nederlandsche expeditie zullen aansluiten, waardoor eene belangrijke versterking van het waarnemend personeel is verkregen. Verder hopen wij in Indië ook de hulp en medewerking te ontvangen van eenige officieren der generale staf en van de officieren en de bemanning van een oorlogschip, hetgeen, in gevolge de gunstige beschikking van den commandant der zeemacht, zich vermoedelijk tijdens de eclips in de nabijheid der door de commissie gekozen waarnemingsplaats zal bevinden.

Aard der waarnemingen en instrumenten.

De waarnemingen welke de leden der expeditie zich voorstellen te volbrengen zijn:

1. Photographische afbeeldingen der corona.
 2. Spektroskopische waarnemingen der corona.
 3. Spektroskopische waarnemingen van den lichten rand in de onmiddellijke nabijheid van de zon.
 4. Bepalingen van de polarisatie van verschillende deelen der corona.
 5. Bepaling van de warmtestraling der corona.
 6. Bepaling van de lichtintensiteit der corona.
 7. Waarneming van de schaduwbanden.
 8. Bepaling van den electrischen toestand der lucht tijdens de verduistering.
 9. Waarnemingen van het aardmagnetisme.
 10. Waarnemingen van temperatuur, luchtdruk en windkracht.
- Voor deze waarnemingen zijn de volgende instrumenten bestemd.

I. *Photographische afbeeldingen der corona.*

Daar de intensiteit van het licht van de deelen der corona op grootere en kleinere afstanden van den zonnerand zeer verschillend is, is het niet mogelijk op de gewone wijze een photographisch beeld te verkrijgen, waarop alle deelen gelijkelijk zichtbaar zijn. Zoo op de photographische plaat de corona dicht bij den zonnerand duidelijke bijzonderheden vertoont, zal zij op grooter afstand van de zon geene zichtbare werking op de gevoelige laag hebben uitgeoefend, en zoo die meer verwijderde deelen een zichtbaar beeld op de plaat hebben gevormd, zullen de deelen dicht bij den zonnerand de plaat geheel verbrand hebben. Om deze reden heeft men besloten een aantal verschillende photographische toestellen te gebruiken: *a*, met groote brandpuntsafstanden en een daarmede gepaard gaande kleine waarde voor de verhouding tusschen de objectief-opening en den brandpuntsafstand, waardoor de beelden groot doch lichtzwak worden en welke dus geschikt zijn voor de afbeelding van de lichtsterke deelen der corona; *b*, met korte brandpuntsafstanden en eene betrekkelijk groote opening van het objectief, waardoor kleine maar zeer lichtsterke beelden worden verkregen, die dus de uiterste deelen van de corona duidelijk zullen doen zien; en eindelijk: *c*, een photographische kijker met eene inrichting volgens BURCKHALTER, waarbij een eigenaardig gevormd scherm, hetgeen dicht voor de gevoelige plaat met groote snelheid roteert, eene kunstmatige verzwakking van het licht der coronadeelen nabij den zonnerand teweegbrengt. Op deze wijze wordt van een zeer groot gedeelte van de corona een duidelijk photographisch beeld gevormd.

Die photographische toestellen zijn:

I. Een photographisch objectief door de sterrenwacht te Washington ter leen gegeven, met een brandpuntsafstand van ongeveer 12 meter en eene opening van omstreeks 12 centimeter. De verhouding van beide is 1 : 92 en de middellijn van het zonnebeeld ongeveer 11,5 centimeter.

Door een koker van hout en doek, die het zijdelingsche licht afhoudt, is het op een pijler vast opgestelde objectief verbonden met den plaathouder die eveneens een onveranderlijken stand heeft. Een spiegel zendt het zonlicht door het objectief in dien kijker.

II. Een photographisch objectief van STEINHEIL, toebehoorende aan de sterrenwacht te Utrecht, met een brandpuntsafstand van 3,45 meter en eene opening van 27 centimeter, derhalve met eene verhouding van 1 : 12,8, gevende een zonnebeeld van 3,2 centimeter.

Voor dit objectief is een ijzeren buis geconstrueerd die bevestigd is aan een parallaxischen voet van de Leidsche sterrenwacht, welke door middel van een uurwerk de dagelijkse beweging van den hemel volgt. Ten gebruike bij dit objectief zijn drie van de bovengenoemde toestellen van BURCKHALTER volgens opgave van den Heer NYLAND geconstrueerd (voor elke gevoelige plaat een), waarvan de assen door openingen in de gevoelige platen door middel van een uurwerk in snelle wenteling worden gebracht. De Heer NYLAND heeft ook voor den langen kijker van 12 meter brandpuntsafstand een dergelijk draaiend scherm van BURCKHALTER doen vervaardigen.

III. Een photographisch objectief van DALLMEIJER ter leen ontvangen van Teylers Genootschap, met een brandpuntsafstand van 1,52 meter en eene opening van 10,8 centimeter, gevende eene verhouding van 1 : 14 en een zonnebeeld van 1,4 centimeter.

IV. Een photographisch dubbel-objectief van VOIGTLÄNDER und SOHN, met een brandpuntsafstand van 0,87 meter en eene opening van 10,8 centimeter, met eene verhouding van 1 : 8 en gevende een zonnebeeld van 8 millimeter middellijn.

V. Een photographisch dubbel-objectief van VOIGTLÄNDER, hebbende een brandpuntsafstand van 0,38 meter en eene opening van 10,8 centimeter, met eene verhouding 1 : 3,5 en een zonnebeeld van 3,5 millimeter. Voor elk der drie laatste objectieven zijn houten buizen van teakhout vervaardigd, welke aan de andere uiteinden de houten plaathouders dragen.

VI. Eene reis-camera met de achterlens van een collinear objectief van VOIGTLÄNDER, hebbende een brandpuntsafstand van 0,35 meter en eene opening van 35 millimeter, die vermoedelijk door een diaphragma zal verkleind worden. Het zonnebeeld heeft eene middellijn van 3,3 millimeter.

De vier laatste photographische toestellen zullen bij de waarneming gezamenlijk worden bevestigd aan een vierkanten houten koker, aan de uiteinden voorzien van stalen op kogels loopende assen waardoor eene zeer zachte beweging wordt verkregen.

Aan het uiteinde van dien koker is loodrecht daarop een houten sector van ruim 2,7 meter straal bevestigd, over welks omtrek een koord wordt geslagen dat door middel van een uurwerk den koker met de snelheid van de dagelijkse beweging rondvoert. Zoo de kokeras volgens de hemelas is gericht en de daaraan bevestigde photographietoestellen op de zon zijn ingesteld, blijven zij door die beweging steeds daarop gericht.

II en III. *Spectroskopische waarnemingen.*

Voor dit doel zullen gebruikt worden vier spectrografen waardoor het spectrum gefotografeerd wordt, en een visueele spectroscop.

Een dezer spectrografen is eene zoogenaamde prisma-camera van COOKE, bestaande uit een gewone photographietoestel met een objectief, COOKE's triplet, zoowel voor photographische als voor visueele stralen geachromatiseerd, van 16,2 centimeter opening en 2,60 meter brandpuntsafstand, voor welks objectief geplaatst zijn twee prisma's met een brekenden hoek van 45° , die de volle opening van het objectief bedekken.

Wanneer deze toestel op de geheel verduisterde zon wordt gericht, verkrijgt men dus op de gevoelige plaat eene reeks van beelden van de corona, en van den, de zonneschijf onmiddellijk omgevende, lichtring, met de verschillende kleuren welke in de corona en in die lichtring voorkomen. De grootte en gedaante van deze verschillende beelden, wier aantal zeer aanzienlijk zal zijn, geeft duidelijk aan waar zich de stoffen bevinden wier licht tot de vorming van die beelden aanleiding geeft. Uit hunne onderlinge ligging zal men ook de breekbaarheid van die verschillende lichtsoorten kunnen bepalen, hoewel de nauwkeurigheid van deze bepaling vermoedelijk minder groot zal zijn dan de nauwkeurigheid der brekings-indices uit de meting der spectra met behulp der spleetspectrografen verkregen.

De tweede spectraalinrichting is een spleetspectrograaf, waarvan de constructie, in overleg met Prof. SCHEINER uit Potsdam, door den heer WILTERDINK bepaald is en die door den heer TOEPFER te Potsdam is vervaardigd.

De lens, welke het zonnebeeld op de spleet vormt, is een photographisch dubbel-objectief van VOIGTLÄNDER van ruim 10 centimeter opening en 38 c.m. brandpuntsafstand; als collimator- en camera-objectieven dienen twee photographische dubbel-objectieven van 36 millimeter opening en 13 centimeter brandpuntsafstand van ZEISS. De dispersie wordt verkregen door twee groote Rutherford prisma's met zijvlakken van 60 millimeter breedte en 38 millimeter hoogte van C. A. STEINHEIL te Munchen.

Deze spectrograaf zal dienen voor de algemeene opname van het coronaspectrum en van het spectrum van de bovenste deelen van den photosfeer, den zoogenaamden flash.

Door nauwkeurige uitmeting van dit coronaspectrum zal vermoedelijk de onzekerheid kunnen worden opgeheven, welke nog altijd in de breekbaarheid van het coronalicht bestaat. Vervolgens hopen

wij, door het spectrum van den lichtring onmiddellijk rond de zon, ook iets naders omtrent de oorzaak van dit licht te weten te komen.

De hypothese door ons medelid W. H. JULIUS ontwikkeld in zijne belangrijke mededeeling in de vergadering van 24 Februari 1900 dat dit licht (flash) door eene abnormale dispersie van het gewone zonlicht zou ontstaan, heeft door de onderzoekingen van WOOD van de Wisconsin Universiteit nieuwen steun gekregen. De bepaling van de brekings-indices der verschillende lijnen in het spectrum van dien lichtring zal vermoedelijk eene belangrijke bijdrage voor de beoordeeling van de juistheid dezer hypothese opleveren.

De genoemde lichtring vertoont zich onmiddellijk na den aanvang der totaliteit en blijft, daar hij eene zeer geringe hoogte heeft, in de centrale lijn slechts zeer kort, een enkele seconde, zichtbaar. Om nu eene photographische afbeelding van dit spectrum te verkrijgen, terwijl het berekende tijdstip zijner verschijning verschillende seconden onjuist kan zijn, zal de gevoelige plaat reeds eenigen tijd vóór den aanvang der totaliteit worden blootgesteld en door een drijfwerk, toebehoorende aan de Utrechtsche sterrenwacht, langzaam worden voortbewogen tot eenige seconden na het begin der totaliteit. Op de plaat zullen dan naast elkander voorkomen het gewoon zonnenspectrum en het spectrum van den lichtring met zijne heldere lijnen. Dit aan elkander grenzen der beide spectra heeft het voordeel dat de plaatsen der donkere en lichte lijnen in beide gemakkelijk kunnen vergeleken worden.

Een tweede spleetspectrograaf, eveneens volgens het plan van den heer WILTERDINK door TOEPFER vervaardigd, heeft een grooter dispersie-vermogen dan de voorgaande.

Het zonnebeeld wordt op de spleet gevormd door een photographisch dubbel-objectief van 8 centimeter opening en 61 c.m. brandpuntsafstand, terwijl twee photographische dubbel-objectieven van 5,5 centimeter opening en 42 centimeter brandpuntsafstand, evenals het eerste van VOIGTLÄNDER, als collimator- en camera-objectieven dienst doen. De dispersie wordt verkregen door drie groote Rutherford prisma's door STEINHEIL vervaardigd, waarvan de zijvlakken 60 millimeter breed en 55 millimeter hoog zijn.

Men stelt zich voor hiermede zoo mogelijk de beweging van de deeltjes welke de corona samenstellen te bepalen, en wel door de vergelijking van de spectra der corona aan beide zijden van de zon daar ter plaatse, waar men de grootste snelheid der deeltjes in de richting naar en van de aarde te verwachten heeft.

De spectrograaf zal zoo worden gesteld dat het centrum van het zonnebeeld op het midden van de spleet valt, en daar de spleet veel

langer is dan de middellijn van het zonnebeeld, zal men op de gevoelige plaat de spectra verkrijgen van de beide deelen der corona, die aan beide zijden van de zon zijn gelegen.

Ten einde den onderlingen stand te bepalen van de overeenkomstige lijnen in die beide spectra, welke op de plaat op een tamelijk grooten afstand van elkander verwijderd zijn, zal men in de tusschenruimte een vergelijkingsspectrum vormen van ijzer, door vóór de spleetopening tusschen een paar ijzer-electroden elektrische vonken te laten overspringen.

Eene vierde spectrographische inrichting, bepaaldelijk dienende om het zooeven genoemde lichte lijnenspectrum van den zonsrand nog beter te bestudeeren, is gevormd door een diffractiespiegel van ROWLAND; het tralierooster is 57 bij 95 millimeter groot en bevat 14438 lijnen per Eng. duim; daar tegenover is gesteld een photographisch objectief van 62 millimeter opening en 1.00 meter brandpuntsafstand. Men stelt zich voor, dit instrument op te stellen in een punt dicht bij de grens van de totaliteitszone, omdat aldaar de rand van de maan aan het uiteinde van de zonsmiddellijn, loodrecht op de richting van de maansbeweging, rakelings langs den zonnerand voortbeweegt, waardoor de tijd gedurende welke het lichte lijnen-spectrum zal zichtbaar zijn veel langer zal duren dan in de centrale lijn.

Eindelijk zal men nog visueele waarnemingen kunnen volbrengen met een vijfde spectraalapparaat namelijk een sterk dispergeerende spleet-spectroskoop van de Utrechtsche sterrenwacht, bij welke het beeld van de zon op de spleetopening zal gevormd worden door een objectief van STEINHEIL van 10,8 centimeter middellijn, met een brandpuntsafstand van 0,864 meter.

Al deze spectraaltoestellen zullen gebruikt worden bij eene onveranderde invalrichting van het zonlicht, hetgeen daartoe door verzilverde glasspiegels in de gewenschte richting wordt gezonden. Daar de zon zich tijdens de waarneming verplaatst, is het noodig dat de spiegels eene beweging hebben waardoor de gereflecteerde straal eene onveranderde richting behoudt.

Bij ROWLANDS' diffractiespiegel zal dit verkregen worden door een coelostaat met spiegel van STEINHEIL van 10,8 centimeter middellijn, toebehoorende aan de Utrechtsche sterrenwacht; bij de prisma-camera, de beide spleetspectrografen en de visueele spectroskoop wordt het licht in de gewenschte richting gezonden door twee siderostaten, vervaardigd door GAUTIER te Parijs.

Deze bestaan elk uit eene as, in de richting van de hemelas opgesteld, welke door een uurwerk in juist 24 uur eens wordt rondgedraaid; aan elk der beide uiteinden van die as is een spiegel

bevestigd, en wanneer deze eenmaal zoo gesteld is dat hij het licht van een bepaald punt van den zonnerand naar een der volgens de hemelas opgestelde spectraalapparaten zendt, zal die teruggekaatste bundel eene onveranderde richting behouden.

Het is echter alleen deze lichtbundel die eene onveranderde richting heeft, en die dus een beeld vormt dat zich niet verplaatst; de teruggekaatste beelden van al de andere punten zullen zeer langzaam rondom het beeld van dat vaste punt draaien.

Voor de waarneming van het spectrum heeft deze kleine beweging geen bezwaar, zij zou echter wel bezwaar opleveren indien men het aldus teruggekaatste beeld op eene gevoelige plaat liet vallen ten einde eene photographische afbeelding te verkrijgen; door de beweging zou de scherpte daarvan verloren gaan. Wenscht men werkelijk een stilstaand teruggekaast beeld te verkrijgen, zooals o.a. noodig is voor het photographeeren van de corona met den vroeger vermelden horizontaal opgestellten langen kijker van 12 meter brandpuntsafstand, zoo moet de terugkaatsing op andere wijze geschieden. Zeer geschikt is daarvoor de coelostaat van LIPPMAN, bij welke toestel de spiegel, evenwijdig aan de hemelas, bevestigd is aan eene metalen as die in de richting van de hemelas is opgesteld en in 48 uur eenmaal in de rondte draait. Volgens de opgave van den Heer WILTERDINK heeft GAUTIER te Parijs op eenvoudige wijze aan een zijner siderostaten zulk een coelostaat verbonden, en tegenover diens spiegel zal het objectief van den langen kijker worden geplaatst.

IV. *Bepaling van de polarisatie der corona.*

Als doel van de polarisatiemetingen heeft de Heer JULIUS zich voorgesteld, voor een zoo groot mogelijk aantal goed bepaalde plaatsen van de corona te meten, hoeveel procent van het licht gepolariseerd is.

Het gebruik van een spiegel moest om begrijpelijke redenen liefst vermeden worden; daarom werd een parallactisch op te stellen kijker van STEINHEIL—SCHRÖDER (toehorende aan de sterrenwacht te Leiden) voor deze metingen ingericht. Het objectief heeft 10,8 c.m. middellijn en 275 c.m. brandpuntsafstand; het maansbeeld heeft dus eene middellijn van ongeveer 2,5 c.m. Door een helper zal tijdens de waarnemingen het middelpunt van het maansbeeld in de optische as van den kijker worden gehouden met behulp van een zoeker en van een stangenstelsel, dat de bewegingen van het oculaireinde bestuurt. Het oculair van den kijker is vervangen door een gewijzigden polarimeter van CORNU, die zóó aan het einde der buis

bevestigd is, dat de diaphragma-opening (een vierkantje van 1 mm. zijde, waarvan de polarimeter een dubbel beeld vormt) zich bevindt in het hoofdbrandvlak. De geheele polarimeter kan nu ten eerste op eene slede radiaal in het beeldvlak worden verschoven, zoodat het diaphragma op willekeurigen afstand buiten de as van den kijker komt, en ten tweede gedraaid worden om de kijker-as. Voerstraal en positiehoek van ieder gekozen punt der corona zijn af te lezen.

Om de voor polarisatiemeting meest geschikte plaatsen der corona te kunnen uitkiezen, is eene zoodanige inrichting aangebracht, dat met een snellen handgreep de kleine diaphragma-opening vervangen kan worden door een vrij gezichtsveld, waarin een op glas gegraveerd vierkantje van 1 mm². de juiste plaats aanwijst, die straks wederom door de diaphragma-opening zal worden ingenomen. Is de plaats gekozen, dan wordt, terwijl een helper de positie daarvan afleest en noteert, de analysator ingesteld op gelijke lichtsterkte der beide beelden. Uit den stand van den analysator kan dan worden afgeleid, welk gedeelte van het licht gepolariseerd was.

De polarimeter met toebehooren is vervaardigd in de werkplaats van het physisch laboratorium te Utrecht.

Voorloopige proeven, genomen met behulp van eene kunstmatige corona, hebben doen zien dat het onder gunstige omstandigheden mogelijk moet zijn, in 6 minuten althans voor 12. plaatsen van de corona vertrouwbare waarden te verkrijgen voor het gehalte aan gepolariseerd licht.

V. *Bepaling van de warmtestraling der corona.*

Ook het onderzoek naar de warmtestralen, die de corona ons toezendt, is voor de verklaring van dit verschijnsel van veel gewicht; te meer daar niet alleen omtrent de verdeling dezer straling over het spectrum, maar zelfs aangaande de vraag van welke orde van grootte de totale straling is, nog de grootste onzekerheid heerscht — getuige de tegenstrijdige resultaten eenerzijds door ABBOTT, anderzijds door DESLANDRES tijdens de eclips van 28 Mei 1900 en daarna verkregen.

De Heer JULIUS heeft daarom gemeend eene poging te moeten doen om in de eerste plaats het bedrag der warmtestraling van de gansche corona in absolute maat uit te drukken, door het onmiddellijk te vergelijken met het bedrag der straling van de onverduisterde zon, dus met de zonneconstante.

Voor het bepalen, ter plaatse, van deze laatste zal een pyrheliometer van KNUT ÅNGSTRÖM uit Upsala dienst doen. Prof. ÅNGSTRÖM

is zoo vriendelijk geweest, persoonlijk het voor de expeditie bestemde instrument te onderzoeken en opgaaf te doen van eenige daarop betrekking hebbende getalwaarden.

De pyrheliumeter is echter voor het meten van zeer geringe warmtestraling niet geconstrueerd, en ook niet te gebruiken. Daarom heeft de heer JULIUS eene uiterst gevoelige thermoziuil vervaardigd, die in vereeniging met een voor het doel speciaal ingerichten weerstandsbank en een bolpantsergalvanometer van DU BOIS en RUBENS in staat stelt, bedragen van warmtestraling in alle verhoudingen van 1 tot 1000000 met elkander te vergelijken.

De thermoziuil wordt zonder tusschenkomst van spiegels of lenzen onmiddellijk aan de straling blootgesteld, en de weerstand telkens zóó gekozen dat de galvanometer bruikbare uitwijkingen geeft. Wanneer storende invloeden buitengesloten zijn, mag bij zwakke bestraling zonder voorbehoud worden aangenomen, dat de sterkte van den thermostroom aan de opgenomen warmtestraling evenredig is. Voor sterke bestralingen kan met behulp van den pyrheliumeter onderzocht worden, in hoeverre de bedoelde evenredigheid nog blijft bestaan. Daar het temperatuurverschil tusschen de soldeerplaatsen bij bestraling door volle zon in de tropen waarschijnlijk niet grooter dan 30° zijn zal, is te verwachten, dat de afwijking van evenredigheid niet zeer groot zal wezen; in ieder geval kan zij in rekening worden gebracht.

Het waarnemingsplan is nu, tijdens den ganschen duur der verduistering, van vóór het eerste tot na het vierde contact, telkens op goed bepaalde tijdstippen de warmtestraling te meten, die tot ons komt van de zon en haar onmiddellijke omgeving. Het toestel waarin de thermoziuil is aangebracht, is namelijk zóó ingericht, dat de straling die men meet, slechts afkomstig kan zijn van een cirkelvormig gedeelte des hemels met eene middellijn van 3° .

Zoolang de straling van de verdwijnende of de verschijnende zonnescijf sterk genoeg is, zullen ter controle gelijktijdig waarnemingen met den pyrheliumeter gedaan worden; van de thermoziuil wordt verwacht, dat zij gedurende het geheele proces aanwijzingen van bestraling kan geven. Tijdens de totaliteit wordt de toestel bij afwisseling gericht op de corona en op naburige plaatsen des hemels buiten de corona; uit de standverandering, die de galvanometer naald daarbij ondergaat, zal tot het bedrag der coronastraling worden besloten. De aanwijzing van den galvanometer, in geval de opening met een scherm wordt bedekt, levert natuurlijk geen geschikt nulpunt voor de bepaling der zoo zwakke coronastraling.

Eene beschrijving van de inrichting der thermoziuil en van de uit-

voerige voorzorgen om elke storende oorzaak van temperatuurverschil tusschen de soldeerplaatsen buiten te sluiten, zal later worden gegeven. Thans zij nog slechts vermeld, dat in Oct. 1.1. op eenzelfde dag de straling van de zon en die van de volle maan gemeten werd met eene voorloopig geconstrueerde thermoziuil en een galvanometer, die beide veel minder gevoelig waren dan de instrumenten waarover men bij de eclips zal beschikken. De maanstraling, dringende door een diaphragma-opening van 5 mm. middellijn, gaf toen eene uitwijking van $4,5 \pm 0,5$ schaaldeeltje; de zonnestraling was des middags 80000-maal grooter gevonden. Met de nieuwe hulpmiddelen zal althans $\frac{1}{20}$ van het bedrag der maanstraling voldoende zijn, om den galvanometer duidelijke aanwijzingen te doen geven.

VI. *Bepaling van de lichtintensiteit der corona.*

De betrekkelijke photographische helderheid van de verschillende deelen der corona zal natuurlijk uit de vervaardigde photographieën zijn af te leiden. Er zullen echter ook waarnemingen worden gedaan van de totale visueele lichtsterkte der corona, met behulp van een photometer van WEBER (vergelijking met eene benzinevlam op een veranderlijken afstand) toebehoorende aan het meteorologisch observatorium te Batavia.

VII. *Waarneming van de schaduwbanden.*

De richting en snelheid van deze schaduwbanden tijdens de eclips zullen worden bepaald door hunne beweging waar te nemen langs geschikt geplaatste, horizontaal en verticaal staande schermen.

VIII. *Bepaling van den electricischen toestand van de lucht.*

Een electrometer van het meteorologisch observatorium te Batavia zal den electricischen toestand van de lucht registreeren, eerst op den gewonen roteerenden cilinder, daarna te beginnen 3 uur vóór de aanvang der totaliteit tot 3 uur daarna op een cilinder die viermaal sneller dan de eerste roteert, zoodat men de veranderingen tijdens de eclips met grooter juistheid zal kunnen bepalen, en zal kunnen onderzoeken of werkelijk het potentiaal-verschil tijdens de totaliteit verminderd wordt.

IX. *Aardmagnetisme.*

De aardmagnetische waarnemingen der drie elementen zullen te Buitenzorg of Batavia verricht worden. Te Padang zullen declinatie en horizontale intensiteit gemeten worden door een zelfregistreerenden Eschenhagenschen intensiteits-variometer en andere variatie-instrumenten door het observatorium te Batavia te verstrekken.

X. *Bepaling van temperatuur, luchtdruk en windkracht.*

De temperatuur zal worden bepaald door Assmannsche aspiratie-thermometers van het observatorium te Batavia en voorts door middel van een thermograaf groot model van RICHARD.

De luchtdruk zal bepaald worden door gewone barometers en verder door een barograaf groot model van RICHARD. Een millimeter kwikdruk wordt door 3 millimeters op de schaal aangegeven.

Windrichting en kracht zullen ook worden bepaald ten einde na te gaan of bij deze verduistering, even als bij vorige eclipsen, een plotselinge windstoot zal worden waargenomen.

Keus der waarnemingsplaats.

De waarnemingsplaats moet met het oog op bijna alle waarnemingen dicht bij de centrale lijn gelegen zijn, omdat daar de totaliteit het langste duurt en de zon symmetrisch volgens de richting van de as door de maan wordt bedekt. Deze centrale lijn loopt ongeveer van het Westen naar het Oosten, enkele graden ten zuiden van den equator. In onze O. Indische bezittingen loopt zij over Sumatra, een weinig ten zuiden van Padang, over Borneo ten zuiden van Pontianak, vervolgens over Celebes ten zuiden van den golf van Tomini, over Boeroe en Ceram en over Nieuw Guinea. In de centrale lijn neemt de duur der totaliteit van het Westen naar het Oosten af, hij is 6^m 30^s op de Westkust van Sumatra en ongeveer 3^m 30^s in Nieuw Guinea.

Behalve van den duur van het verschijnsel hangt de keus van de waarnemingsplaats ook voor een zeer groot gedeelte af van den meteorologischen toestand, dien men tijdens de eclips kan verwachten, en ook van de gelegenheid voor het vervoer van de vele zware kisten met instrumenten, de geschiktheid van het terrein om ze op te stellen en van de mogelijkheid om bij het vervoer en de opstelling hulp te verkrijgen. Het nagaan en beoordeelen van deze omstandigheden moest natuurlijk aan de Indische commissie worden overgelaten.

Ter bepaling van het waarschijnlijk te verwachten weder kon het meteorologisch observatorium te Batavia beschikken over langdurige regenwaarnemingen in een groot aantal punten in onze Oost-Indische bezittingen, en verder over algemeene opgaven omtrent de bewolking in verschillende deelen van den Indischen Archipel.

Daar het echter van belang was de bewolking en den duur van den zonneshijn speciaal in verschillende punten van de lijn der totaliteit te kennen, zijn door het meteorologisch observatorium te Batavia in een twaalftal punten waarnemingen omtrent de bewolking en den zonneshijn gedurende de maanden April, Mei en Juni 1900 georganiseerd.

De uitkomsten van al de meteorologische waarnemingen, welke voor de keus van de waarnemingsplaats van belang zijn, zijn door de Heeren J. J. A. MULLER en Dr. S. FIGEE samengesteld in eene brochure „Informations for observing parties and climatological conditions along the track of the moons shadow”, waarin ook zijn opgenomen mededeelingen omtrent de gesteldheid der verschillende streken, reisgelegenheden, woningen enz., welke vooral voor vreemde astronomen, die de eclips zullen gaan waarnemen, van groot gewicht zijn.

De meteorologische toestand is over het algemeen in de nabijheid van den equator niet buitengewoon gunstig; op de verschillende waarnemingsstations was in Mei 1900 bijna geen enkele dag volkomen vrij van wolken. Daartegenover staat echter dat de wolken niet den geheelen hemel bedekken en in de wolkenvrije gedeelten de lucht helder en zeer doorzichtig is. Het aantal dagen waarop in de buurt van de centrale lijn in Sumatra en Borneo, in de maand Mei 1900, omstreeks den middag, het tijdstip der verduistering, de zon zichtbaar was, varieert van 30 tot 10; op de meeste plaatsen is het aantal grooter dan 20; veel vertrouwen verdienen deze getallen echter niet, daar zij de uitkomsten van slechts een enkele maand voorstellen.

Het onderscheid tusschen de weersgesteldheid in Mei 1900 op de verschillende waarnemingsplaatsen was, met eene enkele uitzondering, niet groot. Wellicht is in het binnenland van Borneo de waarschijnlijkheid van helder weder iets grooter dan in Sumatra, maar de gelegenheid voor het vervoer en de opstelling der instrumenten is in Borneo weder gebrekiger.

Teneinde zooveel mogelijk zekerheid te verkrijgen voor het door hen uit te brengen advies omtrent het geschiktste waarnemingsstation, hebben de Heeren J. J. A. MULLER en Dr. S. FIGEE per stoomschip Coen van 16 September tot 1 October 1900 eene reis gemaakt

naar Sumatra en daar verschillende punten bezocht. Als slotsom hunner overwegingen hebben zij ons als waarnemingsplaats aanbevolen een punt in de omstreken van Painan, aan Sumatra's Westkust ten zuiden van Padang; dit punt is dan ook voorloopig als station van de expeditie gekozen.

Het levert het voordeel op van in de nabijheid te liggen van Padang, den zetel van de regeering van Sumatra's Westkust, en van den chef van de exploitatie van staatsspoorwegen op Sumatra en van de daarbij behorende werkplaatsen voor metaal- en houtbewerking, waarvan bij de inrichting van het waarnemingskamp veel partij kan getrokken worden.

Inlichtingen voor de waarnemers van de eclips.

Zooals ik in den aanvang mededeelde, heeft de commissie zich ook ten doel gesteld inlichtingen te verschaffen aan personen die in Indië de eclips wenschen waar te nemen, in de eerste plaats vreemde sterrekundigen. Voornamelijk voor hen hebben de Heeren MULLER en FIGEE hunne bovengenoemde „Informations” uitgegeven, die zoowel door hen als ook door de zorgen der Nederlandsche commissie aan genootschappen en sterrekundigen, voor welke men meende dat zij van belang zouden zijn, zijn rondgezonden.

Daarenboven heeft de Indische regeering, zooals ook boven is vermeld, een 30-tal exemplaren van 27 kaarten voornamelijk van verschillende deelen van Sumatra en Borneo ter beschikking gesteld van de Kon. Natuurkundige Vereeniging in Batavia, welke ze aan onze commissie heeft toegezonden; we hebben ze zooveel mogelijk doen toekomen aan personen die de eclips wenschten waar te nemen, zoodat deze zich goed kunnen orienteeren in de door hen gekozen stations. Zoo deze waarnemers zich bij hunne aankomst in Indië aanmelden bij de plaatselijke autoriteiten, zullen zij daar ook alle ondersteuning en inlichtingen kunnen verkrijgen.

Zoo ver ons voor het oogenblik bekend is, zullen zich de volgende vreemde expedities naar Indië begeven.

1. De Heeren NEWALL uit Cambridge en DYSON uit Greenwich.
2. LOCKYER uit Londen.
3. De graaf DE LA BAUME PLUVINEL uit Parijs.
4. Eene russische expeditie.
5. Prof. BARNARD van het Yerkes observatorium bij Chicago.

6. Prof. SKINNER van het U. S. Naval Observatory in Washington.

7. JEWELL van de John Hopkins Universiteit.

8. BURCKHALTER uit Californië.

9. PERRINE met eenige assistenten van het Lick-observatorium.

10. Eene expeditie van het technologisch instituut uit Boston.

11. De Heer TODD uit Californië.

Terwijl vermoedelijk nog eenige andere Engelschen zich eveneens naar Indië zullen begeven.

Behalve de bovengenoemde inlichtingen, voornamelijk voor de eigenlijke sterrekundigen, zijn ook nog door eenige leden onzer commissie instructies samengesteld voor het volbrengen van waarnemingen door personen die niet van eigenlijk gezegde astronomische instrumenten zijn voorzien. Deze instructies zijn eenigen tijd geleden naar Indië verzonden.

Aan het slot van haar rapport wenscht de commissie haar dank uit te spreken of te herhalen aan allen, die haar bij haren arbeid hebben geholpen en de uitzending der expeditie hebben mogelijk gemaakt.

Aan Zijne Excellentie den Minister van Binnenlandsche zaken, de Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen, het Provinciaal Utrechtsch Genootschap, de Kon. Natuurkundige Vereeniging in Batavia, en vooral aan verschillende personen, voor de ruime geldelijke bijdragen die zij ons hebben geschonken.

Aan Zijne Excellentie den Minister van Koloniën die ons zooveel mogelijk gesteund heeft bij onze aanvragen aan de regeering in Indië; aan de Indische regeering zelve, welke ons niet alleen een aanzienlijke bijdrage verleende, doch ook de Heeren MULLER en FIGEE in de gelegenheid stelde de bovengenoemde onderzoekingsreis te volbrengen, en aan hen beide en nog eenige andere Heeren van de Generale staf en het observatorium te Batavia verlof heeft gegeven aan de expeditie deel te nemen, en verder in Mei een oorlogsvaartuig naar Padang zal zenden, waar officieren en bemanning bij de waarneming van de eclips kunnen behulpzaam zijn.

Eindelijk de laatste maar niet de minst warme dankbetuiging aan de Nederlandsch-Indische eclips-commissie, die geen moeite of arbeid heeft ontzien om in Indië alles op voortreffelijke wijze voor te bereiden.

Na het uitbrengen van dit rapport ontvang ik bericht dat bij Kon. Besluit van 16 Februari 1901 N^o. 33 aan Dr. W. H. JULIUS en Dr. A. A. NYLAND, hoogleeraren aan de Rijksuniversiteit te Utrecht en aan J. H. WILTERDINK, lector en observator bij de sterrewacht te Leiden, is opgedragen in het belang van het hooger onderwijs hier te lande, deel te nemen aan de Nederlandsche expeditie naar Nederlandsch-Indië, om aldaar op 18 Mei 1901 eene totale zoneclips waar te nemen.

Met dank begroeten wij dit nieuw bewijs van belangstelling onzer Regeering in de uit te zenden expeditie.

De Voorzitter wenscht den Heer JULIUS, die aan de waarnemingen zal deelnemen, en daartoe eerstdaags naar Indië zal vertrekken, een voorspoedige reis en hoopt dat deze zorgvuldig voorbereide wetenschappelijke expeditie, door goed weder begunstigd, in staat zal zijn, belangrijk werk te verrichten.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt, namens de Heeren ERNST COHEN en E. H. BÜCHNER, eene mededeeling aan: „*Over den oplosbaarheidsregel van ETARD.*”

1. In 1894 heeft ETARD¹⁾ den volgenden regel opgesteld: Wanneer men de oplosbaarheid van verschillende zouten bij verschillende temperaturen uitdrukt door op te geven, hoeveel gram zout in 100 gram der verzadigde oplossing aanwezig is, dan zijn de kurven, die de oplosbaarheid als temperatuursfunctie voorstellen, rechte lijnen, kunnen dus in 't algemeen voorgesteld worden door een vergelijking van den vorm $y = a + bt$. De oplosbaarheid van een aantal zouten in water (en andere media) is door ETARD onderzocht, waarbij hij tot hooge temperaturen opklom, in sommige gevallen tot aan het smeltpunt der opgeloste zouten.

2. De voorstellingen van ETARD zijn in de literatuur (leerboeken) overgegaan, en zoo vindt men ook in de tweede uitgave der *Physikalisch-chemische Tabellen* van LANDOLT en BÖRNSTEIN bij elk

1) *Annales de chimie et de physique*, 7e série t. II, août 1894; t III, Octobre 1894.

der door ETARD onderzochte zouten de bijhoorende vergelijking der oplosbaarheid ($y = a + bt$) opgegeven.

3. Wanneer men weet, hoe moeielijk het is, een werkelijk verzadigde oplossing van eenig zout te bereiden, dat het hierbij noodig is gebleken gedurende langen tijd (1—3 uur) bij konstante temperatuur het fijngespoederde zout (in overmaat) met de vloeistof, in welke de oplosbaarheid bepaald wordt, te schudden of te roeren, dan is men zeker reeds dadelijk verbaasd over de volgende mededeelingen van ETARD: „pour obtenir une solution saturée de sel dans l'eau, il suffit de mettre dans un verre de Bohême un mélange de sel *concassé* et d'eau à volumes sensiblement égaux . . . le thermomètre destiné à prendre les températures sert en même temps d'agitateur . . . La rapidité de la saturation est telle dans les conditions que je viens d'indiquer, qu'on peut, pendant l'ascension continue mais très lente du thermomètre agitateur, prendre autant d'échantillons qu'on le désire de la solution parfaitement saturée aux températures t^0 , t_1^0 , t_2^0 , t_3^0 La régularité et la concordance des résultats suffiraient à démontrer la vérité de l'affirmation précédente. Cependant des expériences comparatives ont encore été faites pour la mettre hors doute, et elles ont montré qu'en effectuant la saturation dans un ballon agité pendant des heures, ainsi qu'on le recommande souvent, on n'arrive pas à une précision plus grande. Cela sont des précautions illusoires”.

4. Bij de onderzoekingen, die een van ons eenige jaren geleden met den Heer KOHNSTAMM over de oplosbaarheid van kadmiumsulfaat heeft uitgevoerd¹⁾ was gebleken, dat de oplossingen, met welke ETARD in dit geval gewerkt had, geheel onverzadigd waren, en dat zijne cijfers bij sommige temperaturen ± 35 pCt. te laag waren. Door de gelijktijdig uitgevoerde onderzoekingen der Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg (MYLIUS en FUNK²⁾ werden de nieuw gevonden cijfers bevestigd, gelijk onderstaand tabelletje doet zien:

¹⁾ WIEDEMANN'S Annalen, N. F. 65 (1898) 344.

²⁾ B. B. 30 (1897) 824.

Temperatuur.	In 100 gram water lossen op gram Cd SO ₄ .		
	ETARD.	COHEN & KOHNSTAMM.	MYLIUS & FUNK.
0°	55.52	75.52	75.47
10°	60.92	75.90	76.00
15°	63.77	76.11	76.05.

Ook latere onderzoekingen over de oplosbaarheid van zinksulfaat CALLENDAR, BARNES¹⁾ en COHEN²⁾, alsmede de zoeven in extenso gepubliceerde bepalingen der Reichsanstalt over tal van andere zouten deden het vermoeden rijzen, dat ook in die gevallen de bepalingen van ETARD niet met verzadigde oplossingen waren uitgevoerd. Met de juistheid van ETARD's metingen staat of valt natuurlijk de boven gegeven oplosbaarheidsregel. Wij hebben daarom in een aantal gevallen, waarin zeer betrouwbare oplosbaarheidsbepalingen zijn uitgevoerd (dit aantal is betrekkelijk gering), dien regel nader getoetst en geven het resultaat in de volgende regels.

5. Met groote zorg zijn de bepalingen van ANDREAE³⁾ uitgevoerd. Hij besteedde veel moeite aan het konstant houden der temperaturen en stelde zich eerst tevreden, toen hij volgens drie verschillende methoden dezelfde uitkomst verkregen had. Zijne bepalingen zijn zeker de meest betrouwbare, die ooit in deze richting zijn uitgevoerd.

In de volgende tabel geven wij de resultaten van ANDREAE voor NaCl, KCl, K₂SO₄, KNO₃, omgerekend op de wijze, als ETARD die volgt. Onder ETARD staan telkens de oplosbaarheden opgegeven, zooals die uit ETARDS bepalingen (resp. uit de door hem gegeven vergelijkingen) volgen, terwijl tevens bij ANDREAE's cijfers de temperatuur-koëfficiënten der oplosbaarheid, die volgens ETARD bij ieder zout konstant moet zijn, zijn opgegeven.

¹⁾ Proc. Royal Society, 62 (1893) 147.

²⁾ Zie Verslagen Kon. Akad. v. Wetenschappen 30 Dec. 1899. 361. Zeitschrift für physikalische Chemie 34. (1900) 179.

³⁾ Journal für praktische Chemie, N. F. 29 (1884) 456.

	NaCl.		KCl.		K ₂ SO ₄ .		KNO ₃ .	
	ANDREAE.	$\frac{\Delta L.}{\Delta t.}$	ANDREAE.	$\frac{\Delta L.}{\Delta t.}$	ANDREAE.	$\frac{\Delta L.}{\Delta t.}$	ANDREAE.	$\frac{\Delta L.}{\Delta t.}$
		$\eta = 25.8 + 0.0248 t.$		$\eta = 19.6 + 0.1916 t$ $+ 342$ $\eta + 25 = 26.5 + 0.1034 t$		$\eta = 7.5 + 0.107 t.$		$\eta = 24 + 0.71 t$
		ETARD.	ETARD.			ETARD. ¹⁾		ETARD.
0°	26.27	0.000	21.87	0.202	21.70	6.85	11.72	0.556
4°	26.27	0.006	22.65	0.186	22.47	7.49	—	—
10°	26.305	0.007	23.80	0.174	23.62	8.44	17.28	0.673
20°	26.38	0.011	25.54	0.161	25.54	10.00	24.09	0.744
30°	26.49	0.015	27.15	0.148	27.01	11.48	31.45	0.754
40°	26.64	0.019	28.63	0.137	28.05	12.86	38.99	0.710
50°	26.83	0.021	30.00	0.126	29.09	14.16	46.01	0.636
60°	27.04	0.024	31.26		30.13	15.38	52.35	
70°	27.28	0.026	—		—	—	—	
80°	27.54		—		—	—	—	

1) C. R. 106(1888)208.

Men ziet, dat bij de bepalingen van ANDREAE van een rechtlijnig verloop der oplosbaarheidslijn niet sprake is. De temperatuurcoëfficiënt verandert voortdurend.

6. Voegen wij hieraan toe de oplosbaarheidstabel voor zinksulfaat, zooals die uit de overeenstemmende bepalingen van CALLENDAR en BARNES en COHEN volgt,

TEMPERATUUR.	OPLOSBAARHEID.	$\frac{\Delta L.}{\Delta t.}$
— 5° 0	28.21	
0° 1	29.54	0.260
9° 1	32.01	0.274
15° 0	33.72	0.290
25° 0	36.60	0.288
30° 0	38.24	0.328
35° 0	39.97	0.346
39° 0	41.19	0.305

dan zien wij ook hier, dat, in tegenstelling met ETARD's gegevens de temperatuurcoëfficiënt niet konstant is. Ook hier blijkt ETARD met onverzadigde oplossingen gewerkt te hebben.

Zoo vond hij bij + 1° de oplosbaarheid 29.1.

” ” ” ” 49° ” ” 40.9.

Van het bestaan van een overgangspunt bij 38°,5, gelijk dit door tal van methoden is vastgelegd, blijkt uit ETARD's kurve niets.

7. Voor kadmiumsulfaat ontstaat de volgende Tabel:

TEMPERATUUR.	OPLOSBAARHEID.	
	ETARD.	MYLIUS en FUNK. COHEN en KOHNSTAMM.
0°	35.7	43.01
10°	37.5	43.18
30°	42.0	43.75
86°	43.5	85° 39.6
94°	41.6	95° 38.1

Gelijk men ziet, heeft ETARD hier beneden 86° met onverzadigde oplossingen, boven die temperatuur met oververzadigde oplossingen gewerkt.

8. Eindelijk blijkt uit de nieuwste bepalingen, die in de Physikalisch-Technische Reichsanstalt met groote nauwkeurigheid en zorg door DIETZ, FUNK, v. WROCHEM en MYLIUS zijn uitgevoerd ¹⁾, dat ETARD ook, toen hij de oplosbaarheid der door deze waarnemers onderzochte zouten bepaalde, steeds met onverzadigde oplossingen heeft gewerkt. In enkele gevallen zijn de bestaande afwijkingen niet groot. Het is der moeite niet waard, hier alle tabellen op te nemen, daar het algemeen resultaat schijnt vast te staan.

9. In 1896 heeft LENOBLE ²⁾ er op gewezen, dat de vroeger door ETARD meegedeelde gegevens niet tot rechte lijnen leidden, maar dat zij kurven vormden van den 4den graad of hooger, met zwakke krommingen. Waar nu blijkt, dat ETARD's oorspronkelijk materiaal den stand van zaken niet teruggeeft, is een nader onderzoek in deze richting overbodig geworden.

Resultaat van het onderzoek.

De oplosbaarheidsregel van ETARD is niet in overeenstemming met de feiten; een dergelijke eenvoudige betrekking tusschen de oplosbaarheid van zouten en de temperatuur schijnt niet te bestaan. Herhaling van ETARD's onderzoek bij hooge temperaturen is wenschelijk.

Amsterdam, Scheik. Lab. der Universiteit.

Februari 1900.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt, namens Dr. C. H. WIND, een opstel aan: „*Over de onregelmatigheden van het cadmium-normaalement*”.

1. Sommige cadmium-normaalementen, vervaardigd naar de voorschriften der Physikalisch-Technische Reichsanstalt, vertoonen abnormale verschijnselen, gelijk blijkt uit aan deze inrichting gedane

¹⁾ Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Bd. III, 427.

²⁾ Bulletin de la Société Chimique de Paris, XV (1896) 54.

waarnemingen¹⁾, alsmede uit onderzoekingen van COHEN²⁾ e. a.

COHEN onderzocht een element, dat als volgt was samengesteld :

Cd | verd. Cd SO₄-opl. | Cd-amalgaam 14.3 %,

en vond bij twee naar dit type vervaardigde elementen I en II een verschil in EMK. Bij het element I was deze 56 mV bij 0° en 50 mV bij 25°, met nagenoeg lineaire daling, bij het element II 51 mV bij 0° en 50 mV bij 25°, met een maximum ten bedrage van 52 mV bij een tusschengelegen temperatuur.

COHEN neemt voorloopig³⁾ aan, hier met verschillende modificaties of evenwichtstoestanden van het 14.3-procentige amalgaam te doen te hebben. Inderdaad heeft hij ook gevonden, 1° dat het element II, na voor 't eerst van 25° tot 0° te zijn afgekoeld, aanvankelijk een hooge EMK (55 mV) vertoonde, die langzamerhand overging in de lagere waarde (51 mV), en 2° dat het amalgaam I bij 0° in den dilatometer een *contractie* vertoonde, terwijl het amalgaam II constant bleek van volumen.

Uit deze feiten heeft COHEN aanvankelijk meenen te moeten afleiden dat tusschen 0° en 25° (nauwkeuriger 23°) het amalgaam I metastabiel, II stabiel is. Later heeft hij⁴⁾ gemeend deze opvatting te moeten wijzigen en het amalgaam I als stabiel, II als metastabiel te moeten beschouwen, al worden daardoor ook de laatste der boven vermelde feiten tamelijk raadselachtig.

Nu gaat COHEN bij zijne beschouwingen uit van de onderstelling dat het amalgaam in de beide elementen quantitatief gelijk van samenstelling is geweest, en is het m. i. de vraag, of deze onderstelling wel met de werkelijkheid overeenkomt. Twijfel te dien aanzien is bij mij gerezen bij kennismaking met het onderzoek van JÄGER⁵⁾ over de afhankelijkheid van de EMK van het element

Cd-amalg. 14.3 % | Cd SO₄-opl. | Cd-amalg. x

van de moleculairverhouding x van het kwik tot het cadmium in het amalgaam, dat de tweede pool vormt. Dit onderzoek heeft mij

¹⁾ W. JÄGER u. R. WACHSMUTH — Wied. Ann. 59, p. 575, 1896; W. JÄGER — Wied. Ann. 65, p. 106, 1898; Dr. Ann. 4, p. 123, 1901.

²⁾ E. COHEN — Versl. K. A. v. W. Amst. 9, p. 125, 1900.

³⁾ id. — L. e. p. 137.

⁴⁾ id. — Versl. K. A. v. W. Amst. 9, p. 363, 1900.

⁵⁾ W. JÄGER — Wied. Ann. 65, p. 106, 1898.

op een denkbeeld gebracht, dat misschien den weg wijst tot de verklaring van de bedoelde onregelmatigheden.

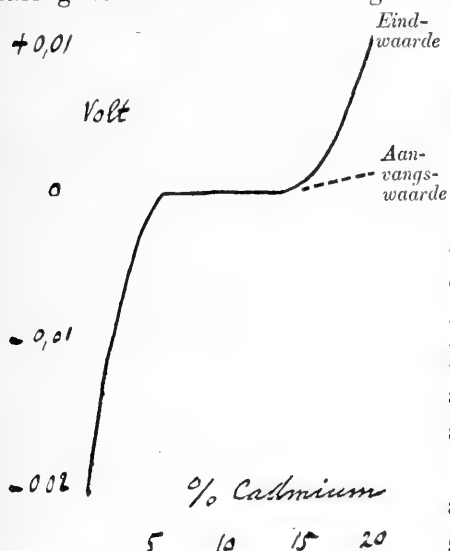


Fig. 1.

EMK-lijn betrekking heeft, niet homogeen zal zijn geweest, doch zal hebben bestaan uit twee fasen, welke zich naast elkaar in evenwicht bevonden. Immers bij het systeem Cd-amalg. | Cd SO₄-opl. is er, blijkens den loop der EMK-lijn, bij constant gehouden temperatuur, uitwendige druk en sterkte van oplossing, zoolang het cadmiumgehalte van het amalgaam $> 14,3$ of < 5 % is, nog één van de veranderlijken, die naast de even genoemde den toestand van het systeem bepalen, willekeurig; want er treden nog veranderingen — echter volkomen bepaalde — op in het potentiaalverschil, bij wijziging van het cadmiumgehalte van het amalgaam; er is dus onder *deze* omstandigheden in het stelsel volledig evenwicht met één willekeurig variabele. Daar er 4 onafhankelijke bestanddeelen (Cd, Hg, Cd SO₄, H₂O) zijn, terwijl 3 van de toestands-grootheden een van te voren gegeven waarde bezitten, moeten er $4 + 1 - 3$ of 2 fasen in 't systeem zijn. Eene dier fasen is de oplossing, de andere het amalgaam. *Tusschen* de beide genoemde grenzen van cadmiumgehalte echter heeft nu blijkens de metingen van JÄGER het *zooëven nog veranderlijke* potentiaalverschil een *volkomen bepaalde* waarde. We hebben hier dus met een evenwicht te doen, waarbij geen toestands-grootheid meer willekeurig veranderlijk is; het aantal fasen moet met één zijn toegenomen, het amalgaam moet zich hebben gesplitst in twee fasen. De concentraties dezer fasen zullen de grensconcentraties zijn van het gebied van standvastige EMK, ongeveer 6 en 14,3 % derhalve.

2. De grafische voorstelling (fig. 1) van de EMK van het door JÄGER onderzochte element in haar afhankelijkheid van de concentratie der veranderlijke amalgaampool vertoont een deel dat evenwijdig is aan de as der concentraties: de EMK is gebleken bij al de elementen met amalgamen van 6 tot 14,3 % Cd. als tweede pool nul te zijn.

Uit den phasenregel laat zich afleiden dat de veranderlijke amalgaampool bij de samenstellingen, waarop dit horizontale deel der

Hiermee is waarschijnlijk wel de meest eenvoudige redeneering medegedeeld, waardoor men uit de waarnemingen van JÄGER tot het bestaan van de tweefasige evenwichten kan besluiten.

JÄGER zelf heeft, voorzoover uit zijne mededeelingen kan blijken, deze gevolgtrekking niet gemaakt; ook is uit hetgeen hij vermeldt niet met zekerheid op te maken dat hij bij zijne amalgamen ontmenging heeft waargenomen. LINDECK echter zegt in een ook door JÄGER geciteerde verhandeling¹⁾: „Während bei Amalganen mit hohem Gehalte an Metall Schichten mit verschiedenem spezifischen Gewicht sich manchmal abzusetzen scheinen, . . .”. DR. E. COHEN, die in zijne mededeeling niet over een mogelijke splitsing in twee fasen spreekt, deelde mij mondeling mede dat hij die nochtans niet voor uitgesloten houdt. Prof. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM berichtte mij dat de tweefasige evenwichten van het cadmiumamalgaam, wier bestaan hij reeds langer had vermoed, in zijn laboratorium bij een nog niet voltooid onderzoek van den heer BIJL duidelijk zijn aan het licht gekomen en dat bij dit onderzoek ook reeds is gebleken, dat het gebied dezer evenwichten zich bij 25° vrij nauwkeurig tusschen de cadmiumgehalten 6 en 14.3 % uitstrekt.

3. Neemt men nu het bestaan van tweefasige evenwichten bij het cadmiumamalgaam aan, dan is het niet moeilijk oorzaken aan te geven, waardoor de zonderlinge verschijnselen, die zich bij het onderzoek der cadmiumamalgamen voordoen, zouden kunnen worden verklaard.

Beschouwen wij vooreerst het door JÄGER opgemerkte verschijnsel²⁾, dat de EMK van zijn element, bij een gehalte van 15 % en hooger van de tweede amalgaampool, onmiddellijk na de vervaardiging van het element nul was en eerst na verloop van verscheiden uren, soms dagen, tot haar definitieve eindwaarde naderde. Dit verschijnsel laat zich vrij gemakkelijk verklaren, vooral wanneer men in aanmerking neemt, dat deze geconcentreerde amalgamen, gelijk JÄGER opmerkt, reeds tamelijk vast zijn, zoodat er groote vertragingen zijn te verwachten in het tot stand komen van de evenwichtsverdeelingen van het cadmium.

Het laat zich namelijk zeer goed denken, dat onmiddellijk na de vervaardiging van het element de amalgaampolen niet geheel homogeen zijn, ook wanneer het cadmiumgehalte zoodanige grootte heeft,

¹⁾ S. LINDECK — Wied. Ann. 35, p. 323, 1888.

²⁾ L. c. p. 108.

dat het ware evenwicht niet tweephasisch zoude zijn, — dat er met name aan de oppervlakte van het amalgaam, die met de Cd SO_4 -oplossing in aanraking is, enkele gedeelten bijzonder arm aan cadmium zijn en zelfs minder dan 6 % daarvan bevatten. Is dit inderdaad het geval, dan zullen deze gedeelten van het oppervlak een hoogere potentiaalwaarde tegenover de oplossing bezitten dan de deelen der oppervlakte, die het rijkst aan cadmium zijn. Dit zal dan locale electriche stroomen in de oplossing ten gevolge hebben, gericht van de cadmiumrijke naar de cadmiumarme deelen van het grensvlak, welke stroomen cadmium aan de eerstgenoemde deelen zullen onttrekken en aan de laatstgenoemde toevoeren. Deze locale stroomen zullen zeer snel een toestand in het leven roepen en trachten te handhaven, bij welken in de oppervlaktelagen van het amalgaam, die met de oplossing in aanraking zijn, geen andere concentraties voorkomen dan zoodanige als in het tweephasegebied vallen. Echter is er bij dezen toestand geen evenwicht tusschen die oppervlaktelagen en het binnenste van het amalgaam — bij het onderstelde hooge totaalgehalte van de amalgaampool namelijk — en zal er dus in het amalgaam diffusie optreden, welke op den duur zal leiden tot homogene verdeling van het cadmium en tot een potentiaalsprong, tusschen amalgaam en oplossing, van de definitieve eindwaarde. Dat de potentiaalsprong deze eindwaarde niet plotseling, doch geleidelijk, zal bereiken, behoeft verder geen betoog.

4. Ook het door COHEN waargenomen verschil tusschen de beide op gelijke wijze vervaardigde elementen I en II (vgl. § 1) laat zich vrij ongedwongen verklaren in de onderstelling, dat COHEN, toen hij de elementen maakte, voor de amalgaampolen van beide, gedeelten van een in werkelijkheid *tweephasisch* amalgaam heeft gebruikt. Men behoeft dan slechts aan te nemen dat toevallig voor het element I een mengsel van de twee fasen is gebruikt, waarin elk der beide fasen in eenigszins aanzienlijke hoeveelheid aanwezig was, voor het element II daarentegen een amalgaam, waarin de cadmiumarme phase slechts tot een klein bedrag was vertegenwoordigd. Aanvankelijk moesten dan wel de beide elementen een zelfde EMK vertoonen, doch bij afkoeling tot 0° konden zij zich verschillend gedragen. Ook hier zal men, bij de beide elementen, kunnen spreken van een *voorloopig* evenwicht, dat zeer snel na de temperatuursverlaging intreedt, en van een *definitief* evenwicht, in hetwelk dat voorloopige evenwicht geleidelijk overgaat en dat dan verder zal blijven bestaan, zoolang de temperatuur niet weer veranderd wordt. Is de beschouwde pool van het element bij de hoogere temperatuur een *tweephase-*

sig amalgaam, dan zal dit ook na de temperatuursverlaging aanvankelijk in beide gevallen heterogeen blijven en zal er zich aan het grensvlak met de oplossing op de bij het geval van JÄGER besproken wijze, door het spel van locale elektrische stroomingen, een potentiaalsprong ontwikkelen, beantwoordende aan de tweefasige evenwichten bij de lagere temperatuur. Er zal m.a.w. na de temperatuursverlaging in het element II, zoowel als in I, zeer snel een *voorloopig* evenwicht tot stand komen met een EMK gelijk aan die, behoorende bij een *tweefasige* amalgaampool van deze temperatuur. Wat er nu verder gebeuren zal hangt van het cadmiumgehalte der amalgaampool af, n.l. van de verhouding, waarin aanvankelijk de beide fasen in dit amalgaam waren vertegenwoordigd, verder echter ook van den vorm van de „grenskromme” in het diagram van de EMK-isothermen (fig. 2).

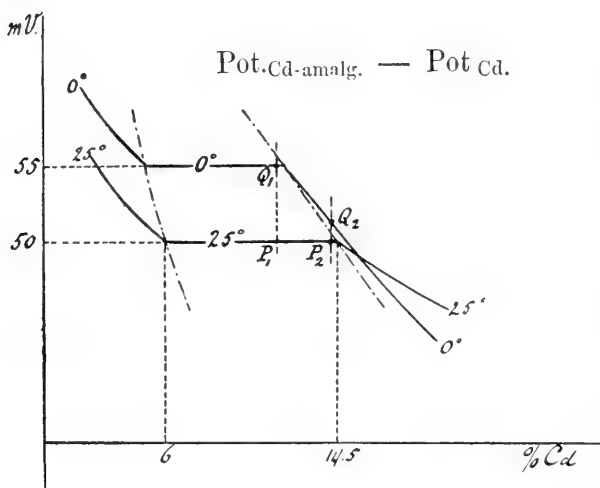


Fig. 2.

Bij het amalgaam I onderstelden wij aanvankelijk elk der beide fasen tot een niet onaanzienlijk bedrag vertegenwoordigd, zoodat het punt, dat zijn samenstelling op de isotherme van 25° aangeeft, ergens in P_1 , niet al te zeer nabij een van de grenspunten valt. Het in dezelfde vertikaal vallende punt Q_1 op de isotherme van 0°, hetwelk de definitieve samenstelling van dit amalgaam bij de lagere temperatuur aanduidt, zal dan ook nog in het twee fasengebied vallen, doch wel in het algemeen een veranderde mengverhouding van de beide fasen voor het definitieve evenwicht aanwijzen.

Daaruit volgt vooreerst, dat de potentiaalsprong van het definitieve evenwicht bij de lagere temperatuur geen andere zal zijn dan die van het voorloopige, zoodat de *EMK van het element* reeds kort na de afkoeling reeds zijn eindwaarde zal hebben bereikt. Aan den anderen kant echter zal het *definitieve evenwicht* niet tot stand komen, voordat de daaraan beantwoordende nieuwe fasenverhouding zich volledig zal hebben ontwikkeld, een proces dat waarschijnlijk wel tamelijk langzaam in zijn werk zal gaan. Onderstellen wij nu dat *dit* proces met contractie gepaard gaat, dan is ook de dilatometrische proef van COHEN met het analgaam I volkomen verklaard.

Bij het amalgaam II onderstelden wij aanvankelijk de cadmium-arme phase slechts in zeer geringe hoeveelheid voorhanden, zoodat het punt P_2 , hetwelk den aanvangstoestand van dit amalgaam voorstelt, op het horizontale deel van de isotherme van 25° , doch zeer nabij het eene grenspunt is gelegen. Onderstellen wij nu, *dat de door dit grenspunt gaande tak der grenskromme bij afnemende temperatuur tot de EMK-as nadert, gelijk in fig. 2 is aangegeven*, dan zal de vertikaal door P_2 de isotherme van 0° ergens in een punt Q_2 van den dalenden tak kunnen snijden. Dit punt Q_2 bepaalt de EMK, welke bij het definitieve evenwicht van dit amalgaam bij 0° behoort, en ook den aard van dit evenwicht. Zijn dus onze onderstellingen juist, dan moet dit evenwicht *énphasig* zijn en de definitieve EMK lager zijn dan die van het voorloopige evenwicht.

Op deze wijze zou dus geheel verklaard zijn, waarom het element II na de afkoeling tot 0° aanvankelijk een EMK van 55 mV kon vertoonen om ten slotte een spanning van nog slechts 51 mV te bezitten. Of, gelijk voor deze verklaring moest worden aangenomen, de grenskromme inderdaad den boven onderstelden loop neemt, kan bij het experimenteele onderzoek van het tweefasengebied worden uitgemaakt ¹⁾.

Eigenaardig is nog het feit, dat bij het onderzoek van COHEN het element II, na opnieuw tot 25° te zijn verwarmd, daar weer dezelfde EMK als het element I te hebben vertoond en daarna op 0° te zijn teruggebracht, niet weer aanvankelijk de EMK 55 mV doch onmiddellijk de EMK 51 mV bleek te bezitten ²⁾. Dit laat zich verklaren door aan te nemen dat het evenwicht, eenmaal bij de

¹⁾ Uit een mij dezer dagen door Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM toegezonden schetsje meen ik te mogen opmaken dat mijne onderstelling omtrent den loop der grenskromme juist was.

²⁾ E. COHEN — Versl. K. A. v. W. Amst. 9, p. 129, 1900.

temperatuur 0° eenphasig geworden, bij de temperatuursverhooging steeds eenphasig (misschien op het laatst metastabiël eenphasig) is gebleven, zoodat bij de opvolgende afkoeling niet weer eerst een tweephasig voorloopig evenwicht behoefde in te treden.

5. Het komt mij voor dat vele der tot dusverre onverklaard gebleven verschijnselen, welke zich bij het onderzoek van het WESTON-element in de Physikalisch-Technische Reichsanstalt hebben voorgedaan, op overeenkomstige wijze kunnen worden verklaard uit het bestaan van tweephasige evenwichten bij het cadmiumamalgaam en uit vertragingen in het tot stand komen der evenwichten.

Een gevolgtrekking van practisch belang uit bovenstaande theorie ware deze, dat men in de Physikalisch-Technische Reichsanstalt, door het voorschrift voor de vervaardiging der cadmium-normaalelementen in dien zin te wijzigen ¹⁾ dat een cadmiumgehalte niet van 14.3 %, doch van lager bedrag wordt aanbevolen, reeds — zij het dan ook zonder voldoende theoretischen grondslag — den juisten weg heeft gevonden om zich een volkomen bepaalde EMK van het element te waarborgen en daardoor het element beter aan zijn bestemming als normaalelement te doen beantwoorden.

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt de volgende mededeeling aan: „*De stralingswetten van BOLTZMANN en WIEN.*”

De afleiding der wetten waartoe BOLTZMANN²⁾ en WIEN³⁾ door toepassing van de thermodynamica op de stralingsverschijnselen gekomen zijn kan op de volgende wijze worden ingekleed, waarbij in het geheel niet van stralen wordt gesproken, maar zooveel mogelijk rechtstreeks van de vergelijkingen van het electromagnetisch veld wordt gebruik gemaakt.

§ 1. Eene ruimte, omsloten door wanden die aan de binnenzijde volkomen spiegelend zijn, denken wij ons voor een deel door een

¹⁾ L. c. p. 110.

²⁾ BOLTZMANN, Wied. Ann. Bd. 22, p. 291; 1884.

³⁾ WIEN, Berliner Sitz. Berichte, 1893, p. 55.

ponderabel lichaam M ingenomen, en voor het overige met aether gevuld. In dezen laatsten bestaat een stralingstoestand, waarvan de aard door de temperatuur T van het lichaam M bepaald is; wegens dien toestand oefent de aether een druk op de spiegelende wanden uit, dien wij voor de vlakke-eenheid door p voorstellen. Het volume v der ruimte kunnen wij vergrooten of verkleinen door verplaatsing der wanden en aan het lichaam M kunnen wij van buiten warmte toevoeren.

Kiezen wij T en v als onafhankelijk veranderlijken en duiden wij de energie van het geheele stelsel door ϵ aan, dan is de hoeveelheid warmte die wij bij eene oneindig kleine, door dT en dv bepaalde toestandsverandering moeten toevoeren,

$$dQ = \frac{\partial \epsilon}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v} + p \right) dv.$$

Uit de wet dat $\frac{dQ}{T}$ een volledige differentiaal moet zijn volgt

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial v} + p = T \frac{\partial p}{\partial T}.$$

De eerste term hierin stelt de energie voor, die per volume-eenheid in den aether aanwezig is en die wij U zullen noemen. Immers, wanneer wij het volume v vergrooten, maar daarbij de temperatuur constant houden, verandert er niets aan het ponderabele lichaam, (ook de druk p dien dit van den aether ondervindt blijft, daar hij door de temperatuur bepaald wordt, onveranderd). De energie ϵ neemt dus alleen toe met de energie die, met de dichtheid U , in het nieuwe deel der ruimte dat de wanden omvatten aanwezig is. Wij hebben derhalve, als wij tevens bedenken dat p onafhankelijk van v is,

$$U + p = T \frac{dp}{dT} \dots \dots \dots (1)$$

§ 2. Men kan nu aantoonen dat

$$p = \frac{1}{3} U \dots \dots \dots (2)$$

is. Te dien einde merken wij vooreerst op dat de energie per volume-eenheid kan worden voorgesteld door ¹⁾)

$$2 \pi V^2 \bar{d}^2 + \frac{1}{8 \pi} \bar{h}^2.$$

Voor den stralingstoestand die ons thans bezighoudt mogen wij stellen

$$U = 2 \pi V^2 \bar{d}^2 + \frac{1}{8 \pi} \bar{h}^2, \quad (3)$$

waarin de strepen moeten dienen om aan te duiden dat vooreerst de middelwaarden moeten worden genomen over eene ruimte, waarvan de afmetingen zeer groot zijn, in vergelijking met den afstand over welken men moet voortgaan om de componenten van \bar{d} en \bar{h} merkbaar te zien veranderen, en dat dan vervolgens van die middelwaarden nog eens weer het gemiddelde over een lang tijdsverloop genomen wordt.

Wanneer wij ons tot zulke middelwaarden bepalen, kunnen wij zeggen dat de krachten, door den aether op de wanden uitgeoefend juist zoo zijn, alsof in den aether een zekere spanningstoestand bestaat. Maakt de normaal n op een vlakke-element met de coördinaat-assen hoeken, waarvan de cosinussen α , β en γ zijn, dan heeft men voor de eerste component der spanning op dat vlakke-element, als de afmetingen daarvan groot zijn in vergelijking met de golflengte,

$$X_n = 2 \pi V^2 (2 \overline{d_x d_n} - \alpha \overline{d^2}) + \frac{1}{8 \pi} (2 \overline{h_x h_n} - \alpha \overline{h^2});$$

hiermede wordt de kracht bedoeld, uitgeoefend *door* het deel van het medium, dat aan de door n aangewezen zijde van het vlak ligt.

De door ons onderstelde stralingstoestand is met betrekking tot alle richtingen volkomen dezelfde; daaruit besluit men dat er geene tangentieele spanningen bestaan, en dat de normale spanning voor alle vlakke-elementen, hoe ook gericht, dezelfde is. Men vindt b.v.:

1) Ik gebruik dezelfde notatie als in mijn »Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern», waaraan ik ook verschillende formules ontleen.

$$X_x = 2 \pi V^2 (2 \overline{d_x^2} - \overline{d^2}) + \frac{1}{8 \pi} (2 \overline{h_x^2} - \overline{h^2}).$$

Maar wegens de isotropie van den stralingstoestand is

$$\overline{d_x^2} = \overline{d_y^2} = \overline{d_z^2}, \quad \overline{h_x^2} = \overline{h_y^2} = \overline{h_z^2},$$

en dus

$$\overline{d_x^2} = \frac{1}{3} \overline{d^2}, \quad \overline{h_x^2} = \frac{1}{3} \overline{h^2},$$

waaruit volgt

$$X_x = -\frac{2}{3} \pi V^2 \overline{d^2} - \frac{1}{24 \pi} \overline{h^2}.$$

Dezelfde waarde vindt men voor Y_y en Z_z , en dus voor elke normale spanning. Het negatieve teeken wijst aan dat men met een normalen *druk* te doen heeft, en vergelijkt men de gevonden formule met (3), dan komt men aanstonds tot de betrekking (2).

Door deze gaat nu (1) over in

$$4 U = T \frac{dU}{dT},$$

waaruit blijkt dat de energiedichtheid U , zooals de wet van BOLTZMANN het verlangt, evenredig is met de vierde macht der absolute temperatuur.

§ 3. Wanneer wij aan het beschouwde stelsel eene *adiabatische* volume-vermeerdering geven, zal, daar het systeem een positieven arbeid verricht en bovendien een grooter aethervolume met stralings-energie gevuld wordt, de temperatuur van het ponderabele lichaam M dalen. Wij kunnen ook, vóór wij deze adiabatische uitzetting doen plaats hebben, dit lichaam wegnemen, d. w. z., wij kunnen beginnen met een volume v , *alleen* aether bevattende, en gevuld met den stralingstoestand die met een lichaam van de temperatuur T in evenwicht kan zijn; wij kunnen vervolgens de wanden met eene snelheid die wij zeer klein onderstellen, in vergelijking met de snelheid van het licht, laten terugwijken. Met behulp van de tweede wet der thermodynamica bewijst nu WIEN in de eerste plaats de stelling, dat de nieuwe toestanden met kleinere energiedichtheid, die bij dit proces ontstaan, geheel overeenkomen met de toestanden die met ponderabele lichamen, van lager tem-

peratuur dan T , in evenwicht kunnen zijn. De wet van BOLTZMANN in aanmerking nemende, kunnen wij dit zoo uitdrukken: Wanneer, door eene adiabatiscbe uitzetting de energiedichtheid van U tot U' daalt, zal de stralingstoestand overeenkomen met dien, welke met een ponderabel lichaam van de temperatuur

$$T' = T \sqrt[4]{\frac{U'}{U}}$$

in evenwicht kan zijn.

Zoodra men tot deze stelling, die ik hier zonder verdere discussie zal aannemen, gekomen is, behoeft men nog slechts te onderzoeken, hoe bij de adiabatiscbe uitzetting de stralingstoestand verandert; men zal daardoor dan vinden op welke wijze de aan de temperatuur T' beantwoordende toestand van den bij de temperatuur T behoorenden verschilt. Het is dit tweede gedeelte van het betoog van WIEN, dat ik anders wensch in te kleeden, en wel door de verschijnselen in den aether bij terugwijkende wanden met behulp van de welbekende bewegingsvergelijkingen te onderzoeken. Dit gelukt werkelijk, als men onderstelt dat bij de uitzetting de begrenzing der ruimte gelijkvormig aan zich zelf blijft. De methode waardoor men het vraagstuk kan oplossen bestaat in eene geschikte invoering van nieuwe veranderlijken, waartoe men na eenig zoeken geraakt. Ik heb mij daarbij laten leiden door de substituties die mij vroeger in de aberratie-theorie goede diensten hadden bewezen. Ook in die theorie moesten bewegelijke ponderabele lichamen beschouwd worden, en er is dus eene zekere overeenkomst, ofschoon er dit verschil bestaat dat in de aberratie-theorie aan alle lichamen dezelfde snelheid kan worden toegekend, terwijl nu natuurlijk de verschillende punten der wanden ongelijke snelheden hebben.

§ 4. Ik zal aannemen dat in elk tijdselement eene kleine homogene en in alle richtingen even groote dilatatie der wanden plaats heeft, en dat het bedrag daarvan voor gelijke tijdselementen even groot is. Wij kunnen dat uitdrukken door tusschen de coördinaten x, y, z van een punt van den wand op den tijd t , en de coördinaten x', y', z' van hetzelfde punt op den tijd 0 (het oogenblik, waarop wij het verschijnsel beginnen te beschouwen) het volgende verband aan te nemen:

$$x = x' e^{at}, \quad y = y' e^{at}, \quad z = z' e^{at}, \quad (4)$$

waarin a eene constante is.

Inderdaad zijn dan de snelheden :

$$ax, ay, az; \dots \dots \dots (5)$$

derhalve nemen in het tijdselement dt de afmetingen in reden van 1 tot $1 + tadt$ toe.

De constante a stellen wij zoo klein dat de snelheden (5) uiterst klein zijn in vergelijking met de snelheid van het licht, hetgeen niet belet, dat men, door t groot genoeg te kiezen, den factor e^{at} zoo groot kan doen worden als men wil.

De formules (4) brengen ons op het denkbeeld om in de bewegingsvergelijkingen de coördinaten x, y, z van een willekeurig punt der ingesloten ruimte te vervangen door de nieuwe onafhankelijk veranderlijken

$$x' = x e^{-at}, y' = y e^{-at}, z' = z e^{-at}. \dots \dots (6)$$

Ook de vierde onafhankelijk veranderlijke, den tijd t , vervangen wij door eene nieuwe t' , die wij bepalen door: ¹⁾

$$t' = \frac{1}{a} (1 - e^{-at}) - \frac{a}{2V^2} (x^2 + y^2 + z^2) e^{-at}. \dots \dots (7)$$

Wij kunnen nu de afhankelijk veranderlijken, die in de bewegingsvergelijkingen als functiën van x, y, z, t voorkomen, opvatten als functiën van x', y', z', t' . Tusschen de differentiaalquotienten bestaan de betrekkingen :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= e^{-at} \frac{\partial}{\partial x'} - \frac{ax}{V^2} e^{-at} \frac{\partial}{\partial t'} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= e^{-at} \frac{\partial}{\partial y'} - \frac{ay}{V^2} e^{-at} \frac{\partial}{\partial t'} \\ \frac{\partial}{\partial z} &= e^{-at} \frac{\partial}{\partial z'} - \frac{az}{V^2} e^{-at} \frac{\partial}{\partial t'} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (8)$$

¹⁾ Deze waarde van t' is, wat den laatsten term betreft, eene nabootsing van de uitdrukking voor den „plaatselijken” tijd, dien ik in de aberratietheorie heb ingevoerd (t. a. p., pag. 49).

$$\frac{\partial}{\partial t} = e^{-at} \left[1 + \frac{a^2}{2V^2} (x^2 + y^2 + z^2) \right] \frac{\partial}{\partial t'} - \\ - ax e^{-at} \frac{\partial}{\partial x'} - ay e^{-at} \frac{\partial}{\partial y'} - az e^{-at} \frac{\partial}{\partial z'}. \quad . . . \quad (9)$$

De afhankelijk veranderlijken in de bewegingsvergelijkingen zijn $\mathfrak{d}_x, \mathfrak{d}_y, \mathfrak{d}_z, \mathfrak{H}_x, \mathfrak{H}_y, \mathfrak{H}_z$. In plaats daarvan voeren wij 6 nieuwe grootheden $\mathfrak{d}'_x, \mathfrak{d}'_y, \mathfrak{d}'_z, \mathfrak{H}'_x, \mathfrak{H}'_y, \mathfrak{H}'_z$ in, die bepaald worden door de 6 vergelijkingen ¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{d}_x &= e^{-2at} \mathfrak{d}'_x - \frac{a}{4\pi V^2} (y \mathfrak{H}_z - z \mathfrak{H}_y), \\ \mathfrak{d}_y &= e^{-2at} \mathfrak{d}'_y - \frac{a}{4\pi V^2} (z \mathfrak{H}_x - x \mathfrak{H}_z), \\ \mathfrak{d}_z &= e^{-2at} \mathfrak{d}'_z - \frac{a}{4\pi V^2} (x \mathfrak{H}_y - y \mathfrak{H}_x), \end{aligned} \right\} . . . \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{H}_x &= e^{-2at} \mathfrak{H}'_x + 4\pi a (y \mathfrak{d}_z - z \mathfrak{d}_y), \\ \mathfrak{H}_y &= e^{-2at} \mathfrak{H}'_y + 4\pi a (z \mathfrak{d}_x - x \mathfrak{d}_z), \\ \mathfrak{H}_z &= e^{-2at} \mathfrak{H}'_z + 4\pi a (x \mathfrak{d}_y - y \mathfrak{d}_x). \end{aligned} \right\} . . . \quad (11)$$

Ter vereenvoudiging zullen wij nu van de kleine waarde van a gebruik maken. Zij l de grootste afmeting die in het beschouwde tijdsverloop in het stelsel voorkomt. Dan heeft, blijkens het boven onderstelde,

$$\frac{al}{V}$$

eene zeer kleine waarde \varkappa , en wij zullen termen die, vergeleken met andere in dezelfde vergelijking, van de orde \varkappa^2 zijn, weglaten.

Daar nu $\frac{ax}{V}, \frac{ay}{V}, \frac{az}{V}$ van de orde \varkappa zijn, mogen wij in (9) den term met a^2 weglaten, en dus stellen:

$$\frac{\partial}{\partial t} = e^{-at} \frac{\partial}{\partial t'} - ax e^{-at} \frac{\partial}{\partial x'} - ay e^{-at} \frac{\partial}{\partial y'} - az e^{-at} \frac{\partial}{\partial z'}. \quad . . . \quad (9')$$

¹⁾ Deze formules beantwoorden wat de laatste termen betreft aan vergelijkingen der aberratietheorie.

Verder zijn bij trillende bewegingen in den aether de waarden van $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$, $\frac{\partial}{\partial z}$ van dezelfde orde als $\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial t}$, terwijl \mathfrak{H} van de orde $V\mathfrak{v}$ is. Daaruit blijkt, dat in de vergelijkingen (8), (9'), (10) en (11) de termen die den factor a bevatten alle van de orde α zijn ten opzichte van de termen waarin die factor niet voorkomt. Bij aandachtige beschouwing blijken in verdere formules alle termen die den factor a^2 bevatten, ten opzichte van andere, waarin geen factor a voorkomt, van de orde α^2 te zijn. Wij zullen derhalve termen met a^2 weglaten.

§ 5. De eerste bewegingsvergelijking is:

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} = 4 \pi \frac{\partial \mathfrak{D}_x}{\partial t} (12)$$

Substitueert men hierin voor \mathfrak{H}_y en \mathfrak{H}_z de waarden (11), dan wordt het eerste lid:

$$e^{-2at} \left(\frac{\partial \mathfrak{H}'_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}'_y}{\partial z} \right) + 4 \pi a \left(x \frac{\partial \mathfrak{D}_y}{\partial y} - y \frac{\partial \mathfrak{D}_x}{\partial y} - \mathfrak{D}_r \right) - \\ - 4 \pi a \left(z \frac{\partial \mathfrak{D}_x}{\partial z} - x \frac{\partial \mathfrak{D}_z}{\partial z} + \mathfrak{D}_r \right),$$

waarvoor men, met het oog op

$$\frac{\partial \mathfrak{D}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{D}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{D}_z}{\partial z} = 0,$$

mag schrijven

$$e^{-2at} \left(\frac{\partial \mathfrak{H}'_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}'_y}{\partial z} \right) - 8 \pi a \mathfrak{D}_x - 4 \pi a \left(x \frac{\partial \mathfrak{D}_x}{\partial x} + y \frac{\partial \mathfrak{D}_x}{\partial y} + z \frac{\partial \mathfrak{D}_x}{\partial z} \right),$$

en, met verwaarloozing van termen met a^2 ,

$$e^{-2at} \left(\frac{\partial \mathfrak{H}'_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}'_y}{\partial z} \right) - 8 \pi a e^{-2at} \mathfrak{D}'_x - \\ - 4 \pi a e^{-3at} \left(x \frac{\partial \mathfrak{D}'_x}{\partial x'} + y \frac{\partial \mathfrak{D}'_x}{\partial y'} + z \frac{\partial \mathfrak{D}'_x}{\partial z'} \right) (13)$$

Termen met a^2 weglatende, mogen wij stellen

$$\frac{\partial}{\partial y} = e^{-at} \frac{\partial}{\partial y'} - \frac{ay}{V^2} \frac{\partial}{\partial t},$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = e^{-at} \frac{\partial}{\partial z'} - \frac{az}{V^2} \frac{\partial}{\partial t},$$

dus :

$$\frac{\partial \mathfrak{H}'_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}'_y}{\partial z} = e^{-at} \left(\frac{\partial \mathfrak{H}'_z}{\partial y'} - \frac{\partial \mathfrak{H}'_y}{\partial z'} \right) - \frac{a}{V^2} \left(y \frac{\partial \mathfrak{H}'_z}{\partial t} - z \frac{\partial \mathfrak{H}'_y}{\partial t} \right).$$

In den laatsten term kunnen wij op grond van (11) $\frac{\partial \mathfrak{H}'_y}{\partial t}$ en $\frac{\partial \mathfrak{H}'_z}{\partial t}$ door $e^{2at} \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial t}$ en $e^{2at} \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial t}$ vervangen, zoodat (13) wordt

$$e^{-3at} \left(\frac{\partial \mathfrak{H}'_z}{\partial y'} - \frac{\partial \mathfrak{H}'_y}{\partial z'} \right) - \frac{a}{V^2} \left(y \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial t} - z \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial t} \right) - \\ - 8 \pi a e^{-2at} \mathfrak{v}'_x - 4 \pi a e^{-3at} \left(x \frac{\partial \mathfrak{v}'_x}{\partial x'} + y \frac{\partial \mathfrak{v}'_x}{\partial y'} + z \frac{\partial \mathfrak{v}'_x}{\partial z'} \right). \quad (14)$$

Het tweede lid van (12) is, volgens (10),

$$- 8 \pi a e^{-2at} \mathfrak{v}'_x + 4 \pi e^{-2at} \frac{\partial \mathfrak{v}'_x}{\partial t} - \frac{a}{V^2} \left(y \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial t} - z \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial t} \right),$$

of, als men (9') in aanmerking neemt,

$$- 8 \pi a e^{-2at} \mathfrak{v}'_x + 4 \pi e^{-3at} \frac{\partial \mathfrak{v}'_x}{\partial t'} - \\ - 4 \pi a e^{-3at} \left(x \frac{\partial \mathfrak{v}'_x}{\partial x'} + y \frac{\partial \mathfrak{v}'_x}{\partial y'} + z \frac{\partial \mathfrak{v}'_x}{\partial z'} \right) - \\ - \frac{a}{V^2} \left(y \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial t} - z \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial t} \right) . . . \quad (15)$$

Vervangt men ten slotte de beide leden van (12) door (14) en (15), dan vallen verscheidene termen weg en komt er, na deeling door e^{-3at} ,

$$\frac{\partial \mathfrak{H}'_z}{\partial y'} - \frac{\partial \mathfrak{H}'_y}{\partial z'} = 4 \pi \frac{\partial \mathfrak{v}'_x}{\partial t'},$$

welke vergelijking denzelfden vorm heeft als (12).

Met de andere bewegingsvergelijkingen kan men op dezelfde wijze te werk gaan; het blijkt daarbij dat het verband tusschen de nieuwe veranderlijken door formules van dezelfde gedaante wordt uitgedrukt als dat tusschen de oorspronkelijke veranderlijken.

§ 6. Aan de boven besproken vergelijkingen moeten wij nog de grensvoorwaarden toevoegen, die aan de wanden gelden. Volkomen spiegelend zullen deze zijn, wanneer zij uit eene stof met een oneindig groot specifiek induceerend vermogen bestaan, en dan moet, als de wand in rust is, in den aether in de onmiddellijke nabijheid daarvan de component der electricische kracht, en dus ook die der dielectrische verplaatsing langs den wand 0 zijn, wat wij, als

$$F(x, y, z) = 0 \dots\dots\dots (16)$$

de vergelijking van den wand is, kunnen uitdrukken door de vergelijkingen

$$d_x : d_y : d_z = \frac{\partial F}{\partial x} : \frac{\partial F}{\partial y} : \frac{\partial F}{\partial z} \dots\dots\dots (17)$$

Bij het onderzoek der aberratieverschijnselen heb ik ook de voorwaarden aan de grens van twee lichamen beschouwd. Het bleek toen dat wanneer alle ponderabele lichamen eene snelheid met de componenten p_x, p_y, p_z hebben, alle bewegingsvergelijkingen, de grensvoorwaarden daaronder begrepen, door invoering van nieuwe onafhankelijk en nieuwe afhankelijk veranderlijken in denzelfden vorm gebracht kunnen worden als de vergelijkingen voor een stilstaand stelsel. Bij deze invoering van nieuwe veranderlijken werd nu de vector met de componenten

$$d_x, d_y, d_z \dots\dots\dots (18)$$

vervangen door den vector met de componenten

$$\left. \begin{aligned} d_x + \frac{1}{4\pi V^2} (p_y \mathcal{H}_z - p_z \mathcal{H}_y), \\ d_y + \frac{1}{4\pi V^2} (p_z \mathcal{H}_x - p_x \mathcal{H}_z), \\ d_z + \frac{1}{4\pi V^2} (p_x \mathcal{H}_y - p_y \mathcal{H}_x). \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (19)$$

Daar in het rustende stelsel aan een volkomen spiegelend oppervlak de tangentiële component van den vector (18) 0 moet zijn, moet derhalve hetzelfde in het zich bewegende stelsel van den vector met de componenten (19) gelden.

Passen wij thans dezen regel op een element van den wand van het boven beschouwde terugwijkende omhulsel toe, dan moeten wij in (19) \mathfrak{p}_x , \mathfrak{p}_y , \mathfrak{p}_z vervangen door $a x$, $a y$, $a z$. Maar dan gaan, blijkens (10), de uitdrukkingen (19) over in

$$e^{-2at} \mathfrak{d}'_x, e^{-2at} \mathfrak{d}'_y, e^{-2at} \mathfrak{d}'_z;$$

derhalve moet thans de vector

$$e^{-2at} \mathfrak{d}',$$

en dus ook de vector \mathfrak{d}' , loodrecht op den wand staan. Is derhalve de vergelijking van den wand

$$F'(x, y, z) = 0,$$

dan moet thans

$$\mathfrak{d}'_x : \mathfrak{d}'_y : \mathfrak{d}'_z = \frac{\partial F'}{\partial x} : \frac{\partial F'}{\partial y} : \frac{\partial F'}{\partial z} \dots \dots \dots (20)$$

Wanneer nu op den tijd $t = 0$ de vergelijking van den wand door (16) gegeven is, dan is, wegens de onderstelde beweging van het omhulsel, de vergelijking op den tijd t

$$F(x', y', z') = 0,$$

waarin $x' = x e^{-at}$, $y' = y e^{-at}$, $z' = z e^{-at}$, met (4) overeenkomende. Men heeft dus

$$F'(x, y, z) = F(x', y', z')$$

en, als bij het differentieeren t constant gehouden wordt,

$$\frac{\partial F'}{\partial x} : \frac{\partial F'}{\partial y} : \frac{\partial F'}{\partial z} = \frac{\partial F'}{\partial x'} : \frac{\partial F'}{\partial y'} : \frac{\partial F'}{\partial z'}.$$

Daardoor gaat (20) over in

$$\delta'_x : \delta'_y : \delta'_z = \frac{\partial F}{\partial x'} : \frac{\partial F}{\partial y'} : \frac{\partial F}{\partial z'}, \dots \dots \dots (21)$$

waar thans in de drie laatste termen x', y', z' op dezelfde wijze voorkomen als x, y, z in het tweede lid van (17).

§ 7. Stellen wij ons nu weder voor een oogenblik voor dat de wand voortdurend den stand behoudt dien hij op den tijd $t = 0$ heeft. Dan zullen $\delta_x, \delta_y, \delta_z, \mathfrak{H}_x, \mathfrak{H}_y, \mathfrak{H}_z$ zekere functiën van x, y, z, t zijn, stel

$$\delta_x = \varphi_1(x, y, z, t), \mathfrak{H}_x = \chi_1(x, y, z, t), \text{ enz. } \dots (22)$$

Deze functiën zullen aan de bewegingsvergelijkingen en aan de grensvoorwaarden (17) voldoen.

Hieruit volgt nu aanstonds eene oplossing onzer vergelijkingen voor het geval dat de wand zich uitzet. Immers, wanneer wij dan stellen

$$\delta'_x = \varphi_1(x', y', z', t'), \mathfrak{H}'_x = \chi_1(x', y', z', t'), \text{ enz., } \dots (23)$$

wordt klaarblijkelijk aan de bewegingsvergelijkingen en de grensvoorwaarden (21) voldaan, daar al deze betrekkingen zich alleen door het voorkomen der accenten onderscheiden van de betrekkingen die voor het geval van stilstaande wanden gelden.

Wij hebben hiermede het vraagstuk opgelost, den bewegings-toestand binnen de wijkende wanden te bepalen. Wij zullen dien toestand nader beschouwen op een oogenblik, waarop de afmetingen

$$e^{at} = k$$

maal grooter zijn geworden dan oorspronkelijk. Nu kunnen wij eene zekere waarde van k , al naar gelang van de waarde die wij aan a toekennen, in korteren of langeren tijd bereiken. Wij zullen de limiet beschouwen, waartoe de gevonden bewegingstoestand nadert, wanneer wij de uitzetting al langzamer en langzamer doen plaats hebben, dus t oneindig groot laten worden, en a tot 0 laten naderen. Bij die limiet is volgens (10) en (11)

$$\delta = \frac{\delta'}{k^2}, \text{ en } \mathfrak{H} = \frac{\mathfrak{H}'}{k^2},$$

en dus blijkt (23)

$$\mathfrak{d}_x = \frac{1}{k^2} \varphi_1 \left(\frac{x}{k}, \frac{y}{k}, \frac{z}{k}, t' \right), \quad \mathfrak{H}_x = \frac{1}{k^2} \chi_1 \left(\frac{x}{k}, \frac{y}{k}, \frac{z}{k}, t' \right), \quad \text{enz.}, \quad (24)$$

terwijl tusschen de oneindig kleine aangroeiingen van t en t' de betrekking

$$dt' = \frac{1}{k} dt$$

bestaat.

Men ziet gemakkelijk dat deze waarden van \mathfrak{d} en \mathfrak{H} , even goed als de waarden (22) aan de vergelijkingen voor stilstaande wanden voldoen. Derhalve, bij zeer langzame terugwijking der wanden verkrijgen wij eene opeenvolging van toestanden, die elk op zichzelf bij rustende wanden bestaan kunnen, en dus in zooverre „evenwichtstoestanden” kunnen genoemd worden, evenals wij bij langzame uitzetting van een ponderabel lichaam met eene reeks toestanden van molekulaair evenwicht te doen hebben. Volgens het beginsel van WIEN kunnen in ons geval de elkander opvolgende bewegingstoestanden ook nog in een ander opzicht evenwichtstoestanden genoemd worden. Elk dier toestanden zou ook in evenwicht kunnen zijn met een ponderabel lichaam van bepaalde temperatuur.

De reeks begint met den toestand (22), dien wij uit (24) verkrijgen, wanneer wij $k = 1$ stellen; verder neemt k steeds grooter waarden aan.

Wij zullen de temperatuur van een ponderabel lichaam waarmede (22) in evenwicht is door T , en de overeenkomstige temperatuur voor (24) door T' voorstellen.

§ 8. Vergelijken wij thans de toestanden (22) en (24). Wij willen daarbij nog opmerken dat (22) een *stationaire* toestand is, d.w.z. dat, welke waarde men ook aan den tijd t toekent, de waarneembare grootheden die bij dezen toestand te pas komen steeds dezelfde zijn. Wij beschouwen den toestand (24) voor een bepaald oogenblik, waaraan eene bepaalde waarde van t' beantwoordt, en kennen aan t in (22) diezelfde waarde t' toe. M. a. w. wij vergelijken den toestand.

$$\mathfrak{d}_x = \varphi_1(x, y, z, t'), \quad \mathfrak{H}_x = \chi_1(x, y, z, t') \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

in de kleine ruimte met den toestand (24), die in de gelijkvormige ruimte met k -maal zoo groote afmetingen bestaat.

Daar nu in gelijkstandige punten der beide ruimten de waarden van δ en \mathfrak{H} in (24) k^2 maal kleiner zijn dan in (25), moet de dichtheid der energie bij (24) k^4 maal kleiner zijn, dan in (25). Daaruit volgt, als men de wet van BOLTZMANN in aanmerking neemt,

$$T' = \frac{T}{k} \dots \dots \dots (26)$$

Wij kunnen verder met behulp van het theorema van FOURIER den toestand (25), voor eene constante waarde van t' , ontbinden in een aantal stralen, ieder met bepaalde golflengte; aan die ontbinding beantwoordt eene overeenkomstige van (24). Vergelijkt men dergelijke overeenkomstige deelen, dan ziet men aanstonds, dat in het eene, dat bij (25) behoort, veranderingen van x, y, z dezelfde afwisseling in den toestand geven als even groote veranderingen van $\frac{x}{k}, \frac{y}{k}, \frac{z}{k}$ in het andere deel, dat bij (24) behoort. Daaruit volgt, dat, wanneer l en l' overeenkomstige golf-lengten in (25) en (24) zijn,

$$l' = kl$$

is. Derhalve

$$l : l' = T' : T,$$

d. w. z., de overeenkomstige golflengten in de beide toestanden zijn omgekeerd evenredig met de temperatuur.

Het is verder duidelijk, dat de waarden van δ en \mathfrak{H} in overeenkomstige deelen van (25) en (24) tot elkander staan als 1 tot $\frac{1}{k^2}$.

Vergelijkt men dus de energie per volume-eenheid die, in den toestand van de temperatuur T , behoort bij stralen welker golflengten tusschen bepaalde grenzen liggen, en de energie, eveneens per volume-eenheid, die in den anderen toestand bij stralen met overeenkomstige golflengten behoort, dan vindt men dat deze dichtheden der energie tot elkander moeten staan als 1 en $\frac{1}{k^4}$, dus, blijkens (26), als T^4 en T'^4 .

Zoo hebben wij de wet van WIEN geheel afgeleid.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS doet eene mededeeling getiteld: „*De toestandsvergelijking en de theorie der cyclische beweging.*”

Het mag als bekend ondersteld worden, dat bij de afleiding der toestandsvergelijking aangenomen is, dat de molekulen bij alle temperaturen en bij elken druk onveranderlijke systemen zijn. Zoodra dus associatie tot samengestelde systemen plaatsgrijpt, waarbij zelfs het aantal der atoom-systemen (molekulen) verandert, kan deze toestandsvergelijking niet gelden. Maar ook reeds zoodra de systemen een minder ingrijpende verandering ondergaan en bijv. de afmetingen der molekulen in verschillende omstandigheden veranderen, zal de onderstelling dat a en b constant gedacht mogen worden, moeten vervallen. Het verdient opmerking dat reeds bij de eerste stof, waaraan ik mijn toestandsvergelijking heb getoetst (CO_2 volgens de proeven van ANDREWS) een met de temperatuur toenemende waarde van b gevonden werd, en dat ik alleen, omdat de afhankelijkheid van b van de temperatuur onbekend is, van die veranderlijkheid heb afgezien.

Reeds het feit, dat bij samengestelde molekulen, de waarde der specifieke warmte bij standvastig volumen in het geheel niet sluit met die welke voor éénatomige gevonden wordt, toont dat behalve molekuulbeweging ook inwendige beweging (atoombeweging) zal moeten aangenomen worden en dat deze atoombeweging bij hoogere waarde van T heviger is wettigt de gedachte, dat de molekulen bij hoogere temperaturen inderdaad grooter zijn dan bij lagere. De toestandsvergelijking met onveranderlijke waarde van a en b zou dus hoogstens voor stoffen met éénatomige molekulen kunnen gelden; en dat zij toegepast is geworden op stoffen met zeer complexe molekulen kan alleen dan als een benadering gerechtvaardigd worden, als men aanneemt dat de inwendige krachten, die de atomen samenbinden, zoo aanzienlijk zijn dat de uitzetting der molekulen bij benadering kan verwaarloosd worden. Evenals een vloeistof bij lage temperatuur, als zij dus aan een grooten inwendigen druk onderworpen is, weinig uitzet, kunnen wij van een molekuul, dat wij als een atoomsysteem kunnen beschouwen met misschien veel hooger inwendigen druk, verwachten dat de uitzetting gering is.

Dat wij de molekulen zelve als met p en T veranderlijk zullen moeten beschouwen, en dat er dus sprake is van een toestandsvergelijking van het molekuul zelf heb ik reeds aangeduid in een Mededeeling, opgenomen in het Verslag der vergadering van 29 Oct. 1898 pag. 162, in de volgende woorden: „De vergelijking (f) kan beschouwd worden de voorwaarden te bevatten voor den stationairen

toestand der molekulen." En op den weg, die daar is aangewezen, dus met behulp der viriaalvergelijking, had ik sedert een toestandsvergelijking voor het molekuul afgeleid; maar daar verschillende vraagpunten, die zich bij deze wijze van afleiding voordoen, niet met volkomen zekerheid konden beslist worden, en in het bijzonder de betrekking, die er is tusschen de levende kracht der atoombeweging en die der molekuulbeweging bij de verschillende temperaturen, en in hoever die verhouding variabel zou kunnen zijn bij verschillende graden van verdichting der stof, niet dan op waarschijnlijkheidsgronden kon worden vastgesteld, heb ik naar andere wegen gezocht om te zien, in hoever de straks door mij mede te deelen vorm ten minste als een benadering zou mogen gelden. Ten eerste langs een weg, die in hoofdzaak thermodynamisch te noemen is, ten tweede door de theorie der cyclische beweging te hulp te roepen.

Uit de viriaalvergelijking vindt men l. c. ook voor stoffen met samengestelde molekulen, de toestandsvergelijking:

$$(p + N)(v - b) = \sum \frac{1}{3} m V_z^2,$$

terwijl volgens de wijze van afleiding, daar ter plaatse gevolgd, het niet noodig is aan de molekulen den bolvorm toe te kennen. Alleen blijkt, dat de waarde van b , als zijnde een veelvoud van het volume der zelf weder in beweging verkeerende molekulen, variabel zal moeten gedacht worden:

Voor de waarde van $\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_T}$, welke door middel van $T \left(\frac{dp}{dt} \right)_v - p$ bepaald kan worden, vinden wij uit:

$$p = \frac{RT}{v-b} - N$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_T} = N - T \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_v + \frac{RT^2}{(v-b)^2} \left(\frac{db}{dT} \right)_v.$$

Deze vergelijking laat zich niet integreeren, zelfs al rekenen wij N als functie v bekend, zoolang wij niet weten hoe b van v afhangt. Maar het laat zich verwachten dat ε de volgende gedaante zal moeten hebben:

$$\varepsilon = F(T) + P_v - T \left(\frac{dP_v}{dT} \right)_v + P_b - T \left(\frac{dP_b}{dT} \right)_b.$$

Denken wij nl. een stof met onveranderlijke molekulen, en met een molekulairdruk, die niet van T afhangt, dan vinden wij:

$$\varepsilon = F(T) + P_v,$$

waarin P_v een zoodanige functie van v is, dat $N = \frac{dP_v}{dv}$ is.

Mocht de molekulairdruk een temperatuurfunctie zijn, dan vinden wij, zooals volgens thermodynamische regels steeds het geval is, wanneer de arbeidsfactor van T afhangt, bovendien den term $-T \left(\frac{dP_v}{dT} \right)_v$, en dus:

$$\varepsilon = F(T) + P_v - T \left(\frac{dP_v}{dT} \right)_v.$$

Mochten nu ook de molekulen variabel zijn, en de elkander aantrekkende atomen op veranderende afstanden van elkander verwijderd zijn, dan zal de geheele energie ook veranderen met die welke de atomen in het molekulair-aggregaat ten opzichte van elkander bezitten.

Stel P_b een zoodanige functie van b en T , dat $\left(\frac{dP}{db} \right)_T$, zooals straks zal blijken nauw samenhangt met de krachten, die het molekuul in stand houden, dan zullen ten minste als wij ook deze krachten met T variabel denken, er twee nieuwe termen aan de waarde van ε worden toegevoegd, en wij den bovengegeven vorm van ε vinden.

Leiden wij daaruit af $\left(\frac{d\varepsilon}{dv} \right)_T$, dan vinden wij:

$$N - T \left(\frac{dN}{dT} \right)_v + \frac{RT^2}{(v-b)^2} \left(\frac{db}{dT} \right)_T = \left(\frac{dP_v}{dv} \right)_T - T \frac{d^2 P_v}{dT dv} + \left(\frac{dP_b}{db T} - T \frac{d^2 P_b}{dT db} \right) \left(\frac{db}{dv} \right)_T.$$

Daar wij de grootheid P_v zoo hebben gekozen, dat $N = \left(\frac{dP_v}{dv} \right)_T$ is, en dus ook $T \left(\frac{dN}{dT} \right)_v = T \frac{d^2 P_v}{dT dv}$, vereenvoudigt zich bovenstaande vergelijking tot:

$$\frac{RT^2}{(v-b)^2} \left(\frac{db}{dT} \right)_v = \left\{ \left(\frac{dP_b}{db} \right)_T - T \frac{d^2 P_b}{dT db} \right\} \left(\frac{db}{dv} \right)_T \dots (1)$$

Deze vergelijking geeft een betrekking aan tusschen de partieele differentiaalquotienten van b naar v en T , en aan haar kan voldaan worden, als wij stellen $b-b_0 = f \left\{ \frac{1}{v-b} + \frac{C}{RT} \right\}$, als nl. de grootheid C voorstelt $\left(\frac{dP}{db} \right)_T$.

Uit $b-b_0 = f \left\{ \frac{1}{v-b} + \frac{C}{RT} \right\}$ leiden wij af:

$$\left(\frac{db}{dT} \right)_v \left\{ 1 - f' \left[\frac{1}{(v-b)^2} + \frac{\left(\frac{dC}{dT} \right)_T}{RT} \right] \right\} = f' \left\{ \frac{\left(\frac{dC}{dT} \right)_b}{RT} - \frac{C}{RT^2} \right\}$$

en

$$\left(\frac{db}{dv} \right)_T \left\{ 1 - f' \left[\frac{1}{(v-b)^2} + \frac{\left(\frac{dC}{dT} \right)_T}{RT} \right] \right\} = f' \left\{ - \frac{1}{(v-b)^2} \right\}$$

of

$$\left(\frac{db}{dT} \right)_v \frac{1}{(v-b)^2} = \left(\frac{db}{dv} \right)_T \left\{ \frac{C}{RT^2} - \frac{\left(\frac{dC}{dT} \right)_b}{RT} \right\}$$

of

$$\frac{RT^2}{(v-b)^2} \left(\frac{db}{dT} \right)_v = \left\{ C - T \left(\frac{dC}{dT} \right)_b \right\} \left(\frac{db}{dv} \right)_T$$

Is nu $C = \left(\frac{dP_b}{db} \right)_T$, dan is aan de vergelijking (1) voldaan.

Zoo zal dus een oplossing van (1) kunnen zijn:

$$b-b_0 = \frac{\gamma RT}{\frac{RT}{v-b} + C},$$

of

$$b-b_0 = \frac{\gamma RT}{p + N + C} = \frac{\gamma RT}{p + \left(\frac{dP_v}{dv} \right)_T + \left(\frac{dP_b}{db} \right)_T} \dots (2)$$

Tot de vergelijking (2) had ik uit de viriaalvergelijking besloten, door te onderstellen, dat bij gegeven temperatuur de verhouding tusschen de levende kracht der atoombeweging en die der molekuulbeweging onafhankelijk is van den graad der verdichting der stof, en voor alle temperaturen voorgesteld kan worden door het standvastige getal γ . De grootheid b_0 in de vergelijking (2) stelt de waarde van b voor bij $T = 0$ of bij oneindigen druk, en zal dus het limietvolume van het molekuul kunnen genoemd worden. Het zal dus met het volume der atomen, waaruit het molekuul is samengesteld, in nauw verband staan.

De wijze, waarop ik echter uit de viriaalvergelijking tot (2) had besloten, kwam mij niet geheel zeker voor, en in het bijzonder de standvastigheid van γ scheen mij aan twijfel onderhevig, en nu toont de uitkomst der thermodynamische afleiding wel, dat de gegeven vorm (2) een waarschijnlijke is, maar de vraag blijft open, of nog niet andere vormen dan de gegevene aan de partieele differentiaalvergelijking (1) kunnen voldoen — nog daargelaten de kwestie of de gekozen vorm van ε de meest algemeene is.

Deze overwegingen deden mij beproeven te onderzoeken, wat uit de theorie der cyclische beweging ter beslissing omtrent deze onzekerheden zou kunnen worden afgeleid.

Beschouwen wij een gas bij gegeven temperatuur en in gegeven volume als een systeem, dat in cyclische beweging verkeert ¹⁾.

Denken wij als eerste geval het gas bestaande uit stoffelijke punten — maar steeds, ook in de volgende gevallen, als een statistisch gas, zoodat dus ten allen tijde in alle punten alle snelheden, in alle richtingen gelijkelijk, voorkomen. De langzaam veranderlijke coördinaat zij het volume; voor de fluctie der snel veranderlijke coördinaat kiezen wij het aantal botsingen, dat een willekeurig geplaatste oppervlakte-eenheid, dat wij voor stof ondoordringbaar denken, van 1 sek. ondergaat. Noemen wij dat aantal \dot{s} , dan kan de snelheid der stoffelijke punten evenredig aan \dot{s} en aan een lineaire afmeting van het volume gesteld worden, en dus de totale levende kracht voorgesteld worden door

$$L = Av^{2/3} \dot{s}^2.$$

Tot dezen vorm besluit men ook als wij, zooals reeds CLAUSIUS

1) Voor de theorie der cyclische beweging zie men o.a.: H. VON HELMHOLTZ, KRONECKER's Journal, Band 97, bladz. 111 en 317. — L. BOLZMANN, Band 98, bladz. 68.

gedaan heeft, denken dat de deeltjes gesloten banen beschrijven, waarvan de lineaire afmetingen, met verandering van het volume, evenredig zijn aan $\sqrt[3]{v}$, en voor de fluctie der snelveranderlijke coördinaat een grootheid denken omgekeerd evenredig aan den omloopstijd. De voorstelling dat \dot{s} beteekent het aantal botsingen tegen een bepaald oppervlak, heeft meer analogie met de wijze, waarop MAXWELL de cyklische beweging toepast op het gedrag van twee stroomen. De beteekenis van s zou dan zijn het aantal deeltjes, dat van af zekeren begintijd het oppervlak heeft getroffen — of verkiest men dat — het oppervlak heeft gepasseerd.

Leidt men, op de bekende wijze, uit den gegeven vorm van L , de kracht af die het stationair systeem in het gegeven volume houdt, dan vindt men:

$$p = \frac{dL}{dv} = \frac{2}{3} A v^{-1/3} \dot{s}^2$$

of

$$pv = \frac{2}{3} L,$$

de bekende betrekking, welke gewoonlijk onder den vorm:

$$pv = \sum \frac{1}{3} mn V^2$$

gegeven wordt.

Denken wij als tweede geval, dat de deeltjes afmeting hebben; en tegelijk dat er behalve de drukking nog inwendige krachten aanwezig zijn, dan staan de gelijkvormige banen tot elkander in reden van $(v-b)^{1/3}$ en moet men dus stellen:

$$L = A (v-b)^{2/3} \dot{s}^2$$

en vindt men

$$p + \left(\frac{dP_b}{dv} \right) = \frac{dL}{dv} = \frac{2}{3} A (v-b)^{-1/3} \dot{s}^2$$

of

$$\left\{ p + \left(\frac{dP_v}{dv} \right) \right\} (v-b) = \frac{2}{3} L.$$

Het geval, dat de P_v ook een temperatuurfunctie is, kan eigenlijk volgens de theorie der cyklische beweging, ten minste voor zoover die thans ontwikkeld is, niet worden behandeld, maar zou toch tot geen andere uitkomst kunnen voeren.

Voor $\frac{dL}{db}$ vindt men $-\left(p + \frac{dP_v}{dv}\right)$, wat natuurlijk beteekent dat de molekulen een even groote kracht in tegengestelden zin moeten uitoefenen, als door het stationaire systeem op hen uitgeoefend wordt.

Stellen wij nu het geval, dat de molekulen zelf weder samengestelde systemen vormen, dan moet vooreerst de vraag gesteld worden, of de beweging der atomen aan den eisch voldoet, welke aan een cyclisch systeem moet gesteld worden. Denken wij dat elk der atomen een gesloten baan beschrijft om het zwaartepunt, dan kan het aantal malen dat het atoom door een bepaald punt zijner baan gaat weder als fluctie eener cyclische coördinaat worden beschouwd, en de afstand van dat gekozen punt tot het zwaartepunt als de langzaam veranderlijke coördinaat. Dan zou de snelheid weder evenredig aan het product van r en \dot{s} kunnen worden gesteld; maar het blijft de vraag of de krachten die de atomen samenhouden zoodanig werken, dat banen met andere waarde van r en andere waarde van \dot{s} als gelijkvormige mogen beschouwd worden. Bij cirkelvormige banen valt die zwaarigheid natuurlijk weg. Toch schijnt het mij verkieselijk geen cirkelvormige banen op den voorgrond te stellen en maar liever radiale te kiezen. Dan moeten wij echter, ten einde de theorie der cyclische beweging te kunnen toepassen, ons voorstellen dat de atomen hun baan met standvastige snelheid afleggen en dat eerst aan het einde hunner amplitude hun beweging wordt omgekeerd door de botsingen met andere systemen en door de kracht, die ze dwingt een systeem te vormen. Rekenen wij den afstand van af het zwaartepunt, en zij r_0 de kleinste afstand tot waarop ze tot het zwaartepunt naderen kunnen, dan kan de snelheid worden voorgesteld als evenredig aan $(r-r_0)\dot{s}$, als \dot{s} bijv. voorstelt het aantal malen dat in 1 sek. het atoom het uiteinde zijner baan bereikt.

De levende kracht dezer beweging is dan $B(r-r_0)^2\dot{s}^2$.

Voor het geval van tweeatomige molekulen kunnen wij dus stellen :

$$L = A(v-b)^{2/3}\dot{s}^2 + B_1(r_1-r_{01})^2\dot{s}_1^2 + B_2(r_2-r_{02})^2\dot{s}_2^2.$$

Evenals voor niet samengestelde molekulen vinden wij :

$$\frac{dL}{dv} = p + \frac{dP_v}{dv} = \frac{2}{3} A(v-b)^{-1/3}\dot{s}^2$$

of

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv}\right)(v-b) = \frac{2}{3} A(v-b)^{2/3}\dot{s}^2 = \frac{2}{3} L_0.$$

Alvorens nu de vergelijking voor den stationairen toestand van het molekuul af te leiden, moeten wij eerst de vraag beantwoorden, wat volgens deze voorstelling de grootheid b is, en in welk verband zij met $(r_1 - r_{01})$ en $(r_2 - r_{02})$ staat. Van een bolvorm voor het samengestelde molekuul kan er nu geen sprake zijn, zelfs al mochten de atomen zuiver sferisch zijn. De vorm lijkt meer op een cylinder, die de bewegingsrichting tot as heeft, en waarvan de eene helft een doorsnede heeft gelijk aan de middendoorsnede van het eene atoom, en de andere helft een doorsnede gelijk aan die van het tweede atoom. De kleinste lengte verkrijgt het molekuul als de atomen elkander raken, en de afstand hunner middelpunten gelijk een $r_{01} + r_{02}$ is. De grootste lengte als de atomen gedwongen worden hun bewegingen om te keeren. Het molekuul heeft dus een veranderlijke lengte en dus ook een veranderlijk volume. Maar er zal sprake zijn van een middenwaarde van het volume en evenzoo kunnen wij voor r en r_0 middenwaarden kiezen, zoodat, als de doorsneden zijn S_1 en S_2 , de vergelijking geldt:

$$S_1 r_{01} + S_2 r_{02} = b_0$$

en

$$S_1 r_1 + S_2 r_2 = b.$$

Bepalen wij nu $\frac{dL}{db}$, en noemen wij weder de kracht die de atomen samenhoudt $\frac{dP_b}{db}$; dan vinden wij:

$$\frac{dL}{db} = \frac{dP_b}{db} = -\frac{2}{3} A (v-b)^{-\frac{1}{3}} \dot{s}^2 + 2 B_1 (r_1 - r_{01}) \dot{s}_1^2 \frac{dr_1}{db} +$$

$$+ 2 B_2 (r_2 - r_{02}) \dot{s}_2^2 \frac{dr_2}{db}$$

of

$$\frac{dP_b}{db} + \left(p + \frac{dP_v}{dv} \right) = 2 \left\{ \frac{L_1}{r_1 - r_{01}} \frac{dr_1}{db} + \frac{L_2}{r_2 - r_{02}} \frac{dr_2}{db} \right\} \dots (3)$$

Daar wij als atombeweging beschouwen zulke bewegingen waarbij het zwaartepunt stilstaat, gelden de volgende betrekkingen:

$$m_1 r_{01} = m_2 r_{02}$$

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

$$m_1 (r_1 - r_{01}) = m_2 (r_2 - r_{02})$$

$$\frac{dr_1}{r_1 - r_{01}} = \frac{dr_2}{r_2 - r_{02}}$$

$$\frac{S_1 dr_1}{S_1 (r_1 - r_{01})} = \frac{S_2 dr_2}{S_2 (r_2 - r_{02})} = \frac{S_1 dr_1 + S_2 dr_2}{S_1 (r_1 - r_{01}) + S_2 (r_2 - r_{02})} = \frac{db}{b - b_0}.$$

Zoodat vergelijking (3) voert tot :

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_b}{db} \right) (b - b_0) = 2 (L_1 + L_2) \quad \quad (4)$$

welke vergelijking den vorm van (2) aanneemt, als wij voor $2 (L_1 + L_2)$ mogen stellen γRT .

Tot hiertoe staan wij dus nog voor hetzelfde vraagstuk, dat wij hierboven reeds gesteld hebben. Maar het was juist te wachten, dat de theorie der cyclische bewegingen, ons in staat zou stellen, dat vraagpunt tot beslissing te brengen, daar bij deze cyclische bewegingen juist gebleken was, dat in vele gevallen de levende kracht integreerende divisor is van wat wij bij zulke bewegingen als toegevoerde warmte moeten beschouwen.

Daar de toegevoegde warmte zal moeten strekken 1^o tot verhooging van de levende kracht der molekuulbeweging, en 2^o tot het verichten van den arbeid van de verschillende zoowel inwendige als uitwendige krachten, kunnen wij stellen :

$$dQ = dL + \frac{dL}{dv} dv + db \left\{ \frac{dL}{db} + \frac{dL}{dr_1} \frac{dr_1}{db} + \frac{dL}{dr_2} \frac{dr_2}{db} \right\}$$

of

$$dQ = dL + \frac{2}{3} A (v - b)^{-\frac{1}{3}} \dot{s}^2 dv - \frac{2}{3} A (v - b)^{-\frac{1}{3}} \dot{s}^2 db +$$

$$+ 2 B_1 (r_1 - r_{01}) \dot{s}_1^2 dr_1 + 2 B_2 (r_2 - r_{02}) \dot{s}_2^2 dr_2.$$

Schrijven wij:

$$L = L_0 + L_1 + L_2$$

$$dL_0 = \frac{2}{3} A (v-b)^{-\frac{1}{3}} \dot{s}^2 d(v-b) + A (v-b)^{\frac{2}{3}} d\dot{s}^2$$

$$dL_1 = 2 B_1 (r_1 - r_{01}) \dot{s}_1^2 dr_1 + B_1 (r_1 - r_{01})^2 d\dot{s}_1^2$$

$$dL_2 = 2 B_2 (r_2 - r_{02}) \dot{s}_2^2 dr_2 + B_2 (r_2 - r_{02})^2 d\dot{s}_2^2.$$

Nu kunnen wij dQ onder den volgenden vorm brengen:

$$dQ = L_0 d \log [(v-b)^{2/3} L_0] + L_1 d \log [(r_1 - r_{01})^2 L_1] + L_2 d \log [(r_2 - r_{02})^2 L_2].$$

Deze vorm kan vereenvoudigd worden als wij in aanmerking nemen dat $m_1 (r_1 - r_{01}) = m_2 (r_2 - r_{02})$ en $m_1 L_1 = m_2 L_2$ is, en dat voor $\frac{dr_1}{r_1 - r_{01}}$ en $\frac{dr_2}{r_2 - r_{02}}$ in de plaats mag gesteld worden $\frac{db}{b - b_0}$. Wij verkrijgen dan:

$$dQ = L_0 d \log [(v-b)^{2/3} L_0] + (L_1 + L_2) d \log [(b - b_0)^2 (L_1 + L_2)].$$

Noemen wij L_0 de levende kracht der molekuulbeweging L_m , dan is $L_1 + L_2$ de levende kracht der atoombeweging L_a ; en kunnen wij ook schrijven:

$$dQ = L_m d \log [(v-b)^{2/3} L_m] + L_a d \log [(b - b_0)^2 L_a].$$

Het wordt als niet meer aan twijfel onderhevig ondersteld dat L_m evenredig is aan de absolute temperatuur, en dat dus $\frac{dQ}{L_m}$ een totale differentiaal is.

Nu is

$$\frac{dQ}{L_m} = d \log [(v-b)^{2/3} L_m] + \frac{L_a}{L_m} d \log [(b - b_0)^2 L_a].$$

Aan den eisch, dat het tweede lid een totale differentiaal is, wordt voldaan als wij $\frac{L_a}{L_m} = \text{constante} = \beta$ stellen ¹⁾.

Daar $L_m = \frac{3}{2} R T$ is, wordt dan de entropie:

$$\eta = R \left\{ \log (v-b) T^{3/2} + \log (b-b_0)^{3\beta} T^{\frac{3}{2}\beta} \right\}.$$

Voor de specifieke warmte bij standvastig volume vinden wij dan uit

$$\left(\frac{d\eta}{dT} \right)_v = \frac{C_v}{T}$$

$$C_v = R T \left\{ \frac{3}{2} \left(\frac{1+\beta}{T} \right) + \frac{1 - \left(\frac{db}{dT} \right)_v}{v-b} + 3\beta \frac{\left(\frac{db}{dT} \right)_v}{b-b_0} \right\}$$

en voor

$$C_{v=\infty} = \frac{3}{2} R (1 + \beta) + 3\beta R \frac{T \left(\frac{db}{dT} \right)_{v=\infty}}{(b-b_0)}.$$

Het verdient opmerking, dat terwijl wij voor de molekuulbeweging vonden:

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} \right) (v-b) = \frac{2}{3} L_m,$$

daarentegen voor de atoombeweging vinden:

$$\left\{ p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_b}{db} \right\} (b-b_0) = 2 L_a.$$

¹⁾ Er zou ook aan den eisch, dat het tweede lid een totale differentiaal is, voldaan zijn, als wij konden stellen $\frac{L_a}{L_m} = \varphi [L_a (b-b_0)^2]$. Voor zoover ik echter heb kunnen nagaan, zijn er uit zulk een onderstelling geen aanneembare gevolgen af te leiden. De stelling dat $\frac{L_a}{L_m}$ bij alle temperaturen en onder elken druk constant is, is zoolang de onmogelijkheid van zulk een onderstelling niet is bewezen, echter nog niet boven elken twijfel verheven.

Dat in het geval van de atoombeweging de factor der levende kracht 3 maal zoo groot is als in het geval der molekuulbeweging, is daarvan het gevolg, dat de molekuulbeweging in alle richtingen plaatsgrijpt, terwijl de atoombeweging slechts in één richting is gedacht, en in elk geval op hetzelfde oogenblik voor de beweging der beide atomen slechts één richting vertoont. Ook als wij de beweging der atomen in cirkelvormige banen om het zwaartepunt gedacht hadden, zouden wij voor het product van naar binnen gerichte krachten en de ruimte tusschen de atomen de waarde $2 L_a$ gevonden hebben.

Het ligt nu voor de hand om aan te nemen, dat $L_a = \frac{1}{3} L_m$ is, en zoo voor beide gevallen het product van drukking en ruimte, die aan de beweging is toegestaan, gelijk te maken. Dan wordt $\gamma = 1$. En wij komen bepaald tot dat besluit als wij op het volgende letten.

Denken wij te midden van in alle richtingen bewegende deeltjes, een groep die op een of andere wijze gedwongen is slechts in één richting bijv. de vertikale richting te bewegen. Laat deze groep in een vertikalen cilinder met mathematische wanden opgesloten zijn. Aan den druk die in horizontale richting, dus tegen de vertikale wanden, wordt uitgeoefend, zou deze groep geen weerstand kunnen bieden — tenzij wij die groep zoo dun nemen, dat de cilinder slechts de dikte van een molekuul heeft, in welk geval de materie der molekulen aan die horizontale drukkingen weerstand biedt. Dan moet door de beweging alleen weerstand geboden worden aan den druk op boven- en benedenwand en is het product van drukking en volume $= 2 L_a$. Zal nu deze drukking gelijk zijn aan de buitendrukking, die door in alle richtingen bewegende deeltjes wordt teweeggebracht, dan draagt tot dien buitendruk alleen bij de levende kracht in vertikalen zin, welke $\frac{1}{3}$ gedeelte is van de geheele levende kracht.

Door nu $L_a = \frac{1}{3} L$ te stellen brengen wij continuïteit tusschen de levende kracht volgens de vertikale richting en wordt dus de stelling dat bij gegeven temperatuur de levende kracht der deeltjes even groot is, ook uitgebreid tot die componenten, der levende kracht, volgens welke beweging mogelijk is. En evenmin als bij coëxisterende gas- en vloeistofmassa's, de groote inwendige druk, waaraan de vloeistof onderworpen is, afbreuk doet aan de gelijkheid der levende kracht, en deze alleen invloed uitoefent op de maat der verdichting der stof, evenmin moeten wij verwachten dat de misschien veel grootere inwendige krachten, die de atomen samenhouden, invloed uitoefenen op de gelijkheid der componenten der levende kracht der

nog mogelijke bewegingen, en moeten wij den invloed dier krachten alleen werkzaam rekenen ter bepaling van den afstand der atomen. Toch moeten wij dit met voorzichtigheid toepassen. Men zou licht kunnen meenen, dat daar er twee atomen in het molekuul bewegen ook de levende kracht van elk atoom gelijk aan $\frac{1}{3} L_m$ was. Dit besluit zou al daarom onjuist zijn, omdat de levende kracht dezer twee atomen niet gelijk is, maar de betrekking geldt:

$$m_1 L_1 = m_2 L_2.$$

Wij moeten deze twee atomen, waarbij de beweging van het eene volkomen bepaald is door de beweging van het andere, als één beschouwen, even goed als wij niet elke helft van een deeltje als een afzonderlijk geheel rekenen.

Stellen wij in $C_{v=\infty} = \frac{3}{2} R(1+\beta) + 3\beta R \frac{T db}{(b-b_0) dT}$ deze waarde van β , dan vinden wij:

$$C_{v=\infty} = R \left[2 + \frac{T}{(b-b_0)} \left(\frac{db}{dT} \right)_{v=\infty} \right].$$

Het nog onbekende gedeelte dat bij $2R$ gevoegd moet worden, stelt voor de vermeerdering der potentieele energie der atomen. Bij oneindige verdunning vereenvoudigt zich de evenwichtsvergelijking tot:

$$\frac{dP_b}{db} (b-b_0) = RT$$

Daar door de afleiding uit de theorie der cyklische beweging weder het geval, dat P_b een temperatuurfunctie zijn zou, is uitgesloten, vinden wij door logaritmisch te differentieeren

$$\left\{ \frac{\frac{d^2 P_b}{db^2}}{\frac{dP_b}{db}} + \frac{1}{b-b_0} \right\} \frac{db}{dT} = \frac{1}{T}$$

of

$$\left\{ T \frac{\frac{d^2 P_b}{db^2}}{\frac{dP_b}{db}} + \frac{T}{(b-b_0)} \right\} \frac{db}{dT} = 1$$

of

$$-\frac{T}{b-b_0} \frac{db}{dT} = 1 - \frac{T}{dT} \frac{\frac{d^2 P_b}{db^2}}{\frac{dP_b}{db}}$$

De onderstelling, dat de krachten waarmede de atomen naar het zwaartepunt getrokken worden, evenredig zijn aan de verwijdering van uit den kleinsten afstand, zou P_b van den tweeden graad in $b-b_0$, en dus $\frac{dP_b}{db}$ van den eersten graad maken, en voert dus tot:

$$\frac{T}{(b-b_0)} \frac{db}{dT} = \frac{1}{2}.$$

Met die waarde vinden wij voor een tweeatomig molekuul

$$C_v = 2\frac{1}{2} R.$$

Daar R kan gelijkgesteld worden aan $\frac{1,975}{m}$ (m het molekulair-gewicht) wordt $C_v = \frac{4,94}{m}$.

Voor C_p vinden wij $3\frac{1}{2} R$, en dus wordt:

$$\frac{C_p}{C_v} = k = \frac{7}{5} = 1,4.$$

Voor lucht is $C_p = 1,4 \cdot \frac{4,94}{28,8} = 0,24$. De door REGNAULT gevonden waarde is 0,2377. Maar het is natuurlijk geheel onzeker of de onderstelling $P_b = a(b-b_0)^2$ de volkomen juiste is voor alle tweeatomige molekulen.

In een volgende mededeeling zullen wij de theorie der cyclische beweging ook op meer-atomige molekulen hebben toe te passen en hebben te onderzoeken welke invloed door deze met de temperatuur en druk veranderlijke waarde van b op de toestandsvergelijking wordt uitgeoefend.

De Heer HOEK herinnert aan het besluit der vergadering van de Afdeeling Wis- en Natuurkunde van 24 September 1898, waarbij op voorstel van de botanische leden der Afdeeling, aan de Nederlandsche Dierkundige Vereeniging het bedrag der rente van het Korthalsfonds werd toegewezen voor de aanschaffing van boekwerken van algologische aard. Het besteden van dat bedrag was vertraagd door de omstandigheid, dat de meeste der gewenschte werken uitverkocht en sommige niet aanstonds antiquarisch te verkrijgen waren.

Nu echter het bedrag geheel besteed is, vindt de Heer HOEK vrijheid hiervan aan de Akademie mededeeling te doen en haar den dank der Vereeniging over te brengen voor de liberale beschikking door de Afdeeling genomen.

De bibliotheek van het Zoölogisch-Station der Vereeniging is daardoor verrijkt met 25 boekwerken, waaronder er zijn van betrekkelijk groote waarde, zooals HARVEY'S *Phycologia britannica*, THURET'S *Etudes phycologiques* en D. E. TONI'S *Sylloge Algarum*.

De titels der 25 boekwerken zijn de volgende:

- | | |
|--------------------|---|
| GREVILLE, R. K., | <i>Algae Britannicae</i> . Edinburgh, 1830. |
| KÜTZING, F. T., | <i>Phycologia generalis</i> . Leipzig, 1843. |
| ————— | Die kieselschaligen Bacillarien oder Diatomeen.
Nordhausen, 1844. |
| RABENHORST, L., | Die Süßwasser-Diatomaceen. Leipzig, 1853. |
| LE JOLIS, A., | Examen des espèces confondues sous le nom
de <i>Laminaria digitata</i> Auct. Breslau et
Bonn, 1856. |
| HEIBERG, P. A. C., | Conspectus criticus Diatomacearum Danicarum.
Köbenhavn, 1863. |
| HARVEY, W. H., | <i>Phycologia britannica</i> . 4 vols. London, 1871. |
| THURET, G., | <i>Etudes phycologiques</i> . Paris, 1878. |
| FARLOW, W. G., | <i>The Marine Algae of New England</i> . Washing-
ton, 1879. |
| LE JOLIS, A., | Liste des algues marines de Cherbourg. Paris,
1880. |
| BERTHOLD, G., | Beiträge zur Morphologie und Physiologie der
Meeresalgen. Leipzig, 1882. |
| TONI, J. B. DE, | <i>Sylloge Algarum</i> . Vol I—IV, 1. Patavii, 1889-'97. |
| OLTMANN, F., | Beiträge zur Kenntniss der Fucaceen. Cassel,
1889. |
| ————— | Beiträge zur vergleichenden Entwicklungsge-
schichte der Fucaceen. Berlin, 1889. |

- PELLETAN, J. J. e. a., Les Diatomées. 2 vols. Paris, 1891.
 OLTMANN, F., Ueber einige parasitische Meeresalgen. 1894.
 CLEVE, P. T., Synopsis of the Naviculoid Diatoms. 2 pts.
 Stockholm, 1894—95.
 OLTMANN, F., Notizen über die Cultur-und Lebensbedingungen
 der Meeresalgen. 1895.
 SCHÜTT, FR., Die Peridineen der Plankton-Expedition. I. Kiel,
 1895.
 ----- Peridinales und Bacillariales (ENGLER und
 PRANTL) Leipzig, 1896.
 WILDEMAN, E. DE Flore des Algues de Belgique. Bruxelles-Paris,
 1896.
 WILLE, N., e. a. Euphyceae (Algae) (ENGLER und PRANTL).
 Leipzig, 1897.
 HEURCK, H. v., Traité des Diatomées. Anvers, 1899.
 BÜTSCHLI, O., Protozoa (BRONN's Klassen und Ordnungen
 3 Bnde. Leipzig, 1880—'89.
 ZIMMERMANN, A., Die botanische Mikrotechnik. Tübingen, 1892.

Daar op de daartoe door den Voorzitter gedane vraag geen der Leden zich beschikbaar stelt om naar het Jubilee der University te Glasgow te worden afgevaardigd, zal de uitnoodiging tot deelneming met een brief van gelukwensch worden beantwoord.

Voor de Boekerij worden aangeboden door den Heer STOKVIS, namens het corresponderend Lid J. FORSTER: „Warum und was essen wir? Rück-und Ausblicke in der Ernährungsfrage“: door den Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN 1^o. „Verslag van den Staat der Sterrenwacht te Leiden en van de aldaar volbrachte waarnemingen van 20 September 1898 tot 17 September 1900“ en 2^o. namens den Heer J. J. A. MULLER: „Total solar eclipse of 1901, May 18. Informations for observing parties and climatological conditions along the track of the Moon's shadow“.

Na resumptie van het behandelde, sluit de Voorzitter de vergadering.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING
DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 30 Maart 1901.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.

Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD: Ingekomen Stukken, p. 604. — Verslag over een schrijven van den Minister van Oorlog betreffende de approviandeering voor de stelling van Amsterdam, voor zoover het artikel „zout” betreft, p. 604. — Mededeeling van den Heer KLUYVER: „Over de ontwikkeling van eene functie in eene reeks van veeltermen” p. 608. — Mededeeling van den Heer VAN DER WAALS: „De toestandsvergelijking en de theorie der cyklische beweging” II, p. 614. — Mededeeling van den Heer S. L. SCHOUTEN: „Over rein-kultuur van Saprolegniaceën”, (Aangeboden door den Heer WENT), p. 628. — Mededeeling van den Heer BEYERINCK: „Oligonitrophile bacteriën”, p. 633. — Mededeeling van den Heer A. SMITS: „Over het verloop van den factor i als functie van de concentratie”, (Aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 642. — Mededeeling van den Heer P. K. LULOFS: „Over substitutiesnelheid bij aromatische halogeennitroderivaten”, (Aangeboden door den Heer LOBRY DE BRUYN) p. 647. — Aanbieding door den Heer STOKVIS van de dissertatie van den Heer J. BRAND: „Onderzoekingen over afscheiding en samenstelling van de gal bij den levenden mensch”, p. 649. — Mededeeling van den Heer KAMERLINGH ONNES: „Over proeven van DE HEEN omtrent den kritischen toestand”, p. 651. — Mededeeling van de Heeren KAMERLINGH ONNES en H. H. FRANCIS HYNDMAN: „Isothermen van twee-atomige gassen en hunne binaire mengsels I. Piëzometers met veranderlijk volume voor lage temperaturen” p. 668, (met 2 platen). — Mededeeling van den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS: „Iets over evenwichten in ternaire stelsels”, (Aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES) p. 675. — Aanbieding eener verhandeling namens den Heer CHR. A. C. NELL: „Poolbanden, naar waarnemingen gedurende 20 jaren door H. J. H. GRONEMAN”, p. 688. — Aanbieding van boekgeschenken, p. 688. — Vaststelling der Aprilvergadering op 20 April 1901, p. 688. — Errata, p. 689.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goed-gekeurd.

Naar aanleiding van het voorgelezen Proces-Verbaal benoemde de Voorzitter eene Commissie bestaande uit de Heeren STOKVIS en KAMERLINGH ONNES om met twee leden door de Letterkundige Afdeeling aan te wijzen een adres van gelukwensch op te stellen voor het Jubileum der Universiteit te Glasgow.

Ingekomen zijn :

1°. Schrijven van den Minister van Binnenlandsche Zaken, d.d. 26 Februari l.l. waarin bericht wordt dat het jaarlijksch subsidie van f 21300.— is verhoogd met f 2000.— ter bestrijding der kosten voor het te organiseren regionaal bureau voor den wetenschappelijken Catalogus.

2°. Schrijven van den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid d.d. 2 Maart l.l. bericht gevende dat op de betaling van het subsidie voor de Geologische Commissie orde gesteld is.

3°. Circulaire van het Institut de France waarbij de Akademie bericht wordt gegeven dat de vergadering der Association internationale des Académies zal plaats hebben op 16 April a.s.

4°. Schrijven van de Royal Society te Londen d.d. 6 Maart 1901 ter begeleiding van eenige exemplaren van het „Report on the question of the extension of the geodetic arc along the 30th meridian.”

5°. Eenige exemplaren van een „Antrag der Kön. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften auf Bestellung einer Fachcommission für menschliche und thierische Entwicklungsgeschichte und für Anatomie des Gehirnes vorgelegt der Generalversammlung der Internationalen Association der Akademien.”

6°. Circulaire van het 5^e Congrès international de Physiologie te Turijn te houden van 17—21 September a.s.

Deze stukken worden voor kennisgeving aangenomen.

De Heer STOKVIS brengt namens de daartoe benoemde Commissie verslag uit over het schrijven van den Minister van Oorlog van 2 Januari 1901. Het verslag luidt aldus :

Verslag over de vraag „of het mogelijk is geheel of gedeeltelijk weg te nemen de bezwaren welke verbonden zijn aan de approviandeering voor de stelling van Amsterdam, voor zoover het artikel „zout” betreft”.

Het keukenzout speelt zulk een eigenaardige rol in de dierlijke huishouding en de samestelling van het menschelijk lichaam, dat een surrogaat daarvoor niet valt aan te wijzen. Men heeft daarin een betrekkelijk zeer eenvoudige stof voor zich, die in het bloed en alle vochten van het dierlijk lichaam steeds voorhanden is. De hoe-

veelheid, die daarvan in het bloed voorkomt, is zoo goed als eene standvastige grootheid en alles in het dierlijk lichaam schijnt er op ingericht, om het gehalte van het bloed aan keukenzout, dat voor het ongeschonden behoud van zijn vormelementen van het hoogste gewicht is, onveranderd te doen blijven. Wordt meer zout toegevoerd, dan wordt, in hoofdzaak langs de nieren, die overmaat, waardoor de concentratie van het bloed aan zout zou kunnen stijgen, uit het lichaam verwijderd; neemt de toevoer van zout af, dan houdt het bloed het met alle kracht terug, zoodat de bedoelde concentratie behouden blijft. Talrijke proeven, door verschillende onderzoekers omtrent de gevolgen van keukenzout-onthouding bij den mensch en bij hogere dieren verricht, hebben dan ook tot de eensluidende uitkomst geleid, dat, bij overigens voldoende voeding, die onthouding op zich zelf noch bij den mensch noch bij het dier groote bezwaren met zich mede brengt. Wel zijn daaromtrent enkele tegenstrijdige opgaven voorhanden; zoo o. a. van Russische lijfeigenen, die, ten gevolge van gebrek aan zout, waterzuchtig zouden zijn geworden, maar een nauwkeurig, systematisch onderzoek heeft overtuigend aan het licht gebracht, dat deze stoornissen in het welbevinden onmogelijk aan de onthouding van keukenzout op zich zelf konden geweten worden. In zijn boek „History of the conquest of Mexico”, London, 1867, (Vol. I, p. 229), verhaalt PRESCOTT, dat „de inwoners van „Tlascala, een krachtig en krijgshaftig volk, dat hoofdzakelijk van „landbouw en handel leefde, door de legers der Azteken lange jaren „van de gemeenschap met de kust uitgesloten waren en geen „kenzout konden bekomen. Langer dan een halve eeuw bleven zij „van katoen, van cacao, van zout verstoken Hun smaak veranderde „door die lange onthouding zoo, dat het eenige generaties na de „verovering duurde, voordat zij weer met het gebruik van zout „verzoend waren.“

Een der leden onzer Afdeeling onderwierp zich in 1862 aan eene proef, waarin hij eerst gedurende *vijf* dagen, daarop met eene tusschenruimte van vier dagen weêr opnieuw *zeven* achtereenvolgende dagen, zich niet alleen van elke toevoeging van keukenzout tot de door hem gebruikte spijsen onthield, maar buitendien slechts spijsen en dranken gebruikte, waarin het keukenzout in zeer geringe hoeveelheid voorhanden, of waaruit het opzettelijk zooveel mogelijk verwijderd was. Zijn kost bestond uit 150 gram zonder zout gekookt of gestoofd vleesch, dat vooraf was uitgekookt, uit in water afgekookte groenten, uit thee en koffie met een spoor melk, uit rauwe of zacht gekookte eieren en ongezuurd brood. Boter werd in het geheel niet genuttigd. Van de keukenzoutonthouding werd

geen ander nadeel ondervonden dan een flauwe smaak in de eerste dagen der proef, waaraan de proefnemer intusschen zoo spoedig wende, dat bij den terugkeer tot de normale voeding de op de gewone wijze toebereide spijzen den indruk maakten van sterk met zout bedeed te zijn.

Gelijksoortige proeven door KLEIN en VERTSON en door ons correspondeerend lid FORSTER gedaan, hebben bij mensch en dieren tot dezelfde resultaten geleid. In die proeven werd nog minder zout in het lichaam gebracht dan bij gebrek aan zout in een belegerde stelling het geval zal zijn. Gelijk men weet, bevatten immers vooral de dierlijke voedsels, zelfs zonder zout-toevoeging, nog eene hoeveelheid keukenzout, die voor de behoeften van het dierlijk lichaam voldoende mag gerekend worden. Dat daarentegen uitsluitend of overwegend gebruik van plantenvoedsel, waarin de kaliumzouten de overhand hebben, en de natriumzouten slechts in zeer geringe hoeveelheden voorkomen, een ruimen toevoer van chloornatrium wenschelijk maakt, heeft BUNGE met kracht van redenen in het licht gesteld. Toch heeft hij het bewijs niet kunnen leveren, dat onder die omstandigheden die toevoer volstrekt noodzakelijk moet geacht worden. Mag men dan ook de mededeelingen van LAPICQUE in de Comptes rendus de la Société de Biologie, 1896 No. 19 vertrouwen, dan zoude in Centraal-Afrika aan het bekken van den Ogooué en van de Sangha keukenzout onbekend zijn en de van plantenvoedsel levende bevolking als toespijze een plantenash gebruiken, die bijna uitsluitend uit kalium (of potasch-) zouten bestaat.

Al heeft nu ook onthouding van keukenzout geen rechtstreeksche schadelijke gevolgen, toch verdient het, waar in oorlogstijd eene ruime approviandeering der gewone levensbehoeften en toespijzen in hooge mate wenschelijk geacht wordt, ten volle instemming, indien daarbij ook voor ruime approviandeering van keukenzout wordt zorg gedragen. Zout toch is een der voortreffelijkste smaakprikkelers, waarvan het gebruik de spijsvertering bijzonder bevoordeelt, de vochtbeweging in het levend lichaam bevordert en vergemakkelijkt en wellicht nog andere voordeelen voor de stofwisseling oplevert. (PUGLIESE houdt het in zekeren zin voor een spaarmiddel). Een surrogaat daarvoor valt niet aan te wijzen en toen bij de belegering van Metz in 1870 het keukenzout in de veste ontbrak, heeft men dan ook, ondanks de daaraan verbonden bezwaren, niet gearzeld in die behoefte te voorzien door wekelijks 1400 Liter verzadigde keukenzoutoplossing te bereiden uit stoffen, die men voor glas- zeep- en verf-fabrieken in voorraad had (koolzure natron en zoutzuur; zwavelzure natron en chloorbaryum). Om den belegerden soldaten en burgers zoo vol-

ledig mogelijk weerbaarheid en opgewektheid te doen behouden, moet dus in de belegerde stelling voor hen o. a. zooveel en zoodanig keukenzout voorhanden zijn, als waaraan zij in vreedstijd gewend zijn. Immers de ervaringen uit Ned.-Indië leeren, dat ook de *hooedanigheid* van het zout zeer in aanmerking moet genomen worden. In 1863 heeft men daar kunnen ervaren, welke hooge graad van ontevredenheid bij de Inlandsche soldaten gewekt werd, toen hun in plaats van het door hen geliefkoosde onzuivere, door bijmenging van magnesiumzouten, min of meer bitter smakende inlandsche keukenzout, zuiver tafelzout verstrekt werd (P. C. v. D. KEMP, 's Lands zoutmiddel in Ned. Indië p. 56, p. 59). De smaak geeft hier den doorslag.

Bij de approviandeering der stelling Amsterdam zal het dus, daar de bevolking hier te lande aan zout gewend is, dat slechts enkele pCt. onzuiverheden bevat, groot voordeel aanbieden, een zoo zuiver mogelijk zout op te slaan. De onzuiverheden toch zijn het, die het zout vochtig doen worden, en scheikundig zuiver zout kan zeer langen tijd onveranderd worden bewaard. Buitendien kieze men een zout dat zoo weinig bergruimte als mogelijk inneemt.

Zoodanig zout nu is in het klip- of steenzout voorhanden, althans wanneer het zoo zuiver is, dat het zonder geraffineerd te worden voor het gebruik geschikt is, gelijk dit met het zout uit enkele zoutmijnen, b. v. uit die te Wilhelmglück (in Wurtemberg) het geval is, welk zout een 3—4 maal geringere bergruimte eischt ¹⁾ dan het grofkorrelige uit zoutkeeten of het uit oplossing verkregene ²⁾. Daarnaast zal het de aandacht van Z. Exc. den Minister van Oorlog niet ontgaan zijn, dat in de laatste jaren in Ned.-Indië zoutbriquetten vervaardigd worden, omtrent wier bereiding een uitvoerige beschrijving te vinden is in de Mem. van toelichting bij Hoofdstuk X (Koloniën) der Staatsbegrooting voor 1897 en in de daarbij behoorende bijlage *D*, waarnaar bij die Memorie verwezen wordt ³⁾, en dat bij proeven tot vervaar-

¹⁾ Een stuk steenzout uit Wilhelmglück bleek, na 30 jaar in het Scheikundig Laboratorium der Polytechnische School bij onvolkomen luchtafsluiting bewaard te zijn, nog slechts 0.1 pCt. water te bevatten, en zoo goed als chemisch zuiver, evenals een stuk steenzout uit de mijn der Holl. Zoutmaatschappij Strouпки in Zuid-Rusland, dat ongeveer 10 jaar bewaard was. De dichtheid van steenzout is 2.1.

²⁾ Volgens de onderzoekingen in het Scheik. Lab. der Polytechnische School lost zout uit St. Martin niet helder in water op, en bevat betrekkelijk veel onzuiverheden in den vorm van zwavelzure magnesia en kalk. Middelfijn-zout uit de zoutkeet van den heer Kok te Bergen-op-Zoom bevatte 9.3 pCt. water en 2.2 pCt. andere zouten behalve keukenzout. Het Na-Cl geh. was dus 88.6 pCt.

³⁾ Het onderzoek van een uit Madura afkomstig briquet in het boveng. Scheik. Laboratorium leerde, dat daarin 93.6 pCt. Cl Na voorkwam, 2.4 pCt. water en 3.3 pCt. verontreinigingen (zwavelzure kalk en magnesium + chloor-magnesium).

diging dier briquetten ook onderzoekingen zijn gedaan omtrent de in Oostenrijk (en Frankrijk) gebezigde werktuigen, ten einde het zout samen te persen en het eene zoo geringe bergruimte als mogelijk te doen innemen.

Mocht de Min. v. Oorlog het advies der Afdeeling wenschen in te winnen omtrent de geschiktheid van bepaalde monsters der vermelde of andere vormen van keukenzout *voor het door hem beoogde doel*, dan zou onze Afdeeling zich reeds nu daartoe ten volle bereid kunnen verklaren.

Amsterdam, 30 Maart 1901.

J. M. VAN BEMMELEN.
G. VAN DIESEN.
S. HOOGWERFF.
C. A. PEKELHARING.
B. J. STOKVIS.

Het verslag wordt goedgekeurd en zal aan den Minister van Oorlog in afschrift worden toegezonden.

Wiskunde. — De Heer KLUYVER doet eene mededeeling: „*Over de ontwikkeling van eene functie in eene reeks van veeltermen.*”

Zooals BOREL opmerkte ¹⁾ bestaat het fundamenteele vraagstuk in het ontbinden van $1 : 1 - x$. Want, als wij eens hebben gevonden eene ontwikkeling van den vorm

$$\frac{1}{1-x} = 1 + \sum_1^{\infty} T_n(x) = 1 + \sum_1^{\infty} (\alpha_{1n} x + \alpha_{2n} x^2 + \alpha_{3n} x^3 + \dots \alpha_{nn} x^n),$$

die convergent gemaakt kan worden in elk eindig gebied van het x -vlak, dat niet eenig deel der rechte lijn $(+1, +\infty)$ insluit, dan kan men uit

$$f(x) = \sum_0^{\infty} c_n (x-a)^n$$

afleiden

$$f(x) = c_0 + \sum_1^{\infty} U_n(x-a) = c_0 + \sum_1^{\infty} [\alpha_{1n} c_1 (x-a) + \alpha_{2n} c_2 (x-a)^2 + \dots \alpha_{nn} c_n (x-a)^n],$$

en de reeks der veeltermen $U_n(x-a)$ zal $f(x)$ kunnen voorstellen in elk eindig gebied van de „ster” van MITTAG-LEFFLER.

¹⁾ Annales de l'école normale, deel 16, blz. 132.

Oplossingen van het fundamenteele vraagstuk zijn gegeven door MITTAG-LEFFLER ¹⁾, PAINLEVÉ ²⁾ en anderen; toch zijn tot heden nieuwe oplossingen niet zonder belang. Misschien staat de hier beschreven oplossing niet achter, wat eenvoudigheid betreft, ten minste van het gezichtspunt der theorie.

Zooals PAINLEVÉ liet zien, staat het vraagstuk om $1:1-x$ te ontbinden in verband met een vraagstuk der conforme afbeelding, dat een zeker gebrek aan bepaaldheid insluit. In dit vraagstuk wordt verlangd het inwendige van een u -cirkel, met middelpunt in den oorsprong en met straal één af te beelden op het inwendige van eene gesloten z -kromme zonder knoop, die rond den oorsprong en door het punt $z = +1$ gaat. Met $u = 0$ en $u = +1$ moeten $z = 0$ en $z = +1$ overeenkomen; bovendien moet men de gedaante van de z -kromme afhankelijk maken van een of meer willekeurige parameters op zulk eene wijze, dat wanneer deze laatste geschikte waarden aannemen, de z -kromme meer of minder langwerpige vormen aanneemt, welke moeten kunnen afwisselen tusschen een z -cirkel met het middelpunt in den oorsprong en met straal één en een strook van oneindig kleine breedte, die het segment $(0, +1)$ bedekt.

Op geen andere wijze is de keuze van de z -kromme beperkt. Wij zullen hier onderstellen, dat deze kromme is eene ellips met een der brandpunten in $z = 0$ en het afgelegen uiteinde der groote as in $z = +1$.

De functionale betrekking van SCHWARZ

$$z = c \operatorname{sn} \left\{ \frac{\pi}{2K} \operatorname{sn}^{-1} \frac{u}{\sqrt{k}} \right\}$$

maakt van een u -cirkel en eene z -ellips conforme figuren; daar echter door deze formule de middelpunten van beide krommen overeenstemmen, en in ons geval het middelpunt van den cirkel toegevoegd moet zijn aan een der brandpunten van de ellips, is eene kleine wijziging noodzakelijk.

Het zal blijken, dat de overeenkomst, vastgesteld door de vergelijking

$$z = \frac{4q^{1/2}}{(1 + q^{1/2})^2} \operatorname{sn}^2 \left\{ \frac{\pi}{2K} \operatorname{sn}^{-1} \sqrt{\frac{u}{k}} \right\},$$

aan alle vereischten voldoet. Wat k , K en q betreft, het zijn de

¹⁾ Acta Mathematica, deel 23, blad. 43 en deel 24, blad. 183 en 205.

²⁾ Comptes rendus, 23 Mei en 3 Juli 1899.

gebruikelijke constanten van JACOBI in de theorie der elliptische functies; wij zullen k en K beschouwen als functies van q en daardoor laatstgenoemde grootheid laten dienen als een willekeurigen bestaansbaren parameter, die dan alle waarden tusschen 0 en 1 kan aannemen.

Stellende

$$\varepsilon = \frac{2q^{1/2}}{1+q},$$

zal de functionale betrekking tusschen u en z den u -cirkel afbeelden op eene z -ellips, welke in poolcoördinaten wordt voorgesteld door de vergelijking

$$R = \frac{1-\varepsilon}{1-\varepsilon \cos \varphi}.$$

Als q tot nul nadert, verdwijnt de excentriciteit ε , de z -ellips wordt een cirkel en in de grens heeft men $z = u$; daarentegen als q zijne bovenste grens één nadert, vervormt de ellips zich in eene nauwe lus, geslagen om het segment $(0, +1)$.

Blijkbaar kunnen wij uit de functionale betrekking eene ontwikkeling van z naar opklimmende machten van u afleiden.

Schrijvende

$$z = \frac{2q^{1/2}}{(1+q^{1/2})^2} \sum_1^{\infty} C_h u^h,$$

zijn de coëfficiënten C_h te vinden met behulp van de differentiaalvergelijking

$$\begin{aligned} u(k-u)(1-ku) \frac{d^2 z}{du^2} + \frac{1}{2} [k-2u(1+k^2)+3ku^2] \frac{dz}{du} - \frac{\pi}{4K^2} z &= \\ &= \frac{2q^{1/2}}{(1+q^{1/2})^2} \cdot \frac{\pi}{4K^2}. \end{aligned}$$

Voor de beide eerste termen zal men vinden ¹⁾

$$C_1 = \frac{2}{\mathcal{D}_2^2 \mathcal{D}_3^2}, \quad C_2 = \frac{2(\mathcal{D}_2^4 + \mathcal{D}_3^4 - 1)}{3 \mathcal{D}_2^4 \mathcal{D}_3^4}$$

1) Notatie der \mathcal{S} -constanten volgens TANNERY et MOLK, Éléments de la théorie des fonctions elliptiques.

en kan dan verder gebruiken de betrekking

$$C_{h+1} = \frac{4 [h^2 (\vartheta_2^4 + \vartheta_3^4) - 1]}{(2h+1)(2h+2) \vartheta_2^3 \vartheta_3^3} C_h - \frac{(h-1)(2h-1)}{(h+1)(2h+1)} C_{h-1}$$

om de hoogere coëfficiënten te berekenen.

Op dezelfde wijze is het mogelijk om z^n te ontwikkelen. Want z^n is even goed als z zelf eene som van cosinussen van veelvouden van de grootheid

$$\beta = \frac{\pi}{2K} sn^{-1} \sqrt{\frac{u}{k}},$$

en de ontwikkeling van $\cos 2m\beta$ geeft niet meer moeite dan die van $\cos 2\beta$. In het bijzonder heeft men er aan te denken, dat de reeks voor z^n met den term u^n begint.

De voorafgaande beschouwingen stellen ons in staat om de functie $1:1 - xz$ uit te drukken als eene machtreeks in u . Want feitelijk behoeft men slechts de verschillende machten van z in de reeks

$$1 + xz + x^2 z^2 + x^3 z^3 + \dots$$

te ontwikkelen, en de uitkomst naar opklimmende machten van u te rangschikken.

Op deze wijze verkrijgen wij eene ontwikkeling van de gedaante

$$\frac{1}{1-xz} = 1 + \sum_1^{\infty} T_n(x, q) u^n,$$

waarin de coëfficiënt $T_n(x, q)$ is een veelterm in x , van den graad n , terwijl de coëfficiënten van dien veelterm den parameter q bevatten.

Wij stellen $x = \rho e^{i\theta}$ en vragen naar de voorwaarden ten aanzien van x en van q , onder welke deze u -reeks een convergentiestraal heeft minstens gelijk één.

Dit punt wordt op de volgende wijze onderzocht. Neem aan, dat u naar willekeur zich beweegt binnen den u -cirkel met het middelpunt in den oorsprong en met straal gelijk één, dan zal z ter zelfder tijd zich bewegen binnen de overeenkomstige z -ellips en de beweging van het punt xz is beperkt tot het inwendige van eene tweede ellips in het z -vlak. Blijkbaar wordt deze xz -ellips verkregen door de z -ellips om den oorsprong over een hoek θ te draaien en tevens

hare voerstralen te verlengen in redden van $\varrho : 1$. Indien dus het punt $z = 1$ slechts buiten deze xz -ellips, met de vergelijking

$$R = \frac{(1 - \varepsilon) \varrho}{1 - \varepsilon \cos (\Phi - \theta)},$$

gelegen is, blijft de functie $1 : 1 - xz$ eenwaardig en eindig, waar het punt u binnen den u -cirkel, of zelfs op diens omtrek, ook gelegen moge zijn. Derhalve, zoodra x en q zulke waarden hebben, dat

$$1 > \frac{(1 - \varepsilon) \varrho}{1 - \varepsilon \cos \theta},$$

of wat hetzelfde is, dat

$$\varrho < \frac{1}{1 - \varepsilon} - \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \cos \theta,$$

zal de u -reeks onvoorwaardelijk convergeeren voor $|u| \leq 1$.

Wij onderstellen, dat x en q deze hun opgelegde voorwaarde bevredigen, en stellen dan $u = +1$; op deze wijze verkrijgen wij

$$\frac{1}{1-x} = 1 + \sum_1^{\infty} T_n(x, q),$$

eene ontwikkeling van $1 : 1 - x$, geldig voor alle punten x gelegen binnen den limaçon

$$\varrho = \frac{1}{1 - \varepsilon} - \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \cos \theta.$$

Deze limaçon heeft een geïsoleerd dubbelpunt in $x = 0$ en den dichtstbij liggenden top in $x = 1$. Zijn vorm hangt af van de waarde van q ; door dezen parameter te wijzigen, kunnen wij tot op zekere hoogte het convergentiegebied van de reeks der veeltermen regelen. Neem $q = 0$ en de limaçon ontgaat in een cirkel met middelpunt in $x = 0$ en met straal één; onderstel, dat q nadert tot zijne bovenste grens en de limaçon bedekt steeds grooter wordende gedeelten van het x -vlak; in de grens voor $q = 1$ zou de limaçon alle mogelijke punten x insluiten, uitgezonderd die, welke gelegen zijn op de rechte lijn $(+1, +\infty)$.

Aldus blijkt, dat de ontwikkeling van $1 : 1 - x$ convergent gemaakt

kan worden in elk eindig gebied van het vlak, dat niet een deel der lijn $(+1, +\infty)$ bevat, en wij kunnen die ontwikkeling gebruiken, zooals in het begin werd aangegeven, om eene ontwikkeling af te leiden, die eene willekeurige functie $f(x)$ voorstelt.

Door bij voorbeeld te nemen $q = e^{-\pi}$ hebben wij voor alle punten x binnen den limaçon

$$q = 1.663 - 0.663 \cos \theta,$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{1-x} = & 1 + [0.5785 x] + [0.2133 x + 0.3347 x^2] + \\ & + [0.0968 x + 0.2468 x^2 + 0.1936 x^3] + \\ & + [0.0488 x + 0.1575 x^2 + 0.2142 x^3 + 0.1120 x^4] + \\ & + [0.0262 x + 0.0978 x^2 + 0.1762 x^3 + 0.1652 x^4 + 0.0648 x^5] + \\ & \dots \end{aligned}$$

Indien wij nu de coëfficiënten van $x^0, x^1, \dots, x^5, \dots$ in volgorde vermenigvuldigen met $0, 1, 0, -\frac{1}{3}, 0, \frac{1}{5}, \dots$, dat is met de overeenkomstige coëfficiënten der machtreeks

$$bg \, tg \, x = \frac{x}{1} - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5} \dots,$$

verkrijgen wij de ontwikkeling

$$\begin{aligned} bg \, tg \, x = & [0.5785 x] + [0.2133 x] + [0.0968 x - 0.0645 x^3] + \\ & + [0.0488 x - 0.0714 x^3] + [0.0262 x - 0.0587 x^3 + 0.0130 x^5] + \dots, \end{aligned}$$

en de gelijkwaardigheid van functie en reeks bestaat voor alle punten, gemeen aan het inwendige van de beide limaçons

$$q = 1.663 \pm 0.663 \sin \theta.$$

En volkomen op dezelfde wijze leiden wij af uit

$$\frac{1}{\sqrt{1-x}} = 1 + \frac{1}{2} x + \frac{3}{8} x^2 + \frac{5}{16} x^3 + \frac{35}{128} x^4 + \frac{63}{256} x^5,$$

$$\frac{1}{\sqrt{1-x}} = 1 + [0.2892 x] + [0.1066 x + 0.1255 x^2] + \\ + [0.0484 x + 0.0925 x^2 + 0.0605 x^3] + \\ + [0.0244 x + 0.0592 x^2 + 0.0669 x^3 + 0.0306 x^4] + \\ + [0.0131 x + 0.0367 x^2 + 0.0551 x^3 + 0.0452 x^4 + 0.0159 x^5] + \dots,$$

waarbij het convergentiegebied hetzelfde zal zijn als voor de ontwikkeling van $1 : 1 - x$.

Bij wijze van proef kunnen wij uitvoeren de substitutie $x = -1$.
Er komt :

$$\frac{1}{2} = 0.5000 = 1 - 0.5785 + 0.1214 - 0.0436 + 0.0065 - 0.0042 + \dots \\ = 0.5016 + \dots,$$

$$\lg \lg(-1) = -0.7854 = -0.5785 - 0.2133 - 0.0323 + \\ + 0.0266 + 0.0195 + \dots = -0.7820 + \dots,$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} = 0.7070 = 1 - 0.2892 + 0.0189 - 0.0164 - 0.0015 - \\ - 0.0022 + \dots = 0.7096 + \dots$$

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt de volgende mededeeling aan: „*De toestandsvergelijking en de theorie der cyclische beweging*”, II. (Vervolg van bldz. 599).

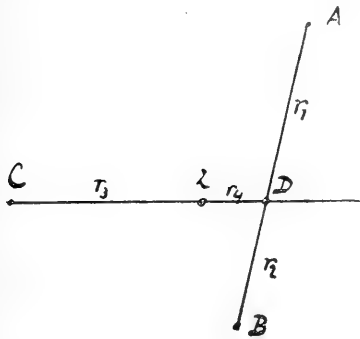
Denken wij een drieatomig molekuul, dan moeten wij, alvorens de vergelijking voor het evenwicht en de entropie en de specifieke warmte te kunnen berekenen, den bewegingstoestand kennen. Mocht de beweging zoodanig zijn, dat het eerste atoom juist in het zwaartepunt is geplaatst, en dus alleen de beide overige atomen bewegen, dan zal zulk een molekuul als een tweeatomig zijn te beschouwen en de evenwichtsvergelijking weder gelijk zijn aan :

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_b}{db} \right) (b - b_0) = RT.$$

Maar de waarde door b_0 voorgesteld zal behalve de ruimte der bewegende atomen ook bevatten de ruimte, welke het stilstaande atoom inneemt.

Mocht de beweging ten opzichte van het zwaartepunt van de drie atomen zoodanig zijn, dat door den afstand van één de plaats der beide overige geheel bepaald is, zooals het geval zou zijn, wanneer zij zich volgens drie lijnen bewegen, die onveranderlijke hoeken insluiten, en het geval dus te beschouwen is als een trillend systeem met één graad van vrijheid, ook dan moet zulk een molekuul in onze beschouwingen als een tweeatomig gelden.

Eerst wanneer de beweging van twee der drie atomen ten opzichte van elkander zoodanig kan zijn, dat zij onafhankelijk is van de beweging van het derde atoom ten opzichte van het zwaartepunt der beide eerstgenoemde, kan het molekuul ook uit ons oogpunt een drieatomig molekuul genoemd worden, en zullen wij een grootere specifieke warmte en een gewijzigde toestandsvergelijking vinden.



Zij in nevensgaande figuur Z het zwaartepunt van het molekuul, terwijl A , B en C de oogenblikkelijke stand der drie atomen aangeven. Laat D het zwaartepunt van A en B zijn, dan moeten natuurlijk de punten C , Z en D op een zelfde rechte lijn gelegen zijn. Nemen wij de afstanden $DA = r_1$, $DB = r_2$, $CZ = r_3$ en $DZ = r_4$.

Wij denken nu de beweging der atomen zóó dat A en B volgens hunne verbindingslijn bewegen, en dat tegelijkertijd, maar onafhankelijk daarvan, ook C en D naar elkander toe bewegen. Dan kan de levende kracht der eerste beweging voorgesteld worden door:

$$B_1 (r_1 - r_{01})^2 \dot{s}_1^2 + B_2 (r_2 - r_{02})^2 \dot{s}_2^2$$

en die der tweede beweging door:

$$C_3 (r_3 - r_{03})^2 \dot{s}_3^2 + C_4 (r_4 - r_{04})^2 \dot{s}_4^2.$$

De som dezer hoeveelheden vermeerderd met $A (v-b)^{2/3} \dot{s}^2$ stelt dan de geheele levende kracht voor.

Daaruit leiden wij af voor de evenwichtsvergelijking:

$$\frac{dL}{db} + p + \frac{dP_v}{dv} = 2 \left\{ \frac{L_1}{r_1 - r_{01}} \frac{dr_1}{db} + \frac{L_2}{r_2 - r_{02}} \frac{dr_2}{db} + \frac{L_3}{r_3 - r_{03}} \frac{dr_3}{db} + \frac{L_4}{r_4 - r_{04}} \frac{dr_4}{db} \right\}$$

Noemen wij de volumevergrooting ten gevolge van het bestaan

der eerste beweging:

$$b_1 - b_{01} = S_1 (r_1 - r_{01}) + S_2 (r_2 - r_{02})$$

en ten gevolge van het bestaan der tweede beweging:

$$b_2 - b_{02} = S_3 (r_3 - r_{03}) + S_4 (r_4 - r_{04}).$$

In deze uitdrukkingen hangen r_1 en r_2 op bekende wijze van elkander af, evenzoo r_3 en r_4 ; maar r_1 en r_3 moeten op elk oogenblik als van elkander onafhankelijk gedacht worden. De som van $b_1 - b_{01}$ en $b_2 - b_{02}$ is de grootheid, die wij als de volumevermeerdering van het molekuul mogen beschouwen, en dus is:

$$b - b_{01} = (b_1 - b_{01}) + (b_2 - b_{02}).$$

Wegens de onafhankelijkheid der beide atoombewegingen, verkrijgen wij dus twee evenwichtsvergelijkingen:

$$\frac{dL}{db_1} + p + \frac{dP_v}{dv} = \frac{2(L_1 + L_2)}{b_1 - b_{01}}$$

en

$$\frac{dL}{db_2} + p + \frac{dP_v}{dv} = \frac{2(L_3 + L_4)}{b_2 - b_{02}}$$

waarvan de een geldt voor die richting in het molekuul, welke *A* en *B* verbindt, en de ander volgens de richting, welke *C* en *D* verbindt. Met andere woorden het molekuul bezit twee richtingen, volgens welke het verschillende samendrukbaarheid kan bezitten. Een vorm voor de potentieele energie, welke met die verschillende eigenschappen in verschillende richtingen geen rekening houdt, is dus onvoldoende. Bij de thermodynamische afleiding der evenwichtsvergelijking is dus door de grootheid P_b in te voeren ten onrechte een vereenvoudiging aangebracht, en zouden wij beter in overeenstemming met het verschil in eigenschappen in de twee richtingen handelen door twee grootheden P_{b_1} en P_{b_2} in te voeren. Met behulp daarvan kunnen wij dan schrijven:

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_{b_1}}{db_1} \right) (b_1 - b_{01}) = 2(L_1 + L_2) = RT$$

en

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_{b_2}}{db_2} \right) (b_2 - b_{02}) = 2(L_3 + L_4) = RT.$$

Bereken men, op dezelfde wijze als dat op blz. 595 voor tweeatomige molekulen gedaan is, de waarde van dQ , dan vindt men voor drieatomige molekulen, waarbij de atomen op de beschreven wijze bewegen :

$$dQ = L_0 d \log [(v-b)^{2/3} L_0] + (L_1 + L_2) d \log [(b_1-b_{01})^2 (L_1 + L_2)] + \\ + (L_3 + L_4) d \log [(b_2-b_{02})^2 L_3 + L_4].$$

Stellen wij weder $\frac{L_1 + L_2}{L_0} = \frac{1}{3} = \frac{L_3 + L_4}{L_0}$, dan verkrijgen wij :

$$\eta = R \{ \log (v-b) T^{3/2} + \log (b_1-b_{01}) T^{1/3} + \log (b_2-b_{02}) T^{1/2} \}$$

en dus voor de waarde der specifieke warmte bij $v = \infty$:

$$C_v = R \left\{ 3/2 + 1/2 + 1/2 + \frac{Td(b_1-b_{01})}{(b_1-b_{01})dT} + \frac{Td(b_2-b_{02})}{(b_2-b_{02})dT} \right\}.$$

Nemen wij P_{b_1} van den vorm: $P_{b_1} = \frac{1}{2} \alpha_1 (b_1-b_{01})^2$ en evenzoo P_{b_2} van den vorm: $P_{b_2} = \frac{1}{2} \alpha_2 (b_2-b_{02})^2$, dan vinden wij in de onderstelling dat α_1 en α_2 van de temperatuur onafhankelijk zijn, uit de bij $v = \infty$ geldende evenwichtsvergelijkingen, nl. uit

$$\alpha_1 (b_1-b_{01})^2 = RT$$

en

$$\alpha_2 (b_2-b_{02})^2 = RT$$

zoowel $\frac{Td(b_1-b_{01})}{(b_1-b_{01})dT}$ als $\frac{Td(b_2-b_{02})}{(b_2-b_{02})dT}$ gelijk aan $\frac{1}{2}$, en wordt

$$C_v = \frac{7}{2} R \text{ en } C_p = \frac{9}{2} R,$$

en bijgevolg

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{2}{7} = 1,2857.$$

Voor koolzuur vindt men voor deze verhouding waarden opgegeven, welke uiteenloopen van 1,274 tot 1,322 ¹⁾. Voor N₂O loopen

¹⁾ Zie O. E. MEYER: Die kinetische Theorie der Gase. 1877 pag. 91.

de waarden uiteen van 1,267 tot 1,327. Voor SO_2 vindt men 1,248 tot 1,262.

Bij deze berekening van de specifieke warmte zoowel van tweeatomige als van drieatomige molekulen, hebben wij P_b van de temperatuur onafhankelijk gesteld, en door de onderstelling dat $P_b = \frac{1}{2} \alpha (b - b_0)^2$ is, een bijdrage gevonden tot C_v van hetzelfde bedrag alsof er telkens een graad van vrijheid meer is voor de atoombeweging, dan wij aannamen. Hadden wij α van de temperatuur doen afhangen, dan zouden wij een ander bedrag voor die bijdrage tot C_v hebben gevonden, welke wij als energie van potentiëlen aard mogen beschouwen. In het bijzonder als wij α evenredig aan de temperatuur stellen, dan wordt deze bijdrage tot C_v gelijk aan nul — zooals zonder verdere berekening is in te zien, als wij voor de evenwichtsvergelijking bij $v = \infty$ stellen:

$$\alpha' T (b - b_0)^2 = RT.$$

Willen wij dan de berekende waarde van C_v weder met de bovenstaande doen overeenkomen, dan moet er telkens een graad van vrijheid voor de atoombeweging meer gedacht worden, dan wij hierboven gesteld hebben. Voor de tweeatomige molekulen moet dan behalve radiale beweging ook beweging loodrecht op den voerstraal worden aangenomen. Voor de drieatomige hebben wij dan aan te nemen boven de bewegingen, welke wij nu reeds onderstelden, nog andere bewegingen bijv. een beweging, zoodanig dat de lijn die A en B verbindt het vlak van teekening verlaat, en de lijn die C en D verbindt in het vlak van teekening ronddraait.

In de onderstelling dat α evenredig met T is, vinden wij dan ook dat de potentieele energie van het molekuul (d.w.z. de energie boven die der levende kracht) steeds gelijk nul is, gelijk blijkt uit:

$$\varepsilon = F(T) + P_v - T \left(\frac{dP_v}{dT} \right)_v + P_b - T \left(\frac{dP_b}{dT} \right)_b$$

Immers dan is $T \left(\frac{dP_b}{dT} \right)_b$ steeds gelijk aan P_b .

Maar de berekening van de specifieke warmte der samengestelde molekulen is niet de hoofdzaak geweest, die mij tot dit onderzoek heeft geleid. En ofschoon ik meen dat hare juiste kennis dringend noodig is voor de beoordeeling van de wijze, waarop de atomen in het molekuul gegroepeerd zijn en zich ten opzichte van elkander bewegen, en door hare waarde vaak beslist zal kunnen worden,

waar andere methoden tot vaststelling der structuurformule falen, is er op het oogenblik nog te weinig experimenteel materiaal om verschillende denkbeelden, die daar omtrent zouden kunnen opkomen, te toetsen. De heerschende meening, dat $\frac{C_p}{C_v}$ met het aantal atomen moet afnemen mege in het algemeen waar zijn — er zijn toch merkwaardige uitzonderingen. Zoo sluit zeker de experimenteel gevonden waarde van $\frac{C_p}{C_v}$ voor NH_3 niet met wat wij voor een vieratomig molekuul zouden verwachten. Zij wijst meer op een molekuul, waarin niet 4, maar slechts 3 atomen ten opzichte van het zwaartepunt bewegen. Dit voert tot het denkbeeld dat het atoom N in het zwaartepunt van de drie atomen H is geplaatst, en niet aan de atombeweging deelneemt.

Maar keeren wij terug tot wat ik als hoofdzaak voor dit onderzoek beschouw n.l. de twee evenwichtsvergelijkingen:

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_{b_1}}{db_1} \right) (b_1 - b_{01}) = RT$$

en

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_{b_2}}{db_2} \right) (b_2 - b_{02}) = RT$$

Er zijn twee gevallen, waarin wij deze twee vergelijkingen, door één enkele toestandsvergelijking zouden kunnen vervangen.

1^o. als $\frac{dP_{b_1}}{db_1}$ als zeer groot ten opzichte van $\frac{dP_{b_2}}{db_2}$ zou kunnen beschouwd worden, of liever wanneer wij $P_{b_1} = \frac{1}{2} \alpha_1 (b_1 - b_{01})^2$ en $P_{b_2} = \frac{1}{2} \alpha_2 (b_2 - b_{02})^2$ aannemen, als α_1 zeer groot ten opzichte van α_2 is. Dan is $b_1 - b_{01}$ klein ten opzichte van $b_2 - b_{02}$ en kan $b_2 - b_{02}$ gelijkgesteld worden aan $b - b_0$. Dan wordt de toestandsvergelijking:

$$\left\{ p + \frac{dP_v}{dv} + \alpha_2 (b - b_0) \right\} (b - b_0) = RT$$

evenals voor een tweeatomig molekuul.

2^o. als $\alpha_1 = \alpha_2$ is. Dan is $b_1 - b_{01} = b_2 - b_{02} = \frac{1}{2} (b - b_0)$, en verkrijgen wij:

$$\left\{ p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{\alpha_2}{2} (b - b_0) \right\} (b - b_0) = 2RT.$$

Voor de onderstellingen omtrent de waarde van α_1 en α_2 , welke tusschen deze twee limietgevallen inliggen, blijven het twee afzonderlijk geldende vergelijkingen, maar als een benadering zullen wij wel in alle gevallen stellen mogen:

$$\left\{ p + \frac{dP_v}{dv} + \alpha(b-b_0) \right\} (b-b_0) = f RT$$

als f een waarde heeft, die tusschen 1 en 2 ligt.

Voor koolzuur had ik f als weinig verschillend van 2 gewacht — en met deze waarde van f heb ik deze toestandsvergelijking van b getoetst aan de reeks van getallenwaarden voor deze grootheid, welke voorkomen in het Hoofdstuk „Proeven van ANDREWS” in het 1^{ste} deel der Continuïteit enz., om te zien of misschien de waargenomen variabiliteit van b op deze wijze zou kunnen verklaard worden. Ter berekening van deze reeks van waarden van b had ik aangenomen, dat $\frac{dP_v}{dv}$ gelijk is aan $\frac{a}{v^2}$; terwijl ik voor a gesteld had de waarde van 0.00874. Er is later getwijfeld of de molekulairdruk wel volkomen nauwkeurig door deze eenvoudige waarde wordt uitgedrukt. Toch is deze vorm mij steeds als de eenig rationeele blijven voorkomen, en de nauwkeurigheid, waarmede met behulp van dezen vorm de samendrukkings-coëfficiënt berekend kan worden, zooals ik in de mededeeling, welke in den LORENTZ' bundel der Archives Néerlandaises is opgenomen, heb aangetoond¹⁾, heeft mij in deze opvatting opnieuw versterkt.

Dat ik a volkomen juist zou hebben gekozen, laat zich niet verwachten, en inderdaad is er reden om aan te nemen, dat a circa 3 pCt. lager moet zijn, zooals straks zal aangetoond worden. Daaruit volgt dat de reeks van waarden voor b ook niet volkomen juist is.

Maar daar $\Delta b = \frac{\Delta a}{RT} \frac{(v-b)^2}{v^2}$ is, zal de fout in b , welke bij $v = \infty$ gelijk is aan $\frac{\Delta a}{RT}$, met afnemend volume voortdurend kleiner worden, om voor het limietvolume tot nul te zijn gedaald — en zal dus de waarde van b , die zooals straks zal blijken, eveneens van zekere

1) Dr. G. BAKKER deelt mij mede, dat hij zulk een berekening van den coëfficiënt van samendrukking reeds 14 jaren geleden heeft uitgevoerd. Uit eenige mij toegezonden bladzijden van een manuscript blijkt mij dat hij β voor ether bij 25° berekend had gelijk aan 0,000179. Gaarne erken ik hierbij zijne prioriteit voor deze berekening van β .

limietwaarde bij $v = \infty$, daalt tot 0, approximatief in gelijke verhouding zijn afgenomen. Zoodat ter toetsing der gegeven vergelijking de reeks der gegeven waarden wel zal kunnen dienen. Alleen zullen de constanten die in de vergelijking voorkomen, nu een eenigszins andere waarde verkrijgen, dan ingeval zij met een volkomen juiste reeks van waarden van b zouden zijn opgemaakt.

Het is natuurlijk dat, welke gedaante men ook voor den molekulairdruk kiest, men een zekeren gang zal vinden in de waarde van b , zoodanig dat als men omgekeerd deze reeks van waarden van b vooropzet, men den loop der druklijn met al haar eigenaardigheid zal terugvinden. De vraag is maar of de gang der waarden welke men voor b vindt zoodanig is als men à priori reden heeft te verwachten. Nu beantwoordt de reeks van waarden van b , ten eerste aan den eisch dat voor groote volumes b niet merkbaar verandert en standvastig schijnt. Eerst bij volumes, die van de orde van b worden (vroeger had ik gedacht bij volumes gelijk aan $2b$) moet deze waarde merkbaar afnemen. En dat die omstandigheid vervuld is in de gevonden waarden van b scheen mij toen een sterk bewijs voor de juistheid der gekozen waarde voor den molekulairdruk. Veel sterker wordt het bewijs als men kan aantoonen dat de gevonden waarden voor b geheel beantwoorden aan een vooruit berekende formule voor die waarde. De pogingen tot hiertoe in het werk gesteld om zulk een formule voor b te vinden door BOLTZMANN, JÄGER, VAN LAAR, door mij zelve en door tal van andere natuurkundigen, gingen uit van de onderstelling, dat de molekulen vaste onveranderlijke lichamen zijn van sferische gedaante. Deze pogingen zijn niet geslaagd. Niet alleen dat zij hopeloos langwijlige berekeningen eischen, maar ik heb er mij van moeten overtuigen dat de berekende waarden der gevonden coëfficiënten van zulk een vergelijking niet zullen kunnen sluiten met de waarnemingen. Nu ik gevonden heb, dat wij voor molekulen, die samengesteld zijn, onverschillig wat de vorm moge zijn, dezelfde gedaante vinden voor de toestandsvergelijking der stof, als voor een stof, bestaande uit enkelvoudige molekulen, heb ik den bolvorm, en de hardheid der molekulen durven opgeven, en heb ik wenschen te beproeven of de samendrukbaarheid der molekulen ook een verklaring zou kunnen geven van de afname van b met het kleiner worden van het volume. En in de volgende bladzijden wil ik het resultaat mededeelen, dat ik bij dat onderzoek heb verkregen. Of er van de juistheid der beschouwingen, die aan de vroegere pogingen ter berekening van de veranderlijkheid van b , ten grondslag liggen, niets overblijft, zou ik niet durven beslissen. Ik heb alleen beproefd of de vergelijking:

$$\left\{ p + \frac{a}{v^2} + \alpha(b-b_0) \right\} (b-b_0) = f RT$$

de bij elke waarde van v gevonden waarde van b weder geeft.

Deze formule geeft een waarde van b die eveneens bij groote waarde van v uiterst weinig verandert, en die bij kleine waarden van v sterk afneemt.

Beginnen wij met de vergelijking eenigszins te vervormen. Voeren wij nl. in de grenswaarde van b voor $v = \infty$. Stellen wij die voor door b_g . Zij wordt berekend uit:

$$\alpha(b_g - b_0)^2 = f RT.$$

Schrijven wij verder voor $p + \frac{a}{v^2}$ hare waarde nl. $\frac{RT}{v-b}$, dan verkrijgen wij:

$$\frac{b-b_0}{v-b} = f \left\{ 1 - \left(\frac{b-b_0}{b_g-b_0} \right)^2 \right\}$$

Nemen wij de reeks van waarden v en b voor $t = 35^\circ.5$ en voor $t = 32^\circ.5$, welke temperaturen dicht genoeg bij elkander liggen om dezelfde waarden aan de constanten te kunnen toekennen, en stellen wij $b_g = 0.0026$. Dan komen in de vergelijking nog 2 constanten voor nl. f en b_0 . Voor beide hebben wij eenige aanwijzing omtrent de waarde. Voor f zou 2 kunnen gelden, en voor b_0 (de kleinst mogelijke waarde welke b kan aannemen) had ik bij de vroegere beschouwing van de oorzaak der veranderlijkheid van b , tot een waarde $= \frac{1}{4} b_g$ meenen te kunnen besluiten. Daar f veel gemakkelijker te berekenen is dan b_0 , welke alleen te vinden is door een vergelijking van den derden graad op te lossen, nam ik voor b_0 aan de waarde 0.00065. Voor de waarde van f vindt men dan als men bij het kleinste volume begint,

$$f = 2.114, \quad f = 2.08, \quad f = 2.175, \quad f = 2.14 \text{ enz.}$$

Ik heb daarop b_0 iets doen toenemen, en wel doen opklimmen tot $0.0007 = \frac{1}{3,7} b_g$, en dan vindt men met $f = 2$:

	berekend	gevonden
$b = 0,001798$	$v = 0,002622$	0,002629
$b = 0,00184$	$v = 0,002731$	0,00275
$b = 0,00195$	$v = 0,003050$	0,003026
$b = 0,0020$	$v = 0,003213$	0,00321

Bij de groote waarden van v nadert b zoo dicht tot de grenswaarden, dat daarvoor de lijst van waarden van b , die regelloos op en neer gaan, geen beteekenis heeft.

Alleen de waarde van v welke bij $b = 0,00234$ staat opgegeven sluit niet, maar zou geheel sluiten als wij $b = 0,002295$ mochten stellen.

Zooals ik hiervoor opmerkte zal, als de loop der waarde van b door de vergelijking volkomen juist wordt wedergegeven, nu ook de daarmede berekende isotherme al de eigenaardigheden der experimenteel bepaalde isotherme moeten bezitten. Dus de waarde van v , waarvoor $\frac{dp}{dv}$ en $\frac{d^2p}{dv^2}$ gelijk 0 is, zal met het kritisch volume moeten

samenvallen en de waarde van $\frac{p_k v_k}{RT_k}$ zal eveneens voor dat volume de waarde moeten bezitten, welke het experiment daarvoor bepaald heeft. Nu heeft de toestandsvergelijking, als b constant gehouden wordt, zulke groote verschillen voor v_k en $\frac{p_k v_k}{RT_k}$ tusschen berekening en experiment getoond, dat het raadzaam is te onderzoeken of de verandering van b volgens de gegeven formule die verschillen kan wegnemen.

Ter bepaling van het kritisch punt hebben wij nu de volgende vergelijkingen:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{v-b}{RT} \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{2a}{v^3} = \frac{RT}{(v-b)^2} \left(1 - \frac{db}{dv}\right) \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\frac{3}{v} = \frac{2 \left(1 - \frac{db}{dv}\right)}{v-b} + \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}} \quad \dots \dots \dots (3)$$

De laatste dezer vergelijkingen, waarin noch p noch T voorkomt, zal nu ter bepaling van v_k moeten dienen, en wel in verband met:

$$\frac{b-b_0}{v-b} = 2 \left\{ 1 - \left(\frac{b-b_0}{b_g-b_0} \right)^2 \right\} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (4)$$

Schrijven wij (3) in den vorm:

$$\frac{3(v-b)}{2v} = 1 - \frac{db}{dv} + \frac{v-b}{2} \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (5)$$

Ter bepaling van het kritisch volume moet dus zoodanige v gekozen worden, dat de volgens (4) daarbij behoorende b , $\frac{db}{dv}$ en $\frac{d^2b}{dv^2}$ voldoen aan (5).

Uit (4) vindt men:

$$\frac{db}{dv} = \frac{1}{1 + 2 \left\{ \left(\frac{v-b}{b-b_0} \right)^2 + \left(\frac{v-b}{b_g-b_0} \right)^2 \right\}} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (6)$$

en

$$\frac{v-b}{2} \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}} = \frac{db}{dv} \frac{2 \left\{ \left(\frac{v-b}{b-b_0} \right)^2 + \left(\frac{v-b}{b_g-b_0} \right)^2 - \left(\frac{v-b}{b-b_0} \right)^3 \frac{\frac{db}{dv}}{1 - \frac{db}{dv}} \right\}}{1 + 2 \left\{ \left(\frac{v-b}{b-b_0} \right)^2 + \left(\frac{v-b}{b_g-b_0} \right)^2 \right\}} \cdot \quad (7)$$

Een zoodanige waarde voor v , welke aan (5) voldoet is slechts door herhaalde benadering te vinden. Daarvoor is het nuttig den

gang van b , $\frac{db}{dv}$ en $\frac{v-b}{2} \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}}$ te leeren kennen.

Wat b betreft merken wij op dat voor $v = \infty$ de waarde van b asymptotisch nadert tot b_g , dat b voortdurend afneemt met v en dat v en b tegelijk de waarde b_0 aannemen.

Neemt men dus twee assen, een v en een b as, en teekenen wij

het punt P_0 , waarvoor $v = b_0$ en $b = b_0$ is, dan zal de lijn die b voorstelt, van het P_0 af stijgen. De beginrichting in P_0 is aangegeven door $\frac{db}{dv} = \frac{f}{1+f}$ of in ons geval door $\frac{db}{dv} = \frac{2}{3}$. De waarde van

$\frac{db}{dv}$ is bij $v = \infty$ gelijk aan 0, maar kan als v zeer klein is belangrijk worden en stijgen tot $2/3$. De waarde van $\frac{d^2b}{dv^2}$ is steeds negatief, maar in de vergelijking (5) komt deze grootheid niet afzonderlijk

voor, maar wel in de verbinding $\frac{v-b}{2} \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}}$. Uit (7) blijkt dat

deze uitdrukking negatief is, en van de orde van $\frac{db}{dv}$. De factor,

waarmede $\frac{db}{dv}$ moet vermenigvuldigd worden om dit complex te verkrijgen is bij $v = \infty$ gelijk aan 1 en daalt bij afnemend volume tot 0.

Dat $\frac{db}{dv}$ nooit grooter is dan 1, was noodzakelijk. Immers als $\frac{db}{dv}$ grooter dan 1 is, is $\frac{dp}{dv}$ noodwendig negatief en zouden er bij zeer kleine volumes labiele fasen komen, wat geheel in strijd is met het experiment. Bij de coëfficiënten, die bij de vroegere pogingen om de variabiliteit van b te verklaren, gevonden zijn, stuitte ik telkens op zulke labiele fasen.

Dat er een waarde voor v zal kunnen gevonden worden, die aan (5) voldoet, en waarschijnlijk slechts één enkele waarde, ziet men in, als men er op let dat het eerste lid zich regelmatig beweegt tusschen de waarde $\frac{3}{2}$ en 0, en het tweede lid tusschen 1 en $1/3$.

Maar bij de bepaling der waarde van v , die aan (5) voldoet, ontmoet men het bezwaar, dat nu niet alleen b , maar ook $\frac{db}{dv}$ en $\frac{d^2b}{dv^2}$ volkomen uit de daarvoor gegeven vergelijkingen moeten kunnen berekend worden, terwijl een geringe verandering in de waarde van f en b_0 zeer groote verandering in de te berekenen waarde van deze grootheden kunnen veroorzaken. Volkomen aan de vergel. (5) wordt dan ook, als men v gelijk aan het waargenomen kritisch volume neemt, niet voldaan. Met $b = 216,7$ berekent men $v = 0,004082$

en vindt men de waarde van $\frac{db}{dv}$ gelijk aan 0,16 à 0,17 en voor

de verhouding van $-\frac{v-b}{2} \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}}$ en $\frac{db}{dv}$ de waarde 0.71. Nu kan

(5) ook geschreven worden:

$$v = \frac{3b}{1 + 2 \left\{ \frac{db}{dv} - \frac{v-b}{2} \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}} \right\}} \dots \dots \dots (8)$$

en daarmede berekend vindt men niet terug $v = 0,004082$, maar $v = 0,00411$. Met $b = 0,00223$, vindt men $v = 0,004406$, dus het

aangenome kritisch volume; dan is $\frac{db}{dv} = 0,132$ en $-\frac{v-b}{2} \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}}$

heeft een waarde niet veel verschillend van 0,1. Dan vindt men uit (8) $v = 0,000457$, dus grooter verschil tusschen de twee op verschillende wijze berekende waarden. Maar misschien is hiervan de oorzaak dat de gegeven vergelijking ter bepaling van b is opgemaakt om aansluiting te geven aan de reeks waarden, die ik daarvoor met een niet volkomen juiste van a vroeger berekend heb. En daarenboven blijkt uit de afleiding der formule voor b genoegzaam, dat zij slechts als een benadering kan bedoeld zijn.

Stellen wij voortaan voor $\frac{db}{dv}$, zooals die in het kritisch punt is α ,

en voor $-\frac{v-b}{2} \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}}$ het teeken β , dan is:

$$v_k = \frac{3b_k}{1 + 2(\alpha + \beta)}$$

$$RT_k = \frac{8}{27} \frac{a}{b_k} \frac{(1 - \alpha - \beta)^2 [1 + 2(\alpha + \beta)]}{1 - \alpha}$$

$$p_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b_k^2} \left[1 + 2(\alpha + \beta)^2 \right] \left[4 \frac{1 - \alpha - \beta}{1 - \alpha} - 3 \right]$$

Zijn α en β gelijk 0, dan vindt men de bekende waarden, die in de onderstelling van constante waarde van b berekend zijn.

Neemt men $\alpha = 0,138$ en $\beta = 0,1$, wat in de nabijheid van het kritisch punt van koolzuur niet overdreven is¹⁾, dan vindt men een zeer groot verschil in de grootte van het kritisch volume, en daalt de factor van b_k tot 2,03 — waarbij nog opgemerkt moet worden dat b_k kleiner is dan b_g en circa 0,86 b_g kan gesteld worden.

Maar RT_k en p_k ondervinden betrekkelijk weinig invloed van deze waarde van α en β . De factor waarmee $\frac{8}{27} \frac{a}{b_k}$ moet vermenigvuldigd worden, daalt daardoor slechts van 1 op $1 - \frac{1}{170}$. En de factor, waarmee $\frac{1}{27} \frac{a}{b_k^2}$ moet vermenigvuldigd worden om p_k te vinden stijgt van 1 tot $\frac{7}{6}$. De waarde van $\frac{p_k v_k}{RT_k}$ zal dus approximatief in dezelfde mate kleiner zijn, dan in de onderstelling van constante b gevonden wordt, als dit met v_k het geval is, wat geheel met het experiment overeenstemt.

Voor de waarde van $\left(\frac{pv}{RT} \right)_k$ vinden wij de uitdrukking:

$$\left(\frac{pv}{RT} \right)_k = \frac{3}{2} \frac{1}{1 - \alpha - \beta} - \frac{9}{8} \frac{1 - \alpha}{(1 - \alpha - \beta)^2},$$

welke tot de bekende waarde $\frac{3}{8}$ voert, als α en β gelijk 0 zijn, en tot $\frac{1}{3,4}$ daalt met de gegeven waarde van α en β . Uit de bepalingen van VERSCHAFFELT volgt voor deze waarde $\frac{1}{3,56}$.

¹⁾ Uit de reeks der waarden van b berekent men zelfs tusschen $v = 0,00496$ en $v = 0,00321$ een waarde voor $\frac{db}{dv} = \frac{1}{5}$.

(Wordt vervolgd).

Plantkunde. — De Heer WENT biedt, namens den Heer S. I. SCHOUTEN, eene mededeeling aan, getiteld: „*Reinkultuur van Saprolegniaceën*”.

Een nieuwe methode, door mij gevonden voor het maken van reinkulturen, zoowel van bacteriën als van andere mikroörganismen, waarvan in de Handelingen van het 7^{de} Nederl. Nat. en Geneesk. Congres al een voorloopige mededeeling is verschenen, komt in hoofdzaak op het volgende neer.

Op een dekglas, dat met een weinig vaseline ingewreven en daarna 3 of 4 maal door de vlam gehaald is, brengt men een druppel, waarin o. a. het mikroörganisme, dat men kweeken wil, voorkomt. Op een afstand van ongeveer 2 millimeter brengt men een anderen druppel, nl. van de voedingsvloeistof waarin men de reinkultuur wil doen ontstaan. Daarna legt men het dekglas op een vochtige kamer, die zich onder het microscoop bevindt. De rechter- en linkzijdwand van die vochtige kamer zijn voorzien van een horizontale spleet, die gesloten wordt door sla-olie, welke met diapalm een weinig is aangedikt. Door de spleten steken 2 glazen naalden, waarvan de uiteinden, al naarmate men een grooter dan wel een kleiner mikroörganisme wil isoleeren, een verschillenden vorm hebben. De naalden kunnen door een eenvoudig mechanisme om een steunpunt draaien, zoodat de uiteinden de onderkant van het dekglas kunnen aanraken. Ook is het mogelijk gemaakt dit op iedere plaats in het gezichtsveld te doen.

Op den bodem van de vochtige kamer is van tevoren een druppel water aangebracht; daardoor is de ruimte met waterdamp verzadigd. Deze waterdamp wordt aan de onderzijde van het dekglas gecondenseerd, en wel, omdat het dekglas van tevoren met vaseline is behandeld, in den vorm van kleine, afgeronde, niet met elkaar vervloeiende druppeltjes.

De naalden worden op een wijze waarbij we hier niet verder zullen stilstaan, gesteriliseerd vóór het gebruik.

Stel nu dat men een *klein* mikroörganisme, b.v. een bakterie, wil isoleeren. Men doorzoekt dan met de sterkste vergrooing (olie-immersie) den rand van den druppel, waarin de bacteriën zitten. Heeft men de bakterie gevonden, dan brengt men de rechter-naald naar boven, zóó dat die in den druppel vlak bij die bakterie terecht komt. Nu beweegt men de geheele vochtige kamer naar links; daartoe is zij in een bewegelijke object-tafel vervat. Door die beweging zal de bewuste bakterie, met een zeer klein druppeltje, uit den grooten druppel getrokken worden. Men blijft de vochtige kamer naar links bewegen, totdat het kleine druppeltje met de bakterie er in, is gekomen

vlak bij den grooten druppel van de voedingsvloei-stof, waarin men de reinkultuur wil doen ontstaan. Men beweegt nu de rechternaald naar beneden, overtuigt zich nogmaals voor het laatst dat men niet meer dan die ééne bacterie geïsoleerd heeft, en brengt daarna die bacterie en het druppeltje met de linkernaald tegen den rand van den grooten druppel, waarin zij zich zal moeten vermenigvuldigen. Het dekglasje wordt daarna op een gewone vochtige kamer gelegd. Het geheel wordt 24 uur bij de vereischte temperatuur neergezet; het blijkt dan dat er zich in dien tijd aan den rand van den druppel een kolonie heeft gevormd, die men nog met de sterkste vergroo-ting kan onderzoeken. Bakteriën isoleert men met een rechte, fijn-puntige naald.

Grootere bakteriën, b.v. draadvormige, en andere mikroörganismen van gemiddelde grootte, isoleert men met een fijn, gesloten entoog; voor de grootste mikroörganismen (b.v. sporen, conidiën, zwemsporen van Schimmels en Algen, Myxomyceten, Infusoriën, Gistcellen, enz.) gebruikt men een grof, open entoog. In het laatste geval *isoleert* men bij een zwakkere vergroo-ting, en *controleert* men het geïsoleerde alleen met de sterkste vergroo-ting. Ook voert men dan de geïsoleerde cel onderweg nog door een druppel, om enkele bakteriën die mochten zijn meegegaan, te verwijderen. Die druppel moet zich dan bevinden tusschen de twee andere druppels.

Ik zal niet verder stilstaan bij de technische bijzonderheden van het vervaardigen der naalden, bij de vraag waarom er *twee* naalden gebruikt worden, enz. Ik wil hier alleen een en ander mededeelen over een toepassing van deze methode, en wel over de reinkultuur van Saprolegniaceeën. De Saprolegniaceeën komen, daar het meere-deel een saprophytische levenswijze voert, meestal voor in water, dat van bakteriën wemelt. Hier is het dus reeds een groot voordeel dat wij een methode hebben waardoor wij in staat zijn onder het microscoop één cel (i. c. een zwerspore) te isoleeren, die niet door bakteriën verontreinigd is.

Een zwerspore van *Achlya* sp. werd in een aftreksel van meelwormen geïsoleerd; na 24 uur bleek ze ontkiemd te zijn tot een mycelium dat zich al bijna over den geheelen druppel uitstrekke. Die druppel werd, met het mycelium, overgebracht in een buisje met meelworm-bouillon, en van uit die kultuur werd overgeënt op verschillende voedingsbodems, zooals meelworm-bouillon met gelatine of agar, erwtenwater, glucose-pepton (glucose 5 pCt., pepton $\frac{1}{2}$ pCt., kal. fosfaat $\frac{1}{10}$ pCt., magn. sulfaat $\frac{1}{20}$ pCt.), id. met gelatine of agar, rijst, eiwit. Minder geschikt waren LÖFFLER's bouillon-gelatine en dito-agar.

Daar er over 't algemeen zeer weinig bekend is over de voedingsphysiologie van schimmels, die op dierlijke substraten leven, werd hier met Achlya een en ander van die kwestie onderzocht, te meer waar de methode die KLEBS¹⁾ voor hetzelfde doel bij Saprolegnia bezigde, aan bedenkingen onderhevig is.

Om na te gaan welk N-voedsel voor de schimmel het voordeligst is, werden een aantal kolven voorzien van een vloeistof, die bestond uit 5 pCt. glucose techn., $\frac{1}{10}$ pCt. kal. fosfaat en $\frac{1}{20}$ pCt. magn. sulfaat, en dus alle elementen, behalve N. bevatte. Daarna werd het N-houdend voedsel bij die kolven gedaan, en wel in iedere kolf een verschillend. Bij één kolf werd niets gevoegd. Uit een dergelijke proef bleek dat natrium-nitriet, kalium-nitraat en ureum niet als voedsel gebruikt werden; het eerste werkte zelfs als vergift. Asparagine was een slecht voedsel, amm. sulfaat was beter, pepton eindelijk verreweg het beste.

Op een dergelijke wijze werd nagegaan de voedingswaarde van verschillende C-houdende stoffen. Hierbij werden alle kolven voorzien van een vloeistof, die bestond uit $\frac{1}{2}$ pCt. amm. sulfaat (het pepton kon als N-bron niet gebruikt worden, omdat het ook C. bevat), $\frac{1}{10}$ pCt. kal. fosfaat en $\frac{1}{20}$ pCt. magn. sulfaat. 't Resultaat was dat aardappel-zetmeel het beste C-voedsel was; veel minder goed was maltose en dan kwamen, in een dalende volgorde, in aanmerking: melksuiker, glucose techn., laevulose-stroop, saccharose. Kal. citraat, kal. tartraat, natr. benzoaat, natr. butyraat, kal. acetaat werden niet als voedsel gebruikt. De laatste drie stoffen werkten zelfs min of meer als vergift. Pepton bleek zoowel C- als N-voedsel te zijn. Uit de groep van de vetten werd Arachis-olie gekozen, om er de voedzaamheid van na te gaan. Deze werd echter niet als voedsel gebruikt.

In glucose-pepton doet de schimmel zure reactie ontstaan. In dezelfde vloeistof anaëroob gekweekt (volgens de methode van BUCHNER) vormt ze alcohol. Uit zetmeel (b.v. in kulturen op rijst) vormt ze suiker, terwijl dextrine als tussenproduct optreedt. Dit blijkt duidelijk als men de auxanographische methode van BELJERINCK-WIJSMAN toepast. Men ent daartoe een agar-plaat, die $\frac{1}{2}$ pCt. oplosbaar zetmeel bevat, in het midden met een stukje mycelium. Na 2 dagen ongeveer is de plaat bijna geheel begroeid. Men begiet haar dan met een verdunde jodium-oplossing; het gedeelte waar de schimmel nog niet of juist even is doorgedrongen, kleurt zich blauw,

1) Jahrb. für Wiss. Bot. XXXIII pag. 517.

binnen het blauw ziet men een paarsachtig-roode zone, en het groote middengedeelte blijft kleurloos.

Uit de suiker, die de schimmel uit zetmeel gevormd had, werd met zoutzure phenylhydrazine en natrium-acetaat het ozazon gemaakt; microscopisch onderzoek van de gevormde kristallen toonde glucosazon aan.

Het feit dat de schimmel gelatine doet vervloeien, maakte het waarschijnlijk dat er een proteolytisch enzym zou worden afgescheiden. De snelheid waarmede dit enzym werkt, en de omstandigheden waaronder het ontstaat, zijn iets nauwkeuriger onderzocht.

In het begin werd daartoe gebruikt de methode, zooals die door FERMI¹⁾ is aangegeven. Hiertoe giet men in gewone reageerbuisjes 5—10 ccm. van een mengsel dat uit 100 ccm. water, 7 gr. gelatine en 1 gr. carbolzuur bestaat. Na afkoeling giet men daarop de vloeistof die men op haar proteolytisch enzym wil onderzoeken, voorzien van 2 pCt. carbolzuur. In plaats van carbolzuur wordt ook als antisepticum thymol voorgeschreven; ook wel toluol, natrium-arseniet e. a. Men gaat nu na of de gelatine vloeibaar wordt, en hoe snel dit geschiedt. Bij niet zeer snel werkende enzymen kan het echter vele dagen, soms weken lang duren, vóór men eenige uitwerking ziet.

Daarom werd de methode van FERMI zóó gewijzigd, dat de resultaten zoo spoedig mogelijk zichtbaar zijn. Tot dit doel neemt men water, dat met thymol verzadigd is, en doet daarbij 7½ pCt. gelatine en zooveel fijngezeven vermiljoen, dat de vloeistof flink rood ziet. Men giet van dit mengsel in reageerbuisjes, in ieder 5 ccm. Als de gelatine hard is geworden, zet men de buisjes in een beker-glas met water, dat op 40° C. wordt gehouden. Is de gelatine gesmolten, dan houdt men de buisjes in een schuine houding gedurende 10 sec. onder een waaivormige straal van de waterleiding, die tegelijkertijd al de gelatine omspoelt. Door die bespoeling van 10 sec. wordt de gelatine niet vast, maar wel dik-vloeibaar. Als men daarna het buisje vertikaal neerzet, zal er tegen den wand, boven de oppervlakte van de gelatine, een dunne laag, in den vorm ongeveer van een halve ellips, achterblijven. Na bekoeling kan men in deze buisjes verder op de gewone wijze de vloeistoffen gieten, die men wil onderzoeken, voorzien van een stukje thymol.

Het doel van deze methode is, het enzym in aanraking te brengen met een zoo groot mogelijk oppervlak van de gelatine, die, omdat ze ook in een zeer dunne laag is uitgespreid, spoedig kan worden

¹⁾ Arch. f. Hyg. XII, 240.

opgelost. Door de roode kleur ziet men die oplossing des te sneller. De methode waarop deze buisjes worden klaargemaakt, waarborgt ons dat de dunne laag in alle buisjes dezelfde dikte heeft; daardoor wordt een vergelijkend onderzoek mogelijk. Is de dunne laag opgelost, dan kan men met behulp van de overige gelatine, die onder in het buisje zit, de inwerking van het enzym over *langere* tijdsverloopen controleeren, even goed als met de oude methode.

Met deze gewijzigde, en tegelijkertijd ook met de oude methode, werd nu onderzocht of de schimmel in een voedingsbodem van 5 pCt. eiwit in water en in een van glucose-pepton proteolytische enzymen afscheidt. In beide gevallen werd eenvoudig de vloeistof uit de kultuurkolf, na filtratie, gebruikt, en ook een gefiltreerd aftreksel in water van het met glaspoeder fijngewreven mycelium.

's Avonds ten 9 ure werd de proef in werking gesteld. Het resultaat was den volgenden morgen, dus na 12 uren, reeds duidelijk te zien: de dunne roode laag was in de vloeistof, afkomstig van het uitgeperste mycelium van de eiwit-kultuur, en in de vloeistof waarin het mycelium van de eiwit-kultuur zich had bevonden, bijna geheel verdwenen; in de beide soortgelijke vloeistoffen, afkomstig van de glucose-pepton-kultuur, was de roode laag nog niet merkbaar aangetaast, maar pas na 2 $\frac{1}{2}$ dag verdwenen. Met de oude methode was na 3 dagen nog geen uitwerking zichtbaar.

Ook over langer tijdsverloop werd de inwerking van het enzym gecontroleerd. Na 20 dagen was de hoeveelheid opgeloste gelatine:

in vloeistof eiwit-kultuur	1.75 cem.
” ” ” ” (uitgeperste schimmel)	1.55 ”
” ” glucose-pepton-kultuur	1.10 ”
” ” ” ” ” (uitgeperste schimmel)	1.00 ”

Wij zien dus hier, in overeenstemming met hetgeen uit het verdwijnen van de dunne laag reeds bleek, dat het enzym uit de eiwit-kultuur krachtiger werkt dan dat uit de glucose-pepton-kultuur, en in beide gevallen zien we dat de vloeistof die uit de uitgeperste schimmeldraden verkregen wordt, een minder krachtig enzym bevat dan de vloeistof waarin de kultuur is gegroeid. Het enzym bleek verder, zoowel bij aanwezigheid van zuur als van alkali, te werken.

Ook werd nog nagegaan of de schimmel in staat is door uitscheiding van een enzym vetten te splitsen in glycerine en vrije vetzuren. In de kultuur-kolven werd een weinig lakmoes-oplossing gebracht

die de neutrale kleur vertoonde, en die dus, als een zoodanige splitting plaats vond, rood zou worden. Als vet werd Arachis-olie gekozen. Deze bleek echter niet gesplitst te worden.

Veelal wordt aangenomen dat Saprolegniaceeën wel op dierlijke en plantaardige stoffen saprophytisch leven, maar dat ze toch bij voorkeur de eerste zouden verkiezen. Zeer zeker is de algemeen bekende methode om materiaal van Saprolegniaceeën te verkrijgen (nl. het werpen van meelwormen of vliegen in een bak met slotwater) een van de oorzaken van die meening. Uit bovenstaande onderzoekingen mag men echter veilig aannemen dat plantaardige substraten minstens even gunstig zijn als dierlijke. Het gebruik maken van dierlijke substraten om materiaal te krijgen vindt waarschijnlijk hierin zijn oorzaak, dat er maar betrekkelijk weinig schimmels zijn, die saprophytisch op dieren voorkomen, en er zich dus niet licht andere, niet-gewenschte Fungi, op die dieren zullen ontwikkelen.

Bacteriologie. — De Heer BEIJERINCK biedt eene mededeeling aan: „*Over oligonitrophile bacteriën.*”

Onder „oligonitrophilen” versta ik die mikroben, welke, bij vrije concurrentie met de overige mikrobenwereld zich in voedingsmediën ontwikkelen, waaraan niet opzettelijk stikstofverbindingen zijn toegevoegd, maar ook zonder dat voorzorgen genomen zijn om de laatste sporen dezer verbindingen uit te sluiten. Zij geven aanleiding tot twee verschillende reeksen van ophoopingproeven.

Men kan n.l. de ontwikkeling laten plaats hebben: *Ten eerste*, in het licht, zonder andere koolstofbron in het voedsel dan het koolzuur van den dampkring, waarbij chromophyllhoudende oligonitrophilen te verwachten zijn. *Ten tweede*, bij aanwezigheid van een organische koolstofbron in het voedsel, waarbij kleurloze oligonitrophilen kunnen worden tegemoet gezien. In beide richtingen heb ik proeven genomen, waarvan die in het licht zeer langzaam verlopen en nog in gang zijn; hier volgen eenige resultaten aangaande ophoopingproeven met kleurloze oligonitrophilen.

1. *Aërobiose en anaërobiose bij oligonitrophilen.*

De „elektieve kultuur” van oligonitrophilen in voedingsvloeistoffen met organische koolstofverbindingen, is het eerst door WINOGRADSKY

uitgevoerd, onder omstandigheden, waarbij anaërobiose mogelijk was ¹⁾. Hij gebruikte oplossingen van 2 à 4 pCt. glukose met de noodige minerale voedingsstoffen en 4 pCt. Ca CO³, maar zonder opzettelijk toegevoegde stikstofverbindingen, en verkreeg daarbij steeds een kultuur van een tot de boterzuurfermenten behorende mikrobe. De proeven hadden plaats in gewone glaskolven onder watten sluiting, waarbij zich eerst een rijke kultuur van aëroben ontwikkelt, die het leven van het anaërobe oligonitrophile boterzuurferment, door WINOGRADSKY *Clostridium pasteurianum* genoemd, mogelijk maakt. Ook werkte hij met reinkulturen van deze soort bij luchtafsluiting. Bij de herhaling van zijn proeven bleek mij, dat sporen van stikstofverbindingen voor het welslagen onmisbaar zijn, en hetzelfde geldt ten aanzien van de door mij ontdekte aërobe oligonitrophilen, zoodat in kultuurvloei-stoffen, welke bereid zijn met alle voorzorgen, die de aanwezigheid van gebonden stikstof uitsluiten, zoowel bij aërobiose als bij anaërobiose in een stikstofatmosfeer, de groei der oligonitrophilen uiterst gering is en spoedig stil staat.

Mijn proeven verschillen van die van WINOGRADSKY, doordat ik òf alleen aërobiose heb mogelijk gemaakt, òf de zuurstofoetreding toch voldoende heb bevorderd om de boterzuurgisting gedeeltelijk tegen te gaan. Zoodoende kwam ik tot de ontdekking van een nog niet beschreven geslacht van oligonitrophile bacteriën, dat tot de aëroben behoort ²⁾. Ik zal dit geslacht, dat door de groote afmetingen der bacteriën gemakkelijk herkenbaar is, *Azotobacter* noemen. Tot nu toe vond ik daarvan twee goed onderscheiden soorten, de eene, *A. chroococcum*, is uiterst algemeen in tuinaarde, de andere, *A. agilis*, even algemeen in het grachtwater te Delft.

Voldoende zuurstofoetreding bij mijn proef is gemakkelijk te verkrijgen door te kultiveeren in dunne vloeistofflagen op den bodem van wijde ERLEMEIER-kolven. Daar het boterzuurferment evenwel volstrekt niet geheel buiten zuurstof kan, maar, als mikroaërophiel, juist voor krachtige ontwikkeling zuurstof, zij het ook van lage spanning vereischt (hetgeen door WINOGRADSKY over het hoofd is gezien), is de regeling van de zuurstofoetreding alleen niet voldoende om dit ferment volledig uit de aërobe kulturen te houden. Daarom heb ik den groei daarvan trachten te verhinderen door het kiezen van koolstofbronnen, die wel geassimileerd worden door *Azotobacter* maar niet of moeilijk in boterzuurgisting kunnen komen. Als bijzonder

¹⁾ Recherches sur l'Assimilation de l'Azote libre de l'Atmosphère par les Mikrobes. Archives des sciences biologiques. St. Petersburg. T. 3 N. 4. 1895. „Elektieve kultuur” is de naam, welke W. aan de ophoopingproeven geeft.

²⁾ Of juister gezegd, waarvan een soort aërophiel, de andere mesoaërophiel is.

geschikt leerde ik in dit opzicht kennen: manniet in oplossingen van 2 tot 10 pCt., en calciumpropionaat in $\frac{1}{2}$ pCt. oplossingen, waarvan het eerste moeielijk, het laatste in het geheel niet door het boterzuurferment wordt aangetast ¹⁾. Minder geschikt voor de proef zijn rietsuiker en glukose, omdat deze suikers, vooral de laatste, bijzonder gemakkelijk in boterzuurgisting geraken. Overigens is een zwakke boterzuurgisting, ten minste bij aanwezigheid van krijt, volstrekt niet nadeelig voor mijn proef, daar ook het calciumbutyraat een goed assimileerbare koolstofbron voor *Azotobacter* is.

2. *Ophooping van Azotobacter chroococcum uit tuinaarde.*

Deze soort wordt op de volgende wijze verkregen.

In een ERLEMEIER-kolf wordt een dunne laag van een niet gekookte kultuurvloeistof gebracht van de volgende samenstelling:

100	Gr. Leidingswater,
2	„ Manniet,
0.02	„ $K^2 HPO^4$.

en daarin wordt voor infectie een niet al te geringe hoeveelheid, bijv. 0.1 Gr. of meer verse tuinaarde gedaan. ²⁾

Andere stikstofverbindingen dan de kleine hoeveelheden gebonden stikstof, welke in het duinwater en het infectiemateriaal voorkomen, ontbreken dus. Maar door een groot aantal, onder allerlei omstandigheden uitgevoerde proeven, waarvan vele met uit zuiver gedestilleerd water bereide voedingsvloeistoffen, wier samenstelling dus volkomen bekend was, ben ik, gelijk reeds gezegd, tot het besluit gekomen, dat die kleine hoeveelheid gebonden stikstof voor het welslagen der proefneming onvermijdelijk noodzakelijk is, en dat juist hetzelfde geldt ten aanzien van WINOGRADSKY's *Clostridium pasteurianum*.

Bij aanwezigheid van stikstofverbindingen in eenigszins belangrijke hoeveelheid, bijv. 10 milligrammen of meer kalisalpeteër of ammoniumphosphaat per liter kultuurvloeistof, is *Azotobacter* niet meer

¹⁾ Ook is het mogelijk de boterzuurgisting tegen te gaan door een stukje zuiver rood koper in de kulturen te brengen, waardoor *Azotobacter* niet wordt benadeeld. Op dit middel kwam ik, door de waarneming van de vlamreactie van het koper bij het verbranden in een BUNSEN-vlam van gewone, zonder kopertoevoeging gekweekte *Azotobacter*huiden, uit met tuinaarde geïnfecteerde ruwkulturen in duinwater met 2 pCt. manniet en 0,02 pCt. $K^2 H PO^4$.

²⁾ Uit gepasteuriseerden grond ontwikkelen zich geen oligonitrophilen.

tegen de concurrentie met de gewone nitrophile mikroben bestand en komt niet tot ontwikkeling. Maar dit geldt volstrekt niet op dezelfde wijze voor *Clostridium pasteurianum*, die zich bij nog veel hoogere gehalten aan gebonden stikstof uitmuntend ontwikkelt, ofschoon eerst dan, wanneer de nitrophile mikroben die verbindingen bijna geheel hebben opgebruikt, zoodat diphenylamin geen salpeter, NESSLER's reactief geen ammoniak meer aantoot.

Worden de kultuurkolven, volgens het gegeven voorschrift bereid, bij 28 à 30° bewaard, dan ontwikkelt zich na verloop van 2 of 3 dagen op de oppervlakte der vloeistof een drijvende, uiterlijk op *Mycoderma* gelijkende huid, welke voor verreweg het grootste gedeelte uit *Azotobacter chroococcum* bestaat, en waarin eenige andere kleine bacteriënsoorten wel is waar steeds aanwezig zijn, maar zonder in genoegzame hoeveelheid voor te komen om het uiterlijk karakter der kultuur te bepalen. Deze kleine bacteriën hebben een grootere stikstofbehoefte dan *Azotobacter*, maar een geringere dan de gewone saprophytische „polynitrophile“ soorten; zij kunnen daarom „mesonitrophilen“ genoemd worden. Het best bekende voorbeeld van mesonitrophilen is *Bacillus radicumicola* der Papilionaceëknollen, maar het is mij niet gelukt om deze soort in de ruwe *Azotobacter*oophoping en in de mesonitrophilen te vinden. De mesonitrophilen verhouden zich tot *Azotobacter* als de azijnbacteriën tot *Mycoderma* in de kaamhuiden, welke bijv. op verschaald bier worden aangetroffen, en hun hoeveelheid in volume, vergeleken met het volume van *Azotobacter* zelf, is zoo onbetekenend, dat zij, bij een chemische analyse der cultuur nauwelijks zouden bemerkt worden. Door de proef uit te voeren met 1/2 pCt. calciumpropionaat als koolstofbron, in plaats van 2 pCt. manniet, verkrijgt men, met tuingrond als infectiemateriaal, na verloop van 3 of 4 dagen *Azotobacter*huiden, waarin mikroskopisch in het geheel geen andere bacteriën te vinden zijn, en waarvan kulturen op vasten bodem moeten gemaakt worden om deze te herkennen.

Behalve deze kleine bacteriën vindt men vroeger of later in de *Azotobacter*huiden een groot aantal Amoeben en Monaden, somtijds ook Infusoriën¹⁾.

1) De Amoeben voeden zich bij voorkeur juist met *Azotobacter* zelve en kunnen, daar zij zich zeer snel vermenigvuldigen, groote verwoestingen in de kulturen aanrichten. Zij behooren tot verschillende soorten, die zich ook gemakkelijk op den vasten bodem voortplanten, welke voor de reinkultuur van *Azotobacter* geschikt is. Zij vormen daarop zuivere, bacteriënvrije „amoeben sluiers“, welke ik bij een andere gelegenheid beschreven heb, en kunnen derhalve door de hier beschreven proef tegelijk met *Azotobacter* in reinkultuur verkregen en met willekeurige andere mikroben als voedsel gekultiveerd worden. In het kort, ook voor de studie van de Amoeben vormt de *Azotobacter*proef den besten grondslag.

De gewone saprophytische bacteriën zooals de fluorescenten, de verschillende soorten van *Aërobacter*, *Proteobacter*, *Saccharobacter* en de hooibacteriën ontbreken in de *Azotobacter*huiden geheel en al, hoezeer hun kiemen in het infectiemateriaal rijkelijk voorhanden zijn. Ook schimmels en gistsoorten zijn aanvankelijk geheel afwezig, zoodat deze proefneming een nieuw voorbeeld is van een „volkomen ophooingsproef”, waarvan ik onlangs een ander geval heb beschreven ¹⁾.

Het getal koolstofverbindingen welke door *A. chroococcum* kunnen geassimileerd worden is uitgebreid. Zoo kan de manniet vervangen worden door 2 tot 10 pCt. rietsuiker, waarbij evenwel een meer slijmige huid ontstaat, welke spoediger onderzinkt. Voor glukose geldt hetzelfde. Maar deze beide suikers, vooral de laatste, geven bijzonder gemakkelijk aanleiding tot boterzuurgisting, welke door het vrije zuur den groei van *Azotobacter* benadeelt. Bij gelijktijdige toevoeging van krijgt kan eerst een boterzuurgisting plaats hebben, welke in dezelfde kultuur opgevolgd wordt door het ontstaan van een *Azotobacter*huid ten koste van het butyraat en onder afscheiding van kristallen van calciumcarbonaat. Met galactose, levulose en maltose verkreeg ik eveneens prachtige *Azotobacter*kulturen; galactose geeft moeielijk levulose geeft echter gemakkelijk aanleiding tot boterzuurgisting.

Met glycerine is het verloop der proeven langzamer; bovendien kon ik alleen met oplossingen van 2 tot 5 pCt. gesloten *Azotobacter*huiden verkrijgen, terwijl 10 pCt. te geconcentreerd bleek te zijn. Melksuiker wordt door *Azotobacter* niet geassimileerd, wel door boterzuurferment. Verder worden met meer of minder intensiteit de volgende stoffen geassimileerd, en wel de eerste het beste, de laatste het moeilijkste: propionaten, butyraten, lactaten, malaten, succinaten, acetaten, en citraten. Formiaten en tartraten worden volstrekt niet aangetast.

Daar uit dit overzicht mag worden besloten, dat *Azotobacter* nog zeer veel andere organische koolstofbronnen, dan de hier genoemde zal kunnen assimileeren, is het oxydeerend vermogen dezer bacterie blijkbaar veelzijdig ontwikkeld en wellicht het beste te vergelijken met dat van de fluorescenten, die echter principieel van *Azotobacter* verschillen door de veel grootere stikstofbehoefte en daardoor tot de polynitrophilen behooren.

De ruwe *Azotobacter*huid op de genoemde voedingsvloeistoffen verkregen, bestaat aanvankelijk uit buitengewoon dikke kortstaafjes van ca. 4 μ dik bij 5 μ tot 7 μ lang, waarvan de einden afgerond

¹⁾ Centralblatt . Bacteriologie, 2e Abt. Bd. 7, pag 35, 1901.

zijn en die vaak den vorm van diplokokken bezitten ¹⁾. Meest alles is in rust maar enkele exemplaren zwemmen statig rond. Opmerkelijk is de aanwezigheid van een zijdelingsche vacuole in sommige individuen. De celwand is slijmig en gemakkelijk zichtbaar, of zichtbaar te maken door in het preparaat een of andere kleine bacterie te brengen, waarbij de slijmwand die in 't water alleen niet zichtbaar is, duidelijk wordt omdat de kleine bacteriën er niet indringen. Bij de voeding met manniet vullen de meeste individuen zich met uiterst fijne, regelmatig geplaatste vetdruppeltjes.

Bij het ouder worden der kulturen verandert de drijvende huid van kleur en wordt eerst bruin en later somtijds zelfs zwart. Maar dit gebeurt niet altijd even gemakkelijk, moeielijk bijv. bij direkte voeding met suikers, maar gemakkelijk met butyraten en propionaten, en met suikers bij aanwezigheid van krijt en na voorafgaande boterzuur gisting.

De kleurstof is onoplosbaar in de gewone oplossingsmiddelen en geheel verschillend van chromophyll. Zij gaf aanleiding tot de keus van den soortnaam *chroococcum*.

Met de kleursverandering verandert ook het mikroskopisch beeld van de bacteriën zelve belangrijk. De afmetingen worden kleiner en de gedaante wordt meer kogelvormig, zoodat men gewone, zelfs kleine mikrokokken voor zich meent te zien, maar bij de deeling blijven deze oudere cellen tot sarcineklompen vereenigd. De involutietoestanden van *Azotobacter* zijn zeer zonderling. Zij kunnen reusachtige afmetingen bereiken bijv. 10—15 μ , en doen aan amoeben of gistcellen denken. Zij worden vooral in de *Azotobacter*vliezen der ruwkulturen gevonden.

Sporen worden niet gevonden.

3. Reinkultuur van *Azotobacter chroococcum*.

De reinkultuur uit de drijvende huid geschiedt zeer gemakkelijk door deze af te strijken op een kultuurplaat van de volgende samenstelling:

100	Gr.	Gedestilleerd water.
2	"	Agar.
2	"	Manniet.
0.02	"	K ² H PO ⁴ .

¹⁾ Op propionaten en acetaten als koolstofbron heb ik bij deze ophoopingproeven, met tuinaarde als infectiemateriaal, somtijds een veel kleineren vorm verkregen, welken ik evenwel als een variteit van *A. chroococcum* en niet als een aparte soort beschouw. Een tweede variteit van *A. chroococcum* verkreeg ik uit grachtwater.

De 2 pCt. agar bevatten de overige noodzakelijke minerale voedselstoffen in voldoende hoeveelheid. Bij 30° C. gekultiveerd wordt *Azotobacter* daarop reeds na één dag zichtbaar als witte, stijfselachtige koloniën tusschen de meerendeels waterig doorschijnende nitrophilen. Ofschoon deze laatste bij de ruwkulturen op den achtergrond waren geraakt, komen zij op de platen weer tot een belangrijke ontwikkeling, blijkbaar tengevolge van de aanwezigheid van stikstofverbindingen uit de agar. De *Azotobacter*koloniën kunnen echter op den genoemden kultuurgrond, indien daarin genoeg manniet, bijv. 5 à 10 pCt. voorkomt, zeer lang doorgroeien en bereiken daarbij veel grooter afmetingen dan die der nitrophilen.

In zuiveren toestand kan *Azotobacter* zich op de meest verschillende kultuurgronden ontwikkelen. Op vleeschgelatine groeien de kulturen echter langzaam en weinig karakteristiek; zij vervloeien de gelatine niet of nauwelijks.

In vloeistoffen gekweekt bevordert de aanwezigheid van kleine hoeveelheden gebonden stikstof den groei der reinkulturen belangrijk. Vooral nitraten worden gemakkelijk geassimileerd en kunnen zelfs tot een bedrag van 0,1 pCt. worden toegevoegd. Zoo zag ik somtijds (maar niet altijd) enormen groei in

100	Gr.	Leidingswater
2 à 10	„	Manniet
0.02	„	K ² H PO ⁴
0.1	„	K NO ³

Met ammoniakzouten is de groei der reinkulturen langzamer dan met nitraten en de hoeveelheden die daarvan verdragen kunnen worden zijn geringer. Toch zag ik belangrijke ontwikkeling in

100	Gr.	Leidingswater
2 à 4	„	Glukose.
0.02	„	K ² H PO ⁴
0.02	„	(NH ⁴) ² HPO ⁴

Asparagine werkt ongeveer als ammoniakzouten. Pepton wordt zeer moeilijk geassimileerd.

Na eenigen tijd bewaard te zijn worden de reinkulturen, vooral bij glukosevoeding, evenals de ruwe huiden vroeger besproken, donker bruin, en schijnen ook in andere opzichten eenigszins van karakter te veranderen; ik kon tenminste met de reinkulturen op geenerlei wijze de prachtige huiden op kultuurvloeistoffen voortbrengen,

welke bij de ruwe infecties worden verkregen, steeds bleven de nieuw gevormde cellen ondergedompeld. Maar ik moet opmerken, dat dit gedeeltelijk verklaard wordt, doordat bij de ruwkulturen ongeste­riliseerde materialen gebruikt worden, die bij de proeven met reinkulturen natuurlijk niet aangewend kunnen worden.

4. *Azotobacter agilis*.

Deze soort wordt verkregen door de reeds voor *A. chroococcum* beschreven ophooping­spreef met het verschil, dat het duinwater wordt vervangen door grachtwater¹⁾ en de infectie met grond achterwege blijft, daar de vraag juist is om de in het grachtwater aanwezige oligonitrophilen tot ontwikkeling te brengen. Goede *agilis*vliezen ontstaan bijv., wanneer

100	Gr. Grachtwater
2	„ Manniet
0.02	„ $K^2H PO^4$

in een dunne laag bij 30° C. gedurende eenige dagen blijft staan. Weliswaar wordt glukose door *A. agilis* veel beter geassimileerd dan manniet, maar daaruit heeft ook veel gemakkelijker boterzuur­gisting plaats, die hier vermeden moet worden. Toch heb ik ook met glukose en met rietsuiker goede resultaten gekregen. Evenzo wanneer ik 1/2 pCt. calciumlactaat, of 1/2 pCt. calciumacetaat gebruikte. Zelfs 2 pCt. alcohol is een zeer goede koolstofbron, maar geeft, evenals laatstgenoemde organische zouten, veel later een *agilis*-vlies dan de verschillende suikers. Met propionaten heb ik minder goede resultaten verkregen, omdat daarmee uiterst vele monaden en amoeben ontstaan, welke zich met *agilis* voeden.

Daar het Delftsche grachtwater rijk is aan organische stof, is meestal reeds de toevoeging van een weinig $K^2 HPO^4$ alleen voldoende om bij 30° C. een fraai vliesje van *Azotobacter agilis* te doen ontstaan, dat echter uit den aard der zaak arm blijft aan bacteriën­materiaal.

De reinkulturen worden op dezelfde wijze verkregen als bij *A. chroococcum*. De beste kultuurgrond is

100	Gr. Gedestilleerd of leidingswater
2	„ Agar
2	„ Glukose
0.02	„ $K^2H PO^4$

¹⁾ In zeewater kon ik geen oligonitrophilen aantoonen.

In hierop getrokken entstreepen zijn de koloniën van *agilis* reeds na 24 uur gemakkelijk te herkennen.

Vervangt men in dezen kultuurgrond de glukose door $\frac{1}{2}$ pCt. calciumpropionaat en trekt daarop streepen van de ruwkultuur, zoo heeft ook daarop belangrijke groei plaats, en rondom de koloniën van *A. agilis* ontstaat een groenachtig diffusieveld, dat herinnert aan de kleurstof der fluorescenten.

Bij de kultuur van zuiver *A. agilis* op vleeschwateragar, op vleeschgelatine of in vleeschbouillon alleen, is de groei niet bijzonder krachtig, maar de beweeglijkheid zeer groot.

Het mikroskopisch beeld dezer bacterie, in het bijzonder van de reinkulturen op glukose-agar, is buitengewoon. De groote, doorschijnende, sterk bewegelijke cellen vertoonen een wand, een kleine celkern, een protoplast met enkele moeilijk van de kern te onderscheiden granula, en dikwijls een zeer duidelijke vacuole. Zij meten c.a. 5μ of minder, somtijds echter meer, en gelijken veel op monaden, of, wanneer zij zich niet bewegen op kleine giscellen. Bij de celdeeling is in het levende preparaat in vele cellen een duidelijke kernspil zichtbaar.

Sporen ontbreken.

De cilienkleuring is moeielijk. Ik heb mij daarom tot Prof. ZETNOW te Berlijn gewend, aan wien ik *agilis* toezond met verzoek om zijn oordeel. Hij had de goedheid mij in het bezit te stellen van prachtige preparaten, die overtuigend bewijzen, dat de cilien in bundels staan aan de polen. Hij schrijft mij dienaangaande het volgende: „... In Spirillen-Bouillon war kein Individuum, das sich nicht auf das lebhafteste bewegt hätte. . . Nach der Art der ruhigen, wogenden, wenn auch kräftigen Bewegung, welche mich sehr an derjenigen kleiner Monaden erinnerte, hatte ich 1, resp. mehrere Polgeisseln vermuthet, und diese Ansicht haben auch die Preparate aus Spirillen-Bouillon, in welcher die Kultur in vollstem Leben durch Formalin abgetötet wurde bestätigt. Es hat mir jedoch Schwierigkeit gemacht zu diesem Resultat zu kommen. Die 6 bis 10 am Pol, resp. beiden Polen befindlichen Geisseln, legen sich nämlich meistens an der mit vielem stark klebendem Ectoplasma versehenen Oberfläche so an, dass sie scheinbar von der Seite zu entspringen scheinen.” Ook ik was aanvankelijk in twijfel en meende zijdelingsche cilien te zien, maar na een nauwkeurig onderzoek der preparaten beschouw ik de beschrijving van Prof. ZETNOW als geheel juist.

De verhouding tot de stikstof is ongeveer dezelfde als bij *Azotobacter chroococcum*; die tot de zuurstof is daarentegen verschillend, zooals uit de volgende proef blijkt. Laat men ademhalingsfiguren van *agilis* in gewone mikroskopische preparaten tusschen object- en dek-

glas ontstaan¹⁾, dan blijken de sterkst bewegelijke cellen, evenals spirillen, „mesoäcrophiel” te zijn, maar zij hoopen zich iets dichtër bij den meniskus op dan spirillen dit zouden doen, zoodat zij den „makroäcrophilentypus” nabij komen en blijkbaar grooter zuurstof behoefte hebben dan de gewone spirillen. Bij het voortgroeien in het glaskamertje zetten vele cellen zich tegen het glas vast en vertoonen dan de mesoäcrophilie bijzonder duidelijk. *A. chroococcum* is daarentegen makroäcrophiel.

Laat men de grachtwaterkulturen met manniet of andere suikers en kaliumphosphaat eenige weken bij omstreeks 18° C. staan, dan bevolken vele, maar niet alle, zich met een buitengewoon rijke flora en fauna, zoodat 2 procent suikeroplossingen letterlijk dik kunnen worden van het mikrobeleven, waarvan, behalve *agilis* zelf, vooral spirillen het hoofddeel uitmaken, maar waarin ook amoeben en andere protozoën in zeer groot aantal aanwezig zijn.

Het is opmerkelijk, dat de oligonitrophilie aan een zoo grooten rijkdom van leven ten grondslag kan liggen, indien slechts voor voldoende toetreding van lucht wordt zorg gedragen.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt, namens Dr. A. SMITS, eene mededeeling aan: „*Over het verloop van den factor i als functie van de concentratie.*”

Van de zouten, die ik reeds onderzocht, was KNO_3 ²⁾ het eenige, waarbij de factor i met toenemende concentratie afnam. Het scheen mij daarom zeer interessant eens na te gaan of ook andere nitraten zich eveneens gedragen.

Daar KNO_3 een anhydrisch zout is, koos ik met opzet nitraten, waarvan geen hydraten bekend zijn.

Bij dit onderzoek heb ik mij bediend van den door mij verbeterden toestel van LANDSBERGER³⁾, waarmede een voor mijn doel voldoende nauwkeurigheid kan worden bereikt.

Vóór ik tot de vermelding der resultaten overga, wil ik hier nog eenige bijzonderheden mededeelen, waarop men bij het verrichten van kookpuntsbepalingen, volgens bovengenoemde methode, de aandacht dient te vestigen.

Bij de kookpuntsbepaling van zuiver water neemt men waar, dat het kookpunt, bij voortzetting der proef, voortdurend stijgt. Bij mijn toestel bedroeg deze stijging 0,01° in 25 minuten. De verklaring van dit verschijnsel vindt men in de voortdurende hoogtetoeneming der

1) Centrbl. f. Bacteriologie Bd. 14, pag. 827, 1893.

2) Verslag 21 April 1900 bldz 714.

3) Verslag 26 Mei 1900 bldz. 31.

waterkolom, tengevolge van de plaatsgrijpende condensatie van den aangevoerden waterdamp.

Neemt de waterkolom in hoogte toe, dan stijgt de druk en daarmee het kookpunt.

Daar ik oplossingen van verschillende concentraties wilde verkrijgen door aan het water, waarvan ik het kookpunt had bepaald, zout toe te voegen, waardoor de hoogte van de vloeistofkolom toeneemt, was het noodzakelijk te weten met welke temperatuurstijging een zekere hoogtetoename der vloeistofkolom overeenkwam.

Ik deed daarom een serie kookpuntsbepalingen van zuiver water, waarbij steeds de hoogte der vloeistofkolom varieerde. Ik vond op deze wijze, dat een hoogtetoename van 10 m. m. overeenkwam met $0,010^\circ$ temperatuurstijging.

De theorie eischt voor 10 m. m. water van 100° een ongeveer drie maal zoo groote kookpuntsverhooging. De verklaring van dit verschil moet gezocht worden in de bijzonder sterke menging der kokende vloeistof, waardoor, zooals men gemakkelijk inziet, de door de theorie vereischte verhooging niet kan worden bereikt. Daar verder de graad van menging afhankelijk is van de verhouding tusschen de per tijdseenheid doorgevoerde hoeveelheid stoom en het quantum kokende vloeistof, zal de waargenomen temperatuurstijging afhangen van de afmetingen van den toestel en de wijze van werken.

Dat er bij mijn toestel vrij volledige menging plaats greep, bewees een onderzoek omtrent de temperatuur der verschillende vloeistofflagen. De aanleiding tot dit onderzoek gaf het volgend verschijnsel. Ik vond n.l. dat, wanneer de thermometer 1 c. m. dieper of minder diep in de kokende vloeistof werd geplaatst, een temperatuursverandering van $\pm 0,005^\circ$ werd waargenomen. Was dit nu een bewijs, dat de temperatuur der verschillende vloeistofflagen verschillend was, of was de verklaring te zoeken in de verandering in hoogte van de vloeistofkolom door het meer of minder diep plaatsen van den thermometer?

Deze vraag werd uitgemaakt door eerst den invloed van een zekere hoogtevermeerdering der waterkolom na te gaan, terwijl aan den stand van den thermometer niets werd veranderd en daarna de proef te herhalen, zorg dragende dat de thermometer voor en na de watertoevoeging even diep in de vloeistof stond. Beide bepalingen gaven volkomen hetzelfde resultaat, waaruit volgt, dat de temperatuur der verschillende waterlagen der sterk bewegende kokende vloeistofkolom dezelfde is en dat dus de kleine temperatuursverhooging van $0,005^\circ$ teweeg werd gebracht door de reeds genoemde hoogteverandering der vloeistofkolom.

Uit het voorgaande blijkt, dat een hoogtetoename der kokende

vloeistofkolom een niet te verwaarloozen invloed uitoefent, waardoor wij genoodzaakt zijn bij toevoeging van zout door meting der hoogte-toename ons te overtuigen, of een correctie al of niet moet worden aangebracht.

R E S U L T A T E N.

Na NO₃.

Concentratie in gr. mol. per 1000 gr. H ₂ O.	Kookpuntsverhooging v. d. oplossing,	Mol. kookpuntsverh.	<i>i</i>
0.0462	0.044°	9.516	1.83
0.0852	0.080°	9.389	1.81
0.4448	0.398°	8.948	1.72
0.8630	0.771°	8.876	1.71
Ba (NO ₃) ₂ .			
0.0461	0.070°	15.190	2.92
0.0868	0.104°	12.103	2.33
0.4233	0.466°	11.009	2.12
0.8590	0.911°	10.248	1.97
Sr (NO ₃) ₂ .			
0.0129	0.050°	11.664	2.24
0.0848	0.098°	11.561	2.22
0.4142	0.493°	11.903	2.29
0.9005	1.094°	12.148	2.34
Ag NO ₃ .			
0.0473	0.044°	9.294	1.79
0.0908	0.087°	9.246	1.78
0.4109	0.382°	8.665	1.67
0.9146	0.741°	8.102	1.56
Pb (NO ₃) ₂			
0.0474	0.070°	14.760	2.84
0.0869	0.090°	10.351	1.99
0.4174	0.418°	10.014	1.93
0.8793	0.824°	9.371	1.80

Deze tabellen laten zien, dat, terwijl de factor i voor NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 en $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bij toeneming der concentratie zeer merkbaar daalt, zij bij $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ een verloop vertoont, dat geheel overeenkomt met dat, waargenomen bij KCl en NaCl .

Ofschoon vijf van de zes (KNO_3 vroeger onderzocht) onderzochte anhydrische nitraten hetzelfde resultaat opleverden, doet ons de uitzondering, bij $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ waargenomen, toch erkennen, dat het al of niet anhydrisch zijn op het verloop van i geen bepaalden invloed uitoefent.

Gaan wij nu eens na wat de bepalingen van het electrisch geleidingsvermogen van de oplossingen der zouten KCl , KNO_3 , NaCl en NaNO_3 , ons zou kunnen leeren. KRANNHALS¹⁾ vond bij $99^\circ.4$ het volgende:

KCl ($\mu_\infty = 348$).

Concentratie.	Mol. geleid. vermogen μ .	Proc. toename van $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ in het concentratie interval $1 - \frac{1}{16}$ gr. mol.	i	Proc. toename van i in het concentratie interval $1 - \frac{1}{16}$ gr mol.
1	240.0	} 29	1.69	} 11.9
$\frac{1}{16}$	369.9		1.89	

KNO_3 ($\mu_\infty = 340$).

1	205.8	} 35.5	1.605	} 14.6
$\frac{1}{16}$	285.1		1.84	

NaCl ($\mu_\infty = 316$).

1	204.4	} 31.1	1.65	} 12.1
$\frac{1}{16}$	268.1		1.85	

NaNO_3 ($\mu_\infty = 309$).

1	173.7	} 45.4	1.56	} 16.6
$\frac{1}{16}$	252.5		1.82	

1) Zeitschr. f. Physik. Chem. 5, S. 250 (1890).

In deze tabellen is aangenomen, dat voor de aangegeven concentraties het quotient $\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$ de dissociatiegraad weergeeft.

Door het onderzoek van JAHN¹⁾ is echter gebleken, dat dit reeds voor zeer geringe concentraties niet meer het geval is.

De bewegelijkheid der K- en Na-ionen blijkt met de concentratie zeer merkbaar toe te nemen, waardoor voor niet-uiteerst verdunde oplossingen $\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$ grooter dan de dissociatie graad wordt, terwijl dit verschil met de concentratie steeds toeneemt.

De waarden van i , in deze tabel voorkomende, zouden dus allen met een zeker bedrag verminderd moeten worden, terwijl dit bedrag bij de grootste concentratie het grootst zou moeten zijn.

Gingen wij nu uit van de onderstelling, dat de correcties, die bij de hier bovenstaande zouten zouden aangebracht moeten worden om de werkelijke dissociatiegraad te krijgen, ongeveer gelijken invloed op het verloop van i uitoefenen, dan zou uit deze tabel volgen, dat bij KNO_3 en NaNO_3 de dissociatiegraad en daarmee de theoretische i (uit het geleidingsvermogen) bij toeneming der concentratie veel sterker terug gaat dan bij KCl en NaCl ²⁾.

Blijkt dit nu later, wanneer men de dissociatie-grad ook van meer geconcentreerde oplossingen met zekerheid kent, waar te zijn, dan zouden wij hierin de verklaring kunnen zoeken van het feit, dat de experimenteele i (uit de dampspan. verm. en kookpts. verh.) voor niet zeer verdunde oplossingen van KCl en NaCl met de concentratie toeneemt, terwijl bij KNO_3 en NaNO_3 het tegenovergestelde het geval is.

In het verloop der experimenteele i wordt immers niet alleen het verloop der dissociatie uitgedrukt, doch ook de invloed van de afwijking van den verdunden toestand. De onderzoekingen van niet-electrolyten maken het waarschijnlijk, dat deze laatste invloed de experimenteele i bij toeneming der concentratie zal vergrooten en dus het tegenovergestelde teeken van den invloed der dissociatieverandering zal bezitten.

Terwijl dus de eene invloed de experimenteele i zal vergrooten, wordt zij door den anderen verkleind, zoodat haar bedrag zal afhangen van de relatieve grootte van genoemde invloeden.

Gaat dan de dissociatie bij het eene zout veel minder snel terug,

1) Zeitschr. f. Physik. Chem. XXXIII S. 545 (1900).

2) Uit JAHN's onderzoek zijn de correctie's nog niet af te leiden, omdat deze slechts voor grootere verdunningen bepaald zijn.

bij toename der concentratie, dan bij het andere, dan is het mogelijk, dat, terwijl in het eene geval een zeer langzame toename der experimenteele i wordt waargenomen (K Cl, Na Cl), bij het andere het tegenovergestelde plaats vindt (K NO₃, Na NO₃).

Het zij hier ten slotte nog opgemerkt, dat de resultaten der vriespunts-bepalingen van niet zeer verdunde oplossingen hier niet zijn besproken, omdat zij door de afwijkingen van de resultaten der dampspannings- en kookpunts-bepalingen eenigszins te betwijfelen zijn.

Amsterdam, Scheik. Laboratorium der Universiteit, Maart 1901.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt namens den Heer P. K. LULOFS eene mededeeling aan, over: „*Substituesnelheid bij aromatische halogeën-nitroderivaten.*”

Ruim twee jaren geleden heeft Dr. ALPH. STEGER een onderzoek uitgevoerd naar de snelheid van substitutie van de nitrogroep in ortho- en paradinitrobenzol tegen oxymethyl en oxyaethyl ¹⁾). Bij deze studie was de invloed der temperatuursverandering, die der concentratievermindering, die der toevoeging van een stof met een gelijknamigen en die van de geleidelijke toevoeging van water tot den alcohol nagegaan.

Het was nu van belang dit onderzoek op andere stoffen uit de aromatische reeks uit te breiden. De Heer LULOFS heeft, na voorloopige proeven met meerdere lichamen, zich in de eerste plaats bepaald tot chloor-, broom- en jooddinitrobenzol 1. 2. 4. Van deze lichamen was sinds lang vastgesteld dat het halogeënatoom vatbaar is voor allerlei substitutie's bijv. met alkaliën, ammoniak, aminen, alcoholaten enz. Het bleek nu dat de omzetting met de laatste stoffen zich voor een quantitatief onderzoek zeer goed leent, zoodat ook hier weder natriumaethylaat en natriummethylaat gekozen werden.

Als eerste resultaat werd vastgesteld dat het chlooratoom veel gemakkelijker door oxymethyl en oxyaethyl wordt verplaatst dan de nitrogroep in ortho- en paradinitrobenzol. Vervolgens werd bevestigd, wat KÖRNER reeds vroeger had waargenomen door vergelijking van de tijden binnen welke een zelfde omzetting was afgelopen, dat van de drie halogenen het chloor het gemakkelijkst, het jodium het moeilijkst voor verplaatsing tegen oxyalkyl vatbaar is. De constanten

¹⁾ Verslag Verg. v. 29 Oct. 1898, Dissertatie 1898 en Recueil 18. 13.

voor de drie halogeenverbindingen tegenover natriumaethylaat in absolute alcohol bij dezelfde concentratie's verhouden zich als 3.26 : 2.03 : 0.455 (temp. 15°). Het is merkwaardig dat bij de aliphatische halogeenverbindingen het gedrag der halogenen juist omgekeerd is; bij deze stoffen is het jodium juist het zwakst aan het koolstofatoom gebonden en het chloor het sterkst.

In de tweede plaats werd de invloed der concentratievermindering op de constante door den Heer LULOFS bestudeerd. Door Dr. STEGER was bewezen dat de omzetting tusschen orthodinitrobenzol en een natriumalcoholaat geen invloed van de verdunning ondervindt. Daarentegen hadden CONRAD en BRÜCKNER ¹⁾ vastgesteld, dat bij de reactie der aethervorming uit een alkyljodide met een alkoholaat die invloed wel degelijk bestaat, en wel in dien zin dat de reactieconstante stijgt met de verdunning.

Dit laatste resultaat is, zooals bekend, in overeenstemming met de theorie der electrolytische dissociatie; het kan dus worden aangevoerd als steun voor de opvatting, dat de reactie der aethervorming eene jonenreactie is. Men had dus nu het merkwaardig feit, dat bij de eerste reactie niet, bij de laatste wel een invloed van de verdunning zich kenbaar maakte, zoodat de eerste niet, de tweede wel als jonenreactie scheen te moeten worden opgevat.

Bij de reactie's door den Heer LULOFS onderzocht bleek nu, evenals bij de aethervorming, een stijging der reactieconstante op te treden met de verdunning en wel in belangrijke mate vooral in aethylalcohol. Bij chloordinitrobenzol stijgt de constante van 2.94 (gasconcentratie) tot 3.56 ($\frac{1}{3}$ der gasconcentratie); voor broomdinitrobenzol onder dezelfde omstandigheden van 1.88 tot 2.33.

Eigenaardig is het dat voor natriummethylaat in methylalcohol, die stijging veel geringer is, voor chloordinitrobenzol van 1.10 tot 1.18.

In de derde plaats werden door den Heer LULOFS eenige proeven genomen over den invloed van de toevoeging van een gelijknamig (Na) jon. Door Dr. STEGER (l. c.) was gevonden, dat die invloed voor de reactie met orthodinitrobenzo niet bestaat, bij de reactie der aethervorming echter duidelijk optreedt en wel, in overeenstemming met de theorie der electrolytische dissociatie, in den zin eener daling van de reactieconstante. Ook hier bleek overeenstemming te bestaan met de laatste reactie; de toevoeging van bijv. natriumbromide aan broomdinitrobenzol met natriumaethylaat deed de constante in merkbare mate dalen.

1) Zeitschr. phys. Ch. 5. 289. Dit resultaat was door STEGER bevestigd (l. c.)

Men ziet dus dat zoowel in 't laatste geval, als waar het de invloed geldt van de verdunning, de aromatische nitrohalogeenvverbindingen zich gedragen als de aliphatische halogeenderivaten. Het geheel verschillend gedrag van het orthodinitrobenzol in eene overigens geheel analoge reactie blijft onverklaard.

In de vierde plaats werd nagegaan op welke wijze de reactie-coëfficiënten afhingen van de toevoeging van water tot de twee alcoholen.

De reactie met orthodinitrobenzol en die der aethervorming hadden ook in dit opzicht vroeger reeds interessante resultaten opgeleverd.¹⁾ De Heer LULOFS kon aantonen, dat het chloor- en broomdinitrobenzol zich geheel verhielden als voor de genoemde reactie's was vastgesteld. De coëfficiënten bleven constanten ook voor een water-alcoholmengsel met 40 pCt. water. Zij dalen bij de omzetting in water-aethylalcohol met het toenemen van het watergehalte; omgekeerd stijgen zij eerst bij water-methylalcohol, blijven dan constant om eindelijk bij een gehalte aan water van ± 40 pCt. te gaan dalen. Ook bleek nog dat bij gebruik van alcohol-water mengsels als oplosmiddel de concentratievermindering een stijging en de toevoeging eener stof met gelijknamige jon een daling van de constante te voorschijn roept.

Het onderzoek van den Heer LULOFS, dat nog in verschillende richtingen voor uitbreiding vatbaar is, wijst evenals de aangehaalde onderzoekingen, op de wenschelijkheid eener studie van het geleidingsvermogen der alcoholaten, zoowel opgelost in de zuivere alcoholen (ten deele door CARRARA verricht) als in alcohol-watmengsels. Men zal dan kunnen nagaan of er al of niet een parallellisme bestaat tusschen de verandering der reactieconstanten en die van het geleidingsvermogen.

Physiologie. — De Heer STOKVIS biedt de dissertatie aan van den Heer J. BRAND: „*Onderzoekingen over de afscheiding en samenstelling van de gal bij den levenden mensch*” en geeft daarover de volgende mededeeling:

In negen gevallen van bij den levenden mensch op de chirurgische klinieken v. h. Amst. Binnen-Gasthuis, in de jaren 1895—1899 aangelegde galfistels werd het tijdelijk beloop en de snelheid der afscheiding van de gal bepaald. De galafscheiding bleek eene voort-

¹⁾ LOBRY DE BRUYN en A. STEGER. Verslagen 30 Sept. 1899. Recueil 18, 41, 311.

durende. Zij daalt gedurende den nacht en bereikt een minimum in de vroege morgenuren, stijgt dan bij het ontwaken meestal vrij snel, en vertoont een maximum kort na den middag, een tweede kleiner maximum in den avond, die beide waarschijnlijk met opening van grootere hoeveelheden voedsel samenhangen. De hoeveelheid gal kan 1100 c.c. in het etmaal bedragen (is dus betrekkelijk slechts weinig geringer dan die van urine), maar kan ook tot 500 c.c. dalen; terwijl de op verschillende uren van den dag afgescheiden gal geene verschillen in concentratie vertoont. De hoeveelheid gal staat slechts in los verband met het lichaamsgewicht, maar is een maat voor de stofwisseling, ja indien men alleen op de organische bestanddeelen der gal let, dan blijkt deze hoeveelheid zelfs een juiste maat daarvoor. De vaste stoffen in de menschelijke gal bedragen slechts 1—4 pCt. voor de langs de galbuizen afgescheiden gal (zoogenaamde levergal), zij stijgen tot 20 pCt. voor de in de galblaas verzamelde gal (blaasgal). De kleur der menschelijke gal is goudgeel en haar kleurstof, die hoogstens 0.06 pCt. bedraagt, is het bilirubine. Maar daarnaast komt steeds eene ruime hoeveelheid urobilinogeen (of gereduceerd urobiline) in de gal voor, en waarschijnlijk een zeer geringe hoeveelheid haematoporphyrine, welke laatste kleurstof in blaasgal uit het lijk bijna nooit ontbreekt. Wat de galzuren betreft zoo bleek de verhouding van het taurocholaat tot het glycocholaat 1 : 4.5 en 1 : 5.4. In de gal werden ook aetherzwavelzuren gevonden, en de hoeveelheid van de daarin aanwezige zwavel bedroeg 6.4 pCt. en 11.7 pCt. van de in het taurocholzuur bevatte.

Met bijzondere zorg werden de fysisch-chemische eigenschappen van de gal, waaromtrent slechts weinig gegevens voorhanden zijn, onderzocht. De moleculaire concentratie dezer neutraal tot alkalisch reageerende, in den regel niet zeer visceuse vloeistof (het slijmgehalte bedraagt voor levergal 0.2—0.9 pCt.) bleek, blijkens de vriespuntverlaging, zoo goed als steeds met die van het bloed gelijk. Die constante moleculaire concentratie, welke ook aan de blaasgal eigen is, is te meer opmerkelijk, omdat het watergehalte en het gehalte aan organische ware galbestanddeelen zoo veel verschillen aanbieden kan, en tusschen lever- en blaasgal altijd aanmerkelijk verschilt. Daaruit volgt, dat in de sterker geconcentreerde gal met hare groote moleculen (galzuren, galkleurstof) minder anorganische zouten en met name Cl Na moeten voorhanden zijn, zooals dan ook een gal met 3.7 pCt. taurocholas natrie 0.955 pCt. zouten, eene met 20.9 pCt. slechts 0.265 pCt. bevatte. In galblaas en galwegen wordt dus eene met bloed isotonische zoutsolutie geresorbeerd. Maar buitendien is het secret van het slijmvlies der galwegen en van

de galblaas evenzeer met bloed isotonisch, zoodat mucine-moleculen tegen zout-moleculen kunnen worden uitgewisseld, en de osmotische druk bij de vochtresorptie in de galwegen zoo goed als onveranderd blijft. De rol van het mucine daarbij is niet duidelijk; het schijnt, daar een groot gehalte daaraan meest met een hoog zoutgehalte samengaat, invloed op de dissociatie uit te oefenen, of minerale stoffen te binden.

Eindelijk werd ook het elektrolytisch geleidingsvermogen der gal onderzocht. Gal geleidt door haar groot gehalte aan zouten de electriciteit veel beter dan bloed, maar haar electrolytisch geleidingsvermogen is geen juiste maat voor het gehalte aan anorganische zouten.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N^o. 68 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden:
„*Over proeven van DE HEEN omtrent den kritischen toestand*”.

§ 1. *Aanleiding tot deze mededeeling.* Herhaaldelijk zijn proeven beschreven, die zouden pleiten tegen de opvatting van de continuïteit van den vloeibaren en gasvormigen aggregaatstoestand volgens de theorie van VAN DER WAALS. In 't bijzonder zouden deze in twijfel stellen dat een enkelvoudige stof slechts één kritische temperatuur, één kritischen druk en één kritisch volume heeft, dat zij boven de kritische temperatuur bij een gegeven druk en temperatuur slechts in ééne dichtheid voorkomt, en dat zij beneden de kritische temperatuur voor elke temperatuur slechts in twee bepaalde dichtheden tot stabiel coëxisterende evenwichtsphasen aanleiding kan geven.

Telkens was het echter mogelijk omstandigheden aan te wijzen, die bij het nemen dier proeven over 't hoofd waren gezien. Werden de bedoelde proeven met inachtneming van de aangewezen voorzorgen opnieuw verricht, zoo bleken zij de opvatting van VAN DER WAALS te bevestigen.

Zeer veel zorg vorderde het de omstandigheden op te sporen aan welke de afwijkingen, bij de proeven van GALITZINE waargenomen, moesten worden toegeschreven. KUENEN heeft echter te Leiden, waar de theorie van VAN DER WAALS het uitgangspunt van verschillende metingen werd, dit lastige en tijdroovende onderzoek ondernomen. Het gelukte hem (Meded. N^o. 11 Mei en Juni '94) langs proefondervindelijken weg de door GALITZINE opgemerkte verschijnselen te verklaren uit den invloed van bijmengselen, verontreinigingen, die slechts eenige tienduizendste deelen van de voor zuiver gehouden stof bedroegen.

Men mocht door dit uitvoerig onderzoek niet alleen de beschouwingen van GALITZINE voorgoed weerlegd achten, doch ook voorstellingen, die daaraan zoo nauw verwant zijn als die van DE HEEN. Althans scheen het uitgemaakt, dat voortaan aan onderzoekingen over den kritischen toestand bij enkelvoudige stoffen slechts dan waarde gehecht kon worden, wanneer bewezen werd, dat ook zulke kleine verontreinigingen, als nog bij de proeven van GALITZINE voorkwamen, vermeden waren.

KUENEN's proeven hebben echter DE HEEN evenmin kunnen overtuigen van de ongegrondheid zijner tegenwerpingen tegen de theorie van VAN DER WAALS als van de noodzakelijkheid om aan den graad van zuiverheid der onderzochte stof de zorg te besteden, die wij gewoon zijn daaraan te wijden. Integendeel DE HEEN is in '96¹⁾ met nieuwe proeven te voorschijn gekomen, verricht met koolzuur, omtrent het zuiveren waarvan hij wederom niet vermeldt, voorzorgen te hebben genomen. Die proeven zouden volgens hem aantoonen :

dat een bepaalde kritische dichtheid, waarvan men het bestaan tot nog toe aanneemt, een geheel denkbeeldige grootheid is, dat er in werkelijkheid twee kritische dichtheden bestaan, de eene, de kritische dichtheid van de vloeistof, 0.640 voor koolzuur, de andere, de kritische dichtheid van het gas, 0.298 voor koolzuur, en dat de tot nog toe als kritische dichtheid bepaalde grootheid het gemiddelde van deze twee grensdichtheden is.

Kort daarna gaf een bezoek van DE HEEN te Leiden gelegenheid tot mondelinge gedachtenwisseling waarbij ik betoogde, dat zeer kleine afwijkingen van temperatuur, druk en samenstelling in de nabijheid van den kritischen toestand tot groote veranderingen in dichtheid kunnen leiden. Mijne opmerking, dat bij DE HEEN's proeven het koolzuur niet volmaakt zuiver geweest was, werd niet weersproken. Terwijl deze omstandigheid mij van groot belang scheen, hechtte DE HEEN er echter weinig gewicht aan.

Het meeningsverschil scheen te kunnen worden opgelost door te Leiden de bepalingen van DE HEEN in diens eigen toestel te herhalen met even zuiver koolzuur als wij hier gewoon zijn voor dergelijke proeven te gebruiken. Bij de herhaling van die bepalingen konden dan tevens verdere door mij gewenschte voorzorgen genomen worden. Ik vond Dr. J. E. VERSCHAFFELT, toenmaals assistent aan het laboratorium, bereid de proeven op zich te nemen en Collega DE HEEN had de vriendelijkheid den „analyseur de l'état critique” naar Leiden te zenden. Doch toen wij met

¹⁾ Bulletin de l'Institut de physique de l'Université de Liège, deuxième fascicule (Bullet. de l'Acad. Roy. de Belgique 3e Sér. t. XXXI, '96.)

den toestel wilden gaan werken, bleek deze niet geschikt voor proeven met koolzuur van een hoogen graad van zuiverheid. Immers het tot vloeistof verdichte gas komt in den toestel in aanraking met de pakkingen. Deze waren van leer, gedrenkt met was of vet, welke stoffen zoo sterk in het vloeibare koolzuur oplossen, dat men bij het afblazen van het laatste ze duidelijk ruikt. De leerpakking door voldoende kurkpakking of loodpakking te vervangen lieten de pakkingbussen niet toe. Was het koolzuur dus, voor dat het in den toestel gebracht werd ook al zoo zuiver als wij dit wenschten, de uitkomsten met dezen toestel verkregen zouden toch geen betrekking op zuiver koolzuur hebben gehad. Behalve door het aanbrengen van nieuwe pakkingbussen hadden wij den toestel ingrijpend moeten wijzigen om, al bleef het ook onmogelijk zich van de homogeniteit der fasen te overtuigen, ten minste na te kunnen gaan of de twee hoeveelheden stof, van welke DE HEEN telkens de dichtheden vergelijkt, inderdaad dezelfde temperatuur en druk hebben. DE HEEN onderstelt wel dat dit het geval is, doch de inrichting van het door hem gebruikte instrument laat niet toe het te bewijzen.

Van de aanwezigheid van den toestel te Leiden kon dus alleen partij getrokken worden om eenige eigenaardigheden ervan te bestudeeren, en de zaak bleef verder rusten.

In '97 meende DE HEEN een bewijs voor de juistheid zijner waarnemingen te kunnen ontleenen aan die van AMAGAT. Hij leidde uit diens onderzoek af dat er bij het kritisch punt twee dichtheden zijn, die tot elkaar staan ongeveer als 1 : 2 en schreef: *J'ai du reste la conviction que la théorie que je viens de soutenir ne commencera à se généraliser que lorsque les expériences — n.l. die met den analyseur de l'état critique — auront été répétées un grand nombre de fois par plusieurs physiciens. Ce n'est que dans ces conditions qu'on peut porter atteinte à des convictions — het bestaan van één kritischen toestand — ayant poussé de si profondes racines.*

De uitkomst van eene zorgvuldige herhaling dier proeven kon echter naar onze meening niet twijfelachtig zijn. Wie toch DE HEEN's dichtheidsbepalingen mocht willen overdoen, zal deze proeven wel in allen gevalle zoo wenschen in te richten, dat het mogelijk wordt zich van de homogeniteit van elk der fasen te overtuigen, en kleine verschillen in temperatuur, druk en samenstelling der te vergelijken fasen nauwkeurig te meten, teneinde daaruit voortvloeiende correctiën te kunnen berekenen. Ook aan de door DE HEEN opgegeven getallen zou men gaarne thans nog dergelijke correctiën aanbrengen om op deze wijze tot de werkelijke uitkomsten van zijne proeven te geraken. Daar DE HEEN echter niet gelet heeft op de elementen ter

bepaling dezer correctiën is dit niet mogelijk. Wel kan men zich van het algemeen karakter er van een denkbeeld vormen. En zoo waren Dr. VERSCHAFFELT en ik reeds terstond bij het nagaan der proeven van DE HEEN tot de overtuiging gekomen, dat zijne uitkomsten, hoe onwaarschijnlijk hem dit moge klinken, na het aanbrengen van de noodige correcties binnen de grenzen der waarnemingsfouten met de theorie van VAN DER WAALS zouden overeenstemmen.

Om nu ten overvloede ook proefondervindelijk aan te toonen, dat werkelijk dergelijke correctiën moeten worden aangebracht, werd uit verschillende in het laboratorium aanwezige stukken een toestel — in hoofdzaak twee door een kraan verbonden reservoirs, uit elk van welke de inhoud door een kraantje kon worden afgeblazen — gebouwd, met welke eenige der metingen van DE HEEN onder inachtneming van de noodige voorzorgen, zouden worden herhaald.

Toen Dr. VERSCHAFFELT daarop Leiden verliet, heb ik verder zelf eenigen tijd gewijd aan voorloopige waarnemingen met een nader voor het beoogde doel nog meer geschikt gemaakten toestel. O. a. had ik in elk der beide bovengenoemde reservoirs nog een thermoelement aangebracht.

Bij deze voorloopige bepalingen werd (zie de volgende §§) niets opgemerkt, dat wees op de belangrijke afwijkingen, die uit de ter herhaling gekozen proeven van DE HEEN door dezen laatste waren afgeleid, en werd bevestigd, dat het noodzakelijk was aan de door hem opgegeven dichtheden correctiën aan te brengen.

Een verdere voortzetting van de herhaling van DE HEEN's proeven bleek dus enkel doeltreffend te zijn, om met de door hem verkregen uitkomsten toe te lichten de mate van afwijkingen, die men kan vinden, wanneer men zich bij metingen met samengeperste gassen in de nabijheid van den kritischen toestand niet laat leiden door de leer der mengsels en der adiabatisehe toestandsveranderingen. Door andere hier nog loopende onderzoekingen zal echter naar ik hoop het belangrijkste punt daarbij, de invloed van kleine bijmengselen op de verschijnselen in de nabijheid van den kritischen toestand, beter worden opgehelderd, dan door de bedoelde metingen zou kunnen geschieden.

Meer dringende werkzaamheden maakten, dat metingen, bij welke opzettelijk de voorwaarden voor de door DE HEEN opgegeven afwijkingen werden verwezenlijkt, achterwege bleven en dat de toestellen werden afgebroken. Verdere onderzoekingen in verband met de proeven van DE HEEN te verrichten liet mijn tijd niet toe. Ik hoop in de Mathematische Encyclopaedie op kwestieën in verband met de leer van den kritischen toestand terug te komen. En wat omtrent

de proeven van DE HEEN zelve op te merken was, scheen mij, al had ik beproefd er iets over op te stellen, ten slotte niet belangrijk genoeg voor eene Mededeeling.

Eenige dagen voor de laatste Zitting echter ontving ik DE HEEN's opstel „les légendes du point critique”, waarin door hem de wensch, dat ik thans mijne meening omtrent zijne proeven openlijk bekend maak, op zeer vriendschappelijke wijze met aandrang wordt geuit.

Ik grijp gaarne deze gelegenheid aan om Coll. DE HEEN de wederkeerige verzekering van mijne vriendschappelijke hoogachting aan te bieden. Aan zijn verlangen heb ik getracht te voldoen door het bovenstaande neer te schrijven en dit in de volgende §§ nog iets nader toe te lichten.

§ 2. *Toetsing van eene der systematische afwijkingen.* Op het onbevredigende van eene bestrijding van theorieën zoo weinig scherp geformuleerd als die van DE HEEN werd reeds door KUENEN gewezen. Het weerleggen van de uitkomsten door DE HEEN uit zijne metingen afgeleid door herhaling van de laatste is evenmin een uitlokkend werk. Men is, wijl het eene herhaling geldt gebonden aan eene wijze van werken, veel afwijkende van die, welke men zelf bij dergelijke onderzoekingen zou meenen te moeten volgen. Wat wij verder het nemen van voorzorgen noemen, kan door DE HEEN als het opofferen van een kunstgreep worden beschouwd. Om eene matige nauwkeurigheid bij metingen met samengeperste gassen te bereiken zijn eindelijk zeer tijdroovende en zorgvereischende bewerkingen noodig. Zeker zoude ik dan ook niet tot herhaling van proeven van DE HEEN zijn overgegaan, wanneer het noodig was daarbij eene hooge nauwkeurigheid te bereiken. Doch men kan met dichtheidsbepaling tot op 3 pCt. volstaan ¹⁾, want de afwijkingen tusschen DE HEEN's uitkomsten en die, welke uit de algemeen aangenomen wetten kunnen worden afgeleid, klimmen, ook op verscheiden graden afstand van de kritische temperatuur, in sommige gevallen tot 30 en 40 pCt. ¹⁾ Ook bij de proef, die ik in deze § zal bespreken, is de afwijking groot genoeg om door metingen van door mij bedoelde nauwkeurigheid met zekerheid te kunnen worden weerlegd. Eene gunstige omstandigheid is het verder dat de afwijkingen allen systematisch samenhangen. Men overtuigt zich met behulp van de tabel (pag. 386) van DE HEEN gemakkelijk hiervan. Is derhalve een der door DE HEEN opgegeven belangrijke afwijkingen door herhaling van de proef waaruit zij werd afgeleid binnen de grenzen der waarnemingsfouten tot nul teruggebracht, dan sluit dit de weerlegging van al de andere in.

¹⁾ Met invloeden als die der zwaartekracht (Verg. Meded. N^o. 17, KUENEN, Mei '95) behoeft men b.v. geen rekening te houden.

Ofschoon ik niet in een uitweiding over de reeds vroeger door KUENEN weerlegde theoretische beschouwingen wensch te vervallen, moet ik vooraf toch met een enkel woord toelichten, waarop het bij de te herhalen proef aankomt.

DE HEEN neemt het bestaan van zoogenaamde liquidogene en gazogene moleculen aan. De laatsten zouden eerst ver boven de kritische temperatuur ontleed worden. Gelukt het een ruimte bij of even boven de kritische temperatuur geheel met liquidogene moleculen te vullen, dan zal de stof daarin eene der grensdichtheden, welke DE HEEN voor den kritischen toestand opgeeft, hebben; gelukt hetzelfde met gazogene moleculen dan zal de tweede grensdichtheid worden waargenomen. Boven de kritische temperatuur kan men volgens DE HEEN mengsels van die moleculensoorten in alle verhoudigen maken.

Is een ruimte, die met liquidogene moleculen gevuld is, in aanraking met eene andere, die gazogene moleculen bevat, zoodat onderlinge diffusie kan plaats grijpen, dan heeft de menging der liquidogene en gazogene moleculen plaats. Eerst wanneer deze volkomen is geworden — dus na een zekeren tijd — zal het verschil tusschen de dichtheden in deze twee ruimten zijn opgeheven.

De „analysateur de l'état critique” van DE HEEN nu, veroorlooft het door een stof ingenomen volume met behulp van een kraan, terwijl er drukevenwicht bestaat, in twee deelen te splitsen, en zoo er dus in de eene ruimte voornamelijk liquidogene, in de andere voornamelijk gazogene moleculen aanwezig zijn, de vermenging van deze te voorkomen.

De stof in elk der beide in § 1 genoemde, boven elkaar geplaatste en door een kraan gescheiden, reservoirs kan verder met behulp van de daarvoor bestemde kraantjes afzonderlijk worden opgevangen.

Volgens DE HEEN zou men, door te zorgen dat aanvankelijk het beneden-reservoir voornamelijk met vloeistof, het boven-reservoir voornamelijk met damp gevuld was, boven de kritische temperatuur de eene ruimte hoofdzakelijk met liquidogene, de andere hoofdzakelijk met gazogene moleculen onder denzelfden druk kunnen vullen. Bij denzelfden druk en dezelfde temperatuur zouden dan in de twee ruimten verschillende dichtheden gevonden worden.

DE HEEN heeft niet in het licht gesteld, wat de proeven met den „analysateur” meer of beter zouden kunnen leeren dan proeven met buisjes van GALITZINE.

Bij deze worden immers de twee fasen, de eene hoofdzakelijk bestaande uit liquidogeen onderstelde, de andere hoofdzakelijk uit gazogeen onderstelde moleculen, geheel gescheiden verwarmd terwijl de bewegelijke kwikdraad, die tot afscheiding dient, aan het drukverschil tusschen beide fasen voortdurend toegeeft en, voor zoover

het evenwicht niet bereikt wordt, aanwijst, voor welk drukverschil eene correctie bij de vergelijking der dichtheden moet worden aangebracht.

Bij dit hulpmiddel vergeleken is het maken van eene scheiding tusschen de ruimte waar meer liquidogene en die, waar meer gazogene moleculen aanwezig geacht worden, door een kraan, welke alleen nu en dan geopend wordt, een stap terug. Menging door diffusie kan op deze wijze niet zoo goed worden vermeden en evenwicht van temperatuur en druk kan niet zoo goed bereikt of in rekening gebracht worden.

Wanneer DE HEEN er in geslaagd was liquidogene en gazogene moleculen merkbaar te scheiden, dan moesten zij in de buisjes van GALITZINE zich zeker, zooals deze geleerde trouwens meende, kenbaar hebben gemaakt. Dat dit niet het geval was heeft KUENEN door proeven bewezen. Kwam het dus op beredeneering der stellingen van DE HEEN aan, dan zouden wij er op kunnen wijzen dat al wat DE HEEN uit de proeven met den analysateur afleidt, door KUENEN's bestrijding van GALITZINE *à fortiori* weerlegd is.

Doch wat wij ons ten doel hebben gesteld is, door herhaling van proeven van DE HEEN met de noodige voorzorgen, aan te toonen, dat zij tot andere uitkomsten voeren, dan DE HEEN opgeeft. Wij hebben daartoe evenals DE HEEN gebruik gemaakt van twee metalen reservoirs, gescheiden door een kraan.

Op een punt van verschil tusschen den „analysateur” en onzen, in § 1 bedoelden, toestel moet nog gewezen worden. De reservoirs van onzen toestel zijn van onveranderlijk volume. Dit is niet het geval bij den „analysateur”. In ieder der cilindrische reservoirs van den „analysateur” kan een zuiger verschoven worden en wel zijn beide zuigers zoo verbonden, dat bij hunne verschuiving het voor de stof in beide reservoirs gezamenlijk beschikbare volume onveranderd blijft.

Door de zuigers geschikt te stellen en slechts een der reservoirs te vullen, kan men een willekeurige hoeveelheid vloeistof in den toestel brengen, die zich vervolgens met behulp van de verbindingskraan, over de gezamenlijke ruimte van beide reservoirs verdeelen laat, waarna men door de zuigers weder te verstellen de gezamenlijke ruimte in twee deelen van willekeurige verhouding door de kraan kan splitsen. Het is dus gemakkelijk met denzelfden toestel een reeks van verschillende bepalingen bij verschillende verhoudingen te verrichten. Ook kan men de verhouding der twee volumina in den loop van een zelfde proef veranderen. Het eerste, van weinig belang trouwens daar men ook op andere wijze, o. a. door distillatie, de willekeurige vulling bereiken kan, en daar DE HEEN bij de eerste

proefreeks slechts een enkele verhouding en bij de andere slechts twee eindverhoudingen gebruikt, komt natuurlijk niet in aanmerking bij het herhalen van een bepaalde proef. En wat met het verschuiven der zuigers in den loop der proef te bereiken zou zijn, is zooals wij zullen zien, in den gedachtengang van DE HEEN voor de te verkrijgen uitkomst van de ter herhaling gekozen proef van geen betekenis of is ook op andere wijze te verkrijgen.

Beschouwen wij na deze uitweiding de door mij ter herhaling gekozen proef van DE HEEN. Bij deze (Bulletin de l'Institut de physique de Liège, Deuxième fascicule p. 149) worden de zuigers van den analyseur zoo gesteld, dat de volumes der beide reservoirs gelijk zijn. Dan worden de beide reservoirs bij 10° met vloeibaar koolzuur gevuld en de verbindingskraan gesloten. Men laat het koolzuur uit het boven reservoir afblazen, opent de verbindingskraan, laat het koolzuur zich over de beide reservoirs verdeelen en tot evenwicht komen, en verwarmt den toestel dan tot 35° . Nadat de verbindingskraan is afgesloten vangt men den inhoud van beide reservoirs afzonderlijk op. Voor de dichtheid bij 35° in den boven-cylinder geeft DE HEEN 0.456, voor die in den beneden-cylinder 0.544 op, terwijl volgens VAN DER WAALS de dichtheden van twee hoeveelheden zuiver koolzuur onafhankelijk van de wijze, waarop zij zijn verkregen, onder denzelfden druk bij 35° dezelfde moeten zijn.

De reden waarom juist deze proef ter herhaling gekozen werd, is dat zij niet al te dicht bij de kritische temperatuur valt, en toch zeer belangrijke afwijkingen geeft; verder, dat volgens de gegevens van AMAGAT bij 28° de vloeistofspiegel in den toestel nagenoeg bij de kraan moet staan; en eindelijk ook voornamelijk omdat daarbij door DE HEEN de zuigers van den „analyseur” niet verschoven worden. Zij kon dus herhaald worden met den toestel, dien ik boven beschreef. Immers deze heeft twee metalen reservoirs van onveranderlijk en nagenoeg gelijk volume met een verbindingskraan. De toestel is dus voor den proef gelijkwaardig met die van DE HEEN.

Ik bracht er koolzuur in, dat bij gewone temperatuur over P_2O_5 gedistilleerd en daarna bij lage temperatuur uitgekookt was, en dat in vloeibaren toestand alleen met zuiver metaal in aanraking was gekomen. De toestel was, voordat het koolzuur er in werd toegelaten met de luchtpomp van BESSEL HAGEN, luchtledig gepompt. Hulptoestellen van welke de inhouden gemeten waren, maakten het mogelijk door destillatie juist het gewenschte gewicht koolzuur bij geopende tusschenkraan in de twee reservoirs over te brengen. Er werd voor gezorgd, dat het vloeibare koolzuur zich uitsluitend

in het beneden reservoir bevond. Bij het verwarmen werd nl. de temperatuur in het boven-reservoir steeds een weinig hooger dan die in het beneden-reservoir gehouden, zoodat er, beneden de kritische, geen vloeistof van het beneden- naar het boven-reservoir kon overdistilleeren. Op deze wijze schijnt mij meer afdoende, dan door het verschuiven der zuigers, gelijk DE HEEN dit bij latere proeven gedaan heeft, de zekerheid verkregen te kunnen worden, dat zich in het boven-reservoir aanvankelijk zoo min mogelijk vloeistof bevindt.

Bij 28° werd de tusschenkraan gesloten, daarna werd tot 35° verwarmd. De kraan werd in het verloop van deze verwarming 6 maal telkens 4 secunden geopend, daarna nog 6 maal wederom telkens 4 secunden bij standvastige temperatuur. Door verschillende proeven was gebleken, dat deze tijd telkens voldoende mocht worden geacht om het drukevenwicht te verkrijgen. Het temperatuurevenwicht werd daardoor nog niet bereikt, doch daarop behoefde door mij ook niet gewacht te worden, omdat met het thermoelement de temperatuur in beide reservoirs afzonderlijk kon worden bepaald, en dus eene correctie kon worden aangebracht. In den gedachtengang van DE HEEN moeten de liquidogene en gazogene-moleculen bij mijn proef dus minder gelegenheid hebben gehad om zich door diffusie aan de waarneming te onttrekken, dan bij zijn eigen proef, waar de kraan geopend bleef gedurende het verwarmen van 28° tot 35°. Bij het sluiten van de kraan op 34.8 bedroeg de verhouding der dichtheden $\frac{0,448}{0,426} = 1,054$. Door correctie van het met de thermo-elementen waargenomen temperatuurverschil van 0,8 (in werkelijkheid waarschijnlijk kleiner) werd deze verhouding $\frac{0,448}{0,467} = 0,96$. Voor het permanente gas was geen correctie noodig, daar dit bij de analyse van de oorspronkelijke gasphase slechts 0,00018 en bij die van de oorspronkelijke vloeistofphase slechts 0,00016 bedroeg.

Er wordt dus eene geringe afwijking tegengesteld aan die van DE HEEN gevonden, welke uitkomst, de grenzen der waarnemingsfouten in aanmerking genomen, in de taal van DE HEEN zou luiden: de liquidogene en gazogene-moleculen zijn dezelfde.

Vermelding verdient nog eene andere proef bij welke de tusschenkraan bij de verwarming van 28° tot 35°, die van boven af geschiedde, geopend werd gelaten, en 10 minuten gewacht werd om het evenwicht van temperatuur en druk te bereiken. Die tijdsruimte is waarschijnlijk te lang om de proef als eene herhaling van de oorspronkelijke proef van DE HEEN te beschouwen. Maar zeker niet voldoende om door diffusie volgens onze gewone opvatting de twee molecuul-

soorten door de nauwe kraan heen in belangrijke mate te mengen. Bij het sluiten van de kraan op $35^{\circ}.4$ bedroeg de verhouding der dichtheden $\frac{0.448}{0.432} = 1.037$. Door correctie van het met de thermo-elementen waargenomen temperatuursverschil van $1^{\circ}.15$ werd deze verhouding $\frac{0.448}{0.492}$ en bij correctie voor het bij de analyse gevonden permanente gas ad 0.002 tot $\frac{0.449}{0.494} = 0.91$.

Al heb ik, zooals in § 1 gezegd, aan deze cijfers geen andere beteekenis, dan die van voorloopige waarnemingen gehecht, zij zijn toch sprekend genoeg om de meting van DE HEEN welke de verhouding $\frac{0.544}{0.456} = 1.19$ opleverde, daarmede (in 't bijzonder natuurlijk door de eerste proef) veroordeeld te achten.

Stel ik de waarnemingsfouten bij mijne dichtheden zelfs grooter dan 3 pCt. dan blijft nog de veel grootere afwijking bij DE HEEN weerlegd. Ook kan het aan die weerlegging geen afbreuk doen, dat de temperatuurverschillen zeker iets te hoog gevonden zijn, en ik bij andere toen ter tijde verrichte, minder geslaagde en, ik herhaal het, geheel als voorloopige waarnemingen behandelde, bepalingen, afwijkingen vond, die eveneens verscheidene procenten bedroegen en altijd in den zin van DE HEEN vielen, integendeel zij toonden naar mijne meening eerder aan, dat de fouten, die men allicht maakt, werken in de richting van de door DE HEEN gevonden afwijkingen. Aan de bewering van DE HEEN: ainsi se trouve mise hors de doute cette proposition tant contestée, que nous avons émise depuis longtemps: La température et la pression ne suffisent pas toujours pour définir la densité d'un fluide — kunnen zijn proeven dus niet den minsten steun geven.

§ 3. *Verklaring van de boven de kritische temperatuur gevonden afwijkingen.* Het is zeker opvallend, dat de door DE HEEN opgegeven verschillen van welke wij hiermede aangetoond hebben, dat zij aan het verwaarloozen van correctiën geweten moeten worden, zoo aanzienlijk zijn.

Voor de hand ligt de onderstelling dat temperatuurverschillen zijn overgebleven o.a. tengevolge van de samendrukking in het eene reservoir en de uitzetting in het andere, die met het overstromen van stof uit het beneden-, in het ook overigens waarschijnlijk toch reeds warmere bovenreservoir noodzakelijk gepaard gaan.

Ik zou echter geneigd zijn de afwijkingen voor een goed deel terug te brengen tot de aanwezigheid van verontreinigingen. Het

koolzuur aan de cylinders uit den handel door afblazen ontleend, bevat soms eenige volumeprocenten bijgemengde lucht, benevens een spoor waterdamp. DE HEEN verdichtte het met een perspomp en het is bekend hoe moeilijk het is, gas bij die bewerking zuiver te houden. Ook bleek het bij DE HEEN's proeven om het koolzuur bij 10° in den toestel te condenseeren noodig den druk tot 75 atmosferen op te voeren, terwijl de maximumspanning van koolzuur bij die temperatuur slechts 45 atm. bedraagt.

Het vloeitbare koolzuur lost verder gelijk wij zagen was en vet uit de pakkingen op. In de gasvormige phase zal de moleculaire druk door de meer vluchtige bijmengselen verminderd, in de vloeibare phase door de minder vluchtige verhoogd worden. Wegens de groote samendrukbaarheid in de nabijheid van den kritischen toestand zullen de dichtheden, behoorende bij een zelfden uitwendigen druk, dus belangrijke verschillen kunnen vertoonen.

Verwarmt men de twee phasen van verschillende samenstelling tot hoogere temperatuur, dan zal de invloed van de afwijking in den moleculaire druk geringer worden. De dichtheidsverschillen zullen dus geringer zijn. Dit vindt DE HEEN dan ook.

Ten einde de diffusie der liquidogene en gazogene moleculen in den langeren tijd, die noodig is om tot het evenwicht bij hoogere temperatuur te komen, zooveel mogelijk te vermijden, verricht DE HEEN deze proeven op de volgende wijze:

„il suffit de porter l'appareil à une température peu supérieure à la température critique, par exemple 35° puis de fermer la clef *D* (de verbindingskraan) tout en continuant à chauffer jusqu'au point voulu. Lorsque celui-ci est réalisé on ouvre *D*, on laisse l'équilibre s'établir. Puis on recueille séparément l'acide renfermé dans les deux cylindres.”

Men ziet het, de kunstgreep, die wij bij de verwarming tot 35° toepasten, is aan DE HEEN zelf ontleend.

Nu is het op het isothermennet (druk als functie van volume) onmiddellijk te zien, dat de druk bij de twee phasen met dichtheden ter weerszijden van de kritische gelegen, door verwarming bij standvastig volume, zeer verschillend zal stijgen, zoodat voor het openen van de kraan, als de gewenschte temperatuur bereikt is, een aanzienlijk drukverschil tusschen beide phasen zal bestaan. Dit geeft bij het openen van de kraan een temperatuursverschil, waardoor bij geheel adiabatisch verloop, de vereffening van dichtheid niet voltooid zou worden. Bij de langzame warmteafgifte, die in werkelijkheid plaats heeft, zal de vereffening vertraagd worden.

Voordat DE HEEN aan de beide dichtheden, na het sluiten van de

kraan gevonden, dus eenige waarde kon hechten, als behoorende bij eenzelfde temperatuur en druk, had hij behooren aan te toonen, dat het temperatuursevenwicht was tot stand gekomen. Bij mijne in § 2 behandelde proef kon zonder bezwaar het proces op elk oogenblik worden afgebroken, zoodra maar het drukevenwicht was bereikt, omdat het overblijvend temperatuursverschil kon worden bepaald en in rekening gebracht. Doch bij DE HEEN was dit niet het geval.

Natuurlijk zal er des te grooter temperatuurverschil overblijven naarmate men de kraan korter open laat. De dientengevolge aan te brengen correctiën zijn dan grooter. Zij zullen bij eene reeks van waarnemingen, wanneer men de kraan bij alle proeven op dezelfde wijze opent, een systematisch verloop vertoonen, evenals de correctiën voor de kleine bijmengselen, indien het gebruikte koolzuur steeds dezelfde samenstelling had, en evenals elke andere correctie, die aan eene altijd op dezelfde wijze herhaalde bewerking, bijv. de wijze van verwarming haar oorsprong ontleent.

Blijkbaar moeten grootere correcties worden aangebracht aan een tweede proefreeks van DE HEEN, bij welke hij om de diffusie te vermijden als volgt te werk ging:

„Il faut donc amener les pistons dans la position (fig. 6) ou (fig. 7) — gevende een bepaalde verhouding tusschen de inhoud der reservoirs — à une température un peu inférieure au point critique puis on ferme D et on continue à chauffer jusqu'à une température voulue. Pendant que la température s'élève on ouvre de temps en temps et rapidement ¹⁾ le robinet D, de manière à permettre à la pression de s'équilibrer dans les deux cylindres, tout en empêchant les molécules liquidogéniques du cylindre inférieur de se diffuser dans le cylindre supérieur.”

Immers terwijl bij de in § 2 behandelde proef DE HEEN tot de twee dichtheden 0,456 en 0,544 of de verhouding 1,19 kwam, geeft DE HEEN als uitkomst in de tweede reeks onder ongeveer dezelfde omstandigheden de dichtheden 0,360 en 0,550 en dus een verhouding 1.44, waar ik de theoretische verhouding 1.00 voldoende bevestigd vond.

Volgens mijne meening moet dus een buitengewoon groote correctie voor systematische fouten worden aangebracht.

Een deel dier systematische fouten zal moeten worden geweten aan het kortstondig openen van de kraan. In de nabijheid van den kritischen toestand is dit inderdaad een gebrekkig middel om het gewenschte evenwicht van druk en temperatuur te verkrijgen.

DE HEEN zelf heeft ingezien, dat bij het eenmaal openen een

¹⁾ Bijv. 5 maal ongeveer 4 seconden volgens vriendelijke mededeeling van DE HEEN.

temperatuursverschil kon optreden, door de uitzetting van de stof in het beneden reservoir. Maar het schijnt hem ontgaan, dat juist in de nabijheid van den kritischen toestand het adiabatisch proces voor drukvereffening zeer ongunstig verloopt.

Men kan het proces langs gratischen weg volgen met behulp van het diagram der isothermen en adiabatën in de nabijheid van het kritische punt.

Het karakter er van toe te lichten zal voldoende zijn. Wij kunnen dus volstaan met het te vereenvoudigen en de veranderingen van twee gelijke gewichtshoeveelheden van de beide fasen na te gaan die beide achtereenvolgens bij standvastig volume verwarmd worden, dan adiabatisch tot drukevenwicht komen, daarna weer isometrisch verwarmd worden tot een hogere temperatuur, adiabatisch tot druk-evenwicht worden gebracht enz. Verwaarloosd wordt dan de wijziging die elk der fasen ondervindt tengevolge van wisselwerking met de stof, die van het eene reservoir in het andere overstroomt.

Om ons een bepaald diagram van de adiabatën en isothermen voor te stellen kunnen wij dit eenvoudigheidshalve aan de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS ontleend denken. De adiabatën vallen in de nabijheid van het kritisch punt nagenoeg samen met de isometrische lijnen; adiabatische vereffening van het drukverschil van twee fasen zal dus nauwelijks verandering in specifiek volume teweegbrengen. De fasen, die eerst bij gelijkheid van temperaturen in druk verschilden, verschillen na de vereffening daarvan zooveel in temperatuur, dat in de dichtheid slechts een geringe verandering is gekomen. Het drukverschil is in een voor de dichtheid bijna gelijkwaardig temperatuurverschil omgezet, en dit temperatuurverschil zal ook in de werkelijkheid bij langzame warmteafgifte niet zijn opgeheven als de kraan na een paar seconden gesloten wordt.

Alleen, wanneer het kortstondig openen van de kraan zeer dikwijls herhaald wordt, kan het evenwicht bereikt worden.

Deze redeneering werd bevestigd door mijne waarnemingen met de thermo-elementen. Herhaaldelijk heb ik na den toestel van af 28° met gesloten kraan tot op 35° verwarmd en de kraan volgens voorschrift van DE HEEN alleen 5 maal 4 seconden geopend te hebben, bij het opnieuw herhaaldelijk openen van de kraan nog telkens temperatuurverschillen gevonden. De waarnemingen zijn niet nauwkeurig genoeg geweest om aan de verkregen getallen beteekenis te geven, maar de zin was steeds zóó, dat een verwarming van het boven-reservoir door het openen van de kraan werd aangetoond. (Gem. $0^{\circ}.27$ bij de proef van § 2).

Behalve door de veranderde wijze van handelen met de kraan

onderscheidt zich de tweede proefreeks van DE HEEN van de eerste nog door eene tweede wijziging, die het verkrijgen van grootere verschillen in de hand werkt. Bepalen wij ons tot de beide reeds vermelde proeven van DE HEEN. Bij beide wordt de toestel van 10° tot 35° verwarmd en is daarin aanwezig eene hoeveelheid stof, die over de geheele ruimte gelijkmatig verbreid, nagenoeg de kritische dichtheid (volgens de gewone opvatting) zou vertoonen. Bij beide wordt verder deze vulling verkregen door eerst de zuigers in te stellen zoodat de verbindingskraan het gezamenlijk volume juist in tweeën deelt en nu het eene reservoir bij 10° geheel met vloeistof te vullen, en daarna deze hoeveelheid stof over beide reservoirs te verdeelen.

Maar bij de eerste reeks wordt de toestel zonder meer verwarmd. Bij de tweede reeks wordt door het verstellen van de zuigers eerst alle stof beneden de kraan gebracht, dan de toestel tot even beneden de kritische temperatuur verwarmd en daarna de zuigers ingesteld, totdat een bepaalde verhouding tusschen de ruimte in het beneden- en die in het boven-reservoir verkregen is. Die verhouding is

$$\begin{array}{r} 0,155 \\ \hline 0,845 \end{array} \text{ als het om de bepaling van een dichtheid van damp}$$

$$\begin{array}{r} 0,229 \\ \hline 0,771 \end{array} \text{ " " " " " " " " " " vloeistof}$$

te doen is. De vloeistofspiegel wordt dus bij onveranderde verhouding der fasen in den toestel verschoven.

Ik merk hierbij op, dat voor het uitvoeren van deze bewerking door mij de fasenverschuiver werd geconstrueerd, welke VAN ELDIK Meded. N^o. 39 Mei '97 fig. III, bij zijne metingen over de capillariteit van mengsels gebruikte. Die inrichting, schijnt mij ver te verkiezen boven den „analysateur” omdat de fasen in een glazen buis kunnen worden waargenomen en niet met pakkingen doch alleen met kwik en glas in aanraking behoeven te komen.

Doch wij hebben den invloed van de pakkingen op de waarnemingen met den analysateur reeds besproken. Thans hebben wij de beteekenis van de zoeven genoemde bewerking voor de uitkomst der proeven te beschouwen.

Voor zoover die proeven vallen beneden de kritische temperatuur komen wij er in § 4 op terug; hier is het voldoende op te merken, dat het er bij de proeven boven de kritische temperatuur om te doen is uit te maken of stof, die oorspronkelijk in vloeibaren toestand was (bij nagenoeg constant volume) boven de kritische temperatuur gebracht een grootere dichtheid zal hebben als de stof, die aan-

vankelijk gasvormig was en dezelfde temperatuur en druk aanneemt. Of de zuigers al of niet bewegelijk zijn doet voor de proeven boven de kritische temperatuur niets ter zake als maar beneden de kritische temperatuur dezelfde verdeling verkregen is, die DE HEEN verwezenlijkt heeft op het oogenblik dat de zuigers in hun laatsten stand zijn gebracht. In een toestel met twee reservoirs van de door DE HEEN in de tweede reeks aangegeven verhouding verkreeg ik die verdeling o. a. door destillatie.

Bij de keuze dezer verhouding stelt DE HEEN zich klaarblijkelijk voor, boven uit het gas en beneden uit de vloeistof meer volledig uit liquidogene of gazogene moleculen bestaande fasen te kunnen afzonderen dan wanneer de reservoirs van gelijken inhoud zijn. De voornamelijk uit gazogene moleculen bestaande stof verhoudt zich volgens hem ten opzichte van de voornamelijk uit liquidogene bestaande als een verdunde zoutoplossing ten opzichte van eene meer geconcentreerde, op welke zij drijft. Zijn beide eenigen tijd met elkaar in aanraking geweest, zoo zal men de naastbijkomende waarde voor de oorspronkelijke concentratie der beide oplossingen kunnen krijgen door eenerzijds de hoogste, anderzijds de laagste lagen af te tappen. Wij kunnen in deze redeneering in plaats van de hypothetische liquidogene moleculen van DE HEEN stellen de werkelijk aanwezige zeer kleine bijmengselen van het koolzuur. Zij zijn in de oorspronkelijk geheel of hoofdzakelijk vloeibare fase van het koolzuur tot een ander bedrag aanwezig dan in de oorspronkelijk geheel of hoofdzakelijk gasvormige fase en zullen slechts geleidelijk door diffusie gelijkmatig verdeeld worden. Volgens § 2 is het dus onmiddellijk duidelijk, dat aan de waargenomen dichtheden, grooter correcties moeten worden aangebracht, wanneer de stof, van welke de dichtheid bepaald wordt, aan de uiterste, dan wanneer zij aan tusschen gelegen lagen ontleend wordt.

Tot de grootere verschillen door DE HEEN in de tweede reeks opgegeven, kan dus ook hebben bijgedragen een meer ongelijkmatige verdeling der bijmengselen over de beide reservoirs.

In allen gevalle leveren de metingen der tweede reeks van DE HEEN nu de eerste, waarbij de afwijkingen systematisch met de tweede samenhangen, weerlegd is, niet het minste bewijs voor de door hem opgeworpen stellingen:

„Il est aisé de conclure de ce résultat que la densité critique qui a été admise jusqu'à présent est une densité purement fictive. (Zie verder het in § 1 geciteerde). 3^o. la loi du diamètre est parfaitement observée, ainsi que la planche l'indique. Si l'on prolonge celui-ci

jusqu'à la température critique, on obtient la densité critique *fictive* qui avait été admise jusqu'à présent, 0.470.

4°. Les courbes exprimant les variations de densité du liquide et de la vapeur se prolongent au dessus de la température critique, et ce n'est que vers 60°, en général que la masse devient homogène dans toutes les parties du tube (en employant toutefois les précautions indiquées."

§ 4. *Verklaring van de afwijkingen beneden de kritische temperatuur.*
Wat de bewering van DE HEEN betreft, dat er tot ongeveer 20° beneden de kritische temperatuur bij koolzuur in het geval van coëxistentie van vloeistof en damp niet zou bestaan een bepaalde dichtheid voor den damp en een bepaalde dichtheid voor de vloeistof, maar dat bij 28° bijv. die dichtheid

voor de damp tussehen de grenswaarden 0.288 en 0.533

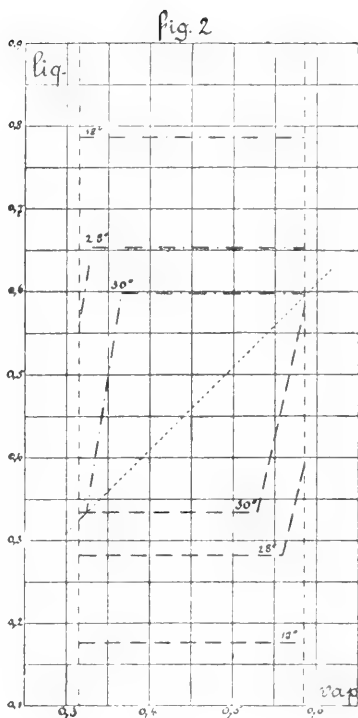
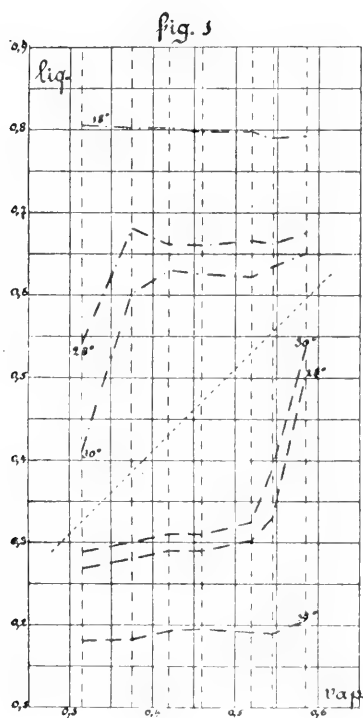
” ” vloeistof ” ” ” ” 0.408 en 0.650

zou kunnen liggen, zij is, meen ik, in strijd met de ervaring van ieder die nauwkeurige metingen met tot vloeistof verdichte gassen heeft verricht.

En heb ik ook al bij herhaling van de bepalingen van DE HEEN met den boven besproken toestel kleine afwijkingen van de door AMAGAT gevonden vloeistof- en dampdichtheden gevonden, zoo konden zij steeds aan waarnemingsfouten worden toegeschreven.

Verklaren kan men de bewering van DE HEEN doordat in de analysateur de vloeistofspiegel niet te zien is. DE HEEN heeft dus als dichtheid van de dampphase kunnen opgeven de gemiddelde stofdichtheid in een reservoir, waarin de vloeistofspiegel reeds was opgestegen en als dichtheid van de vloeistofphase de gemiddelde stofdichtheid in een reservoir waarin de vloeistofspiegel reeds was afgedaald.

In een zeer overzichtelijke figuur heeft Dr. VERSCHAFFELT de opgaven van DE HEEN samengevoegd, door de dichtheden, die DE HEEN voor de dampphase en die welke hij voor de vloeistof opgeeft als ordinaten uit te zetten bij de gemiddelde stofdichtheid in beide reservoirs van DE HEEN als abscisse. Eenvoudigheidshalve ontleen ik aan die figuur slechts een paar lijnen (zie fig. 1) en stel daarnaast in fig. 2 die, welke de bedoelde gemiddelde dichtheden in elk der reservoirs volgens AMAGAT's damp- en vloeistofdichtheden aanwijzen. (*ab*, geldende voor krit. temp. en hooger, is onder een hoek van 45° getrokken).



Een blik op beide figuren stelt wel buiten twijfel, dat DE HEEN bij het berekenen van zijne dichtheden de correctie van niet homogene tot homogene stof heeft verwaarloosd. Door het aanbrengen van deze correctie zouden zijne waarnemingen eene van de gemiddelde stofdichtheid nagenoeg onafhankelijke damp- en vloeistofdichtheid opleveren, die door correcties, systematisch samenhangende met de in §§ 2 en 3 besprokene, binnen de grenzen der waarnemingsfouten wel met die van AMAGAT tot overeenstemming zouden worden gebracht.

Alles samenvattende blijkt het zeker wenschelijk, dat DE HEEN zijne proeven herhaalt met inachtneming van de in deze mededeeling aangewezen omstandigheden en correctiën.

Mijnerzijds meen ik voldoende het oordeel gerechtvaardigd te hebben, dat die proeven geen recht geven om te twijfelen aan de juistheid en de volledigheid van de in den aanhef van § 1 vermelde stellingen uit de theorie van VAN DER WAALS omtrent den kritischen toestand.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt ook namens den Heer H. H. FRANCIS HYNDMAN aan, Mededeeling N^o. 69 uit het Natuurkundig laboratorium te Leiden, getiteld: „*Isothermen van tweeatomige gassen en hunne binaire mengsels. I. Piëzometers met veranderlijk volume voor lage temperaturen*”.

§ 1. Op theoretische gronden zouden wij voor nauwkeurige onderzoekingen over isothermen van zuivere gassen en hunne binaire mengsels liefst uitsluitend gebruik hebben gemaakt van de één-atomige. De hierbij te verkrijgen uitkomsten toch zouden zeker de meest belangrijke zijn. Ongelukkerwijs zijn echter voor dergelijk werk slechts drie stoffen beschikbaar, He, A, Hg, van welke de twee eerste te kostbaar zijn en de laatste een zoo hooge kritische temperatuur heeft, dat het onderzoek er van met groote experimenteele moeilijkheden gepaard zoude gaan.

Zoo hebben wij ons natuurlijkerwijze gewend tot de naastbijkomende groep, die der twee-atomige. Wij bezitten zeer uitvoerige onderzoekingen over deze gassen boven 0° en bij drukkingen, die zelfs tot 3000 atm. gaan, voornamelijk afkomstig van AMAGAT. Bij lagere temperaturen echter ontbreken nagenoeg alle gegevens buiten die, welke de twee baanbrekende onderzoekingen op dit gebied, die van v. WROBLEWSKI over waterstof tot — 180° en die van WITKOWSKI over lucht tot — 145°, hebben geleverd.

De thans te behandelen reeks van proeven werd reeds aangeduid in Meded. n^o 14, Dec. '94 pg. 165, 179 en Meded. n^o 50, 1899. Bij de inrichting van het cryogeen laboratorium en zijn hulpmiddelen, zoowel als bij die van de standaardmanometers Meded. n^{os} 48 Oct. '98 en 50 Juni '99 pg. 46 werd dit onderzoek steeds in het oog gehouden.

Om de gewenschte gegevens te verkrijgen kunnen wij gebruik maken van twee methoden. De eerste bestaat in het vullen, bij een gemeten druk en temperatuur, van een bepaald volume met het samengeperste gas, dat men vervolgens laat uitzetten tot volume en druk ervan onder gewone omstandigheden kunnen worden bepaald. Deze methode is achtereenvolgens gebruikt door REGNAULT, v. WROBLEWSKI en WITKOWSKI. Voor metingen, bij welke de zuiverheid van het gas niet van het hoogste belang is en bij hooge temperaturen is deze methode uitstekend, maar zoodra het op nauwkeurigheid aankomt zijn piëzometers van een aanzienlijk volume noodig. Daar nu de piëzometer voor elke waarneming opnieuw gevuld moet worden, zijn voor eene reeks van waarnemingen bij eenigszins hoogen druk aanzienlijke gasvolumina noodig. Maar voor metingen in de nabijheid van den

kritischen toestand is de hoogste graad van zuiverheid van het gebruikte gas een onafwijsbare eisch, wanneer men tot eenigszins bepaalde uitkomsten wil komen. Eene methode, die het werken met groote hoeveelheden zeer zuiver gas vereischt, is zoowel omslachtig als kostbaar. Wij hebben derhalve deze methode gewijzigd door in 't bijzonder met den volumemeter en den piëzometer een toestel te verbinden, waarin het gas, op gewonen druk gekomen, wordt overgebracht om daarna weder in den piëzometer ten behoeve van een nieuwe proef te worden samengeperst. Ook bij deze wijziging blijft er echter eene aanzienlijke hoeveelheid zuiver gas noodig om niet alleen den piëzometer maar ook de verbindingsbuizen onder druk te vullen. Wij zullen ons dan ook met de toepassing van deze methode op meer nauwkeurige metingen dan die wij thans behandelen, eerst in latere mededeelingen bezig houden.

Bij de tweede, door ons wegens hare betrekkelijke eenvoudigheid gevolgde methode, maakten wij gebruik van piëzometers van veranderlijk volume, waarbij met eenzelfde, eenmaal onder normalen druk gemeten, gasvolume talrijke metingen kunnen worden verricht. Als voorbeeld kozen wij de in n^o 50 beschrevene met welke door SCHALKWIJK de isotherme van waterstof bij 20° C. is onderzocht. De uitkomsten van deze metingen, die weldra zullen worden medegedeeld, toonen aan, dat de bedoelde methode in dergelijke gunstige omstandigheden toelaat een hoogen graad van nauwkeurigheid te bereiken. Deze kan echter niet gehandhaafd worden wanneer men de piëzometers geschikt maakt voor het werken bij lage temperaturen. Gaat men de moeilijkheden na, die overwonnen moeten worden, en het bedrag van de verschillende fouten die onvermijdelijk overblijven, zoo komt men onmiddellijk tot de overtuiging, dat reeds een nauwkeurigheid van $\frac{1}{1000}$ niet gemakkelijk te verkrijgen is en dat men geheel bijzondere toestellen, wederom van groot volume, zou moeten inrichten om meer te bereiken. Deze nauwkeurigheid is niet voldoende om afwijkingen van zuivere waterstof van de wet der overeenstemmende toestanden ten opzichte van de andere gassen te bepalen. Want uit de beschikbare gegevens is wel af te leiden, dat, zoolang men niet over zeer constante temperaturen beneden 200° of over groote drukkingen beschikt, een onderzoek van dezen graad van nauwkeurigheid over de meest belangrijke vragen niet veel zal leeren. Maar voor de andere gassen van deze groep en in 't bijzonder voor één overzicht van de eigenschappen van O₂ en N₂ en hunne mengsels mag deze nauwkeurigheid voldoende worden geacht.

§ 2. *Algemeene inrichting.* Deze is zoo gekozen, dat het volume gemeten kan worden in een vertrek, waar men gemakkelijk kan beschikken over de tot vloeistof verdichte gassen, die voor de baden van standvastige lage temperatuur noodig zijn, terwijl de drukmeting geschiedt in het vertrek, waar ook de nauwkeurige gesloten manometers en de open standaard manometer opgesteld zijn. De druk wordt te dien einde over een grooten afstand (25 M.) door een buis gevuld met saamgeperste lucht overgebracht. Plaat I geeft een schematisch overzicht van de toestellen. De manometer (zie § 5), die voor de metingen dient, is daarbij niet afgebeeld.

De stalen cylinder A is verbonden met het reservoir c_1 en met het peilglas c_2 door stalen buizen van 2 mM. inwendigen diameter; de twee stalen hoogdrukkransen c_5 , c_6 (type Meded. no. 46 Dec. '98 fig. 10), dienen voor verschillende bewerkingen. Door de bronzen kraan c_7 wordt droge lucht ingelaten; de druk daarvan wordt bij benadering afgelezen op den hulpmanometer M (een metaalmanometer), en nauwkeurig op den meet-manometer (§ 5), die aan c_8 verbonden is. C_9 is een afblaaskraan, c_{10} en c_{11} dienen mede voor verschillende bewerkingen. De pakkingringen van de talrijke verbindingen zijn van in was gedrenkt leer. Het heeft veel zorg gekost ze zoo te leeren behandelen, dat men steeds zeker was van volledige sluiting. Dit is nu echter volkomen bereikt.

§ 3. *De piëzometers.* De constructie gaat wel uit van de denkbeelden neergelegd in Meded. n°. 50, doch er waren toch verscheidene ingrijpende wijzigingen noodig, om de toestellen geschikt te maken voor metingen beneden het vriespunt van kwik. Het eenvoudigste zou het zijn het kleine reservoir, dat het verdichte gas zal bevatten, en de verdeelde buis te scheiden door een lange, nauwe, tweemaal recht-hoekig omgebogen capillair, zoodat de piëzometerbol in het bad van lage temperatuur kon worden gedompeld, terwijl de verdeelde buis op gewone (standvastige) temperatuur bleef. Zulk een onwrikbare verbinding van het kleine reservoir met het groote zou echter veel moeite opleveren bij het behandelen van den toestel, die als van betrekkelijk groote afmetingen en gewicht zeer breekbaar zou worden. Een meer buigzame verbinding is noodig. Eerst werd getracht deze te verkrijgen zonder iets van de nauwkeurigheid van de oorspronkelijke methode op te offeren. In Pl. II fig. 1. is schematisch aangegeven op welke wijze; d_1 is de verdeelde buis en het einde van het groote reservoir (verg. fig. 2), d_2 een stalen capillair, d_3 een andere verdeelde buis d_4 de glazen capillair en d_5 de bol). Na vele proefnemingen en zelfs nadat reeds metingen er mede waren verricht, werd van deze in-

richting verder afgezien, omdat het onmogelijk bleek de staalcapillair zoo schoon te maken, dat de meniscus van het kwik bij het op en neer bewegen niet bedorven werd. De inrichting, die wij ten slotte kozen is die afgebeeld in Pl. II fig. 2.

De afmetingen werden bepaald door die van de stalen toestellen over welke wij beschikten (en die voor 500 atm. ingericht zijn). De stalen cylinder A, Pl. I is nagenoeg 1 Meter lang en heeft een inhoud van nagenoeg 1 Liter. Voor het grootte reservoir b_3 , fig. 2. werd een buis genomen, zoo wijd als mogelijk was; het volume er van was ruim 600 cM³. De verdeelde buis b_4 is voor alle piëzometers van denzelfden inwendigen diameter als de piëzometer voor de hoogste drukking in Meded. n^o. 50, nl. 3 m.M., doch is slechts 20 cM. lang om te maken, dat de toestel niet onhandelbaar wordt. Deze buis eindigt in een capillair, b_5 , juist wijd genoeg om een stalen capillair op te kunnen nemen. Met haar wordt de piëzometer bol fig. 2 en fig. 3, die in het bad van lage temperatuur zal worden gedompeld, verbonden.

Bij de verschillende temperaturen wordt telkens gebruik gemaakt van een bol van zulke afmeting, dat binnen het gebied van drukkingen, hetgeen men daarmede wenscht te onderzoeken, de meniscus in de buis b_4 staat. Als steel f_2 wordt een nauwe glascapillair genomen, ongeveer 70 c.M. lang, zoodat hij boven den cryostaat (Meded. n^o. 51, Sept. '99, Pl. I) uitsteekt. Het inwendige volumen er van is slechts ongeveer 50 m.M.³, zoodat de temperatuurcorrectie van het daarin bevatte gas klein wordt, zonder nochtans de uitwisseling van druk tusschen bol en verdeelde buis te zeer te vertragen.

Aan het einde van de capillaire steel van den piëzometer is een kleine uitholling gemaakt, waarin het uiteinde van de stalen capillair opgenomen wordt. Deze ruimte moest groot genoeg zijn om aanraking van het glas en het staal te voorkomen, doch mag niet tot onzekerheid van het volume aanleiding geven. Het doelmatigst bleek de capillaire opening in de blaasvlam te verwijden tot ongeveer 1,5 m.M. diameter en diepte en dan de eerste m.M. op de draaibank cilindrisch uit te boren. Om de verbinding zoo standvastig en volmaakt mogelijk te maken, zijn de bovenoppervlakken, zoowel van b als van f , onder rechte hoeken met de buis afgeslepen.

Verbinding op deze wijze, aangegeven in Meded. N^o. 60 Juni 1900 fig. 5, bleek niet voldoende zekerheid voor de bepaling van het volume te geven, wanneer de bevestiging tegen den druk bij onze proeven bestand werd gemaakt. Buitendien levert dan het aanbrenge van verschillende piëzometerbollen aan dezelfde verdeelde buis veel meer last op.

De stalen verbindingscapillair g . fig. 2 moet lang genoeg zijn om

den piëzometer te behandelen zonder gevaar van de capillair te scherp te buigen, waardoor gewoonlijk een lek ontstaat. In sommige gevallen was een capillair van 40 cM. voldoende, bij de meeste metingen bleek eene lengte van 130 cM. het doelmatigst.

Aan de einden is de capillair voorzien van schroefkoppelingen (zie fig. 2,) g_2, g_3 , om haar stevig aan b en f te bevestigen.

De verschillende deelen, kunnen dus uit elkaar genomen worden voor schoonmaken, vullen enz., en bij het samenschroeven zal men toch weder zonder merkbare verandering hetzelfde volume tot aan de verdeelingen op de buis verkrijgen.

De stalen overpijp f_4 met de zeskante tap f_5 en de schroefgang f_6 zijn ongeveer $\frac{1}{10}$ mM. wijder dan f_2 en zijn daarop met fijn rood zegel lak bevestigd. Tusschen de stalen overpijp g_4 en het glas f_2 (fig. 4) wordt een pakkingring g_5 van in was gedrenkt leer gelegd; daar echter leer bij het samendrukken meegeeft, is het noodig gebleken pakkingringen te gebruiken, die eenigen tijd onder hoogen druk hebben gestaan. Worden de noodige voorzorgen genomen, zoo verkrijgt men eene koppeling, die bij 65 à 70 atm. nog volmaakt sluit en die over een lange reeks van proeven slechts $\frac{3}{4}$ mM. behoefde te worden aangeschroefd, zoodat daarbij het volume dan geacht mag worden constant te blijven.

Aan het eene eind van de U-buis b_1 fig. 2, van welke het eene been gecalibreerd is, werd de vroeger schuine terzijde gebogen geslepen tap, fig. 4 Meded. n^o. 50 nu evenwijdig aan de lengte van de buis gebogen.

De verbinding met den toestel waaraan het gas voor de vulling ontleend wordt, wordt verder tot stand gebracht door een kort buisje h , met twee geslepen tappen h_1, h_3 en een kraan h_2 . Met behulp hiervan kan de buis b , waarin tevoren een geschikte hoeveelheid kwik is gebracht, bij het vullen in een nagenoeg horizontalen stand gesteld worden en kunnen de tappen sluitend gemaakt worden door de buis h om hare as te draaien. Is de vulling voltooid dan wordt h_2 gesloten, b en h samen weggenomen en samen in verticalen stand gebracht, waarna de kraan opnieuw geopend wordt. Het kwik neemt dan rustig den nieuwen stand aan, waarna de buis h kan worden weggenomen. Door deze inrichting is het lastige draaien om de tap h_1 , dat in § 1 van Meded. n^o. 50 beschreven werd, niet meer noodig.

§ 4. *De perscylinders en de verbindingen.* Evenals de toestellen in Meded. n^o. 50 beschreven, zijn de perscylinders, uitsluitend met zuiver kwik gevuld en wordt de druk daarheen door kwik overge-

bracht, op hetwelk de druk door droge lucht wordt uitgeoefend. Wegens de groote hoeveelheid benodigde kwik moet het reservoir c_1 een inhoud van nagenoeg een liter hebben. De stand van het kwik wordt afgelezen met behulp van het peilglas. Op de schaal c_4 wordt de stand van het kwik met het oog afgelezen, terwijl het hoogte verschil tussehen het nulpunt van de schaal en dat op b_4 met den kathetometer bepaald is.

De stalen buis b_6 moet op de glazen buis b_4 geplaatst worden met de voorzorgen in Meded. n^o. 50 vermeld en dit wel te meer omdat er bij het beneden einde van het reservoir slechts 2 mM. speling in de persbuis overblijft.

Op de overpijp b_6 wordt een waterbad b_7 en b_8 geschroefd, waarin van onderen een constante stroom water van standvastige temperaturen wordt aangevoerd. ¹⁾ De stalen moer a_3 (Pl. I en Pl. II fig. 6) bestaat uit twee door schroeven verbonden helften, zoodat zij gemakkelijk kan worden aangebracht. Bij alle verbindingen wordt de sluiting door leeren pakkingringen verkregen. Daar de pakkingringen a_2 en c_2 alleen kwik hebben af te sluiten is een volmaakte sluiting verkregen.

§ 5. *De manometer.* Het voor deze metingen nieuw ingerichte glazen deel van dezen toestel verschilt weinig van het door HARTMAN en VERSCHAFFELT gebruikte. Het kon, wanneer dit gewenscht werd, door de manometerbuis van VERSCHAFFELT vervangen worden. De geheel met kwik gevulde persbuis, het kwikreservoir en het peilglas zijn volgens hetzelfde beginsel ingericht als die welke zooeven voor de piëzometerbuis beschreven zijn, doch van kleinere afmeting.

Het geheel was zoo ingericht, dat drukkingen van 20 tot 65 atm. konden worden afgelezen met een nauwkeurigheid van $\frac{1}{2000}$. Zulk een nauwkeurigheid is echter alleen te verkrijgen door een zorgvuldige volumecalibratie van de steel, het boven reservoirtje enz., vereenigd met een vergelijking met den standaardmanometer op talrijke punten van de schaal. Het normaal volume te bepalen is niet beproefd, daar talrijke vergelijkingen met den standaardmanometer voor het nulpunt van de schaal een nauwkeurigheid van $\frac{1}{300}$ atm. geven. (Verg. Meded. n^o. 44, Oct. '98 pg. 177 noot 1). De capillaire neerdrukking is 7 mM. en moet in aanmerking worden genomen, het is echter voldoende eene constante waarde in rekening te

¹⁾ De inrichting om dit te verkrijgen wordt in een andere Mededeeling besproken.

brengen en de overblijvende verschillen als toevallige fouten te behandelen.

Nemen wij aan dat $\frac{1}{5}$ mM. op het oog kan worden afgelezen (en zeker kan men met hulp van een spiegeltje meer bereiken) dan is midden op de schaal de afleesfout nagenoeg $\frac{1}{125}$ atm. en het is niet waarschijnlijk, dat men op de vergelijkingen met den standaardmanometer en de calibraties binnen dit bedrag vertrouwen mag.

De manometer is gevuld met waterstof en wordt afgelezen bij temperaturen tusschen 15° C. en 20° C. In een latere mededeeling zullen de metingen met onzen manometer nader besproken worden, hier is het voldoende op te merken, dat de hoogere drukkingen afgeleid uit de lagere en uit de calibratie zeer voldoende overeenstemmen met de direct bepaalde, hetgeen ons in dit soort van werk een vooruitgang schijnt.

§ 6. *Invloed van fouten voortvloeiende uit de constructie.* Wij kunnen nu nog nagaan welke nauwkeurigheid wij mogen verwachten met piëzometers als boven te kunnen bereiken. Het volume van de piëzometerbollen bleek zeker nauwkeuriger bepaald te kunnen worden dan tot op 2 mM^3 .

De fout voor de steel kwam hoogstens op 1 mM^3 .

De fout in calibratie van de verdeelde buis bedraagt ongeveer 1 mM^3 . wat het totale volume van 6 cM . betreft, de fout voor iedere bepaalde deelstreep, ofschoon grooter, kan niet meer dan 3 mM^3 . bedragen

De voornaamste oorzaak van onzekerheid zal wel geleverd worden door de staalcapillair en de verbindingen. Na verschillende metingen werd 1 mM^3 . gevonden op het volume van 1 cM^3 . In Meded. N^o. 60 § 20 werd 3 mM^3 . voor deze fout gevonden. Wij zullen deze als bovenste grens nemen.

Met den kathetometer kan tot op $\frac{1}{50}$ mM. worden afgelezen zoodat wij stellen $\frac{1}{25}$ mM. voor de toevallige onzekerheid in den stand van den meniscus in b_4 , zijnde 1.2 mM^3 . Het volume van een meniscus van gemiddelde hoogte 1 mM . in een buis van 30 mM^2 . met een maximum-fout van 5 pCt. ¹⁾ een onzekerheid 0.5 mM^3 . Dus is de totale fout in den stand van den meniscus te stellen op $1.2 + 0.5 = 1.7 \text{ mM}^3$. Het meest ongunstige geval geeft $2 + 1 + 3 + 3 + 2 = 17 \text{ mM}^3$., en de waarschijnlijke fout 5 mM^3 . stellende blijkt, dat de inrichting van den toestel, waar wij piëzometerbollen groot dan 5 M^3 . kunnen gebruiken, zeker toelaat eene nauwkeurigheid van $\frac{1}{1000}$ te bereiken.

¹⁾ SCHALKWIJK, Meded. n^o 67.

Scheikunde. — De heer KAMERLINGH ONNES biedt bij afwezigheid van den Heer VAN BEMMELEN, namens Dr. F. A. H. SCHREINEMAKERS, een opstel aan, getiteld: „*Iets over evenwichten in ternaire Stelsels.*”

Bij de bepaling der samenstellingen van gekonjugeerde vloeistofphasen stuit men soms op zulke experimenteele moeielijkheden, dat men, hoe gewenscht de kennis der samenstellingen ook soms is, toch dikwijls van een nader onderzoek moet afzien. Zulke gevallen heeft men o.a.:

1° als de beide, met elkaar in evenwicht zijnde vloeistoffen eene emulsie vormen, die zich niet, of eerst na uiterst langen tijd in twee fasen scheidt.

2° als de analytische scheikunde ons geen hulpmiddelen geeft, om de componenten quantitatief te bepalen.

Toch kan men in dergelijke gevallen, zij het dan ook eerst na omwegen en benaderend zijn doel bereiken, zooals ik in het volgende wil aantonen.

Nemen wij als voorbeeld het stelsel: Water, Phenol en Aceton. Eene korte mededeeling over dit stelsel vindt men in de Akademieverlagen 1899—1900, bld 6; eene meer uitvoerige bespreking in Zeitschr. für Ph. Ch. 33 bld 78. De in die verhandelingen medegedeelde uitkomsten betreffen de vormen en liggingen der konnodale lijnen bij verschillende temperaturen. Om deze te verkrijgen werd op de volgende wijze gehandeld. In een water-acetonmengsel van bekende samenstelling, door afweging der componenten verkregen, werden wisselende hoeveelheden phenol gebracht en telkens de temperatuur bepaald, waarbij de gevormde twee vloeistofphasen in een enkele overgingen. Op deze wijze werden water-acetonmengsels onderzocht met:

1,83 pCt, 4,24 pCt, 7,94 pCt, 12,2 pCt, 15,6 pCt, 24,6 pCt, 31,8 pCt, 40,3 pCt, 50,2 pCt, 59,9 pCt en 64,9 pCt Aceton.

Uit deze bepalingen kan men gemakkelijk door interpolatie de konnodale lijnen voor verschillende temperaturen afleiden, en deze methode is steeds te volgen, als men slechts de componenten kan afwegen. De onder 1 en 2 medegedeelde moeielijkheden hebben hierop dus geen invloed. In tabel 1 deel ik de op deze wijze afgeleide samenstellingen der oplossing van de konnodale lijn bij 56°5 mede.

TABEL I.

Samenstellingen der oplossingen van de konnodale lijn bij 56°5.

pCt W.	85,5	89.0	89.1	86.5	82.5	79.1	67.9	59.3	48.1	36.9	26	22.7
pCt Ac.	0	1.7	3.9	7.5	11.5	14.6	22.2	27.7	32.5	37.1	34	22.8
pCt Ph.	14.5	9.3	7.0	6.0	6.0	6.3	9.9	13.0	19.4	26.0	40	54.5

pCt W.	23.9	25.9	27.9	30.8	32.0	34.5	36.9	38.8	40
pCt Ac.	16.1	12.1	9.1	5.7	4.5	3.0	1.6	0.7	0
pCt Ph.	60.0	62.0	63.0	63.5	63.5	62.5	61.5	60.5	60

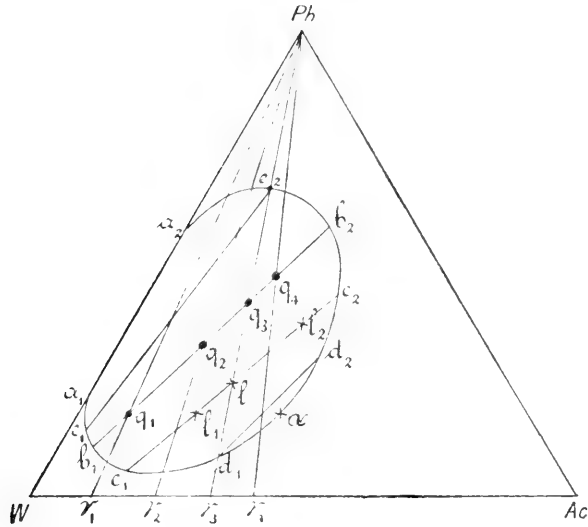


Fig. 1.

Met behulp van tabel I kan men nu de konnodale lijn voor 56°5 teekenen; in Fig. 1 is zij schematisch door de kromme a_1 α a_2 aangegeven. Men weet nu wel, dat de vloeistofphase a_1 in evenwicht kan zijn met a_2 , omdat beide slechts binaire vloeistoffen zijn, maar hoe het met de ternaire fasen gesteld is, dat blijft volkomen onbekend, evenals de ligging van het plooi punt α . Zoo weet men bijv. wel dat bij de beschouwde temperatuur eene vloeistofphase b_2 met eene andere in evenwicht kan zijn, maar welke deze andere is, dat weet men niet; zoo weet men bijv. ook dat er eene vloeistof is, die

met eene andere in evenwicht kan zijn; met welke is echter nog onbekend.

Wil men nu de in dit stelsel voorkomende gekonjugeerde vloeistofphasen analyseeren, dan doen zich hierbij de onder I genoemde moeilijkheden voor; nl. bij zekere concentraties van phenol en aceton vormen de beide lagen slechts emulsies, die zich na uren wach- tens nog niet in twee lagen hadden gescheiden; toch was, zooals dadelijk zal blijken, boven in hoofdzaak de bovenlaag en beneden de benedenlaag aanwezig. Om de samenstelling der beide met el- kaar in evenwicht zijnde lagen te leeren kennen, handelde ik nu op de volgende wijze:

In een fleschje woog ik bekende hoeveelheden water, aceton en phenol af, zoodat de samenstelling van de in het fleschje zijnde som der hoeveelheden volkomen bekend was. Zij l in figuur 1 het punt dat de samenstelling van deze hoeveelheid aangeeft en laat c_1 en c_2 de beide vloeistofphasen zijn, waarin het mengsel l zich bij $56^{\circ}5$ splitst. Om evenwicht te verkrijgen werden bij die temperatuur de beide lagen flink door elkaar geschud, waarbij eene emulsie ontstond. Nadat deze eenigen tijd rustig was blijven staan, werd met eene pipet een gedeelte der emulsie boven en een gedeelte beneden in het fleschje genomen en beide geanalyseerd.

De samenstelling van het eene gedeelte wordt in figuur 1 aange- geven door l_1 , het andere door l_2 , en het is natuurlijk dat de drie punten l , l_1 en l_2 op eene rechte lijn moeten liggen, wat als toetsing op de analyse is te gebruiken. Trekt men nu de rechte lijn $l_1 l_2$ en bepaalt haar snijpunten c_1 en c_2 met de konnodale lijn, dan geven deze beide de samenstelling der beide vloeistofphasen aan, die met elkaar in evenwicht kunnen zijn, en waaruit dus de emulsie bestond. Op deze wijze heb ik de ligging van verschillende raakkoorden der konnodale lijn en dus ook de samenstelling van de bij $56^{\circ}5$ met elkaar in evenwicht zijnde vloeistofphasen bepaald. Uit de in tabel 2 medegedeelde bepalingen, waarbij ook nog de bepalingen van eenige heldere oplossingen gevoegd zijn, blijkt, dat de raakkoorden eene ligging hebben, zooals in figuur 1 ongeveer aangegeven. Zoo ligt b_2 verder van de zijde *W.—Ph.* verwijderd dan b_1 , c_2 verder dan c_1 of met andere woorden, als wij de oplossing van tak $a_1 \alpha$ de waterige en van $a_2 \alpha$ de phenolische noemen: aceton lost sterker op in de phenolische dan in de waterige laag.

T A B E L II.

Samenstelling der gekonjugeerde oplossingen bij 56°5,

Tak $a_1 \alpha$.			Tak $a_2 \alpha$.		
pCt. W.	pCt. Ac.	pCt. Ph.	pCt. W.	pCt. Ac.	pCt. Ph.
88.5	0	14.5	40	0	60
88.8	1.2	10.0	29.3	7.3	63.4
89.1	3.9	7.0	23.5	17.1	59.4
88.62	5.28	6.1	22.5	22.8	54.7
86.7	7.3	6.0	22.5	28.0	49.5
85.5	8.5	6.0	22.9	28.8	48.3
76.0	16.9	7.1	28.6	36.1	35.3
75.1	17.5	7.4	28.8	36.3	34.9
69.5	21.5	9.0	34.0	37.5	28.5

Uit het vorige blijkt, hoe de onder 1 medegedeelde bezwaren zijn te overwinnen, als men nl. de drie of twee der drie componenten quantitatief kan bepalen. Is ook dit onmogelijk, dan bestaat er nog een ander middel om de ligging der raakkoorden vast te stellen nl. dampspanningsbepalingen.

Nemen wij bijvoorbeeld een mengsel, in figuur 1 door q_1 voorgesteld; bij 56°5 zal dat mengsel zich splitsen in de beide vloeibare fasen b_1 en b_2 , welke een bepaalden dampdruk uitoefenen. Neemt men een mengsel q_2 , dan splitst zich dit eveneens in de beide lagen b_1 en b_2 ofschoon de verhouding der hoeveelheden dezer beide fasen natuurlijk anders is. De dampspanning moet echter weer *dezelfde* zijn. Dit is natuurlijk ook het geval, als men mengsels neemt als q_3 en q_4 en in het algemeen voor alle mengsels, door punten voorgesteld op de raakkoorde $b_1 b_2$.

Alle complexen der raakkoorde $b_1 b_2$ hebben dus dezelfde dampspanning en omgekeerd kan men de ligging der raakkoorde bepalen, als men verschillende complexen kent, die bij dezelfde temperatuur dezelfde dampspanning hebben.

In het stelsel: water-aceton-phenol heb ik vele dampspanningsbepalingen verricht, welke ik later uitvoeriger hoop mede te deelen;

thans wil ik slechts enkele bepalingen bespreken en aantonen, op welke wijze daaruit de ligging der raakkoorden gevonden kan worden.

Van elk der onderzochte mengsels is de dampspanning bij een 10 à 15-tal temperaturen bepaald; in het volgende bespreek ik echter alleen de dampspanningen bij 56°5, welke uit deze bepalingen door interpolatie verkregen zijn.

Beschouwen wij eerst de zijde *W-Ph* van fig. 1, dus mengsels welke alleen water en phenol bevatten.

TABEL 3.

*Dampspanningen bij 56°5.*0% *Ac.*

% Ph.	0	2.0	5.58	7.42	10.88	14.5	60.0	69.2	76.7	80.34	88.06
P in m.M.	125	125	127	127	127	126	126	124	122	118	102

7.94% *Ac.*

% Ph.	0	1.22	2.41	5.93	10.02	15.19	19.81	29.93	40.48	49.28	62.67	70.15	74.25	80.76
P in m.M.	278	271	262	236	216	193	180	158	147	140	135	130	126	119

15.6% *Ac.*

% Ph.	0	1.39	3.03	6.14	9.63	14.30	19.81	29.74	38.81
P in m.M.	387	369	350	318	292	262	232	193	171
% Ph.	49.60	60.13	66.98	74.88	83.00				
P in m.M.	155	144	137	130	115				

22.52% *Ac.*

% Ph.	0	3.08	8.38	13.95	20.01	24.38	29.72	35.95
P in m.M.	446	408	359	318	277	253	226	205
% Ph.	41.69	49.51	59.49	69.29	79.68.			
P in m.M.	186	167	155	140	122.			

31.82% *Ac.*

% Ph.	0	4.10	7.68	13.36	20.13	24.77	29.99	34.13	39.29
P in m.M.	524	468	428	379	335	302	274	251,5	224
% Ph.	40.93	45.57	51.48	57.64	62.96	71.06	79.77		
P in m.M.	218	202	186}	170	160	141	123.		

In tabel 3 vindt men de dampspanningen opgegeven onder 0 pCt. Aceton. Men ziet, dat naarmate het phenol-gehalte toeneemt de druk eerst rijst van 125 tot 127 mm. om vervolgens te dalen tot 126 mm. als de vloeistof 14.5 pCt. Phenol bevat. Voegt men nog meer phenol toe, dan verschijnen twee vloeistofphasen en de druk blijft 126 mm. tot het complex 60 pCt. phenol bevat; voegt men nog meer phenol toe, dan blijft er nog slechts ééne vloeistofphase over

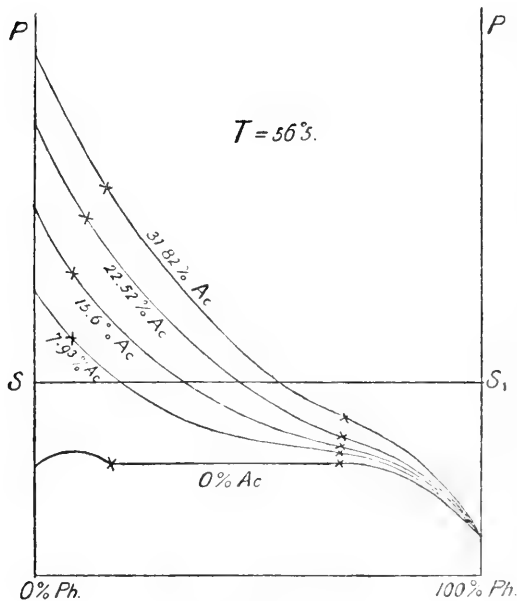


Fig. 2

neemt de druk eerst toe, bereikt een maximum en neemt verder af tot in a_1 ; van a_1 tot a_2 blijft de druk konstant en van a_2 tot Ph neemt hij weer af; zoolang men zich dus door het gebied der beide vloeistofphasen beweegt, blijft de druk onveranderd.

Anders is het echter, als men zich langs eene lijn door den driehoek beweegt, b.v. van r_3 naar Ph , dus langs de lijn $r_3 Ph$; van r_3 tot d_1 beweegt men zich dan in het homogene veld; van d_1 tot e_2 doorloopt men het heterogene en van e_2 tot Ph bevindt men zich weer in het homogene. Het is wel duidelijk, dat, als men zich over de stukken $r_3 d_1$ en $e_2 Ph$ beweegt, de druk voortdurend zal veranderen, zooals dat ook het geval was op de deelen Wa_1 en $a_2 Ph$; op het stuk $d_1 e_2$ is het gedrag echter anders dan op $a_1 a_2$. Op het stuk $a_1 a_2$ blijft de dampspanning n.l. onveranderd; op het stuk $d_1 e_2$ verandert zij echter voortdurend. Men ziet dit gemakkelijk in, als men bedenkt, dat de druk in d_1 gelijk is aan die van de twee gekonjugeerde fasen $d_1 + d_2$; in l gekomen, heeft men een dampdruk, zooals die van het stelsel $e_1 + e_2$; in q_3 beantwoordt de dampdruk aan dien van het stelsel $b_1 + b_2$ en in e_2 is de dampdruk dezelfde als die van het stelsel $e_1 + e_2$. Men ziet dus, dat, als wij ons van d_1 naar e_2 bewegen, de dampdruk voortdurend veranderen moet en wel, zooals hij langs de konnodale lijn van d_1 naar e_1 of van d_2 naar e_2 verandert. Uit de bepalingen volgt, dat de dampdruk langs de kon-

en de dampspanning daalt voortdurend. In fig. 2 is dit op de gewone wijze voorgesteld. Op de horizontale as is het phenolgehalte, op de vertikale de druk uitgezet. Men krijgt dan eene lijn, zooals schematisch aangegeven door die, waarbij 0 pCt. Ac. staat. Aan de linkerszijde bestaat zij uit een stuk met een maximum, in het midden, n.l. waar de beide vloeistofphasen voorkomen, uit een horizontaal gedeelte en verder uit een naar beneden loopend stuk.

Bewegen wij ons dus in fig. 1 langs de zijde $W-Ph$ en wel van W naar Ph , dan

nodale lijn van a_1 en a_2 uit in de richting van het plooi punt α toeneemt. Beweegt men zich dus van d_1 naar e_2 , zoo moet men den dampdruk voortdurend zien dalen.

Al de oplossingen op de lijn $r_3 Ph$ gelegen hebben dit bizonders, dat de verhouding tusschen water en aceton voor alle hetzelfde is. Men kan de dampspanningen der oplossingen dezer lijn dus op dezelfde wijze uitzetten als had men een binair mengsel, welks eene komponent phenol is en de andere een mengsel van water en aceton in konstante verhouding. Wij zetten in figuur 2 op de horizontale as dus weer het phenolgehalte uit en op de vertikale den druk. Nemen wij als voorbeeld de oplossingen, waarin de verhouding tusschen water en aceton als 84.4 : 15.6 is, of met andere woorden, welke 15.6 pCt. Aceton bevatten, als men alleen het water en de aceton beschouwt en de phenol dus buiten beschouwing laat. In tabel 3 vindt men deze bepalingen onder 15.6 pCt. aceton aangegeven. Onder P is de dampdruk opgegeven in m.M., onder pCt. Ph het geheele phenolgehalte der vloeistoffen. De eerste bepaling geeft dus de dampspanning aan van eene vloeistof, die nog geen phenol bevat, dus van een water-aceton mengsel, dat 15.6 pCt. Aceton bevat. Zooals uit deze reeks duidelijk is te zien, neemt bij toenemende hoeveelheden phenol de dampdruk voortdurend af.

In fig. 2 is deze reeks aangegeven door de kromme, waarbij het getal 15.6 is gevoegd; zij is niet tot aan haar eindpunt nl. tot 100 pCt Phenol vervolgd, maar slechts tot 83 pCt. Zij moet natuurlijk in hetzelfde punt eindigen als de lijn, die de dampspanning aangeeft van water en phenol alleen.

In tabel 3 vindt men nog andere bepalingen aangegeven nl. onder 7.94 pCt., 22.52 pCt. en 31.82 pCt. Ac. waarvan de beteekenis na het voorgaande wel duidelijk is. In fig. 2 zijn de hieruit afgeleide dampspanningslijnen door dezelfde getallen aangegeven. Elk dezer lijnen bestaat uit drie gedeelten nl. de beide zijdelingsche, welke op de homogene vloeistoffen betrekking hebben, en het middelste (nl. tusschen de beide kruisjes) dat op de complexen betrekking heeft, die twee vloeistofphasen der konnodale lijn voorstellen. In de twee punten, waar deze drie takken aan elkaar sluiten, vertoonen zij eene diskontinuiteit.

Uit fig. 2 kan men nu de ligging van de raakcoorden der konnodale lijn bij $56^{\circ}5$ afleiden.

Trekken wij nl. eene horizontale lijn ss_1 welke enkele der dampspanningskrommen snijdt; elk snijpunt geeft eene oplossing of een kompleks aan; al de op deze lijn liggende oplossingen en complexen hebben dezelfde dampspanning. Bepalen wij ons alleen tot de complexen,

dus tot die gedeelten der dampspanningskrommen, in figuur 1 door punten binnen de konnodale lijn aangegeven, en welke dus tot het heterogene veld behooren. Trekken wij de lijn ss_1 zóó, dat zij bijv. eene dampspanning van 180 m.M. aangeeft. Men heeft dan 4 complexen nl. op de krommen door 7.94 pCt., 15.6 pCt., 22.52 pCt. en 31.82 pCt. Ac aangegeven, welke bij $56^\circ 5$ alle een druk van 180 m.M. uitoefenen en in fig. 1 dus alle op eene zelfde raakkoorde moeten liggen, zooals b. v. de punten q_1 , q_2 , q_3 en q_4 .

De samenstelling dezer complexen is uit fig. 2 af te leiden, aan de figuur kan men nl. het phenolgehalte van het complex ontleenen, terwijl de verhouding der beide andere componenten, nl. tusschen water en aceton, bekend is. Zoo vindt men b. v. dat het snijpunt der lijn ss_1 met de dampspanningskromme van 15.6 pCt. Ac een phenolgehalte van 34.6 pCt. aangeeft. Het complex bevat dus $100 - 34.6 = 65.4$ pCt. water en aceton, waarvan dus $\frac{15.6}{100} \times 65.4$ pCt. aceton en $\frac{84.4}{100} \times 65.4$ pCt. water. Wij vinden dus dat dit complex bestaat uit 55.2 pCt. water 10.2 pCt. aceton en 34.6 pCt. phenol.

Op dezelfde wijze kan men de samenstelling der complexen, door de andere snijpunten aangegeven, berekenen.

In het vorige hebben wij de lijn ss_1 zóó getrokken, dat zij een dampspanning van 180 m.M. aangaf; men kan deze dampspanning natuurlijk ook anders nemen; men krijgt dan andere snijpunten, dus andere complexen en ook andere raakcoorden. In tabel 4 vindt men enkele uitkomsten dezer berekeningen aangegeven nl. voor 180, 220, 260 en 300 m.M.

TABEL 4.

Temperatuur $56^\circ 5$.

Samenstelling der complexen met een dampdruk van 180 m.M.

pCt. W.	pCt. Ac.	pCt. Ph.
73.8	6.4	19.8
55.2	10.2	34.6
43.4	12.6	44.0
31.6	14.8	53.6

Samenstelling der complexen met een dampdruk van 220 m.M.

pCt. W.	pCt. Ac.	pCt. Ph.
83.7	7.3	9.0
65.3	12.1	22.6
53.0	15.4	31.6
40.7	18.9	40.4

Samenstelling der complexen met een dampdruk van 260 m.M.

pCt. W.	pCt. Ac.	pCt. Ph.
72.2	13.3	14.5
59.7	17.3	23.0
46.1	21.5	32.4

Samenstelling der complexen met een dampdruk van 300 m.M.

pCt. W.	pCt. Ac.	pCt. Ph.
77.3	14.3	8.4
64.7	18.8	16.5
51.2	23.8	25.0

Nemen wij eerst de 4 complexen welke bij 56°5 een dampdruk van 180 m.M. uitoefenen; zet men deze complexen uit in den driehoek, dan ziet men, dat zij op eene rechte lijn liggen; hetzelfde is het geval met de 4 complexen met een dampdruk van 260 m.M., en eveneens met de drie complexen wier dampdruk 300 m.M. bedraagt.

Wij hebben dus weder vier raakkoorden gevonden; voor de bepaling van ieder waren natuurlijk slechts twee punten noodig; de anderen dienen dan ook slechts ter toetsing, om de bereikte nauwkeurigheid te kunnen beoordeelen.

Het verdient opmerking dat de uit tabel 4 volgende raakkoorden theoretisch niet volkomen vergelijkbaar zijn met die uit tabel 2; de laatste behooren nl. tot een konnodale lijn van 56°5 bij standvastigen druk, de eerste echter tot eene konnodale lijn van 56°5 onder *eigen* dampdruk. Daar echter in het algemeen eene kleine drukverandering op de samenstelling der beide, met elkaar in evenwicht zijnde vloeistofphasen, slechts uiterst weinig invloed heeft, zoo zijn de langs beide wegen bepaalde raakkoorden praktisch wel te vergelijken. Men ziet dan ook, dat dit het geval is, als men de uit de beide tabellen bepaalde raakkoorden in den driehoek uitzet.

Bij eene beschouwing van fig. 2 vallen enkele eigenaardigheden in 't oog, die ik nog even wil toelichten. Uit de dampspanningslijn, aangegeven door 0 pCt. Ac, ziet men, dat de dampspanning van

water, door toevoeging van kleine hoeveelheden phenol, verhoogd wordt. Dat dit in overeenstemming is met de hierop toepasselijke formule van VAN DER WAALS, heb ik in een vroeger opstel reeds aangetoond. Anders is het echter als wij phenol voegen bij een water-acetonmengsel. Nemen wij nl. waterige acetonmengsels van 7.93, 15.6, 22.52 of 31.82 pCt. aceton, zoo ziet men uit de overeenkomstige dampspanningslijnen in fig. 2 dat de dampdruk *daalt*. De vraag is nu of de toevoeging van een nieuwe stof aan een binair-mengsel denzelfden invloed heeft als toevoeging aan een enkelvoudige vloeistof. Zooals ik in het volgende zal aantoonen is dit geenszins het geval.

Nemen wij nl. eene vloeistof met de samenstelling

$$1 \text{ Mol } A \quad x_1 \text{ Mol } B \quad y_1 \text{ Mol } C.$$

welke in evenwicht is met een damp van de samenstelling

$$1 \text{ Mol } A \quad x \text{ Mol } B \quad y \text{ Mol } C.$$

Nemen wij de thermodynamische potentiaal, de entropie en het volumen dezer vloeistof ζ_1 η_1 en V_1 en die der dampphase ζ η en V .

Het evenwicht vordert:

$$\left. \begin{aligned} \zeta_1 - x_1 \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} - y_1 \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1} &= \zeta - x \frac{\partial \zeta}{\partial x} - y \frac{\partial \zeta}{\partial y} \\ \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} &= \frac{\partial \zeta}{\partial x} & \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1} &= \frac{\partial \zeta}{\partial y} \end{aligned} \right\} \dots \text{ (I)}$$

Nemen wij aan, dat de verhouding van de componenten A en B in de vloeistof standvastig gehouden wordt, dan moeten wij dus x_1 als standvastig beschouwen. Houden wij verder de temperatuur ook standvastig, dan heeft men slechts de veranderlijken y_1 x y en P . Uit de vergelijkingen (I) leiden wij af:

$$\left. \begin{aligned} -(s_1 x_1 + t_1 y_1) dy_1 + \left(V_1 - x_1 \frac{\partial V_1}{\partial x_1} - y_1 \frac{\partial V_1}{\partial y_1} \right) dp &= \\ = -(rx + sy) dx - (sx + ty) dy + \left(V - x \frac{\partial V}{\partial x} - y \frac{\partial V}{\partial y} \right) dp & \\ s_1 dy_1 + \frac{\partial V_1}{\partial x_1} dp = r dx + s dy + \frac{\partial V}{\partial x} dp & \\ t_1 dy_1 + \frac{\partial V_1}{\partial y_1} dp = s dx + t dy + \frac{\partial V}{\partial y} dp & \end{aligned} \right\} \dots \text{ (II)}$$

waarin :

$$s_1 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1 \partial y_1} \quad t_1 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial y_1^2} \quad r = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \quad s = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} \quad t = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}$$

Vermenigvuldigt men de 2e vergelijking met x en de 3e met y en tellen wij ze bij de 1e op, dan vindt men :

$$[s_1(x-x_1) + t_1(y-y_1)] dy_1 + \left[V_1 + (x-x_1) \frac{\partial V_1}{\partial x_1} + (y-y_1) \frac{\partial V_1}{\partial y_1} \right] dp = V dp$$

$$\frac{dp}{dy_1} = \frac{s_1(x-x_1) + t_1(y-y_1)}{V - V_1 + (x_1 - x) \frac{\partial V_1}{\partial x_1} + (y_1 - y) \frac{\partial V_1}{\partial y_1}} \quad \dots \quad (III)$$

Deze vergelijking geeft de drukverandering aan, als wij aan eene uit de beide componenten A en B bestaande vloeistof een nieuwe stof toevoegen. Nemen wij aan, dat de hoeveelheid y_1 van de nieuwe stof nog uiterst gering is, zoodat y eveneens zeer klein is. Men vindt dan, dat voor de grenswaarde :

$$t_1 = \frac{RT}{y_1}$$

wordt ¹⁾.

Formule III gaat nu over in :

$$\frac{dP}{dy_1} = \frac{s_1(x-x_1) + RT \left(\frac{y}{y_1} - 1 \right)}{V - V_1 + (x_1 - x) \frac{\partial V_1}{\partial x_1}} \quad \dots \quad (IV)$$

welke dus geldt, als men slechts kleine hoeveelheden van de nieuwe stof toevoegt. Zooals gemakkelijk in te zien is het teeken van den noemer steeds positief; wat het teeken van den teller betreft, dit is echter zonder meer niet te beoordeelen. Nu is $\frac{y}{y_1}$ de verdelingscoëfficiënt van de nieuwe stof tussehen damp en vloeistof. Deze beslist, als men eene nieuwe stof bij eene enkelvoudige vloeistof voegt, of er P verhooging of verlaging plaats zal vinden; dit is

¹⁾ Zeitschr. für Phys. Chem. 25, 327.

hier echter geenszins het geval, daar er nog een term $s_1 (x-x_1)$ bijkomt, die zoowel positief als negatief zijn kan.

Nu is de waarde van $\frac{dp}{dy_1}$ uit IV ook nog te beschouwen als eene functie van x_1 ; nl. van de samenstelling van het binaire mengsel, waaraan men de nieuwe stof toevoegt. Het kan dus gebeuren dat, als men x_1 tussehen wijde grenzen laat veranderen, $\frac{dp}{dy_1}$ van teeken verandert.

Wij besluiten dus:

„als wij aan een binair mengsel eene nieuwe stof toevoegen dan „kan er, naar gelang de concentratie van het binaire mengsel, „zoowel verhooging als verlaging van de dampspanning plaats „vinden.”

Dit is in overeenstemming met de waarnemingen in het stelsel water, aceton en phenol. Neemt men nl. water en voegt daaraan phenol toe, dan rijst de dampdruk. (zie fig. 2). Neemt men, inplaats van zuiver water, water dat slechts weinig aceton bevat, dan zal dit eveneens nog wel het geval zijn. Neemt men echter water-aceton mengsels met 7.94 pCt. of meer aceton, dan blijkt uit fig. 2 dat men dampspanningsverlaging krijgt.

Nog duidelijker springt het verschil in het oog in het gedrag van eene enkelvoudige stof of een binair mengsel bij toevoeging van eene nieuwe stof, die *niet* in den damp optreedt.

Wij moeten dan in formule IV $y = 0$ stellen en krijgen dan:

$$\frac{dp}{dy_1} = \frac{s_1 (x-x_1) - RT}{V - V_1 + (x_1 - x) \frac{dV_1}{dx_1}} \dots \dots \dots (V)$$

De teller dezer breuk kan nu zoowel positief als negatief zijn, zoodat wij tot het besluit komen:

„voegen wij aan een binair mengsel eene nieuwe, niet in den damp „optredende, stof toe, dan kan de dampspanning zoowel verhoogd „als verlaagd worden.”

Wij vinden dus eene belangrijke afwijking van de wet der dampspanningsverlaging bij enkelvoudige stoffen. Nemen wij aan dat het binaire mengsel een is met maximum of minimumdampspanning. Wij moeten dan $x = x_1$ stellen, zóodat de term $s_1 (x-x_1)$, uit formule V verdwijnt; $\frac{dp}{dy}$ zal dus steeds negatief zijn, zoodat wij vinden:

„voegen wij aan een binair mengsel met maximum of minimum

„dampdruk eene nieuwe, niet in den damp optredende stof toe, dan „wordt de dampspanning verlaagd.”

Wij komen dus tot het besluit, dat de wet der dampspanningsverlaging voor eene enkelvoudige vloeistof wel nog doorgaat voor een binair mengsel met maximum of minimum dampdruk; dat echter in het algemeen bij binaire mengsels zoowel dampspanningsverhooging als verlaging optreden kan.

Bij de afleiding der formule II uit I hebben wij den druk als veranderlijk en de temperatuur als standvastig beschouwd. Nemen wij nu echter den druk standvastig en de temperatuur als veranderlijk, dan vindt men op overeenkomstige wijze:

„voegen wij aan een binair mengsel eene nieuwe, niet in den damp „optredende stof toe, dan kan het kookpunt zoowel verhoogd als ver- „laagd worden. Alleen de binaire mengsels met maximum- of mi- „nimum kookpunt volgen de gewone wet der kookpuntsverhooging „voor enkelvoudige stoffen.”

In de door den heer KETNER in ons laboratorium onderzochte evenwichten in het stelsel water, aethylalkohol en natriumcarbonaat, vinden wij eveneens een voorbeeld van de afwijkingen, die binaire mengsels, in tegenstelling met enkelvoudige stoffen, bij toevoeging van een derde stof vertoonen.

Het kookpunt van water wordt nl. door toevoeging van Na_2CO_3 verhoogd; neemt men echter water-alkoholmengsels, dan *daalt* het kookpunt bij toevoeging van Na_2CO_3 , zoodra nl. in het water-alkoholmengsel het alcoholgehalte boven een zekere grens komt.

In tabel V vindt men de bepalingen opgegeven. Zooals uit de tabel te zien, zijn deze bepalingen verricht voor water-alkoholmengsels van:

0, 1.2, 2.2, 5.0, 9.8, 21.3, 35.6, 45.4 en 55.0 pCt alcohol.

Onder pCt zout vindt men opgegeven de hoeveelheid toegevoegd Na_2CO_3 op 100 deelen van het water-alkoholmengsel; onder ΔT de kookpuntsverandering, en wel positief als kookpuntsverhooging en negatief als kookpuntsverlaging gevonden werd.

TABEL V.

Kookpuntsverandering van water-alkoholmengsels bij toevoeging van Na_2CO_3 .

% Alkohol.		1.2 % Alkohol.		2.2 % Alkohol.	
% zout	ΔT	% zout	ΔT	% zout	ΔT
0.65	+ 0°.10	0.80	+ 0.05	0.44	+ 0.01
1.62	+ 0°.21	1.79	+ 0.13	0.91	+ 0.01
		2.57	+ 0.16	1.75	+ 0.03
		3.38	+ 0.20	2.52	0.00

5.0 % Alcohol	9.8 % Alcohol	21.3 % Alcohol.
% zout ΔT	% zout ΔT	% zout ΔT
0.48 —0.04	0.67 —0.02	0.61 —0.14
1.31 —0.07	1.33 —0.12	1.04 —0.27
2.15 —0.14	2.02 —0.22	1.72 —0.46
	2.67 —0.30	2.37 —0.66
		3.23 —0.91

35.6 % Alcohol	45.4 % Alcohol	55.0 % Alcohol
% zout ΔT	% zout ΔT	% zout ΔT
0.52 —0.14	0.43 —0.08	0.16 —0.03
1.06 —0.29	0.84 —0.16	0.60 —0.15
1.62 —0.45	1.45 —0.31	1.19 —0.25
	2.09 —0.42	1.80 —0.35
	2.63 —0.52	

Sterrenkunde. — De Heer J. C. KAPTEYN biedt voor de Werken der Akademie eene verhandeling aan, getiteld: „*Poolbanden, naar waarnemingen gedurende 20 jaren* door H. J. H. GRONEMAN, bewerkt door CHR. A. C. NELL.”

Deze wordt in handen gesteld van de Heeren J. C. KAPTEYN en KAMERLINGH ONNES om daarover in eene volgende vergadering verslag uit te brengen.

Voor de Boekerij wordt aangeboden: 1°. door den Heer STOKVIS, namens den Heer P. H. VAN DER KEMP: „Handboek tot de kennis van 's Lands Zoutmiddel in Nederlandsch-Indië, eene economisch-historische studie”; 2°. door den Heer MULDER de dissertatie van den Heer G. H. COOPS: „Inwerking van zoutzuurgas op waterige form-aldehyd-oplossing.”

De April-Vergadering der Natuurkundige Afdeeling zal op den 20^{sten} April plaats hebben, daar de laatste Zaterdag dier maand bestemd is voor de Vereenigde Vergadering der beide Afdeelingen.

Na resumptie van het behandelde wordt de vergadering gesloten.

E R R A T A.

- Blz. 203 reg. 17 v. b. staat: „de mengsels wanneer zij aan de wet der overeenstemmende toestanden voldoen” lees: zulke mengsels
- „ 204 „ 17 „ „ „werkelijk” vervalt
- „ 204 „ 24 „ „ „van” lees: voor
- „ 464 „ 17 v. o. „ „veel” „ soms
- „ 465 onderste regel „ „Adresses” lees: Addresses
- „ 466 reg. 5 v. o. „ „worden” „ kan worden
- „ 467 „ 13-16 v. b. „ „ h_A, h_B, h_C, h_D ” lees: p_A, p_B, p_C, p_D
- „ 467 „ 6 v. o. „ „0,00266” lees: 0,00226
- „ 472 „ 2 v. b. „ „ $\frac{s}{4H} - \frac{p}{R^2}$ ” „ „ $\frac{s}{4H} \frac{h}{R}$ ”
- „ 472 „ 10 v. o. „ „0,000312, 0,000350, 0,000321”
lees: 0,000312, 0,000350, 0,000305
- „ 472 „ 2 „ „ „4,026416” lees: 0.026415
- „ 473 „ 3 v. b. „ „die” „ de hoogte
- „ 474 „ 3 v. o. „ „ $\frac{S}{4H}$ ” „ „ $\frac{s}{4H}$ ”
- „ 475 „ 5 „ „ „ $\frac{S}{H}$ ” „ „ $\frac{s}{H}$ ”
- „ 476 „ 6 „ „ „ $\frac{H}{S}$ ” „ „ $\frac{H}{s}$ ”
-

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING
DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 20 April 1901.

Voorzitter (waarn^{d.}): de Heer B. J. STOKVIS.

Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD: Ingekomen Stukken, p. 691. — Mededeeling van den Heer SCHROEDER VAN DER KOLK: „Over hardheid in verband met splijtbaarheid bij mineralen”, p. 692. — Mededeeling van den Heer JAN DE VRIES: „Involuties op een kromme van de vierde orde met drievoudig punt”, p. 696. — Mededeeling van den Heer VAN DER WAALS: „De toestandsvergelijking en de theorie der cyclische beweging” III, p. 701. — Mededeeling van den Heer J. C. KAPTEYN: „De lichtkracht der vaste sterren”, p. 713. — Mededeeling van den Heer WINKLER, namens den Heer H. D. BEYERMAN: „Over den invloed der faradische prikkeling van de capsula interna op de ademhaling”, (met één plaat) p. 745. — Naschrift op eene Mededeeling van den Heer KAMERLINGH ONNES: „Over dichtheidsverschillen in de nabijheid van den kritischen toestand ten gevolge van temperatuurverschillen”, p. 746. — Aanbieding door den Heer WINKLER van twee verhandelingen van Dr. L. J. J. MUSKENS: 1^o. „Over Physiologie en Pathologie der dwangbewegingen en dwangstanden in verband met geconjugeerde deviatie van hoofd en oogen”, en 2^o. „Eenige waarnemingen omtrent reukstoornissen bij verhoogden intracranieelen druk”, p. 751. — Voorstel van den Heer VAN BEMMELLEN om voor de Geologische Commissie een verhooring van subsidie voor het jaar 1902 aan te vragen, p. 752. — Errata, p. 752.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1^o. Schrijven van den Minister van Binnenlandsehe Zaken dd. 18 April 1901, waarbij bericht wordt dat aan den Heer S. L. SCHOUTEN, Doctorandus in de plant- en dierkunde te Utrecht een rijkstoelage ad f 700 is verleend, teneinde met het subsidie der Akademie uit het Buitenzorgfonds zijne studiën aan 's Lands Plantentuin te Buitenzorg voort te zetten.

2^o. Schrijven van den Minister van Oorlog dd. 17 April 1901, waarbij dank betuigd wordt voor het uitgebrachte verslag over de approviandceering van de stelling Amsterdam, wat betreft het artikel

„zout” en medegedeeld wordt dat Z.Exc. te zijner tijd, gebruik zal maken van de bereidverklaring der Akademie tot het geven van nadere adviezen.

3°. Bericht van het overlijden van den Heer Prof. G. BIZZOZERO, Directeur van de Wis- en Natuurkundige Afdeeling der Real Accademia delle Scienze te Turijn.

4°. Bericht van het overlijden van den Heer Prof. A. MESSEDAGLIA, Voorzitter van de Real Accademia dei Lincei te Rome.

Beide brieven zijn met een brief van rouwbeklag beantwoord.

Mineralogie. — De Heer J. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK doet eene mededeeling over: „*Hardheid in verband met spltjikbaarheid bij mineralen.*”

KENNGOTT heeft in 1852 getracht verband op te sporen tusschen de hardheid der mineralen en hun soortelijk en moleculairgewicht. Als uitgangspunten koos hij korund en haematiet en merkte op, dat met betrekking tot de moleculairgewichten der beide mineralen het soortelijk gewicht van korund betrekkelijk zeer hoog was, al was het ook absoluut lager dan dat van haematiet. Bij tal van andere paren van mineralen stelde hij dezelfde vergelijking in en vond den regel, dat telkens het mineraal met het grootste „betrekkelijke soortelijke gewicht”, gelijk KENNGOTT het noemt, de grootste hardheid bezat.

Een maat voor de betrekkelijke grootte van het soortelijk gewicht kunnen wij vinden, wanneer wij het soortelijk gewicht door het moleculairgewicht deelen. Wij vinden dan voor korund, het hardste mineraal van beiden, het quotient 0,039, voor haematiet daarentegen slechts het quotient 0,033.

KENNGOTT heeft zich bij zijn onderzoek bepaald tot die mineralen, welke nauw met elkaar verwant zijn, zooals korund en haematiet, calcië en dolomiet, mineralen die kristallografisch veel op elkaar gelijken, chemisch analoog zijn samengesteld, en gelijke spltjikbaarheid bezitten, hetgeen, zooals verderop blijken zal, van veel belang is voor het verkrijgen van goede uitkomsten.

Het kwam mij intusschen wenschelijk voor ook eens een poging te wagen met het vergelijken der minder goed vergelijkbare mineralen; al zouden de uitkomsten ook ernstige storingen ondervinden, die storingen konden ons misschien juist iets nieuws leeren.

Een eerste proef met de elementen, waarbij dus het soortelijk gewicht door het atoomgewicht moest worden gedeeld viel niet onbe-

vredigend uit. De stof, die als de verreweg hardste bekend staat, de diamant, bleek ook verreweg het grootste quotient¹⁾ op te leveren, nl. 0.293. De eenige stof, die in hardheid den diamant eenigszins heet nabij te komen is het kristallyne borium; hier was het quotient dan ook 0.245. Verdere goede uitkomsten verkreeg ik o. a. bij de volgende metalen: nikkel (0,147), mangaan (0,145), ijzer (0,141), chroom (0,133), iridium (0,119), platina (0,109), goud (0,098), lood (0,055), natrium (0,042), kalium (0,022) enz. Op enkele weinige, doch, zooals wij later zullen zien slechts schijnbare uitzonderingen kom ik nader terug; voorbeelden van deze schijnbare uitzonderingen zijn beryllium (0,233) en koper (0,141).

Wanneer wij nu echter onze uitkomsten vergelijken met de quotienten, die wij bij korund en haematiet hadden verkregen, dan blijkt er zeer slechte overeenstemming te heerschen; het quotient voor den zeer harden korund is namelijk 0,039, dat van het weeke lood hooger en wel 0,055. Een oogenblik nadenkens leert ons intusschen, dat het niet aangaat, in het eene geval te deelen door de atoomgewichten, in het andere geval door de moleculairgewichten. In plaats van door* deze laatste te deelen moeten wij deelen door het gemiddelde atoomgewicht, nl. door $\frac{m. g.}{n.}$ of, hetgeen op hetzelfde neerkomt

de uitkomsten onzer deelingen door het moleculairgewicht vermenigvuldigen met het atoomtal van het molecuul. Dan worden onze uitkomsten beter vergelijkbaar, immers de korund verkrijgt nu, na vermenigvuldiging met 5 het zeer hooge quotient 0,195, de minder harde maar toch nog zeer harde haematiet het quotient 0,165.

Bij nader onderzoek is gebleken, dat men het hydroxyl, dat bijv. in den topaas zoogenaamd isomorf door fluor wordt vervangen, bij onze berekening voor één atoom moet houden; hetzelfde geldt voor NH₄ bij den salmiak.

Deze berekening heb ik bij ongeveer 300 mineralen uitgevoerd, maar voorloopig de zeolieten en dergelijke mineralen, waarbij de rol van het water nog niet geheel is opgehelderd, buiten beschouwing gelaten.

Weliswaar hebben wij door de vermenigvuldiging met het atoomtal de vergelijkbaarheid der mineralen in hooge mate bevorderd, maar toch ziet de eerste lijst der uitkomsten er nog ver van hoopvol uit. Immers een mineraal, dat algemeen om zijn zachtheid bekend is, zooals grafiet, verkrijgt het hooge quotient 0,188, en de eveneens

¹⁾ Dit quotient zouden wij de compactheid kunnen noemen.

als zeer zacht bekende talk hetzelfde quotient als het harde ijzer nl. 0,141. De als zeer hard bekende kwarts verkrijgt daarentegen het betrekkelijk lage quotient 0,132. Toch waren er te veel goede uitkomsten verkregen om op grond van dezen tegenspoed den moed op te geven.

Ten einde een beter overzicht te verkrijgen heb ik toen de mineralen volgens hun quotienten gerangschikt, en bij elk mineraal de hardheid aangegeven en deze uitgedrukt volgens de schaal van MOHS, echter niet in cijfers doch door een soort ordinaten. De toppen dezer ordinaten kunnen worden verbonden en wij verkrijgen dan een eigenaardige zikzaklijn, die echter met het dalen der quotienten geleidelijk daalt, zoodat de hardheid over het algemeen werkelijk met het quotient blijkt af te nemen. Het zikzakverloop bewijst echter, dat er nog storingen zijn, waarmee wij geen rekening hebben gehouden. Deze storingen worden nu verklaard, zoodra wij de splijtbaarheid in de beschouwing opnemen. In de minima liggen namelijk de goed splijtbare mineralen, in de maxima de slecht splijtbare.¹⁾

De gevonden regel gaat zoolang door, totdat de maxima der zikzaklijn beneden de hardheid 5 van MOHS komen te liggen, van dat oogenblik af houdt alle regelmaat op.

De oorzaak dezer nieuwe storing is spoedig gevonden, wanneer wij de hardheidsschaal van MOHS zelve in onze lijst opzoeken; het blijkt dan, dat de hoogste 5 graden van MOHS in hoofdzaak met hun eigen volgorde in de lijst op elkaar volgen, dat daarentegen de laagste 5 mineralen der schaal van MOHS (die met de hardheden 5 en minder) geheel onregelmatig over onze lijst verspreid liggen. De hardheden der laagste graden van MOHS zijn slechts „schijnhardheden”, de gevolgen der meer of minder goede splijtbaarheid, zoodat bijv. nummer 1 van MOHS volgens één enkel vlak splijt, nummer 2 volgens twee vlakken, nummer 3 volgens drie en nummer 4 volgens vier vlakken.²⁾

¹⁾ Behalve de meerdere of mindere voortreffelijkheid der splijtbaarheid is ook het aantal splijtrichtingen van beteekenis. Immers, wanneer een splijtvlak wordt gekenmerkt door rijkdom aan moleculen, is deze beter mogelijk bij een enkele splijtrichting dan bij twee, bij twee beter dan bij drie enz. Bij oneindig veel splijtrichtingen zou feitelijk geen enkel vlak door rijkdom aan moleculen uitmunten en zouden wij met een onsplijtbare stof te maken hebben. Een stof met 4 of 6 splijtrichtingen staat bij hardheidsproeven ongeveer gelijk met een slecht splijtbare stof; in mindere mate is dit het geval bij kubussplijting, in veel mindere bij rhomboedersplijting, het minst bij splijting volgens één enkel vlak.

²⁾ De splijtbaarheid speelt bij alle tot nog toe ondernomen onderzoekingen naar de experimenteele hardheid een groote rol, zoodat de volgorde der schaal van MOHS ongewijzigd is gebleven zoowel bij onderzoek met den sklerometer als met de boormethoden van PFAFF of de drukking van een lens tegen een plat vlak van AUERBACH.

Wij moesten dus tweërlei hardheid onderscheiden een theoretische, die in hoofdzaak van de quotienten zal afhangen en een experimenteele, die in hooge mate van de splijtbaarheid afhankelijk is.

Wel is waar kan geen enkel mineraal zijn theoretische hardheid feitelijk bereiken, zoodat wij deze theoretische hardheid moeten beschouwen als de limiet, waartoe bij een gegeven quotient de experimenteele hardheid kan naderen; toch is deze theoretische hardheid een grootheid, die niet van belang ontbloomt is.

Terwijl wij namelijk aan den eenen kant hebben gevonden, dat de splijtbaarheid in hooge mate de experimenteele hardheid kan verminderen, zijn er aan den anderen kant verschijnselen, die er op wijzen, dat eene belemmering der splijtbaarheid de hardheid aanmerkelijk kan doen stijgen. De voorbeelden zijn misschien niet talrijk, maar zij ontbreken niet.

Zoo kan de biotiet, een bij uitstek goed splijtbaar mineraal zijn splijtbaarheid bijna verliezen en in zogenaamden rubellaan overgaan, maar dan wordt tevens de hardheid grooter. Iets dergelijks zien wij bij talk, die door gloeiing zijn splijtbaarheid verliest en zeer veel harder wordt. Ook insluitsels van vreemde mineralen kunnen reeds in geringe hoeveelheid de splijtbaarheid belemmeren. Daarvan zijn door het mikroskoop tal van voorbeelden bekend. Zoo is de uitstekend splijtbare amfibool dikwijls met apatietnaaldjes doorspekt, die hier min of meer den rol van spijkers vervullen en de splijtbaarheid tegengaan. Een eigenaardigheid van het verschijnsel bestaat hierin, dat de hoeveelheid van het bijmengsel slechts zeer klein behoeft te wezen en de hardheid niet groot behoeft te zijn, het is hier slechts te doen om een tegengaan der splijtbaarheid of glijdbaarheid.

Maar een dergelijk verschijnsel kennen wij nu juist uitstekend bij de legeringen, waar zeer kleine toevoegingen van misschien op zich zelf niet altijd bijzonder harde elementen de hardheid van het hoofdbestanddeel belangrijk kunnen vermeerderen. Dit is bekend bij ijzer, en op grond van zijn quotient, dat even groot is als dat van ijzer (zijn theoretische hardheid dus) moet het koper door toevoeging van geringe hoeveelheden van andere elementen in staat zijn een hardheid te verkrijgen, die niet alleen die van het ijzer, doch zelfs die van het staal evenaart. Wij moeten dan door deze bijmengsels de splijtbaarheid of het translatievermogen van het koper tegengaan. Daartoe moeten wij liefst elementen kiezen, die niet te na aan het koper verwant zijn, omdat deze allicht of dezelfde splijtbaarheid zullen bezitten, of zich met het koper zogenaamd isomorf mengen.

Hetgeen van het koper is gezegd, geldt, gelijk vanzelf spreekt, van alle metalen, daar geen enkel wel volstrekt onspijtbaar zal zijn of

alle glijd- of translatievermogen missen, geen enkel metaal dus uit zich zelf zijn theoretische hardheid zal bereiken. In de eerste plaats geldt dit echter van het metaal beryllium, met het zeer hooge quotient 0.233. Dit moet volgens zijn quotient (theoretische hardheid) eene experimenteele hardheid kunnen verkrijgen, welke die van staal verre overtreft.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan over: „*Involuties op een kromme van de vierde orde met drievoudig punt*”.

1. Worden de punten van een vlakke kromme der vierde orde, C_4 , welke in O een drievoudig punt heeft, in de paren P_1, P_2 van een quadratische involutie, I_2 , gerangschikt, dan ombullen de rechten $P_1 P_2$ een kromme van de derde klasse, I^3 (involutiekromme).

Immers door O kunnen geen andere raaklijnen der involutiekromme gaan als de rechten, welke de raakpunten O', O'', O''' der drie in O getrokken raaklijnen van C_4 met de door I_2 aan hun toegevoegde punten verbinden.

De raaklijnen uit het willekeurig genomen punt M naar I^3 bevatten blijkbaar de drie puntenparen welke I_2 gemeen heeft met de biquadratische involutie, waarvan de groepen door de stralen uit M bepaald zijn.

We beschouwen nu twee paren P_1, P_2 en Q_1, Q_2 van I_2 en een punt S' van C_4 . De kegelsnedenbundels, welke tot grondpunten hebben O, S', P_1, P_2 , en O, S', Q_1, Q_2 , snijden C_4 volgens de paren van twee nieuwe quadratische involuties, die een paar S'', S''' gemeen hebben. De I_2 , welke door de paren P_1, P_2 en Q_1, Q_2 volkomen bepaald is, kan nu ingesneden worden door den kegelsnedenbundel met de grondpunten O, S', S'', S''' .

Elke quadratische involutie kan dus ingesneden worden door on-eindig vele kegelsnedenbundels, waarvan de veranderlijke grondpunten een kubische involutie vormen.

De ontaarde kegelsneden van den bundel ($O S' S'' S'''$) leveren drie paren van I_2 , welke op de zijden van den driehoek $S' S'' S'''$ liggen. Elk paar A_1, A_2 van I_2 ligt in een rechte met een paar T', T'' der „toegevoegde” I_3 ; want, als de kegelsnede, welke een willekeurig gekozen paar van I_2 met O, T', T'' verbindt, C_4 nog in T''' snijdt, dan zijn O, T', T'', T''' de grondpunten van een bundel die I_2 insnijdt.

De beide toegevoegde involuties I_2 en I_3 hebben dus dezelfde involutiekromme Γ^3 .

2. Van de raaklijnen van Γ^3 , die door het punt $P_1 \equiv S'$ van C_4 gaan, draagt een het punt P_2 , dat door I_2 aan P_1 wordt toegevoegd; de andere twee raaklijnen verbinden S' met de punten S'' en S''' , welke met S' een groep van I_3 vormen.

Is V' een vertakkingspunt van I_3 , dan vallen de bijbehorende punten V'' en V''' samen; hun verbindingslijn is een gemeenschappelijke raaklijn van C_4 en Γ^3 , terwijl V' op Γ^3 ligt, omdat de rechte $V'V''$ en $V'V'''$ zijn samengevallen.

Als de rechte $S'S''$ samenvalt met de rechte welke $P_1 \equiv S'$ en P_2 bevat, dan nemen P_1 en P_2 de plaatsen in van het op $S'S''$ gelegen paar Q_1, Q_2 van I_2 . Dit geval kan zich dus alleen dan voordoen, wanneer Q_1 in S' komt, zoodat de krommen C_4 en Γ^3 elkaar in S' aanraken. Het aantal dier raakpunten stemt overeen met het aantal coïncidenties der verwantschap welke ontstaat als men twee op dezelfde raaklijn van Γ^3 gelegen punten Q_1 en S' aan elkander toevoegt. Daar elk punt S' twee paren Q_1, Q_2 aanwijst terwijl elk paar Q_1, Q_2 een paar S', S'' levert, heeft de bedoelde verwantschap tot symbool (2, 4). Dus raken C_4 en Γ^3 elkander in zes punten R .

De 18 gemeenschappelijke raaklijnen van C_4 en Γ^3 worden dus vertegenwoordigd door de 6 dubbel te tellen raaklijnen in de punten R en de rechten, die afkomstig zijn van de 6 coïncidenties van I_2 en I_3 .

Elk punt R vervangt twee snijpunten van C_4 en Γ^3 ; daar deze krommen bovendien nog de vier vertakkingspunten van I_3 gemeen hebben, is Γ^3 een kromme van de vierde orde, dus van het geslacht nul. De dubbelraaklijn van Γ^3 bevat de beide paren welke I_2 met I_3 gemeen heeft, of, wat op hetzelfde neerkomt, twee paren van I_2 .

3. Vormen de punten O' en O'' een paar van I_2 , dan onttaardt Γ^3 in een involutiekegelsnede Γ^2 en het punt O .

Nu vormen de puntenparen S', S'' , waarin C_4 wordt gesneden door de rechten P_1P_2 , een tweede quadratische involutie J_2 . Immers een der raaklijnen uit $P_1 \equiv U'$ bevat het punt P_2 , terwijl de andere een paar Q_1, Q_2 van I_2 draagt en het aan U' toegevoegde punt U'' .

De toegevoegde involuties I_2 en J_2 hebben blijkbaar het paar O', O'' gemeen. De raaklijnen uit O naar Γ^2 verbinden O''' met de punten, welke door I_2 en J_2 aan O''' zijn toegevoegd.

De rechte, welke het paar A_1, A_2 van I_2 en het paar B', B'' van

J_2 draagt, kan op twee verschillende wijzen een raaklijn van C_4 worden. Ten eerste, als A_1 met A_2 of B' met B'' samenvalt; de coïncidenties der beide involuties leveren dus vier gemeenschappelijke raaklijnen van F^2 en C_4 . Ten tweede als A_1 met B' samenvalt; dan ontstaat blijkbaar een raakpunt van F^2 en C_4 . Daar C_4 van de zesde klasse is, zullen er vier zoodanige raakpunten zijn; dit volgt trouwens ook hieruit dat tusschen de punten A_1 en B' een verwantschap (2,2) bestaat.

De involutiekegelsneden F^2 raken dus C_4 viermaal aan.

De kegelsnede F^2 is door een van haar raakpunten R bepaald, want van I_2 of J_2 kent men dan twee paren, n.l. O' , O'' en het paar dat uit R en een zijner tangentiaalpunten bestaat.

De raakpunten der krommen F^2 vormen een biquadratische involutie, die met C_4 gegeven is, dus een *fundamentealinvolutie* kan genoemd worden.

Daar de punten O' , O'' , O''' drie paren vormen, zijn er drie fundamentealinvoluties en drie stelsels van viermaal rakende kegelsneden.

Daar de toegevoegde I_3 ontaard is in J_2 en het punt O , liggen de paren van I_2 in kegelsneden door twee punten B' , B'' van J_2 , welke in O een vaste rechte aanraken. Deze rechte vormt met B' B'' een kegelsnede van den bedoelden bundel; ze heeft dus in O vier punten met C_4 gemeen, is derhalve de raaklijn t''' in O''' .

Elk paar van I_2 wordt met elk paar van J_2 verbonden door een kegelsnede, die in O door t''' wordt geraakt.

4. Vallen B' en B'' in een punt D_I samen, dan bevat de overeenkomstige bundel twee krommen, die C_4 nog in een tweede punt, D_{II} , raken.

De quadratische involutie I_2 welke door de paren O' , O'' en D_I , D_{II} bepaald is, valt blijkbaar samen met haar toegevoegde J_2 ; immers J_2 bevat dezelfde twee paren. Daar nu de raaklijnen uit eenig punt van C_4 naar F^2 dit punt verbinden met de beide punten, waarmede het paren van I_2 en J_2 vormt, zal F^2 in dit geval ontaarden in een dubbel te tellen punt Δ .

Elke straal door Δ draagt twee paren der aan haar zelve toegevoegde I_2 . Twee raaklijnen uit Δ aan C_4 bevatten elk een coïncidentie der involutie; de overige vier worden vertegenwoordigd door twee dubbelraaklijnen, die samen de bij I_2 behoorende vier maal rakende kegelsnede vervangen.

Het tweede bij D_I behoorende punt D_{II} bepaalt op dezelfde wijze een soortgelijke bijzondere I_2 , waarvoor het dubbel getelde snijpunt der overige twee dubbelraaklijnen als F^2 is te beschouwen.

Elk der zes snijpunten van de dubbelraaklijnen is dus het centrum van een stralenbundel, waarvan elke straal twee paren draagt van een fundamentele quadratische involutie ¹⁾.

We kunnen onderstellen dat de notatie voor de dubbelraaklijnen d_1, d_2, d_3, d_4 zoo gekozen is, dat de punten $\Delta_{12} \equiv d_1 d_2$ en $\Delta_{34} \equiv d_3 d_4$ behooren bij de fundamentealinvoluties, welke het paar O', O'' gemeen hebben, terwijl Δ_{13}, Δ_{14} evenzoo aan O', O''' en Δ_{14}, Δ_{23} aan O'', O''' zijn toegevoegd.

De rechten welke een punt D_I van C_4 met Δ_{12} en Δ_{34} verbinden, bevatten achtereenvolgens de punten D_{II} en D'' , die in de overeenkomstige fundamentealinvoluties aan D_I zijn toegevoegd. Het is nu gemakkelijk in te zien dat de rechten $\Delta_{12} D''$ en $\Delta_{34} D_{II}$ elkaar in een punt D' van C_4 zullen snijden.

Immers, bepaalt men een I_2 door het paar O', O'' en het dubbelpunt D_I , dan zijn D_{II} en D'' de dubbelpunten der toegevoegde J_2 . In het tweede dubbelpunt D' van I_2 wordt C_4 nu geraakt door een kegelsnede, die haar nog in D'' (D_{II}) en in O''' aanraakt; bijgevolg zijn D', D'' en D', D_{II} paren van de bedoelde fundamentealinvoluties.

Elke twee overstaande hockpunten der door de dubbelraaklijnen gevormde vierzijde zijn derhalve twee nevenhoekpunten van oneindig vele in C_4 beschreven vierhoeken ²⁾.

Daar een I_2 uit O door een straleninvolutie wordt geprojecteerd, geldt nog de eigenschap: „De stralenparen welke de raakpunten van twee dubbelraaklijnen uit O projecteeren, liggen in involutie met een paar raaklijnen in O en met het paar dat gevormd wordt door de derde raaklijn in O en den straal door het snijpunt der dubbelraaklijnen.

5. De kubische involutie welke aan een quadratische is toegevoegd (§ 1) is niet de algemeene I_3 . Een van haar groepen bevat de punten O', O'', O''' , zoodat haar involutiekromme bestaat uit I^3 en het drie maal te tellen punt O .

De algemeene I_3 heeft dan ook een involutiekromme van de zesde klasse; de zes raaklijnen door O verbinden achtereenvolgens O', O'', O''' met de beide aan hen toegevoegde punten.

¹⁾ Deze fundamentealinvoluties vindt men ook op de C_4 met drie knooppunten (verg. J. DE VRIES, *La quartique trinodale*, Archives Teyler, t VII, § 16). Ook de C_4 met twee dubbelpunten bevat soortgelijke involuties (verg. J. DE VRIES, *Over vlakke kromme lijnen van de vierde orde met twee dubbelpunten*, Nieuw Archief voor Wiskunde, deel XIV, 1888, bl. 197.)

²⁾ Verg. § 15 van de boven aangehaalde verhandeling „*La quartique trinodale*”.

We beschouwen de beide groepen A_1, A_2, A_3 en B_1, B_2, B_3 . De kegelsnedenbundels welke tot grondpunten hebben $(O A_1 A_2 A_3)$ en $(O B_1 B_2 B_3)$ snijden C_4 volgens twee quadratische involuties. Zij P', P'' het gemeenschappelijke puntenpaar en Q het, buiten C_4 gelegen, vierde snijpunt der kegelsneden $(O P' P'' A_1 A_2 A_3)$ en $(O P' P'' B_1 B_2 B_3)$, dan kan I_3 ingesneden worden door de kegelsneden van den bundel $(O P' P'' Q)$.

Elke kubische involutie kan dus door een kegelsnedenbundel bepaald worden.

De ontaarde kegelsneden $(O P', Q P'')$ en $(O P'', Q P')$ leveren elk een lineaire groep, d. w. z. een groep, waarvan de drie punten in een rechte liggen.

De kromme F^6 heeft dus twee drievoudige raaklijnen.

Ze bezit ook dubbelraaklijnen. De punten S en S' die in een rechte liggen met een paar van I_3 , zijn aan elkander toegevoegd in een verwantschap $(4, 4)$. Immers twee van de raaklijnen uit $S \equiv P_1$ aan F_6 verbinden P_1 met P_2 en P_3 ; de overige vier bevatten elk een paar van I_3 benevens een punt S' . Het stelsel (S, S') heeft acht paren gemeen met I_3 ; er zijn dus vier rechten, die elk twee paren van I_3 dragen; d. w. z. F^6 bezit vier dubbelraaklijnen; ze is dus van het geslacht *nul* en de orde *tien*.

Met elk punt S komen overeen 8 punten P , met elk punt P 4 punten S . In elke der 12 coïncidenties R van het stelsel (S, P) raken de krommen C^6_4 en F^6_{10} elkaar aan. De overige 12 gemeenschappelijke raaklijnen zijn afkomstig van de 4 coïncidenties der I_3 en de 8 coïncidenties van het stelsel (S, S') .

Buiten de 12 raakpunten R hebben C^6_4 en F^6_{10} nog 16 punten gemeen; daarvan behooren 4 als vertakkingspunten bij de dubbelpunten van I_3 ; de overige 12 zijn punten S , waarvoor twee punten S' samenvallen.

6. Wanneer O', O'' een paar van I_3 vormen dan ontaardt de involutiekromme in het punt O en een F^5 .

Een I_3 is volkomen bepaald door een drietal A_1, A_2, A_3 en twee paren B_1, B_2 en O', O'' . De kegelsnede door A_1, A_2, A_3 die C_4 in O''' aanraakt, snijdt haar nog in een punt P . Door B_1, B_2 en P leggen we een tweede kegelsnede, die C_4 in O''' raakt; zij heeft met de eerste nog een, buiten C_4 gelegen, punt Q gemeen. De bundel $(O''' O''' P Q)$ bevat de kegelsnede $(O''' P, O''' Q)$, die op C_4 een drietal punten bepaalt, waarvan twee met O' en O'' samenvallen. De I_3 volgens welke C_4 door dezen bundel gesneden wordt, bevat

derhalve het drietal A_1, A_2, A_3 en de paren B_1, B_2 en O', O'' ; ze is dus identiek met de gegeven involutie.

De rechte PQ draagt een lineaire groep, is dus drievoudige raaklijn van Γ^5 . Daar het stelsel (S, S') nu door het symbool $(3, 3)$ wordt gekenmerkt, heeft het 6 paren met I_3 gemeen, zoodat Γ^3 drie dubbelraaklijnen bezit; ze is derhalve van het geslacht *nul* en de orde *acht*.

Het stelsel (S, P) heeft nu het symbool $(4, 6)$; bijgevolg raken C_4^6 en Γ_8^5 elkander in 10 punten R . Hun overige gemeenschappelijke raaklijnen worden bepaald door de 4 dubbelpunten van I_3 en de 6 coincidenties van (S, S') .

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt de volgende mededeeling aan: „*De toestandsvergelijking en de theorie der cyclische beweging*”, III. (Vervolg van pag. 627).

Er is nog een grootheid, behoorende bij het kritisch punt, die, berekend uit de vergelijking:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT, \quad (1)$$

als daarin b constant gehouden wordt, een waarde oplevert sterk afwijkend van wat het experiment daarvoor doet vinden. De grootheid $\left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}\right)$, berekend voor de spanning van den verzadigden damp, valt

in het kritisch punt samen met $\left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}\right)_v$. Voor tal van stoffen leert het experiment, dat hare waarde niet veel van 7 verschilt, terwijl uit de toestandsvergelijking, als b constant blijft, daarvoor slechts 4 gevonden wordt

Schrijven wij:

$$\left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}\right)_k = \frac{T}{p} \left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \left\{ 1 + \frac{1}{p} \left(\frac{dk}{dv}\right)_T \right\}_k$$

dan blijkt dat deze waarde wel geheel bepaald is door de eigenschappen der stof bij de kritische temperatuur; maar dat zij niet bepaald is door den loop der kritische isotherme alleen. Niet elke vergelijking, die den loop dezer isotherme geheel wedergeeft, zal

voor haar een juiste waarde doen vinden. In zoover verschilt zij van $\left(\frac{pv}{RT}\right)_k$, die geheel door de isotherme bepaald is, en die dus door elke vergelijking, die de isotherme wedergeeft, ook de ware waarde verkrijgt. Alleen een zoodanige vergelijking, die, behalve dat zij de isotherme juist wedergeeft, ook de juiste waarde voor ε en dus ook voor $\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_T$ aanneemt, kan voor $\left(\frac{T dp}{p dT}\right)_k$ de juiste waarde doen vinden.

Het is bekend dat als men in de vergelijking (1) b constant houdt, en a van de temperatuur doet afhangen, de factor 4 tot 7 klimt, als men een zoodanige afhankelijkheid van de temperatuur onderstelt, dat:

$$-\frac{T da}{a dT} = + 1$$

is bij $T = T_k$. Uit het volgende zal blijken, dat de samendrukbaarheid van het molekuul, of om voorzichtiger te spreken de variabiliteit van b , de waarde van $\left(\frac{T dp}{p dT}\right)_k$ tot in de nabijheid van 7 brengt ook zonder dat a een temperatuurfunctie is.

Schrijven wij weder:

$$\varepsilon = f(T) + P_v - T \frac{dP_v}{dv_T} + P_b - T \frac{dP_b}{db_T}$$

dan vinden wij:

$$\left(\frac{T dp}{p dT}\right)_k = 1 + \frac{1}{p_k} \left\{ \frac{dP_v}{dv_T} - T \frac{d^2 P_v}{dv dT} + \frac{db}{dv_T} \left[\frac{dP_b}{db_T} + T \frac{d^2 P_b}{db dT} \right] \right\}_k.$$

Beperken wij ons tot den term $\frac{dP_v}{dv_T}$, dus nemen wij niet aan dat in de uitdrukking $\frac{a}{v^2}$ de grootheid a een temperatuurfunctie is, dan wordt:

$$\left(\frac{T dp}{p dT}\right)_k = 1 + \left(\frac{a}{pv^2}\right)_k.$$

In de onderstelling dat b constant is, heeft p_k de waarde $\frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$

en v_k de waarde $3b$ en berekenen wij $\left(\frac{T dp}{p dT}\right)_k = 1 + 3 = 4$.

Is b daarentegen variabel, en volgt deze grootheid een zoodanigen gang, als wij in het voorgaande besproken hebben, dan is $p_k = \frac{7}{6} \cdot \frac{1}{27} \frac{a}{b_k^2}$ en is $v_k = 2,03 b_k$, en vinden wij:

$$\left(\frac{T dp}{p dT}\right)_k = 1 + 5.7 = 6,7,$$

geheel in overeenstemming met wat ik daarvoor vroeger berekend had nl. $\frac{2,9}{0,4343}$. (Continuïteit I pag. 159). Ook voor deze grootheid

geldt, wat voor $\left(\frac{pv}{RT}\right)_k$ opgemerkt is, nl. dat als er een reden gevonden is die het kritisch volume van 3 op circa 2 brengt, de overige grootheden die het kritisch punt karakteriseeren, welke veel van de vroeger berekende waarden verschillen, meteen terecht gebracht zijn.

Maar dan blijkt tegelijkertijd dat

$$\left\{ \frac{1}{p_k} \frac{db}{dv_T} \left[\frac{dP_b}{dT} - T \frac{d^2 P_b}{db dT} \right] \right\}_k$$

gelijk 0 moet zijn of ten minste zoo klein dat zij verwaarloosd kan worden. Nu is $\left(\frac{dP_b}{db}\right)$ gelijk aan:

$$\left(\frac{dP_b}{db}\right)_T = \frac{f RT}{(b-b_0)} - \left(p + \frac{a}{v^2}\right)$$

of

$$\left(\frac{dP_b}{db}\right)_T = \left(p + \frac{a}{v^2}\right) \left\{ f \frac{v-b}{b-b_0} - 1 \right\}.$$

Stellen wij dus:

$$\varepsilon = f(T) - \frac{a}{v} + P_b$$

dan is

$$\left(\frac{T dp}{p dT}\right)_k = \left(1 + \frac{a}{pv^2}\right)_k \left\{ 1 + \frac{db}{dv_T} \left(f \frac{v-b}{b-b_0} - 1 \right) \right\}_k.$$

Volgens de waarden die $\frac{db}{dv_T}$ en $\frac{v-b}{b-b_0}$ in het kritisch punt hebben, zou :

$$\frac{db}{dv_T} \left(f \frac{v-b}{b-b_0} - 1 \right) = 0,138 \left(2 \cdot \frac{21}{15} - 1 \right)$$

of circa 0,248 bedragen.

Hieruit volgt dat als $T \frac{d^2 P_b}{db dT}$ gelijk 0 was, de waarde van $\left(\frac{T dp}{p dT} \right)_k$ bijna met $\frac{1}{4}$ van 6,7 zou moeten vermeerderd worden — en dus niet meer te klein, maar veel te groot zou gevonden worden. Deze fout valt weg, als wij

$$T \frac{d^2 P_b}{db dT} = \frac{dP_b}{db}$$

stellen; hetgeen, zooals wij bij de berekening der specifieke warmte hebben opgemerkt, het geval is als wij de atoomkrachten evenredig aan de temperatuur onderstellen.

De gevolgen van zulk een onderstelling zijn wel eenigszins vreemd. Dan is $b_g - b_0$ bij alle temperaturen even groot, en hangt b niet van de temperatuur af. Dan zijn de molekulen wel samendrukbaar, maar niet door warmte uitzetbaar, geheel in tegenspraak met wat ik bij het begin van dit onderzoek verwachtte. En ik moet dan ook erkennen, dat dit resultaat mij in weerwil van de vele merkwaardige uitkomsten waartoe wij gekomen zijn, en die wel aanneembaar zijn, aan het wankelen heeft gebracht — en mij hebben doen vragen of de berekende formule voor b al geeft zij den gang van b vrij nauwkeurig aan, wel inderdaad de theoretische beteekenis heeft, die wij haar zouden toekennen als wij ze bezigen om zoo groote veranderingen in de waarde van b te verklaren als de toestandsvergelijking er voor aangeeft. Maar ook reeds bij de bepaling der specifieke warmte ontmoetten wij dezelfde zwaarigheid, want de rotaties, die wij moeten aannemen, als er voor het molekuul geen potentieele energie is, zijn op zich zelve zeer waarschijnlijk. Dat het resultaat zeer dicht bij de waarheid is schijnt uit het volgende te blijken. Een gas volgt bij zeer groote volumes de wet van BOYLE, als :

$$\frac{a}{RT} - (b_g)_T = 0.$$

Voeren wij de kritische temperatuur in, die volgens het vorige op zeer weinig na gelijk is aan :

$$RT_k = \frac{8}{27} \frac{a}{b_k}$$

dan vinden wij :

$$\frac{T}{T_k} = \frac{27}{8} \frac{b_k}{(b_g)_T}.$$

Houden wij in de toestandsvergelijking b steeds constant, dan is dus de uitkomst dat de temperatuur, waarbij een gas in uiterst verdunnen toestand de wet van BOYLE volgt, $\frac{27}{8}$ maal hooger is dan de kritische temperatuur. Laten wij daarentegen de variabiliteit van b toe met den graad van verdichting, en herinneren wij dat b_k ongeveer 0,86 bedraagt van b_g , zooals die bij de kritische temperatuur is, dan wordt de vorige vergelijking :

$$\frac{T}{T_k} = \frac{27 \times 0,86}{8} \frac{(b_g)_{T_k}}{(b_g)_T} = 2,9 \frac{(b_g)_{T_k}}{(b_g)_T}.$$

Volgens een opmerking van DANIEL BERTHELOT (Quelques remarques etc. Arch. Néerl. LORENTZ-bundel pag. 439) levert de ervaring voor de verhouding dier temperaturen de waarde 2,93 tot 2,98. Hieruit zullen wij wel besluiten mogen dat de waarde van b_g bij die twee zoo vèr uit elkander liggende temperaturen gelijk is. Als ik dus verder nog spreken blijf van de samendrukbaarheid der molekulen, dan doe ik dit met voorbehoud, maar toch in de verwachting dat verder onderzoek, als meerdere betrouwbare reeksen van waarden van b bij zeer uiteenlopende temperaturen waarden voor de coëfficiënten der vergelijking zullen geleverd hebben, dit vraagpunt wel tot beslissing zal brengen.

Nemen wij het resultaat, dat de temperatuur geen invloed op de waarde van b heeft, als volkomen juist aan, dan is $\left(\frac{T dp}{p dT}\right)_k$ onder den volgenden vorm te brengen :

$$\left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}\right)_k = \frac{1}{1 - \frac{3}{4} \frac{1 - \alpha}{1 - \alpha - \beta}}.$$

Tusschen $\left(\frac{pv}{RT}\right)$ en $\left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}\right)$ vinden wij de volgende betrekking:

$$\left(\frac{pv}{RT}\right)_k \times \left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}\right)_k = \frac{\frac{3}{2}}{1 - \alpha - \beta}.$$

Wordt b constant gehouden, dan is $\left(\frac{pv}{RT}\right)_k = \frac{3}{8}$ en $\left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}\right) = 4$, en levert het product dus $\frac{3}{2}$, de waarde van het tweede lid als α en β gelijk 0 zijn. Is zooals wij bij CO_2 berekend hebben, $\left(\frac{pv}{RT}\right)_k = \frac{1}{3,4}$ en $\left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}\right) = 6,7$, dan vinden wij $1 - \alpha - \beta = 0,762$, geheel in overeenstemming met de vroeger aangenomen waarden van α en β .

De toestandsvergelijking eener stof blijft dus bevatten twee parameters a en b . Van a hebben wij aangenomen dat deze grootheid constant is, maar van b dat zij afhangt van 3 constanten nl. b_g , b_0 en f .

Met behulp der gegeven betrekking tusschen b en de drie constanten, waarvan zij afhangt, worden bepaald (wij komen op deze bepaling straks terug) de drie grootheden b_k , α en β . Het experiment levert 4 gegevens, waaruit omgekeerd de 4 onbekenden a , b_k , α en β zouden kunnen worden berekend. De vier gegevens van het experiment zijn: v_k , p_k , RT_k en $\left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}\right)_k$ — waarvoor wij ook nemen kunnen p_k , RT_k , $\left(\frac{pv}{RT}\right)_k$ en $\left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}\right)_k$.

De twee laatstgenoemden zijn getallenwaarden, en dus onafhankelijk van a en b_k . Noemen wij $\left(\frac{pv}{RT}\right)_k = X$ en $\left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}\right)_k = Y$, dan berekenen wij α en β uit de twee vergelijkingen:

$$Y = \frac{1}{1 - \frac{3}{4} \frac{1 - \alpha}{1 - \alpha - \beta}}$$

$$X = \frac{3}{2} \frac{1}{1 - \alpha - \beta} - \frac{9}{8} \frac{1 - \alpha}{(1 - \alpha - \beta)^2}.$$

Het resultaat is:

$$\alpha = 1 - \frac{2 \left(1 - \frac{1}{Y} \right)}{XY}$$

$$\beta = \frac{\frac{1}{2} - \frac{2}{Y}}{XY}.$$

Zijn de hierboven ontwikkelde beschouwingen geheel juist, dan moet β van de orde van α zijn, en kleiner dan α .

Om b_k te berekenen kan men gebruik maken van de vergelijking:

$$b_k = \frac{RT_k}{8 p_k} \frac{1 + 2(\alpha + \beta)}{(1 - \alpha - \beta)^2} (1 - \alpha - 4\beta).$$

Is α en $\beta = 0$, dan heeft men de bekende vergelijking:

$$b = \frac{RT_k}{8 p_k}.$$

Met de waarden van α en β hierboven voor CO_2 vindt men:

$$b_k = \frac{RT_k}{6,807 p_k}.$$

Hieruit berekenen wij $b_k = 0,00225$, waaruit voor b_g de waarde 0,002615 zou volgen.

Wij zouden ook door invoering van de grootheden X en Y , b_k kunnen berekenen uit:

$$b_k = \frac{RT_k}{p_k} \left(X - \frac{1}{Y} \right).$$

Met $X = \frac{1}{3.4}$ en $Y = \frac{1}{6.7}$ berekenen wij:

$$b_k = \frac{RT_k}{p_k} \frac{1}{6.9},$$

waaruit $b_k = 0,00222$ en $b_g = 0,00258$ volgt.

De grootheid a kan berekend worden uit de vergelijking:

$$\frac{(RT_k)^2}{pk} = \frac{64}{27} a \frac{(1 - \alpha - \beta)^4}{(1 - \alpha)(1 - \alpha - 4\beta)}.$$

waaruit wij voor a vinden de waarde van 0,00855. Voert men in plaats van α en β de groottheden X en Y in, dan heeft men ter berekening van a de vergelijking:

$$a = \frac{(RT_k)^2}{pk} X^2 (Y - 1).$$

Hieruit vinden wij met X en Y gelijk $\frac{1}{3,4}$ en $\frac{1}{6,7}$ voor a de waarde 0,008484, dus circa 3 pCt. lager dan ter berekening van de reeks waarden van b was aangenomen.

Bij de bepaling van het kritisch volume van koolzuur, hebben wij (bldz. 625) opgemerkt dat niet volkomen voldaan kon worden aan de vergelijkingen (5) en (4) van bldz. 624, als voor f de waarde 2 en voor b_0 de waarde 0,0007 werd aangenomen.

Dit zou in de eerste plaats het gevolg daarvan kunnen zijn, dat wij de vergelijking (4) slechts als een benadering hebben te beschouwen. Maar zelfs als wij dit erkennen, blijft het wenschelijk te onderzoeken hoevèr zulk een vergelijking in staat is overeenstemming tusschen waarneming en berekening te brengen. Daarom heb ik gezocht, welke waarden f en b_0 in vergelijking (4) zouden moeten hebben om de overeenstemming volkomen te maken.

Dit blijft een werk dat langere berekeningen noodzakelijk maakt. Ik heb daarvoor vergelijking (5) van bldz. 624 onder een andere gedaante gebracht. Stelt men de grootheid $\left(\frac{b - b_0}{b_g - b_0}\right)^2$ voor door x , dan vindt men uit (4):

$$\frac{v - b}{b_g - b_0} = \frac{\sqrt{x}}{f(1 - x)}$$

en

$$\frac{v}{b_g - b_0} = \sqrt{x} \left\{ 1 + \frac{1}{f(1 - x)} \right\} + \frac{b_0}{b_g - b_0}.$$

Voert men voor $\frac{b_0}{b_g - b_0}$ het teeken μ in, dan is:

$$\frac{v - b}{v} = \frac{1}{1 + f(1 - x) \left(1 + \frac{\mu}{\sqrt{x}}\right)}.$$

Nu kan $\frac{db}{dv}$, waarvoor gevonden is de waarde:

$$\frac{db}{dv} = \frac{1}{1 + f \left[\left(\frac{v - b}{b - b_0}\right)^2 + \left(\frac{v - b}{b_g - b_0}\right)^2 \right]}$$

ook onder de volgende gedaante geschreven worden:

$$\frac{db}{dv} = \frac{1}{1 + \frac{1}{f} \frac{1 + x}{(1 - x)^2}},$$

en dus:

$$1 - \frac{db}{dv} = \frac{\frac{1}{f} \frac{1 + x}{(1 - x)^2}}{1 + \frac{1}{f} \frac{1 + x}{(1 - x)^2}}.$$

Voor

$$-\frac{v - b}{2} \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}} = \frac{db}{dv} \frac{f \left[\left(\frac{v - b}{b - b_0}\right)^2 + \left(\frac{v - b}{b_g - b_0}\right)^2 \right] - f \left(\frac{v - b}{v - b_0}\right)^3 \frac{(1 - x)^2}{1 + x}}{1 + f \left[\left(\frac{v - b}{b - b_0}\right)^2 + \left(\frac{v - b}{b_g - b_0}\right)^2 \right]}$$

vindt men:

$$-\frac{v - b}{2} \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}} = \frac{\frac{1}{f} \frac{1 + x}{(1 - x)^2} - \frac{1}{f} \frac{1}{(1 - x)(1 + x)}}{\left\{ 1 + \frac{1}{f} \frac{1 + x}{(1 - x)^2} \right\}^2}.$$

Voert men deze waarde in (5), dan verkrijgt men de volgende vergelijking:

$$\frac{\frac{3}{2}}{1 + f(1-x) \left(1 + \frac{\mu}{\sqrt{x}}\right)} = \frac{\frac{1}{f^2(1-x)^4} + \frac{1}{f} \frac{1}{(1+x)(1-x)}}{\left\{1 + \frac{1}{f} \frac{1+x}{(1-x)^2}\right\}^2}$$

of

$$\frac{\frac{3}{2}}{1 + f(1-x) \left(1 + \frac{\mu}{\sqrt{x}}\right)} = \frac{1 + f \left(\frac{1-x}{1+x}\right)^3}{\left\{1 + f \frac{(1-x)^2}{1+x}\right\}^2}.$$

Wij hebben hier een betrekking tusschen de 3 grootheden f , x en μ . Door gebruik te maken van de waarde die $\alpha = \frac{db}{dv}$ moet hebben om de kritische grootheden naar behooren weder te geven, hebben wij een betrekking tusschen f en x . Zij:

$$\frac{1}{1 + \frac{1}{f} \frac{1-x}{(1-x)^2}} = 0,132.$$

$$\text{Dan is } f \frac{(1-x)^2}{1-x} = 0,152 \text{ en } \left\{1 + f \frac{(1-x)^2}{1+x}\right\}^2 = 1,327.$$

Wij schrijven dus:

$$\frac{1,9905}{1 + f \left(\frac{1-x}{1+x}\right)^3} = 1 + f(1-x) \left(1 + \frac{\mu}{\sqrt{x}}\right).$$

Nemen wij $f = 2$ aan, dan vinden wij $1 - x = 0,358$ en kunnen wij μ berekenen. Met deze gegevens vinden wij $\mu = 0,234$, terwijl de vergelijking voor b , die wij hadden opgesteld voor μ de waarde $\frac{7}{19} = 0,368$ bevat. Hadden wij voor μ deze waarde behouden, dan zouden wij f hebben kunnen berekenen, en zouden wij niet 2 maar circa 1,8 gevonden hebben.

Volkomen overeenstemming is er dus niet. Of dit beteekent dat de gegeven vergelijking slechts een benadering is, of dat het niet

volkomen sluiten het gevolg is van de zeker niet *absolute* juistheid der waarnemingen moet voorloopig onbeslist blijven.

Zoo moet ik ook nog onverklaard laten het resultaat dat de reeks waarden van b oplevert, die voor $t = 13^{\circ},1$ opgegeven zijn. Deze reeks sluit wel nauwkeurig aan een formule van den gegeven vorm wat uit de volgende getallen blijkt. Neemt men weder $f = 2$, maar $b_0 = 0,0008$, en stelt men $b_g - b_0$ als onbekend, dan vindt men, weder met het kleinste volume beginnend:

	$v = 0,0020527$	$b_g - b_0 = 0,00165$
Vloeistof- volumes.	20937	164
	21822	1635
	22234	161
	22647	1622
Gasvolumes.	12933	1654
	13036	160
	13764	168

Ofschoon hierdoor overtuigend blijkt, dat het vloeistofgedeelte der isotherme en het gasgedeelte volkomen aan dezelfde vergelijking gehoorzamen, blijft onverklaard dat b_0 hier grooter gevonden wordt dan bij de reeks waarden bij hoogere temperatuur. Wel is b_g voor deze reeks inderdaad $0,00165 + 0,0008 = 0,00245$; maar ook dit verschil met $0,0026$, zooals bij ruim 30° , kan nog niet opgehelderd worden.

Ten slotte wil ik nog wijzen op een gevolg van de gegeven vergelijking voor b . Schrijft men:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v - b_0 - \frac{fRT}{p + \frac{a}{v^2} + \alpha(b - b_0)}}$$

of

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b_0) + fRT \frac{\alpha(b - b_0)}{p + \frac{a}{v^2} + \alpha(b - b_0)} = (1 + f)RT,$$

dan blijkt dat bij zeer hoogen graad van verdichting, als $\alpha(b-b_0)$ slechts een zeer klein gedeelte van $p + \frac{a}{v^2}$ zal zijn geworden, de toestandsvergelijking nadert tot

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b_0) = (1+f)RT.$$

De toestand nadert dus meer en meer tot zulk een, waarbij de samengestelde molekulen beschouwd kunnen worden als uiteengevallen in de afzonderlijke atomen. Met het verdwijnen van de atoomkrachten, zal de bewegingstoestand natuurlijk ook meer en meer naderen tot een vrije beweging der atomen in alle richtingen, en dus tot een bedrag voor de specifieke warmte, alsof er zooveel molekulen aanwezig zijn, als wij anders atomen zouden rekenen. Voor den vloeistoftoestand is daaromtrent experimenteel niets bekend. Maar in den vasten toestand wijst de wet van DULONG en PETIT in die richting. Voor den vasten toestand moeten wij dan nog bovendien met BOLTZMANN aannemen, dat de spec. warmte dubbel zoo groot gevonden zal worden, wegens de eigenschap van een vast lichaam om elk stoffelijk punt aan een vaste plaats gebonden te houden. Dat dubbele van het bedrag zal echter voor den vloeistoftoestand niet gevonden moeten worden.

Het bedrag van $\frac{\alpha(b-b_0)}{p + \frac{a}{v^2}}$ berekent men uit de vergelijking:

$$\frac{b-b_0}{v-b} = \frac{\frac{v-b}{fRT}}{p + \frac{a}{v^2} + \alpha(b-b_0)} = \frac{f}{1 + \frac{\alpha(b-b_0)}{p + \frac{a}{v^2}}}$$

of

$$\frac{\alpha(b-b_0)}{p + \frac{a}{v^2}} = f \frac{v-b}{b-b_0} - 1$$

Voor $v = 0,0020527$, $b_0 = 0,0008$ en $f = 2$, vindt men daarvoor een waarde van bijna 0,275.

Sterrekunde. — De Heer J. C. KAPTEYN spreekt: „*Over de Lichtkracht der vaste sterren.*”

1. *Gemiddelde parallax der sterren van bepaalde grootte en eigen beweging.*

In een elders uitgegeven opstel ¹⁾ werd voor de gemiddelde parallax $\bar{\pi}_{\mu, m}$ van sterren van bepaalde eigenbeweging μ en bepaalde grootte m (stelsel Potsdam) gevonden de formule

$$\bar{\pi}_{\mu, m} = \varepsilon^{m-5.5} \sqrt[p]{A \mu \dots} \quad (1)$$

De waarden der constanten werden, behalve voor het geheel der sterren, ook nog afzonderlijk afgeleid voor de sterren van den 1^{en} en voor die van den 2^{en} spectraaltypus (Secchi's notatie).

Gevonden werd

	Typ. I.	Typ. II.	Alle sterren.
A	0.116	0.0262	0.0387
p	1.11	1.54	1.405
ε	0.905	0.905	0.905

} . . (2)

De spectra werden, en zijn ook bij wat hier volgt, ontleend aan Pickering's „*Draper Catalogue*” tenzij uitdrukkelijk het tegendeel is aangegeven. Wij zullen dezen Catalogus verder met de letters D. C. aanduiden. Afgeleid werd deze betrekking uit

1^o De rechtstreeks bepaalde parallaxen en wel bijna uitsluitend uit de langere en best betrouwbare reeksen dezer bepalingen.

2^o Uit de gemiddelde parallax der sterren van verschillende grootte, naar de bepaling meegedeeld in de zitting van October 1897. ²⁾

Eene bevestiging van de waarden der parallax welke formule (1) geeft voor de sterren met uiterst zwakke eigenbeweging werd bovendien gevonden in het verschijnsel der sterke verdichting naar den Melkweg van de heldere sterren met zeer geringe eigenbeweging,

1) Publ. of the Astr. Labor. at Groningen No. 8, On the mean parallax of stars of determined proper motion and magnitude.

2) Slechts is aan de gemiddelde grootte der sterren 0—3.5 eene kleine correctie aangebracht, om die beter in overeenstemming te brengen met de beste photometrische bepalingen.

(zie Zittingsverslag Jan. 1893), vergeleken met die verdichting voor het geheel der zwakkere sterren.

De waarden voor typus I zijn betrekkelijk zeer onzeker. Dit is het gevolg daarvan, dat bij sterren van dezen typus, de grootere eigenbewegingen uiterst zeldzaam zijn, wat op zijn beurt weer ten gevolge heeft gehad, dat slechts de afstand van zeer weinige dezer sterren (en dit uitsluitend zeer heldere) rechtstreeks bepaald is.

Voor typus II zijn de omstandigheden veel gunstiger. Toch zijn ook de voor dezen typus en de voor alle sterren samen gegeven waarden nog als voorloopige aan te merken, welke door de hier volgende beschouwingen nog ietwat kunnen gewijzigd worden.

2. *Waarschijnlijkheid dat de parallax van een willekeurige ster hare gemiddelde waarde in eene bepaalde verhouding overtreft.*

In het aangehaalde opstel werd verder een poging gedaan om af te leiden de waarschijnlijkheid dat de parallax van eenige willekeurige ster haar gemiddeld bedrag berekend naar formule (1), in een gegeven verhouding overtreft. Bij deze bepaling, die noodwendig zeer ruw moest zijn, werd uitgegaan van de hypothese dat de grootheden

$$z = \log \frac{\pi}{\pi_0} \dots \dots \dots (3)$$

waarin π de ware, π_0 de *waarschijnlijkste* parallax is, verdeeld zijn in overeenstemming met de foutenwet.

Door deze hypothese wordt het zoeken van de gewenschte waarschijnlijkheid teruggebracht tot het bepalen van één enkele grootheid, waarvoor gekozen werd het waarschijnlijk bedrag (ϱ) van z .

Het verband van de waarschijnlijkste parallax π_0 met de gemiddelde parallax $\bar{\pi}$ wordt gegeven door de formule

$$\pi_0 = \bar{\pi} \cdot e^{-\frac{\varrho^2}{4 \text{ mod}^2 (0.47694\dots)^2}} = \bar{\pi} \cdot e^{-5.827\varrho^2} \dots \dots (4)$$

Op verschillende wijzen werd uit de waargenomen parallaxen de waarde van ϱ afgeleid. Gevonden werd daarvoor

$$\varrho = 0.19 \pm 0.02 \dots \dots \dots (5)$$

waarmede (4) wordt

$$\pi_0 = 0.810 \bar{\pi} \dots \dots \dots (6)$$

De werkelijke onzekerheid dezer waarde van ϱ is waarschijnlijk

wel wat grooter dan door de WF wordt uitgedrukt. Er kan echter geen twijfel aan bestaan dat werkelijk ϱ zeer klein is, zoodat blijkt, dat wij in de eigenbeweging tezamen met de grootte van een ster, een zeer goed criterium van afstand bezitten. Het is gemakkelijk met behulp van de waarde (5) een tafel te berekenen welke de waarschijnlijkheid aangeeft dat de parallax van een willekeurige ster $a \times$ zijn gemiddelde waarde $\bar{\pi}$ overtreft. Zulk een tafel is gegeven in het aangehaalde opstel. Het blijkt, dat er een kans 0.5 is, dat de parallax van een willekeurige ster ligt tusschen

$$0.523 \bar{\pi} \text{ en } 1.255 \bar{\pi} \text{ of wel tusschen } \frac{\pi_0}{1.55} \text{ en } 1.55 \pi_0,$$

zijnde π_0 de naar formules (1) en (6) berekende waarschijnlijke parallax.

De onzekerheid van al deze bepalingen (met uitzondering van die voor Typus I misschien) zijn reeds zoo klein, dat de poging gerechtvaardigd is, om uit deze gegevens in verband met de bekende aantallen van sterren van bepaalde grootte en eigenbeweging af te leiden de aantallen van sterren van bepaalde schijnbare grootte binnen bepaalde afstand van het zonnestelsel en daaruit weder te besluiten tot de betrekkelijke frequentie van sterren van bepaalde absolute lichtkracht.

3. *Gegevens voor eigenbeweging, grootte en aantallen sterren van bepaalde grootte.*

Voor het N. Halfrond laten zich tamelijk wel alle noodige gegevens omtrent de eigenbeweging van de sterren helderder dan 6.5 vinden uit AUWERS BRADLEY.

Ik heb aan de uit dit werk ontleende eigenbewegingen aangebracht de volgende correcties:

- a. Eene correctie voortvloeiende uit eene verbetering der praecessie met -0.000446 maal haar bedrag;
- b. eene verbetering van de declinatiebewegingen van -0.008 voor declinaties bezuiden $+51^\circ 30'$ en van -0.001 voor meer Noordelijke declinaties.

Deze correcties zijn nog niet de beste die gegeven kunnen worden, maar verschillen daarvan toch slechts uiterst weinig. Voor zwakkere sterren zijn de gegevens omtrent eigenbeweging zeer veel onzekerder. Toch heb ik uit een aantal verschillende bronnen daaromtrent nog zooveel bijeengebracht dat wat uit deze sterren zich laat afleiden, althans nog als een goede contrôle kan dienen op hetgeen wij uit de heldere sterren vinden zullen.

Omtrent de aantallen sterren van bepaalde grootte werden de volgende bronnen gebruikt:

a. *Gore*. The hundred brightest stars. Knowledge Sept. 1900 p. 202.

b. *Kobold*. (Vierteljahrsschr. der A. G. Vol. 34 p. 213).

Uit deze twee bronnen konden terstond ontleend worden de aantallen sterren van verschillende grootte tot aan de grootte 5.5, naar photometrische bepalingen. Slechts een correctie van $+ 0^m 17$ (vgl. Potsdam Obs. Dl. 13 p. 459) was aan te brengen ter herleiding op de schaal van Potsdam.

c. Voor zwakkere sterren werden de gegevens van de BD gebruikt. De correcties noodig om de grootten van dit werk te herleiden op het stelsel van Potsdam, zijn tegenwoordig vrij wel bekend.

Voor de grootten 3.0—7.0 door de Potsdammer Dm (Potsd. Obs. Dl 13 p. 454) voor de grootten 6.5—9.0 door de onderzoekingen van SEELIGER (Betracht. üb. die räumliche Vertheilung der Fixsterne. Abh. der K. bayer. Ak. der Wiss. 2^e Cl. 19^{er} Bd. 3^e Abth. S. 21).

Het gemiddelde werd hier genomen van de opgaven van SEELIGER voor de declinaties 0—49°. De gegevens van SEELIGER, herleid op Potsdam, stemmen zeer goed met de aldaar rechtstreeks gevonden waarden voor de grootten 6.5 en 7.0.

Ik vind uit al deze gegevens de volgende vergelijking van de grootten der BD met de photometrische grootten van Potsdam, voor welke zooals men weet

$$\log \frac{\text{helderh. der sterren van de grootte } m}{\text{helderh. der sterren van de grootte } m + 1} = 0.4 \text{ is (7)}$$

BD.	Potsdam.	
3.0	3.38	
4.0	4.25	} (8).
5.0	5.08	
6.0	6.01	
6.5	6.59	
7.0	7.13	
7.5	7.68	
8.0	8.18	
8.5	8.77	
9.0	9.37	

Aangenomen werd dat de grootten van AUWERS BRADLEY homogeen zijn met die van de BD.

Voor de aantallen sterren vind ik, uit de aangegeven bronnen, zorgvuldig herleidende op afgeronde waarden der grootte naar de Potsdammer schaal:

Potsd. grootte.	totaal	Typ. I + II alleen.	
tot 1.50	18	17	} . (9)
1.50—2.50	51	47	
2.50—3.50	145	133	
3.50—4.50	466	456	
4.50—5.50	1 508	1 476	
5.50—6.50	4 944	4 839	
6.50—7.50	15 370	15 043	
7.50—8.50	45 530	44 561	
8.50—9.50	153 830	150 557	

De in de laatste kolom gegeven aantallen sterren, uitsluitend behoorende tot den 1^{en} en 2^{en} spectraaltypus, werden verkregen:

Voor de grootte 0—3.5 uit Mc CLEAN's bepalingen; voor de overigen door vermenigvuldiging van de getallen der voorlaatste kolom met $\frac{46}{47}$.

Deze verhouding werd gevonden door tellingen gemaakt op den D.C.

4. Aantallen sterren wier eigenbeweging ligt tusschen bepaalde grenzen.

In de volgende tafel zijn de aantallen sterren aangegeven, welke ik vond binnen verschillende grenzen van eigenbeweging en grootte. Dat niet de totaal aantallen, maar slechts die van de twee eerste spectraaltypen werden afgeleid, heeft zijn grond alleen daarin, dat deze uit reeds vroeger gemaakte tellingen wat gemakkelijker af te leiden waren. Het is practisch van geen belang.

TAFEL I. Aantal sterren Typ. I + Typ II. aan den geheelen hemel.

μ	M.	1.5-2.5	2.5-3.5	3.5-4.5	4.5-5.5	5.5-6.5	6.5-7.5	7.5-8.5	8.5-9.5
	Gem. μ	2.1	3.1	4.1	5.1	6.1	7.1	8.1	9.1
0".000—0".009	0".005	6	5	22	90	343	1504	9010	38257
.010— .019	.015	4	15	52	194	638	1896	7313	28184
.020— .029	.025	1	10	41	177	595	1910	5882	21225
.030— .039	.035	3	16	27	188	542	1910	4768	15809
.040— .049	.045	3	12	27	93	461	1499	3877	12045
.050— .059	.055	5	13	22	86	357	1249	3342	9184
.060— .069	.065	1	4	25	77	252	963	2540	6775
.070— .079	.075	2	2	18	71	247	752	1827	4968
.080— .089	.085		5	25	45	209	692	1337	3614
.090— .099	.095	1	9	17	54	200	646	802	2409
.100— .149	.125	5	10	57	152	424	963	1649	4373
.150— .199	.175	5	9	34	79	181	420	1070	2033
.200— .299	.25	5	11	32	73	200	315	670	919
.300— .399	.35	1	3	17	43	105	75	178	422
.400— .499	.45		5	12	18	34	121	133	196
.500— .599	.55	1	3	8	7	24	38	53	60
.600— .699	.65	2		2	7	5	24	32	36
.700— .799	.75			9	5	10	17	27	26
.800— .899	.85	1		3	2		12	13	16
0.900— 0.999	0.95				2		6	9	10
1.000— 1.199	1.1		1	3	5		7.5	9	10
1.200— 1.399	1.3			3	2	5	12.0	9	7.6
1.400— 1.599	1.5				2		4.5	4.4	6.0
1.600— 1.799	1.7						1.5	4.4	1.5
1.800— 1.999	1.9			2	2		1.5	0.0	1.5
2.000— 2.999	2.5		1				6.0	8.9	6.0
3.000— 3.999	3.5					5	3.0	4.5	6.0
4.000— 4.999	4.5				2		1.5		3.0
5.000— 5.999	5.5					5			
6.000— 6.999	6.5						1.5	4.5	4.5
7.000— 7.999	7.5								
Totaal		46	134	458	1476	4842	15 042	44 576	150 607

De sterren helderder dan 1.5 werden hier geheel weggelaten, omdat van al deze sterren de parallax reeds gemeten is en dus voor de latere tabellen terstond aan de waarneming konden ontleend worden.

Grootte 1.5—3.5. Deze sterren werden voor den geheelen hemel (N. en Z. Halfond) ontleend aan NEWCOMBS Fundamenteaal Catalogus. Voor die sterren, die te zuidelijk zijn voor den D.C. zijn de spectra ontleend aan Mc. CLEANS *Spectra of Southern Stars* (London 1898).

Grootte 3.5—6.5. Voor deze sterren werden de verbeterde eigenbewegingen van AUWERS BRADLEY¹⁾ geteld, nadat de grootten van den catalogus naar (8) waren verbeterd. Totaal bleken aanwezig te zijn van de grootten 3.6—4.5; 4.6—5.5; 5.6—6.5 de aantallen 297, 652, 1017, zoodat om de zoeven gegeven aantallen (9) voor den geheelen hemel te krijgen, respect met de factoren 1.535, 2.264, 4.758 te vermenigvuldigen was. (Deelt men dus de aantallen in de tafel door deze getallen, zoo krijgt men de aantallen sterren, die werkelijk in BRADLEY voorkomen).

Grootte 6.5—9.5. Uit verschillende bronnen (AUWERS BRADLEY, AUWERS *A G C*, BOSS *A G C*, PORTERS cat. van eigenbewegingen, verbonden met tellingen verricht op LALANDES en BESSELS catalogussen) werden bepaald welke fractie de sterren met eigenbeweging 0"00—0"10, 0"10—0"15, 0"15—0"20 . . . uitmaken van het geheel. De onderverdeling der eigenbewegingen van 0"00—0"10 werd daarna gemaakt door het opstellen van een zeker aantal plausible veronderstellingen, waaraan de aantallen kleine eigenbewegingen met zekerheid of waarschijnlijkheid moeten voldoen. Nadere uiteenzettingen omtrent dit punt moeten bewaard blijven voor een latere meer uitvoerige publicatie. De gevonden fracties leverden dan de getallen in de tafel, door vermenigvuldiging met de totalen (9).

Om de rekening af te korten zonder practisch schade te doen aan de nauwkeurigheid werd nu aan alle sterren wier grootte ligt tusschen 3.5 en 4.5; 4.5 en 5.5 . . . de grootte 4.1²⁾ resp. 5.1 . . . toegeschreven. Evenzoo werd voor alle sterren met eigenbeweging tusschen 0"000—0"009; 0"010—0"019 . . . aangenomen de gemiddelde eigenbeweging 0"005, 0"015 enz.

¹⁾ Uitgesloten werden de onvolledig door BRADLEY waargenomen sterren en eenige anderen, zoodat er in het geheel 2640 beschikbaar bleven.

²⁾ Als $A_m = K \cdot a^m$ = aantal sterren van de grootte m of helderder, zoo zal de gemiddelde grootte \bar{m} tusschen m en $m + 1$ zijn $\bar{m} = m - \frac{1}{1-a} + \frac{a}{a-1}$. . . Voor photometrische grootten vind ik gemiddeld $a = 3.266$, waardoor wordt $\bar{m} = m + 0^m 596$, waarvoor boven genomen werd $m + 0.6$.

Voor elke grootte en elke eigenbeweging in de argumenten van tabel 1 voorkomende werd nu naar (1) de gemiddelde parallax $\bar{\pi}$ gerekend. Zoo werd bijv. gevonden voor

$$\text{EB } 0''045, \text{ mag } 6.1 \quad \bar{\pi} = 0''0102,$$

welke waarde nu de gemiddelde parallax voorstelt van de 461 sterren wier EB en grootte naar tabel 1 ligt tusschen de grenzen $0''040$ en $0''050$ resp. 5^m5 en 6^m5 . Met behulp van de boven reeds aangehaalde tabel is nu gemakkelijk te berekenen, hoeveel van deze 461 sterren een werkelijke parallax hebben, gelegen tusschen bepaalde grenzen. Men vindt als volgt:

π tusschen de grenzen.	fractie van het geheel	Aantal.
$0''00000$ en $0''00100$	0.001	0
00100 » 00158	.004	2
00158 » 00251	.028	13
00251 » 00398	.097	45
00398 » 00631	.209	96
00631 » 0100	.275	127
0100 » 0158	.226	104
0158 » 0251	.116	54
0251 » 0398	.0358	16.5
0398 » 0631	.0068	3.1
$> 0''0631$.0009	0.4
	1.000	461

Dezelfde berekening herhalende voor alle getallen in de tabel 1 werd aanstonds het volgende overzicht verkregen ¹⁾.

¹⁾ Een soortgelijke tabel werd door mij reeds in het vorige jaar gepubliceerd. (Publ. of the Astr. Lab. at Groningen N^o. 1 p. 93). De afwijkingen zijn toe te schrijven aan de veel zorgvuldiger studie welke sedert aan dit onderwerp kon worden gewijd.

TAFEL 2. Aantal parallaxen aan den geheelen hemel (Typ. I + Typ. II).

π	Mag		—0.9	0.1	1.1	2.1	3.1	4.1	5.1	6.1	7.1	8.1	9.1	Vol.
	$\bar{\pi}$	$\bar{\pi}$												
0".00000—0".00100						0.4	0.5	3.0	18.0	84.0	440.0	3016.0	15363.8	
.00100— .00158	0".00118					1.0	2.0	8.0	34.0	152.0	667.0	3658.0	16197.0	3140 000
.00158— .00251	.00187	1				1.9	2.7	15.2	76.0	306.0	1216.0	5419.0	21953.0	788 000
.00251— .00398	.00396					2.9	7.9	29.1	141.0	531.0	1942.0	6912.0	25578.0	198 000
.00398— .00631	.00469					3.8	14.9	48.7	211.0	770.8	2642.0	7880.0	26044.0	49 700
.00631— .0100	.00743	1				5.1	20.2	64.7	255.5	901.0	2899.7	7352.0	20977.0	12 500
.0100— .0158	.0118					6.1	23.7	74.6	248.8	833.5	2403.2	5278.5	14067.5	3 140
.0158— .0251	.0187					7.3	21.8	74.5	209.4	614.3	1556.9	3003.9	6789.5	788
.0251— .0398	.0296					6.5	47.6	59.2	142.4	367.5	780.5	1338.0	2568.4	198
.0398— .0631	.0469					5.2	11.5	40.1	78.8	177.2	332.5	496.4	792.1	49.7
.0631— .0100	.0743	1				3.3	6.4	23.3	37.7	69.1	114.6	157.3	207.9	12.5
.0100— .158	.118	1				1.6	3.0	11.4	15.3	22.9	39.2	45.8	50.0	3.14
>.158	.204	1				0.9	1.8	6.2	8.1	12.7	18.4	19.6	18.8	1.05
		2	5	10	46.0	134.0	458.0	1476.0	4842.0	15042.0	44576.5	150607.0		

In de tweede kolom zijn de gemiddelde parallaxen $\bar{\pi}$ gegeven, berekend naar de formule

$$\frac{5}{3} \frac{1}{\bar{\pi}} = \frac{\frac{1}{\pi_2^5} - \frac{1}{\pi_1^5}}{\frac{1}{\pi_2^3} - \frac{1}{\pi_1^3}} \dots \dots \dots (10)$$

Deze parallax $\bar{\pi}$ is zoodanig dat de daarmee berekende absolute grootte (zie volgende §) overeenkomt met de gemiddelde absolute grootte aller sterren binnen de grenzen π_1 en π_2 van de parallax.

In de laatste kolom zijn de volumina berekend van de bolschillen besloten tusschen stralen overeenkomende met de parallaxen van de 1^e kolom. Als eenheid van volumen werd genomen het volumen van een kubus, waarvan de zijde eene lengte heeft overeenkomende met eene parallax van 0"1. In de kolommen der schijnbare grootten — 0.9, 01, 1.1 zijn de rechtstreeks gemeten parallaxen ingeschreven.

6. Absolute lichtkracht en absolute grootte.

Ik wil als eenheid van lichtkracht invoeren het totaal lichtend vermogen van de zon. Het is zeker waar, dat onze kennis van de betrekking tusschen de lichthoeveelheid, die wij ontvangen van de zon en van bepaalde vaste sterren nog gebrekkig is. Bezwaar zal daaruit echter niet ontstaan, omdat bij later, nauwkeuriger vaststelling dezer betrekking onze resultaten voor de lichtkracht slechts met een bepaalde constante te vermenigvuldigen zullen zijn om met de nieuwe metingen in overeenstemming te worden gebracht.

Ik zal hier aannemen de bepaling: zonlicht = 40.000.000.000 ¹⁾ maal licht van Wega. Naar de metingen in Potsdam is de schijnbare grootte van Wega 0.41. Men leidt uit deze gegevens gemakkelijk af dat de zon, gebracht op den afstand overeenkomende met $\pi = 0''10$, zou hebben de schijnbare grootte 5.48. Ik neem daarvoor rond 5^m.5, wat toevallig overeenstemt met de gemiddelde grootte der Bradley sterren.

¹⁾ Young General Astronomy p. 213.

Zij nu verder

L = de absolute lichtkracht van een ster van de schijnbare grootte m en parallax = π ,

zoo vindt men licht, wegens de betrekking (7),

$$\log L = 0.2000 - 0.4 m - 2 \log \pi (11)$$

Noemt men verder *absolute grootte* (M) van een ster wier parallax π en afstand r is, de schijnbare grootte welke die ster hebben zou wanneer ze gebracht werd op een afstand van de zon overeenkomende met een parallax van $0''1$, zoo heeft men:

$$M = m - 5 \log r = m + 5 + 5 \log \pi = 5.5 - 2.5 \log L . (12)$$

Deze formule geeft 5.5 voor de absolute grootte van de zon, in overeenstemming met wat boven gezegd werd.

7. *Afleiding der stersdichtheid en der helderheidskromme.*

Met behulp van (11) en (12) kan men nu tafel 2 terstond veranderen in eene andere waarin het argument: schijnbare grootte, vervangen is door het argument $\log L$ of M .

Doet men dit en deelt men door de volumina in de laatste kolom aangegeven, zoo krijgt men, logaritmen nemende, het volgende tafeltje: (pag. 724)

Het eenige, wat in deze tafel verklaring noodig heeft, is de laatste rij van getallen. De getallen, die men vinden zou door deze rij geheel af te leiden als de vorige, zouden gelden voor de waarden 1.94, 1.54, 1.14 enz. van $\log L$. Om in overeenstemming te blijven met het overige der tafel, heb ik daaruit door interpolatie tusschen de logaritmen de waarden afgeleid corresponderende met de waarden 2.02, 1.62, 1.22 van $\log L$.

Uit deze tafel laat zich ook nog de schijnbare grootte der sterren aflezen. De getallen toch behoorende bij dezelfde schijnbare grootte staan nu schuin onder elkaar. Om dit aflezen gemakkelijker te

T A F E L 3. Log. aantal sterren per volumen éénheid.

Gem. π	M.		Log. aantal sterren per volumen éénheid																Dichtheid			
	r	$\log L$	—7.55	—6.55	—5.55	—4.55	—3.55	—2.55	—1.55	—0.55	0.45	1.45	2.45	3.45	4.45	5.45	6.45	7.45		8.45	9.45	10.45
0 ⁰⁰ .00118	84.7	3.51	3.81	4.40	5.033	5.685	6.326	7.068	7.713	8.446	9.201	9.719	0.225	0.651	0.935	1.113	1.202	1.220	1.201	1.266	1.357	0.648
.00187	53.5	4.11	4.38	4.53	5.286	5.984	6.589	7.188	7.838	8.446	9.111	9.719	0.295	0.580	0.830	1.113	1.202	1.220	1.201	1.266	1.357	0.648
.002906	33.8			5.18	5.60	6.167	6.852	7.428	7.992	8.543	9.111	9.719	0.225	0.651	0.935	1.113	1.202	1.220	1.201	1.266	1.357	0.648
.00469	21.3				5.88	6.477	6.901	7.628	8.190	8.726	9.201	9.719	0.225	0.651	0.935	1.113	1.202	1.220	1.201	1.266	1.357	0.648
.00743	13.5		5.90	5.90	5.90	6.613	7.209	7.714	8.310	8.858	9.366	9.769	0.225	0.651	0.935	1.113	1.202	1.220	1.201	1.266	1.357	0.648
.0118	8.47						7.28	7.878	8.377	8.899	9.423	9.854	0.225	0.651	0.935	1.113	1.202	1.220	1.201	1.266	1.357	0.648
.0187	5.35							7.97	8.441	8.975	9.423	9.892	0.295	0.580	0.830	1.113	1.202	1.220	1.201	1.266	1.357	0.648
.02906	3.38							8.00	8.52	8.949	9.476	9.857	0.269	0.596	0.830	1.113	1.202	1.220	1.201	1.266	1.357	0.648
.0469	2.13							8.32	8.60	9.021	9.364	9.907	0.200	0.552	0.812	0.999	1.202	1.220	1.201	1.266	1.357	0.648
.0743	1.35								8.90	9.021	9.422	9.709	0.270	0.479	0.742	0.962	1.100	1.220	1.201	1.266	1.357	0.648
.118	0.85								9.51	9.51	9.422	9.71	0.270	0.560	0.688	0.863	1.097	1.164	1.201	1.266	1.357	0.648
.204	0.49								9.98	9.98	9.98	9.98	0.219	0.004	0.173	0.663	0.864	1.041	1.210	1.266	1.357	0.648

maken, zijn in de tafel de getallen, behoorende bij de schijnbare grootte 3.1 tot 7.1 binnen dikkere lijntjes ingesloten. Voor de overzichtelijkheid is dit niet van belang ontbloot omdat het bij de beoordeeling van het gewicht der verschillende getallen van belang is, aanstonds te kunnen zien tot welke schijnbare grootte de gegeven getallen behooren. Wegens de geringe talrijkheid der sterren 2.1, 1.1 enz. zullen bijvoorbeeld de meest linksche, niet binnen de dikkere lijnen ingesloten getallen van de tafel, een zeer geringe waarde hebben. Evenzoo, hoewel om andere redenen, de meest rechtsche getallen behoorende aan de grootten 8.1 en 9.1, althans voor de kleinere waarden van de parallax.

De tafel is overigens niets anders dan een tafel voor de log. der stersdichtheid voor verschillende waarden van de absolute grootte (of absolute lichtkracht).

De volstreckte stersdichtheid, d. w. z. het *totaal* aantal sterren van elke mogelijke helderheid per volumen eenheid, laat zich natuurlijk niet bepalen, omdat we de allerzwakste sterren niet kennen. Wel echter laat zich de dichtheid bepalen, uitgedrukt in diezelfde dichtheid op bepaalden afstand van de zon als eenheid.

Ik kies daarvoor voorloopig de afstand overeenkomende met de parallax 0.0296. Daarbij wordt verondersteld, dat de helderheidskromme dezelfde is voor verschillenden afstand van de zon. Onder helderheidskromme versta ik de kromme die voor elke absolute grootte aangeeft het aantal sterren per eenheid van volumen. Deze kromme geeft de verhouding aan in welke de aantallen sterren van verschillende schijnbare grootte aan den hemel *zouden* voorkomen als ze alle waren uitgespreid over het boloppervlak voor hetwelk $\pi = 0^{\circ}1$ is. In de hier volgende tabellen zullen niet de aantallen sterren van elke absolute grootte zelve gegeven worden, maar hunne logarithmen. Tengevolge van de gemaakte veronderstelling nu is noodwendig de verhouding der volstreckte stersdichtheden dezelfde als die der dichtheden voor elke afzonderlijke absolute grootte.

Ware de stersdichtheid constant zoo moesten in tafel 3 de getallen in elke verticale kolom dezelfde zijn. Voor het midden van de tafel is dit met ruwe benadering het geval; voor de groote en kleine afstanden daarentegen niet.

Op welke wijze ik de dichtheden, gegeven in de laatste kolom, heb bepaald, zal misschien het best door een voorbeeld blijken.

Het aantal sterren (niet de log.) per vol. eenheid bedraagt voor de sterren van de absolute grootte, - 6.55, - 5.55, - 4.55, - 3.55, tezamen

bij $\pi = 0''00118$, (schijnb. gr. 2.5—6.5) 0.000 0623

„ „ = $0''00187$, (schijnb. gr. 1.5—5.5) .000 1215

Hieruit volgt voor de verhouding der dichtheiden Δ_1 en Δ_2

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = 0.513$$

Voor een tweede bepaling heeft men voor de sterren van de absolute grootte -6.55 tot -2.55 tezamen

bij $\pi = 0''00118$ (schijnb. gr. 2.5—7.5) 0.000 2743

„ „ = $0''00187$ (schijnb. gr. 1.5—6.5) 0.000 5095

waaruit

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = 0.538.$$

Uit de tweede waarden 0.513 en 0.538 werd het midden genomen, gevende aan het eerste (dat overwegend afhangt van de aantallen sterren wier schijnbare grootte 6.1 en 5.1 is) een tweemaal grooter gewicht dan aan het tweede (dat overwegend afhangt van de aantallen sterren van de schijnbare grootte 7.1 en 6.1).

Op dezelfde wijze werd de verhouding gevonden der dichtheden bij de opvolgende afstanden tot de zon ($\pi = 0''00118, 0''00187, 0''00296$ enz.). Deze verhoudingen tezamen met de dichtheid 1. — aangenomen voor den afstand corresponderend met $\pi = 0''0296$, leveren de waarden gegeven in de laatste kolom van tafel 3.

Trekt men nu van elke rij van getallen uit deze tafel af de corresponderende logaritmische der dichtheid, d.i. met andere woorden, herleidt men nu alles op de dichtheid bij $\pi = 0''0296$ zoo komt de volgende tafel: (pag. 727).

De getallen van deze tafel bepalen nu klaarblijkelijk wat wij boven de helderheidskromme noemden.

De gemiddelden zijn genomen gevende aan de verschillende waarden de volgende gewichten :

T A F E L 4. Log. aantal sterren per vol. éénheid herleid op $\tau = 0'0296$.

<i>M.</i>	-7.55	-6.55	-5.55	-4.55	-3.55	-2.55	-1.55	-0.55	0.45	1.45	2.45	3.45	4.45	5.45	6.45	7.45	8.45	9.45	10.45
Gem. π	5.22	4.82	4.42	4.02	3.62	3.22	2.82	2.42	2.02	1.62	1.22	0.82	0.42	0.02	9.62	9.22	8.82	8.42	8.02
<i>log.</i> <i>L.</i>																			
0".00118	4.42	4.72	5.31	5.947	6.599	7.240	7.982	8.627											
.00187	4.74	5.01	5.16	5.917	6.615	7.220	7.819	8.469	9.077										
.00296			5.56	5.98	6.546	7.231	7.807	8.371	8.922	9.490									
.00469				6.06	6.660	7.174	7.811	8.373	8.909	9.384	9.902								
.00743		5.96	5.96	5.96	6.674	7.270	7.775	8.371	8.919	9.427	9.850	0.256							
.0118						7.29	7.885	8.384	8.906	9.430	9.891	0.232	0.658						
.0187							7.96	8.428	8.962	9.410	9.879	0.282	0.567	0.922					
.0296							8.00	8.52	8.949	9.476	9.857	0.269	0.596	0.830	1.113				
.0469							8.36	8.64	9.059	9.402	9.945	0.238	0.590	0.850	1.037	1.240			
.0743								8.98	8.98	9.503	9.790	0.351	0.560	0.823	1.043	1.181	1.301		
.118								9.64	9.64	9.84	9.84	0.110	0.690	0.818	0.993	1.227	1.294	1.331	
.204								0.17	0.17	0.41	0.41	0.19	0.361	0.851	1.052	1.229	1.398	1.454	1.445
Gemidd.	(4.42)	4.72	5.27	5.943	6.601	7.232	7.809	8.376	8.920	9.431	9.879	0.264	0.583	0.830	1.024	1.229	1.398	1.45	(1.44)
	(4.38)	4.68	5.27	5.931	6.589	7.215	7.806	8.372	8.909	9.410	9.863	0.261	0.601	0.857	1.048	1.239	1.408	1.46	(1.45)

A. In de kolommen der absol. grootte —6.55, —5.55. . . . tot + 0.45

B. " " " " " " " 1.45, 2.45 8.45

schijnbare grootte	A.	B.
helderder dan 2.5	0	0
3.1	2	2
4.1	5	5
5.1	14	7
6.1	21	7
7.1	3	1
zwakker dan 7.5	0	0

Deze gewichten zijn ten allerruwste evenredig met de aantallen sterren in BRADLEY, die hebben medegewerkt tot het voortbrengen der getallen in tafel 4.

Het is duidelijk, dat de eindgemiddelden slechts in geringe mate afhangen van de waarden die wij voor de stersdichtheden vonden. Men kan ze daarvan geheel onafhankelijk afleiden. Men vindt bijv. terstond uit tafel 3 voor

$$\log \frac{\text{aantal sterren van de absolute grootte } -1.55}{\text{ " " " " " " " } -2.55}$$

de volgende getallen (ingehaakt de daaraan toegekende gewichten)

$$0.599 \text{ (3)}$$

$$0.576 \text{ (5)}$$

$$0.637 \text{ (3)}$$

$$0.505 \text{ (1)}$$

$$\text{Gemidd. } 0.591.$$

Leidt men op dezelfde wijze de waarde af van al de overige verhoudingen tusschen de aantallen sterren, behoorende bij twee opvolgende grootten, zoo behoeft men voor de volledige kennis van de helderheidskromme nog slechts voor één bepaalde waarde dezer grootte het aantal sterren per eenheid van volumen te kennen. Dit getal werd verkregen door zoo goed mogelijk aan te sluiten aan de

reeds boven gevonden kromme. De verkregen getallen zijn in tabel 4 in de laatste regel gegeven. Men ziet dat de afwijkingen der op beide wegen verkregen uitkomsten slechts onbeteekenend verschillen.

8. *Invloed der onzekerheid van de constanten in formule (1).*

Om te kunnen beoordeelen in hoever de hier gevonden waarden nog afhankelijk zijn van de onzekerheden in de ten grondslag gelegde waarden der grootheden ϱ , ε , π_{55} heb ik daaraan zekere veranderingen gegeven, die hoogstwaarschijnlijk buiten, ten deele *ver* buiten, de grenzen der werkelijke onzekerheden liggen.

Wat de π_{55} (d. i. de gemiddelde parallax der sterren van de grootte 5.5 en de E. B. μ) betreft, deze zijn hoofdzakelijk onzeker: 1^o. wegens de overgebleven onzekerheden in de rechtstreeks gemeten parallaxen, 2^o. wegens de overgebleven onzekerheid in de liniaire zonsbeweging, waardoor de uit de parallaktische beweging getrokken gemiddelde parallaxen in boogseconden om te rekenen zijn.

Nu is het duidelijk, dat als men alle parallaxen met denzelfden zeer weinig van 1 verschillende factor vermenigvuldigt, het eenige effect daarvan zijn zal, dat ook alle dichtheden met een bepaalden zeer weinig van 1 verschillende factor vermenigvuldigd zullen worden. Bekommeren wij ons dus voorloopig niet om de allerhoogste nauwkeurigheid in de absolute waarde der dichtheden, zoo kunnen wij de twee bovengenoemde onzekerheden of uitsluitend op de groote, rechtstreeks gemetene of uitsluitend op de kleine uit de parallactische beweging afgeleide parallaxen laten drukken.

Ik deed het laatste en zorgde er dus voor, dat de rechtstreeks gemeten parallaxen door de nieuwe formule behoorlijk voorgesteld bleven. Voor de snelheid van het zonnestelsel (h) werd bij de afleiding der bovenstaande formule (1) gebruik gemaakt van de vroeger afgeleide waarde ¹⁾ $h = 16.7 \pm 1.15$ kilometer per seconde.

Eenige maanden geleden ²⁾ werd door CAMPBELL, uit het veel uitgebreider materiaal door hem zelf verzameld, afgeleid de waarde $h = 19.9 \pm 1.52$ kilometer. Voor de gemiddelde snelheid der vaste sterren in de ruimte vindt hij bovendien 34.1 kilometer.

Uit deze laatste volgt (Vgl. de methode uiteengezet Verslag der Vergad. October 1897) een tweede waarde, die niet veel van $h = 18.3$ kan verschillen. Als eind-uitkomst van CAMPBELL zal men dus ongeveer de waarde $h = 19.0$ moeten nemen. Alles bijeen komt mij de waarde

¹⁾ Verslag der Vergad. October 1897.

²⁾ Astrophys. Journ. Jan. 1901, p. 81 en volgende.

en voor de helderheidskromme (na bijvoeging van de constanten -0.081 , $+0.056$ en -0.104 aan de waarden I, II, III)

TAFEL 6. Helderheidskromme.

(Log. aantal sterren per vol. éénh. bij $\pi = 0''0296$).

Log. <i>L</i> .	<i>M</i> .	I — 0.081	II + 0.056	III — 0.104	IV	V
5.22	— 7.55	(4.34)				
4.82	— 6.55	4.64			4.65	4.60
4.42	— 5.55	5.19	(5.71)	(5.82)	5.29	5.17
4.02	— 4.55	5.862	5.71	5.94	5.960	5.928
3.62	— 3.55	6.520	6.46	6.58	6.601	6.586
3.22	— 2.55	7.141	7.165	7.142	7.189	7.210
2.82	— 1.55	7.728	7.838	7.682	7.764	7.815
2.42	— 0.55	8.295	8.431	8.227	8.323	8.380
2.02	0.45	8.839	8.993	8.735	8.852	8.922
1.62	1.45	9.350	9.564	9.311	9.340	9.413
1.22	2.45	9.798	9.995	9.763	9.769	9.839
0.82	3.45	0.183	0.285	0.174	0.117	0.190
0.42	4.45	0.502	0.480	0.521	0.452	0.478
0.02	5.45	0.749	0.533	0.622	0.660	0.680
9.62	6.45	0.943	0.601	0.687	0.850	0.836
9.22	7.45	1.148	1.132	1.389	1.084	1.026
8.82	8.45	1.317	1.20	1.607	1.248	1.102
8.42	9.45	(1.37)	(1.3)	(1.7)		(1.10)
8.02	10.45	(1.36)	(1.4)	(1.8)		(1.11)

De discussie der dichtheden wensch ik te bewaren voor eene volgende mededeeling, omdat het hierbij noodig zal zijn, van den beginne af de streken van verschillende galactische breedte gescheiden te houden. Naar ik meen is er uitzicht, dat wanneer daarbij ook nog andere gegevens van de waarneming worden ingevoerd, deze discussie zal leiden tot een beter inzicht van den werkelijken bouw van het melkwegstelsel.

<i>M.</i>	I Mag. 3.1, 5.1, 7.1	II Mag. 4.1, 6.1, 8.1	I—II
—6.55	4.730		
—5.55	5.183	5.272	—0.089
—4.55	5.957	5.930	+ .027
—3.55	6.638	6.561	+ .077
—2.55	7.229	7.233	— .004
—1.55	7.815	7.883	— .068
—0.55	8.349	8.454	— .105
0.45	8.875	9.013	— .138
1.45	9.368	9.482	— .114
2.45	9.821	9.927	— .106
3.45	0.222	0.280	— .058
4.45	0.576	0.593	— .017
5.45	0.882	0.797	+ .085
6.45	1.163	0.968	+ .195
7.45	1.291	1.165	+ .126
8.45	1.509	1.269	+ .240
9.45		1.390	

Bedenkt men dat men het recht heeft te verwachten dat de fouten van de aangenomen kromme, voor zoover die afhangen van de hier besproken onvolkomenheden, in 't algemeen slechts het halve bedrag der hier gevonden afwijkingen zullen bereiken, zoo zal men toegeven dat deze afwijkingen al bij uitstek bevredigend zijn. Alles bijeengenomen mogen wij geloof ik verwachten, dat (behalve aan de uiteinden der kromme) de waarden gevonden in oplossing V nergens meer dan 0.2 van de waarheid zullen afwijken, eene grootheid die overeenkomt met ongeveer 0.4 grootteklasse in het midden der kromme. ¹⁾ Bovendien breidt onze kennis van de eigenbewegingen zich snel uit, zoodat wij mogen hopen de onzekerheden binnen niet al te langen tijd tusschen nog nauwere grenzen te kunnen terugdringen.

¹⁾ Buiten beschouwing werden hier gelaten de onzekerheden voortkomende uit de fout in de aangenomen plaats van het Apex en de declinatiefouten van Bradley. Ik hoop binnen kort in staat te zijn ook te kunnen aangeven hoe groot de verbeteringen zijn welke daardoor noodzakelijk worden.

Vooral het zwakkere eind van de kromme, dat uitsluitend afhangt van de groote eigenbewegingen van zwakkere sterren, zal stellig reeds binnenkort verbeterd en verlengd kunnen worden. Naar bovenstaande getallen schijnt het stijgen van de kromme bij de absolute grootte 10.5 vrij wel opgehouden te hebben. Of ze daarna even snel of sneller gaat dalen en of daarbij spoedig een grens bereikt wordt waar beneden geen lichtende sterren meer voorkomen zijn vragen tot wier beantwoording vereischt wordt, dat men het aantal zeer groote eigenbewegingen leert kennen van sterren zwakker dan de 9e grootte. Het schijnt volstrekt niet onmogelijk, door middel van photographische opnamen, zelfs reeds binnen weinige jaren tot een benaderde kennis in dezen te komen voor sterren tot aan de 13^e grootte, ja misschien nog wat verder.

Aan het heldere uiteinde zal de uitbreiding meer moeite kosten, omdat die uitbreiding afhangt van de nauwkeurige kennis juist der uiterst *kleine* eigenbewegingen, welke kennis eerst langzaam met het verloop der jaren kan toenemen.

Een aantal gevolgtrekkingen uit de gevonden kromme liggen voor de hand. Ik meen deze echter te moeten uitstellen tot na de discussie der dichtheden. Slechts moge hier de beteekenis der kromme eenigszins aanschouwelijk gemaakt worden door de volgende getallen.

Naar kromme V zal men aantreffen, in eene ruimte welke bevat

		2.000.000 sterren even helder als de zon					
	1 ster	met 100.000	maal	grooter	lichtkracht	dan zon	
	38 sterren	»	10.000	»	»	»	»
	1800 »	»	1.000	»	»	»	»
	36000 »	»	100	»	»	»	»
	440000 »	»	10	»	»	»	»
ruim	5000000 »	»	10	»	kleiner	»	»
	7500000 »	»	100	»	»	»	»

Vanaf deze graad in lichtzwakte neemt het aantal niet meer toe. Het eerste en laatste getal zijn natuurlijk nog zeer onzeker.

Ook moge nog de opmerking worden gemaakt, dat wij hier gevoerd worden tot eene totale stersdichtheid die veel grooter is dan men zich gewoonlijk voorstelt.

De gemiddelde parallax der sterren van de grootte 5.3 wordt, als men de constanten aanneemt op welke oplossing V berust, 0"0158. Binnen een bol met een straal, die met deze parallax overeenkomt

vind ik (naar opl. V) reeds 43000 à 44000 sterren wier lichtend vermogen niet geringer is dan $\frac{1}{15}$ van dat van de zon. Het aantal nog zwakkere sterren binnen deze bol laat zich niet bepalen.

Neemt men daarentegen de zeer gebruikelijke benadering aan, waarbij het lichtend vermogen aller sterren gelijk gesteld wordt, zoo verkrijgt men natuurlijk voor het aantal sterren binnen den hier beschouwden bol, het getal sterren van de schijnbare grootte 5.3 of helderder. Dit getal bedraagt (Potsdam stelsel) slechts ongeveer 1730 dat is slechts ongeveer het 25^e deel van het boven gevonden aantal.

10. *Sterren van den 1^{en} en den 2^{en} spectraaltypus.*

Ofschoon de gegevens omtrent de afzonderlijke spectraaltypen veel minder zeker zijn, dan die voor alle sterren samen, wensch ik, met het oog op een vroeger opstel toch mede te deelen wat ik daaromtrent heb gevonden.

De onzekerheden zijn tweeërlei :

- 1^o. Voor Typus I zijn de constanten (2) zeer onzeker bepaald ;
- 2^o. Onze kennis omtrent de spectra is nog lang niet zoo volledig en zeker als men zou kunnen wenschen.

Wegens die onzekerheden verdienen de verder volgende uitkomsten, althans die voor Typus I, niet het vertrouwen van de voorafgaande voor alle sterren samen. Wat het eerste punt betreft, is reeds boven opgemerkt, dat het geheele gewicht der rechtstreeksche parallaxbepalingen die voor Typus I beschikbaar waren zeer gering is. Het bedraagt niet een 6^e deel van dat voor Typus II.

Deze parallaxen behooren dan nog uitsluitend toe aan heldere sterren met vergelijkenderwijze zeer kleine eigenbeweging. Het ware voor een onderzoek als het onze van het grootste gewicht, wanneer waarnemers, die zich het bepalen van parallaxen ten doel stellen in het bijzonder hun aandacht wilden wijden aan de betrekkelijk zoo weinige sterren van den 1^{en} Typus met groote eigenbeweging.

Wat het tweede punt betreft :

Aangezien de D.C. slechts compleet is tot ongeveer de sterren van de 6^{de} grootte is het vooral zeer te vreezen dat voor de zwakkere sterren die zij bevat, de actinisch sterkere sterren van den 1^{en} Typus voor een grooter deel daarin zullen voorkomen dan de even zwakke sterren (visueel) van den 2^{den} Typus. Is dit zoo, zoo zouden daardoor onze uitkomsten vervalscht moeten worden.

Om in dit opzicht tot meerdere zekerheid te geraken heb ik de verhouding

$$P = \frac{\text{aantal sterren van den Typus II}}{\text{„ „ „ „ „ I}} \dots (16)$$

voor sterren van verschillende grootte afgeleid, niet alleen uit de samenstellingen van PICKERING,¹⁾ maar ook uit de spectroscopische Dm (Decl. — 1° tot + 20°) van Potsdam²⁾ welke volledig is tot de visueele grootte 7.5 en daarom voor ons doel van bijzondere waarde is.

De resultaten van PICKERING zijn gegeven met het argument: Photographische grootte, terwijl wij hier visueele grootte noodig hebben. Voor de omrekening zijn de gegevens in het werk van PICKERING aanwezig; intusschen wordt daardoor toch aanzienlijk schade gedaan aan de zekerheid der resultaten.

De uitkomst mijner berekeningen was:

Vis. mag.	Aantal sterren in den DC.		P.
	Typ I.	Typ II.	
3.50—4.00	74	52	0.70
4.00—4.50	157	109	0.70
4.50—5.00	301	234	0.78
5.00—5.50	633	494	0.78
5.50—6.00	1348	1045	0.78
(6.00—6.50	2717	2220	0.82)

} . . . (17)

De gegevens voor sterren zwakker dan 6.0 zijn ingehaakt omdat er geenlei waarborg is, dat voor deze de beide Typen even volledig zijn waargenomen en het tegendeel zelfs zeer waarschijnlijk is.

De Potsdam Dm geeft eene eenigszins van den DC afwijkende classificatie.

Naar Harv. Obs. 26 prt I p. 177 is benaderd:

$$\begin{array}{l} \text{Classe I Vogel} = A + F + G \text{ Draper Cat.} \\ \text{„ II „} = K \text{ „ „} \end{array} \} \dots (18)$$

Nu vind ik door tellingen uit de Potsd. Dm.:

¹⁾ Annals of the Astrophys. Obs. of Harvard Coll. vol 26 Part 1 p. 147.

²⁾ Publ. des Astrophys. Obs. zu Potsdam Ser Bd. 3es Stück.

mag. BD,	Cl. I.	Cl. II.	$\frac{\text{Cl. II}}{\text{Cl. I}}$	
0—3.5	40	10	0.25	} (19)
3.6—4.0	19	16	0.84	
3.1—4.5	27	14	0.52	
4.6—5.0	44	39	0.89	
5.1—5.5	68	39	0.58	
5.6—6.0	164	73	0.44 ⁵	
6.1—6.5	300	185	0.62	
6.6—7.0	552	308	0.56	
7.1—7.5	856	460	0.54	
7.6—8.1	66	35	0.53	
8.1—8.5	38	16	0.43	} 0.50
8.6—9.0	9	6	0.67	

Men besluit hieruit dat althans tot sterren van de visueele grootte 7.5 het quotient $\frac{\text{Cl. II}}{\text{Cl. I}}$ niet merkbaar met de grootte verandert.

Men heeft dus volgens (17) in de notatie van den D.C

$$\frac{K}{A + F + G} = \text{Const.} = \beta$$

waaruit

$$\frac{K + F + G}{A} = \frac{\text{Type II}}{\text{Type I}} = P = \beta + (\beta + 1) \frac{F + G}{A} \dots (20)$$

Ik vind nu uit de gegevens van D.C herleid op visueele grootten

vis. mag.	Aantal $F + G$	Aantal A	$\frac{F + G}{A}$
3.5—4.0	21	63	0.34
4.0—4.5	44	134	0.33
4.5—5.0	94	255	0.37
5.0—5.5	200	560	0.36 ⁵
5.5—6.0	425	1269	0.33 ⁵
6.0—6.5	908	2629	0.34 ⁵

zoodat ook de laatste term van (20) uitnemend constant schijnt te zijn.

Uit de Potsdam Dm leidt men dus af de conclusie waarmede het rechtstreeks gevonden tableau (17) in goede overeenstemming is, dat de waarde van P met de grootte (althans tot grootte 7.5) niet merkbaar variëert.

De aantallen sterren voor de beide Typen werden nu verkregen als volgt; daarbij werden de sterren, helderder dan 2.5 die toch zoo weinig in getal zijn weggelaten:

1. *Grootte* 2.5—3.5. Deze werden volledig voor den geheelen hemel bijeengebracht, zooals reeds boven werd aangegeven; *Grootte* 3.5—6.5. De spectra der Bradley sterren ¹⁾ werden in den *D.C* opgezocht en het geheel der daarin voorkomende sterren geteld voor dezelfde grenzen van eigenbeweging en photometrische grootte als in tafel 1. Daaruit werd vervolgens het totaal aantal van deze sterren aan den ganschen hemel afgeleid op de reeds boven aangegeven wijze. Eindelijk werden dan nog de getallen voor de verschillende grootteklassen (2.5—6.5) met zoodanige (weinig van 1 verschillende) factoren vermenigvuldigd, dat, bij behoud van de geheele totalen (Typ I + Typ II), voldaan wordt aan de betrekking $P = \text{const}$.

2. *Grootte* 6.5—7.5. Voor deze sterren werd allereerst dezelfde bepaling gemaakt als bij die van de grootten 3.5—6.5. Het aantal dezer sterren in Bradley is echter zoo gering, dat daardoor de gang der getallen voor de afzonderlijke eigenbewegingen noodwendig een weinig onregelmatig wordt. Ik heb dus eerst het geheel der sterren in tweeën gesplitst, die wier eigenbeweging $< 0''10$ en die voor welke deze eigenbeweging $> 0''10$. Voor elke afdeeling afzonderlijk werd nu bepaald de verhouding $(a) \frac{\text{aantal sterren } 1^{\text{e}} \text{ Typus}}{\text{id } 1^{\text{e}} \text{ Typ} + 2^{\text{e}} \text{ Typus}}$ en deze verhouding vergeleken met de analoge voor de grootte 6.1. De factoren, waarmede de verhoudingen bij de grootte 6.1 vermenigvuldigd moeten worden om die voor de grootte 7.1 op te leveren bleken zeer weinig van 1 af te wijken en werden nu gebruikt om de verhoudingen (a) voor de *afzonderlijke* eigenbeweging $0''.00—0''.01$, $0''.01—0''.02$ enz. voor de grootte 7.1 af te leiden. Deze verhoudingen (a) eenmaal gevonden zijnde, levert tafel 1 terstond de noodige getalwaarden.

Op deze wijze werden ten slotte de getallen verkregen, bevat in de volgende tafel:

¹⁾ Met uitsluiting der reeds bovengenoemde sterren.

TAFEL 7. Aantal sterren aan den geheelen hemel.

μ	TYPUS I.					TYPUS II.				
	3.1	4.1	5.1	6.1	7.1	3.1	4.1	5.1	6.1	7.1
0".000—0".009	2	15	76	220	914	3	8	17	121	590
.010— .019	8	37	128	435	1227	7	16	68	199	669
.020— .029	8	28	126	332	1007	1	14	54	262	903
.030— .039	9	20	117	345	1154	7	7	73	194	756
.040— .049	7	19	47	284	872	5	8	45	174	618
.050— .059	8	18	53	201	665	5	5	34	155	584
.060— .069	2	18	50	130	470	2	7	28	121	493
.070— .079		13	24	112	320	2	6	46	136	432
.080— .089	2	12	21	112	349	3	13	24	97	343
.090— .099	6	10	19	66	199	2	7	34	136	447
.100— .149	4	24	62	173	391	6	32	88	253	572
.150— .199	6	8	21(2)	51	117	2	24	56	132	303
.200— .299	3	10(3)	5(12)	19(19)	29	9	22	65	185	286
.300— .399	1	2	2(4)	(5)		2	14	39	107	75
.400— .499	2		2	5	17	3	11	15	30	104
.500— .599						3	8	7	24	38
.600— .699				(5)			2	7	5	24
.700— .799							8	5	10	17
.800— .899							3	2		12
0.900— 0.999								2		6
1.000— 1.199						1	3	5		7.5
1.200— 1.399							3	2	5	12.0
1.400— 1.599								2		4.5
1.600— 1.799										1.5
1.800— 1.999							2	2		1.5
2.000— 2.999						1				6.0
3.000— 3.999									5	3.0
4.000— 4.999								2		1.5
5.000— 5.999									5	
6.000— 6.999										} 1.5
7.000— 7.999										
	68	234	753	2485	7731	64	223	722	2356	7311

Het blijkt hier, dat de getallen voor Typus I nog tamelijk aanzienlijke onregelmatigheden vertoonen, welke beter in het oog vallen, als men de tafel verkort door de sterren in wijdere grenzen der eigenbeweging bijeen te trekken en dan alle getallen uitdrukt in breuken van de analoge getallen bij tafel 1. Wij vinden dan bijv. dat het aantal grootere eigenbewegingen bij de grootte 5.1 niet onaanzienlijk kleiner is, dan men met het oog op dezelfde aantallen bij de grootte 4.1 en 6.1 verwachten zou. Op het eerste gezicht bevreemdt ons een soortgelijke onregelmatigheid, omdat het niet aanstonds blijkt, hoe de spectraalwaarnemingen systematische onregelmatigheden kunnen vertoonen afhankelijk van de grootte der eigenbeweging.

Bij nader onderzoek evenwel blijkt, dat daartoe toch in het geval, waarmede wij hier te doen hebben, wel degelijk grond aanwezig is.

In *Astronomy and Astrophysics* Vol. XII p. 811 toch vindt men een aantal verbeteringen tot de gegevens van den DC welke wij ook aangebracht hebben. Deze hebben alle uitsluitend betrekking op sterren met grootte eigenbeweging, wier spectrum op verzoek van den Heer MONCK opnieuw is onderzocht. In hoe sterke mate deze correcties invloed hebben op de aantallen sterren van den 1^{en} Typus met groote eigenbeweging, is in de voorgaande tafel aangegeven. Was de correctie verwaarloosd, zoo waren de getallen bij de sterren van de grootte 4.1, 5.1, 6.1 zooveel grooter geweest als aangegeven is door de toegevoegde ingehaakte getallen.

Voor de grootte 7.1 was het wegens de eigenaardige wijze, waarop de getallen onzer tafel werden afgeleid, niet goed doenlijk de analoge getallen aan te geven. Men ziet, dat door deze correctie de verhoudingen bij de grootere eigenbewegingen van Typus I totaal zijn veranderd ¹⁾.

Waar de verbeteringen, die nog noodig zijn, zoo groote bedragen kunnen bereiken, heeft men geene zeer betrouwbare uitkomsten te verwachten.

Hoe ik te werk ging, om de onregelmatigheden zooveel doenlijk onschadelijk te maken, zal het best blijken uit een voorbeeld: De totaal aantallen sterren Typus I grootte 4.1, 5.1, 6.1 zijn 234, 753, 2485. Vermenigvuldigt men nu al de getallen in de 3^e kolom

¹⁾ MONCK geeft aan, dat 60 percent der door hem wegens hunne groote eigenbeweging opgegeven sterren van den Typus I, verbeterd werden tot Typus II.

van bovenstaande tafel met $\frac{753}{234}$ en die van de 5^e kolom met $\frac{753}{2485}$ zoo worden ze daardoor op hetzelfde totaal gebracht.

Nadat dit gedaan was, werden de getallen van de 3^e, 4^e, en 5^e kolom eenvoudig opgeteld; deze getallen door 3 gedeeld werden nu als de verbeterde getallen voor de grootte 5.1 aangemerkt. Hetzelfde werd gedaan om de verbeterde getallen voor de grootte 4.1 en die voor de grootte 6.1 te verkrijgen. Om deze handelwijze ook op de grootte 3.1 te kunnen toepassen, werden eerst nog de getallen voor de grootte 2.1 afgeleid. — De aantallen voor de grootte 7.1 werden onveranderd gelaten.

Bij Typus II zijn de aantallen grootere eigenbewegingen zoo aanzienlijk, en de verbeteringen welke zoeven besproken werden hebben daarop zulk een geringen invloed, dat voor dezen Typus de getallen van tafel 7 onveranderd gebruikt zijn.

Om uit de verbeterde tafel 7 nu op de boven beschreven wijze weder de dichtheden en de helderheidskromme af te leiden, werden allereerst weer de waarden (2) gebruikt, daarna echter ook nog een tweede berekening doorgevoerd bij welke de parallaxen in overeenstemming gebracht werden met de verbeterde snelheid (13) van het zonnestelsel en de verbeterde waarde (15) van ϵ .

Bij Typus I had de veranderde waarde van ϵ een zeer aanzienlijken invloed op de uit rechtstreeksche parallaxbepalingen afgeleide waarde van $\pi_{5.5}$ omdat deze rechtstreeksche bepalingen hier uitsluitend betrekking hebben op zeer heldere sterren.

Voor de waarden der constanten in de twee oplossingen (A en B) werd ten slotte gevonden:

Typus	Rek.	h	Λ	p	ϵ	β
I	A	16.7	0.116	1.11	0.905	0.19
"	B	18.45	0.0753	1.20	0.87	0.19
II	A	16.7	0.0262	1.54	0.905	0.19
"	B	18.45	0.0316	1.47	0.87	0.19

(21)

Met deze gegevens werd nu gevonden voor de dichtheden:

TAFEL 8. Dichtheden Δ .

π		Typus I.		Typus II.		
Grenzen.	Gemidd.	Rek. A	Rek. B	Rek. A	Rek. B	
0''00100 — 0''00158	0''00118	0.280	0.278	0.070	0.102	
.00158 — .00251	.00187	.470	0.478	0.156	0.190	
.00251 — .00398	.00296	.738	0.726	0.254	0.314	
.00398 — .00631	.00496	1.006	0.986	0.410	0.474	
.00631 — .0100	.00743	1.202	1.172	0.622	0.655	
.0100 — .0158	.0118	1.215	1.171	0.802	0.790	
.0158 — .0251	.0187	1.189	1.283	0.960	0.933	
.0251 — .0398	.0296	1.000	1.000	1.000	1.000	
.0398 — .0631	.0496	0.822	0.826	0.993	1.186	
.0631 — .100	.0743	0.669	0.669	0.940	1.083	
.100 — .158	.118	0.338	0.583 0.505	0.619 0.583	0.908 1.059	1.072
> 0.158	.204	0.290	0.368	0.598	0.981	

Voor de helderheidskromme :

TAFEL 9. Helderheidskromme.

(Log. aantal sterren per vol. éénh. bij $\pi = 0''0296$)

Log. Z .	M .	Typus I		Typus II	
		Rek. A —0.039	Rek. B	Rek. A —0.078	Rek. B
4.82	—6.55	4.433	4.382	4.182	4.192
4.42	—5.55	4.951	5.900	4.702	4.678
4.02	—4.55	5.640	5.636	5.375	5.371
3.62	—3.55	6.223	6.262	6.104	6.131
3.22	—2.55	6.804	6.854	6.767	6.849
2.82	—1.55	7.358	7.422	7.443	7.491
2.42	—0.55	7.902	7.972	8.046	8.116
2.02	0.45	8.413	8.477	8.634	8.703
1.62	1.45	8.902	8.907	9.170	9.232
1.22	2.45	9.308	9.362	9.635	9.691
0.82	3.45	9.644	9.632	0.062	0.054
0.42	4.45	9.927	9.843	0.401	0.422
0.02	5.45	0.093	0.002	0.670	0.640
9.62	6.45	0.297	0.139	0.937	0.818
9.22	7.45	(0.50)	(0.08)	1.080	1.004
8.82	8.45			1.306	1.115

In tafel 8 Rek A ziet men ook hier weder voor beide Typen eene sterke afname van de stersdichtheid bij de groote parallaxen. Door de invoering van de waarde $\varepsilon = 0.87$ (en de ietwat gewijzigde afstanden) in Rek B verdwijnt dit verschijnsel bij Typus II zoo goed als geheel. Bij Typus I wordt de afname wel een weinig geringer, maar ze verdwijnt toch in geen deele. Men mag daaraan echter niet veel gewicht toekennen. Het aantal sterren Typus I, waarvan de parallax $> 0''.063$ is, is zoo klein, dat daaruit geen besluit kan getrokken worden, dat eenig vertrouwen verdient. Dit te minder, omdat, zooals reeds boven werd besproken, de onzekerheid omtrent het getal sterren van dezen Typus met groote eigenbeweging nog eene zoo groote is. Om boven reeds aangegeven redenen moet men het als zeer waarschijnlijk aanzien, dat, zoodra men nog beter betrouwbare gegevens zal bezitten, men ook bij dezen Typus de stersdichtheid voor parallaxen grooter dan $0''.04$ vrij wel constant zal vinden, zoodat dan ook voor dezen Typus evenals voor Typus II de dichtheid maar weinig verandert tot afstanden van de zon, niet grooter dan die welke overeenkomt met een parallax van $0''.02$.

Door deze conclusie vervallen eenige van de gevolgtrekkingen, welke ik vroeger maakte (zittingsverslag Jan. 1893), of zij worden althans aanzienlijk gewijzigd.

Deze gevolgtrekkingen waren gegrond op de uitkomst, gevonden door STUMPE, RISTENPART, e. a., die vonden, dat, als men de sterren rangschikt in groepen van bepaalde eigenbeweging, de gemiddelde parallax dezer groepen benaderd evenredig is met hunne gemiddelde eigenbeweging. Eerst later is mij gebleken dat deze uitkomst op onjuisten grondslag berust en ook stellig niet met de waarheid in overeenstemming is.

Voor de sterren *met grootere eigenbeweging* (bijv. grooter dan $0''.10$) is naar het bovengevondene de verandering van de in de aangehaalde mededeeling voorkomende grootheid Q, geheel of althans voor een groot deel, niet een gevolg van eene ophooping der sterren van den tweeden Typus in de omgeving van de zon, maar het gevolg daarvan, dat het aantal absoluut zwakke sterren van den 1^{en} spectraaltypus in verhouding tot het aantal heldere, niet zoo aanzienlijk is als voor den tweeden Typus.

Ofschoon deze mededeeling grooter is dan het voor het Verslag goedgekeurde aantal bladzijden, besluit de Afdeeling op voorstel van den Heer PLACE deze bijdrage toch in het Verslag op te nemen.

Physiologie. — De Heer WINKLER doet eene mededeeling, namens den Heer BEYERMAN, over „den invloed der faradische prikkeling van de capsula interna op de ademhaling.”

Door WINKLER en WIARDI BECKMAN¹⁾ werd meêgedeeld, dat faradisatie van het laterale deel van den gyrus praecruciatuſ (zie fig. 1, velden 11, 12, 15 en 16) dwang tot inspiratie met versnelden rythmus der ademhaling teweegbrengt.

Het is mij gebleken, dat de prikkeling der meest proximaal gelegen gedeelten van dit schorsveld — velden 15 en 16 — de rythmus der ademhaling versnelt (of als deze zeer snel is, bij gelijkblijvend rythmus den uitslag van iedere ademhaling vergroot), terwijl faradisatie der caudaal daaraan grenzende velden 11 en 12, inspiratiedwang te voorschijn roept.

Een schorsveld voor respiratieversnelling ligt dus proximaal en gescheiden van het schorsveld voor inspiratiedwang; beiden worden in de laterale afdeeling van den gyrus praecruciatuſ aangetroffen.

Voorts kon ik, evenals SPENCER²⁾, de uit deze velden ontsprongen banen, met behulp der locale faradisatie van horizontale en frontale hersendoorsneden aantoonen, zoowel in de corona radiata als in de capsula interna. Daarmede wordt de bovengenoemde localisatie nog meer waarschijnlijk gemaakt.

Dwang tot inspiratie wordt verkregen door faradisatie van een bepaalde reeks punten, in horizontale doorsneden (fig. 4 en fig. 6 bij +) ongeveer in 't midden der corona radiata of der capsula interna, in frontale doorsneden (fig. 9 bij +) in den pes pedunculi, gelegen. (zie de curven fig. 5, 8 en 10).

De centrale voortzetting der pyramiden wordt in deze punten geraakt, en bij weggenomen hemisferen, kan men, inspiratiedwang (met nekstrekking, staartheffing en ontleding der urine in krachtigen straal) nog altijd door prikkeling der pyramide teweegbrengen.

Respiratieversnelling wordt verkregen door faradisatie van een reeks punten, in horizontale doorsneden, zoowel in de corona radiata, als in de hooge etages der capsula interna (fig. 4 en fig. 6 bij o.) steeds proximaal van de vorigen te vinden. In frontale doorsneden (fig. 9 bij o) ligt de plek, die op faradisatie met ademhalingsversnelling antwoordt, dorsaal van de bovengenoemde, aan de lateroventrale zijde van den kop van den nucleus caudatus (zie curven fig. 5, 7, 8 en 10). Uit het proximale schorsveld ontsprongen loopt dus de respiratieversnellende baan door de corona radiata en in het

1) WINKLER en WIARDI BECKMAN. Versl. Kon. Akad. v. Wet. Dl. VII, p. 441.

2) SPENCER. Phil. Transactions. Vol. 185, p. 609

voorste been der capsula interna, proximaal van de centrale voortzetting der pyramide, eerst aan de laterale en daarna aan de ventrale zijde van den nucleus candatus.

Of deze baan, die ik ondanks vele pogingen, niet verder kon volgen, ergens in de stamganglia wordt onderbroken, laat ik in het midden. Ik mag volstaan met er op te wijzen dat SPENCER haar meent te kunnen vervolgen tot in de buurt van het centrale grauw van den derden ventrikel, waar zij dan aan het sedert CHRISTIANI bekende z.g. centrum voor respiratieversnelling, zou aansluiten.

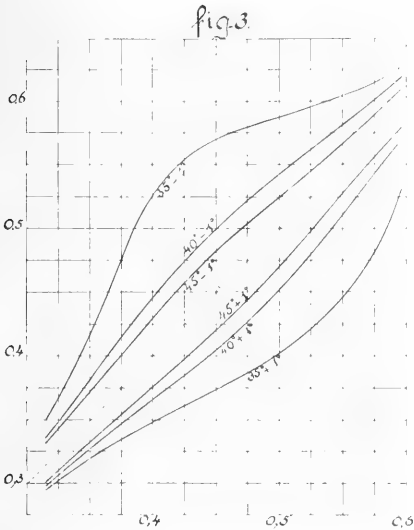
In de horizontale doorsneden, die de hoogere capsula interna treffen (fig. 6 bij Δ en bij \square) worden echter nog twee plaatsen gevonden, waarvan de faradisatie invloed op de ademhaling heeft. Deze wordt nam. langzamer, als het meest proximale gedeelte der witte stof wordt gefaradiseerd, terwijl de meer caudaal gelegen afdeeling, tot aan den onderhoorn en tot aan de ammonshoornformatie toe, de faradisatie beantwoordt met zeer intense remming en zelfs met stilstand der ademhaling in expiratie. (zie curven fig. 7 en fig. 8).

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan een Naschrift op Mededeeling N^o. 68 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden, getiteld: „*Over dichtheidsverschillen in de nabijheid van den kritischen toestand tengevolge van temperatuurverschillen.*”

§ 1. In de vorige Vergadering heb ik aangetoond (Meded. N^o. 68), dat men de door DE HEEN opgegeven afwijkingen van de theorie van VAN DER WAALS niet terugvindt, wanneer men zijne proeven met zuiver koolzuur herhaalt. Ik leidde daaruit af dat er systematische correctiën aan zijne uitkomsten moeten worden aangebracht. Dat DE HEEN temperatuurverschillen, die het gevolg zijn van adiabatisehe processen, ten onrechte buiten rekening heeft gelaten, werd proefondervindelijk door mij vastgesteld.

Andere misschien zeer belangrijke temperatuursverschillen kunnen, gelijk ik in § 3, pag. 662 aanstipte, uit de door DE HEEN gevolgde wijze van verwarming zijn voortgevloeid. Zoolang niet het tegendeel bewezen is, moet men wel aannemen, dat zij werkelijk hebben bestaan. Waren er niet, gelijk in Meded. N^o. 68 is geschied, zonder twijfel andere bronnen van fouten aan te wijzen, en hadden niet kleine verschillen van druk, die mogelijk overgebleven zijn, een soortgelijken invloed als de thans bedoelde temperatuurverschillen, dan zou er zelfs alle reden zijn om de door DE HEEN gevonden afwijkingen geheel aan deze toe te schrijven. Want bij de verschillende proeven hangen die afwijkingen samen zooals men zou verwachten, wanneer, in

overeenstemming met de in het begin van § 2 l. e. uitgesproken onderstelling, de temperatuur boven in den toestel hooger was dan beneden. Het kwam mij wenschelijk voor in het volgende nader toe te lichten, dat dit het geval is. Te meer omdat bij andere proeven omtrent den kritischen toestand op afwijkingen van denzelfden aard moet worden gelet, al mogen deze dan ook door de zorg van den waarnemer tot veel kleinere schaal zijn teruggebracht.



zijn. De isotherme ∂_t geeft in deze figuur voor alle waarden van t dezelfde lijn, getrokken onder een hoek van 45° (gestippeld in fig. 3). Bij elke temperatuur t behooren verder de twee lijnen ∂_{t+1} en ∂_{t-1} , die door hun ordinatenafstand van de onder een hoek van 45° getrokken lijn de dichtheidsverandering bij 1° temperatuursverschil van uit de dichtheid ∂_t bij t aangeven. Op deze wijze zijn de afwijkingen voor 1° C. bij 35° , 40° en 45° telkens door twee dezer afwijkingskrommen voorgesteld.

Zeer duidelijk blijkt uit deze figuur, dat ook kleine temperatuurverschillen bij 35° bij sommige dichtheden nog tot belangrijke afwijkingen in dichtheid kunnen leiden. Zij geeft voor de correctie aan de in § 2 Meded. N^o. 68 behandelde proeven nog aanzienlijk grootere waarden, dan die, welke daar met behulp van een gemiddelden uitzettingscoëfficiënt werden afgeleid. De laatste was ten onrechte berekend uit het dichtheidsverschil tusschen twee temperatuurgrenzen, binnen welke de dichtheidveranderingscoëfficiënt een maximum heeft. Slechts binnen enge temperatuurgrenzen mag juist in dat geval van een gemiddelden uitzettingscoëfficiënt gebruik gemaakt worden. Ik heb trouwens bij mijne beoordeeling van de proeven van DE HEEN aan deze correctie weinig gewicht gehecht. De meting

Uit de waarnemingen van AMAGAT in de nabijheid van den kritischen toestand, tot een diagram naar dichtheid en druk vereenigd, kan men met behulp van de spanningscoëfficiënten door interpolatie gemakkelijk de dichtheden bij tusschengelegen temperaturen vinden. In fig. 3 zijn bij ∂_t , de dichtheid bij de temperatuur t als abscis, uitgezet in de eerste plaats ∂_t zelf, en verder ∂_{t+1} en ∂_{t-1} , welke onder denzelfden druk betrekking hebben op temperaturen, die 1° hooger of 1° lager gele-

van het temperatuurverschil, waaruit zij berekend moet worden, heeft bij mijne voorloopige bepalingen (waarom verdere bepalingen achterwege bleven is in Meded. N^o. 68 § 1 uiteengezet) zeker veel te wenschen overgelaten. In den loop der proeven was een der draden van het thermo-element gebroken, zoodat eene correctie aan de gemeten temperatuurverschillen moet worden aangebracht, die wel niet voor de meting van de in § 3 besproken verandering van het verschil in temperatuur van de beide reservoirs door het openen van de kraan in aanmerking komt, maar die dit temperatuurverschil zelf onzeker laat. En hoofdzaak voor de weerlegging van DE HEEN was, dat ik de dichtheden in het bovenreservoir zoo weinig kleiner vond dan die in het benedenreservoir, terwijl toch wel vast stond, dat het eerste iets warmer was dan het laatste.

§ 2. Bij zeer kleine temperatuurverschillen kan men gemakkelijk het verschil der gemiddelde dichtheden in twee deelen van een cylinder waarin de temperatuur volgens een bepaalde wet — bijv. lineair — met de hoogte verandert, berekenen. In een geval als dat der proeven van DE HEEN komt het mij niet onwaarschijnlijk voor, dat men mag stellen:

$$t = t_0 + 2\lambda h,$$

waar t_0 de temperatuur op een bepaald niveau, bijv. dat van de kraan van zijn toestel, en h de hoogte van de laag met de temperatuur t boven dat niveau aangeeft.

Is ∂_{pt} de dichtheid bij een bepaalden druk en temperatuur dan mag verder, bij zeer kleine temperatuurverschillen, gesteld worden:

$$\partial_{pt} = \partial_{pt_0} + \Delta (t - t_0),$$

waar $\Delta = \frac{d\partial_p}{dt}$ aan fig. 3 ontleend kan worden. Bevindt zich het boveneinde van het bovenreservoir op h_s en het benedeneinde van het benedenreservoir op h_i , dan is de gemiddelde dichtheid ∂_s in het bovenreservoir en ∂_i in het benedenreservoir:

$$\left. \begin{aligned} \partial_s &= \partial_{pt_0} + \Delta \lambda h_s \\ \partial_i &= \partial_{pt_0} + \Delta \lambda h_i \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

In het geval van DE HEEN, $h_s - h_i = 1$ stellende, geeft λ aan

het temperatuurverschil tusschen het midden van het boven- en dat van het benedenreservoir.

Voor de gemiddelde dichtheid ∂_m in den geheelen cylinder wordt verder uit

$$\partial_s h_s - \partial_i h_i = \partial_m$$

gevonden

$$\partial_m = \partial_{\rho t_0} + \Delta \lambda (h_s + h_i). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Bij de eerste proefreeks van DE HEEN was met verwaarloozing van de afmeting van de kraan

$$h_s = 0,5 \quad h_i = -0,5 \quad \partial_m = \partial_{\rho t_0}$$

en dus wat DE HEEN in deze reeks opgeeft als dampdichtheid ∂_{dI} en wat hij opgeeft als vloeistofdichtheid ∂_{vI}

$$\left. \begin{aligned} \partial_{dI} &= \partial_m + 0,5 \Delta \lambda \\ \partial_{vI} &= \partial_m - 0,5 \Delta \lambda \end{aligned} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

en het verschil van de zoogenaamde damp- en vloeistofdichtheid bij dezelfde ∂_m

$$\partial_{vI} - \partial_{dI} = -\Delta \lambda. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3^a)$$

Bij de tweede proefreeks van DE HEEN moet een verschil gemaakt worden tusschen een bepaling van wat hij eene dampdichtheid en van wat hij eene vloeistofdichtheid noemt. Verg. Meded. N^o. 68 p. 664.

In het eerste geval is dan $h_s = 0,229$, $h_i = -0,771$ te stellen, en volgens (2)

$$\partial_m^{(d)} = \partial_{t_0}^{(d)} + \Delta \lambda (0,229 - 0,771)$$

in het tweede geval

$$\partial_m^{(v)} = \partial_{t_0}^{(v)} + \Delta \lambda (0,845 - 0,155).$$

Zoodat met (1) voor de door DE HEEN in zijn tweede reeks als dampdichtheid opgegeven ∂_{dII} en de als vloeistofdichtheid opgegeven ∂_{vII} gevonden wordt

$$\left. \begin{aligned} \partial_{dII} &= \partial_m^{(d)} + 0,771 \Delta \lambda \\ \partial_{vII} &= \partial_m^{(v)} - 0,845 \Delta \lambda \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

of ook bij een zelfde waarde van $\partial_m^{(d)}$ en $\partial_m^{(v)}$

$$\partial_{vII} - \partial_{dII} = - 1,62 \Delta \lambda. \dots \dots \dots (4^a)$$

In beide reeksen zal wel λ gelijk gesteld moeten worden, en is bij dezelfde ∂_m ook Δ dezelfde; uit (3^a) en (4^a) volgt dus dat de afwijkingen, die in λ hun oorsprong hebben, belangrijk grooter zullen zijn in de tweede dan in de eerste reeks.

DE HEEN vond voor de in Meded. N^o. 68, § 2 en § 3, behandelde proef in de eerste reeks

$$\partial_{vI} - \partial_{dI} = 0,088$$

in de tweede reeks, waar nog een andere bron van fout meewerkte (Verg. Meded. N^o. 68 p. 662)

$$\partial_{vII} - \partial_{dII} = 0,190.$$

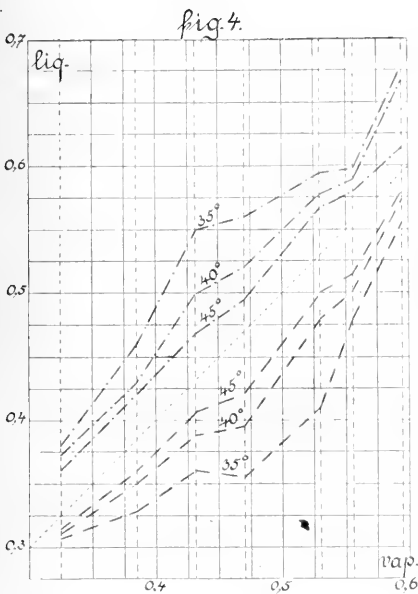
Uit de gezamenlijke afwijkingen bij 35°, 40° en 45° in DE HEEN's tweede reeks volgens de in Meded. N^o. 68 besproken tabel vind ik, zoo men de gevonden afwijkingen *alleen* aan de thans besproken temperatuurverschillen wilde toeschrijven en λ voor alle temperaturen gelijkstelt, $\lambda = 1^{\circ},35$. Daarbij heb ik voor Δ in de ∂_d de afwijking voor 1° verhooging in de ∂_v die voor 1° verlaging, beide ontleend aan fig. 3, gesteld.

Bij benadering zou dan

$$\partial_{dII} = \partial_m^{(d)} + \Delta$$

$$\partial_{dII} = \partial_m^{(v)} - \Delta$$

worden. De zoogenaamde vloeistofdichtheden en dampdichtheden dezer reeks van DE HEEN zouden dus (evenals in § 4 van Meded. N^o. 68) als ordinaten bij de gemiddelde dichtheid als abscis uitgezet, moeten opleveren dezelfde figuur als fig. 3. Dat dit inderdaad nage-
noeg het geval is blijkt uit fig. 4. In deze figuur zijn de lijnen



voor 35° , 40° en 45° voor de proeven van DE HEEN, ontleend aan de in Meded. N^o. 68 genoemde teekening van VERSCHAFFELT, uitgezet. De figuur stemt afgezien van toevallige fouten voldoende overeen met fig. 3. Het geheele systeem van afwijkingen bij de proeven van DE HEEN komt dus overeen met die, welke uit de onderstelde temperatuursverdeeling zouden volgen.

§ 3. Ook het oploopen der dampdichtheid met de gemiddelde dichtheid in de proeven van DE HEEN beneden de kritische temperatuur, (zie fig. 1 van Meded. N^o. 68)

is in overeenstemming met de onderstelling, dat de temperatuur in de richting van het beneden reservoir naar het bovenreservoir toenam. In de l. e. tevens gegeven fig. 2, berekend naar de waarnemingen van AMAGAT in de onderstelling, dat overal in de beide reservoirs van DE HEEN de temperatuur dezelfde was, komt het oploopen van de lijn aan de dampzijde, zolang de vloeistofspiegel niet in het bovenreservoir treedt, natuurlijk niet voor. Is de temperatuur echter in de beide reservoirs naar boven toe hooger, zoo is bij eene grootere gemiddelde dichtheid de temperatuur ter plaatse van den vloeistofspiegel in het benedenreservoir hooger dan bij kleinere vulling. De maximum-dampspanning wordt dus grooter en de dichtheid in het bovenreservoir eveneens. Bij temperaturen, dichter naderende tot de kritische zal dit in hoogere mate het geval zijn dan bij lagere. Ook deze bijzonderheid vindt men in de afwijkingen van DE HEEN's uitkomsten.

Physiologie. — De Heer WINKLER biedt voor de Werken der Akademie twee verhandelingen aan van den Heer Dr. L. J. J. MUSKENS te 's-Gravenhage:

1^o. „*Over Physiologie en Pathologie der dwangbewegingen en dwangstanden in verband met geconjugeerde deviatie van hoofd en oogen.*”

2^o. *Eenige waarnemingen omtrent reukstoornissen bij verhoogden intracranieelen druk.*

Deze beide verhandelingen worden in handen gesteld van de Heeren PLACE en WINKLER om daarover in eene volgende vergadering verslag uit te brengen.

De Heer VAN BEMMELEN stelt voor aan den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid eene verhooging van subsidie voor 1902 aan te vragen.

Voor het volgende jaar zal n.l. de Geologische Commissie en hare medewerkers ruimer gelegenheid tot onderzoek hebben. Het uitzicht bestaat dat weder de geologische gesteldheid van een gedeelte van ons land afdoend zal kunnen onderzocht worden. Een verhooging van het subsidie tot f1000 zal echter daarvoor noodig zijn.

Dit voorstel wordt bij acclamatie aangenomen.

Na resumptie van het behandelde wordt de vergadering gesloten.

E R R A T A.

p. 623 formule (1) staat $p + \frac{a}{v^2} = \frac{v-b}{RT}$ lees $p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b}$

p. 627 formule 1 staat $[1 + 2(\alpha + \beta)^2]$ lees $[1 + 2(\alpha + \beta)]^2$

p. 658 reg. 11 v. o. staat: „den” lees: „deze”

p. 664 „ 18 v. b. „ „damp” „ „vloeistof”

p. 664 „ 19 „ „ „vloeistof” „ „damp”

p. 664 „ 19 „ „ $\frac{0.229''}{0.771}$ „ $\frac{0.771''}{0.229}$

REGISTER.

- Aarde** (De grootte van den kringloop der koolzure kalk en de ouderdom der). (I). 12. (II). 90.
- Aardkunde.** Toezending door den Heer H. N. FRANÇOIS van een verzameling resultaten van grondboringen langs de verbindingsbaan te Rotterdam en langs het Noordzeekanaal. 3.
- Mededeeling van den Heer VAN BEMMELEN, namens den Heer EUG. DUBOIS : „De grootte van den kringloop der koolzure kalk en de ouderdom der aarde”. (I). 12. (II). 90.
 - Aanbieding door den Heer VERBEEK van eene verhandeling : „Over de geologie van Ambon”. (II). 66.
 - Mededeeling van den Heer MOLL, namens den Heer J. H. BONNEMA : „*Leperditia baltica* His. sp, hare identiteit met *Leperditia Eichwaldi* Fr. v. Schm. en haar voorkomen in Groninger diluviale zwerfblokken.” 138.
 - Mededeeling van den Heer SCHROEDER VAN DER KOLK : „Over de kleur der zoogenaamd ondoorschijnende mineralen in doorvallend licht.” 158.
 - Aanbieding door den Heer VAN BEMMELEN van een vervolg op : „Nieuwe waarnemingen op het Nederlandsch diluviaalgebied voornamelijk met het oog op de kaartgeving dezer gronden”, getiteld : „Chemische samenstelling van twee monsters Loess.” 241.
 - Mededeeling van den Heer MOLL, namens den Heer J. H. BONNEMA : „’t Voorkomen van zwerfblokken met resten van *Leperditia grandis* SCHRENCK sp. in ’t Groninger diluvium”. 376.
 - Aanbieding door den Heer VAN BEMMELEN van eene verhandeling van den Heer J. LORIÉ : „Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen”. (II). 393. Verslag hierover. 398.
 - Mededeeling van de Heeren VAN BEMMELEN en G. REINDERS : „Twee nieuwe vindplaatsen van moerasijzersteen in en onder veen.” 406.
 - Jaarverslag der Geologische Commissie. 482.
- AARDPOOL** (De beweging der) volgens de waarnemingen van de laatste jaren. 159.
- ADEMHÁLING** (Over den invloed der faradische prikkeling van de capsula interna op de). 745.
- ADRIANI** (J. H.). Eutectische lijnen bij stelsels van drie stoffen, waarvan twee optische antipoden zijn. 438.
- AETHERISCHE OLIE.** Zie OLIE.
- AGGLUTINEERENDE** stoffen (Over de bestendigheid der) van het bloedserum. 55.
- AGONIADINE** (Over het Plumieride en zijne identiteit met). 3.

- AKADEMIËN (Internationale Association der). Bericht van de kön. preuss. Akademie der Wissenschaften te Berlijn, dat bijna alle uitgenoodigde Akademiën zijn toegetreden. 2.
- Toezending van de Procès-Verbaux der te Parijs gehouden zittingen. 368.
 - Voorstellen door de kön. preuss. Akademie der Wissenschaften ingediend: 396.
 - (Bericht dat de vergaderingen der) zullen plaats hebben op 16 April 1901. 604.
 - (Voorstellen ingediend bij de) door de Royal Society te Londen en de kön. sächsische Gesellschaft der Wissenschaften te Leipzig. 604.
- ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.) en LOBRY DE BRUYN (C. A.). Een nieuwe soort formal- (methyleen-) verbindingen van sommige oxyzuren. 373.
- ALPINIA malaccensis Rose. (Over de aetherische olie uit de bladeren van). 445.
- AMBON (Over de geologie van). (II). 66.
- ANILINE (Over morphotropie onder antimonyl-tartraten van) en zijne homologen. 372.
- ANTIMONYL-TARTRATEN van aniline (Over morphotropie onder) en zijne homologen. 372.
- ANTIPODEN (Eutectische lijnen bij stelsels van drie stoffen, waarvan twee optische) zijn. 438.
- AROMATISCHE halogeen-nitroderivaten (Substitutiesnelheid bij). 647.
- ATOOMGEWICHT (Mededeeling van den Heer VAN BEMMELEN over den grondslag voor het). 305.
- ATTRACTIE (Over het verband tusschen straling en moleculaire). 46.
- AZIJNZUURZILVER (Over Peroxy —). 241.
- Bacteriologie.** Mededeeling van den Heer BEIJERINCK: „Over verschillende vormen van erfelijke variatie bij mikroben”. 310.
- Mededeeling van den Heer BEIJERINCK: „Over oligonitrophile bacteriën.” 633.
- BAKHUIS ROOZEBOOM (H. W.). Over het gedrag der mengsels van kwikiodide en zilveriodide. 6.
- Mededeeling, namens de Heeren ERNST COHEN en H. RAKEN: „De oplosbaarheid van koolzure kalk in zeewater.” 28.
 - Mededeeling, namens den Heer A. SMITS: „Over een nieuwe methode voor de nauwkeurige bepaling der kookpuntsverhooging.” 31.
 - Mededeeling, namens den Heer ERNST COHEN: „Thermodynamica der normaal-elementen.” (II). 36. (III). 116.
 - Mededeeling, namens den Heer ERNST COHEN: „De Enantiotropie van het Tin” (V). 38. (VI). 435.
 - Mededeeling, namens den Heer C. VAN EYK: „Over de vorming van mengkristallen van Thalliumnitraat en Thalliumjodid.” 44.
 - Mededeeling, namens den Heer A. SMITS: „Over zeepoplossingen.” 112.
 - Mededeeling, namens den Heer ERNST COHEN: „De metastabiliteit van het Westonkadmiumelement en zijne onbruikbaarheid als standaard der elektromotorische kracht.” 125.
 - Mededeeling, namens den Heer ERNST COHEN: „De experimenteele bepaling der fiktieve oploswarmte.” (I). 285.
 - Mededeeling, namens den Heer ERNST COHEN: „Het Westonkadmiumelement.” 363.
 - Aanbieding der dissertatie van den Heer H. B. HOLSBOER: „Over oploswarmten in het algemeen, die van $Cd SO_4, \frac{2}{3} H_2O$ in het bijzonder.” 399.

- BAKHUIS ROOZEBOOM (H. W.). Mededeeling, namens den Heer J. H. ADRIANI „Eutectische lijnen bij stelsels van drie stoffen, waarvan twee optische antipoden zijn.” 438.
- Mededeeling, namens den Heer A. SMITS: „Bepaling der dampspanningsvermindering van Na Cl-oplossing bij hogere temperaturen.” 500.
- Mededeeling, namens den Heer A. SMITS: „Eenige opmerkingen over de resultaten verkregen bij de bepaling der dampspanningsvermindering en vriespuntverlaging van niet zeer verdunde oplossingen.” 504.
- Mededeeling, namens de Heeren ERNST COHEN en E. H. BÜCHNER: „Over den oplosbaarheidsregel van ÉTARD”. 560.
- Mededeeling, namens den Heer C. H. WIND: „Over de onregelmatigheden van het cadmiumnormaalelement.” 565.
- Mededeeling, namens den Heer A. SMITS: „Over het verloop van den factor *i* als functie van de concentratie.” 642.
- BAKHUYZEN (E. F. VAN DE SANDE). Zie SANDE BAKHUYZEN (E. F. VAN DE).
- BAKHUYZEN (H. G. VAN DE SANDE). Zie SANDE BAKHUYZEN (H. G. VAN DE).
- BAKKER (G.). Bijdrage tot de theorie der elastische stoffen. 520.
- BEHRENS (TH. H.). Die Unterscheidung fester Teerkohlenwasserstoffe auf mikrochemischem Wege. 328.
- Over morphotropie onder antimonyl-tartraten van aniline en zijne homologen. 372.
- Verslag over eene verhandeling van den Heer J. LORIÉ. 398.
- BEMMELN (J. F. VAN). Waarnemingen omtrent den schedelbouw der Monotremata. (II). 110. (III). 478.
- BEMMELN (J. M. VAN). Mededeeling, namens den Heer Eug. DUBOIS: „De grootte van den kringloop der koolzure kalk en de ouderdom der aarde.” (I). 12. (II). 90.
- Over het stelsel $[Bi_2O_3 - N_2O_5 - H_2O]$. 66.
- Aanbieding van een vervolg op de verhandeling: „Nieuwe waarnemingen op het Nederlandsch diluviaalgebied voornamelijk met het oog op de kaartgeving dezer gronden (II); getiteld: „Over de chemische samenstelling van 2 monsters Loess.” 241.
- Mededeeling over den grondslag voor het atoomgewicht. 305.
- Aanbieding eener verhandeling: „Bijdrage tot de wetenschappelijke Biographie van G. J. MULDER: Kritisch-historische beschouwing van zijn werk: „Scheikunde der bouwbare aarde.” 306. 480.
- Aanbieding eener verhandeling, namens den Heer J. LORIÉ: „Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen.” (II). 393. Verslag hierover. 398.
- Mededeeling, ook namens den Heer G. REINDERS: „Twee nieuwe vindplaatsen van moerasijzersteen in en onder veen.” 406.
- Jaarverslag der Geologische Commissie. 482.
- Verslag over een schrijven van den Minister van Oorlog betreffende de approviandeering voor de stelling van Amsterdam, voor zoover het artikel „zout” betreft. 604.
- Voorstel om voor de Geologische Commissie voor het jaar 1902 een verhooging van subsidie aan te vragen. 752.

- BERLIJN** (Dankbetuiging van de kön. preuss. Akademie der Wissenschaften te) voor het aandeel genomen in de herdenking van het 200-jarig bestaan dier instelling. 2.
- (Bericht van de kön. preuss. Akademie der Wissenschaften te) dat bijna alle uitgenoodigde Akademiën zijn toegetreden tot de Internationale Association der Akademiën. 2.
- Inzending van voorstellen gedaan bij de Internationale Association der Akademiën. 396.
- (Circulaire van het 5^{de} Internationale Zoölogen-Congres te). 529.
- BES** (K.). Aanbieding eener verhandeling getiteld: „L'équation finale.” 365. Verslag hierover. 396.
- BEIJERINCK** (M. W.). Verdere onderzoekingen over de indigovorming uit Weede (*Isatis tinctoria*). 74.
- Over verschillende vormen van erfelijke variatie bij mikroben. 310.
- Over het ontstaan van knoppen en knopvarianties bij *Cytisus Adami*. 336.
- Over oligonitrophile bacteriën. 633.
- BEIJERMAN** (H. D.). Eigenaardige stoornissen van het pijngevoel bij een lijderesse aan *tabes dorsalis*. 254.
- Over den invloed der faradische prikkeling van de capsula interna op de ademhaling. 745.
- BINNENLANDSCHE ZAKEN** (Minister van). Bericht van de bekrachtiging der benoeming van nieuwe Leden en Correspondenten. 2.
- Bericht van de bekrachtiging der benoeming van den Voorzitter en Onder-Voorzitter. 2.
- Schrijven van den — of er Nederlandsche geleerden zijn bereid zich naar het IV^{de} Congres van toegepaste Scheikunde te begeven. 243.
- Toezending van 100 ex. van het door Dr. A. H. SCHMIDT aangeboden verslag van zijn onderzoek aan Lands Plantentuin te Buitenzorg. 244.
- Bericht van zijn voornemen om het subsidie der Akademie te verhoogen met *f* 2000.— voor het Regionaal Bureau voor den wetenschappelijken Catalogus. 244.
- Toezending van één exemplaar van het reglement betreffende de prijzen der stichting NOBEL. 310.
- Bericht dat aan Mej. T. TAMMES een rijkstoelage ad *f* 700.— is verleend voor een bezoek aan 's Lands Plantentuin te Buitenzorg. 367.
- Bericht dat het jaarlijksch subsidie met *f* 2000.— verhoogd is ten behoeve van het regionaal Bureau voor den wetenschappelijken Catalogus. 604.
- Bericht dat aan den Heer S. L. SCHOUTEN een rijkstoelage ad *f* 700.— is verleend voor een bezoek aan 's Lands Plantentuin te Buitenzorg. 691.
- BISMUTH** (Het verschijnsel van HALL en de magnetische weerstandstoename in) bij zeer lage temperaturen. (II). 181.
- BISMUTHKRISTALLEN** (Over het verschijnsel van HALL en den weerstand in en buiten het magneetveld bij). 277. 448.
- BISMUTHNITRAAT** en Water (Over het stelsel). 66.
- BLANKSMA** (J. J.). Organische polysulfiden en de polysulfiden van het natrium. 401.
- BLOEDLICHAAMPJES** (Het doorlatingsvermogen der roode) voor NO_3^- - en SO_4^- -ionen. 325.
- BLOEDSERUM** (Over de bestendigheid der agglutineerende stoffen van het). 55.

- BOEGGESCHENKEN (Aanbieding van). 64. 241. 306. 365. 394. 480. 528. 601. 688.
- BOERLAGE (J. G.). Bekrchtiging van zijne benoeming tot correspondent. 2.
 — Dankzegging voor zijne benoeming. 244.
 — Bericht van overlijden. 244.
 — In memoriam. 245.
- BOLTZMANN en WIEN (De stralingswetten van). 572.
- BONNEMA (J. H.). *Leperditia baltica* His. sp., hare identiteit met *Leperditia Eichwaldi* Fr. v. Schm. en haar voorkomen in Groninger diluviale zwerfblokken. 138.
 — 't Voorkomen van zwerfblokken met resten van *Leperditia grandis* Schrenck sp. in 't Groninger diluvium. 376.
- BOUDIN (M.). Zie KAMERLINGH ONNES (H.).
- BRAND (J.). Onderzoekingen over de afscheiding en samenstelling van de gal bij den levenden mensch. 649.
- BRESSA-prijs (Toezending door de Academie te Turijn van het programma voor den 13^{en}). 482.
- BRUYN (C. A. LOBRY DE). Zie LOBRY DE BRUYN (C. A.).
- BÜCHNER (E. H.) en ERNST COHEN: „Over den oplosbaarheidsregel van ETARD.” 560.
- BUITENZORG (Verslag van den Heer A. H. SCHMIDT over zijne onderzoekingen aan 's Lands Plantentuin te). 244.
- BUITENZORGFONDS. Bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken dat aan Mej. TAMMES een rijkstoelage ad *f* 700.— is verleend. 367.
 — Bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken dat aan den Heer S. L. SCHOUTEN een rijkstoelage ad *f* 700.— is verleend. 691.
- BURCK (W.). Voorbehoedmiddelen op den stempel tegen het kiemen van vreemd stuifmeel. 256.
- CADMIUM-normaalement (Over de onregelmatigheden van het). 565.
 — Zie ook KADMIELEMENT.
- CAIRO (Bericht van het 25-jarig bestaan der Sociéte Khédiviale de Géographie te). 396.
 Dankzegging voor gezonden gelukwensch. 396.
- CAPSULA INTERNA (Over den invloed der faradische prikkeling van de) op de ademhaling). 745.
- CATALOGUS van wetenschappelijke werken (Bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken dat hij voornemens is het subsidie der Akademie met *f* 2000.— te verhoogen voor het Regionaal Bureau van den). 244.
 — Bericht van den Minister dat het subsidie der Akademie verhoogd is ten behoeve van den (—). 604.
- COËXISTEERENDE fasen. Zie PHASEN.
- COHEN (ERNST). Thermodynamica der normaalelementen. (II). 36. (III). 116.
 — De Enantiotropie van het Tin. (V). 38. (VI). 435.
 — De metastabiliteit van het Weston-kadmielement en zijne onbruikbaarheid als standaard der elektromotorische kracht. 125.
 — De experimenteele bepaling der fiktieve oploswarmte. (I). 285.
 — Het Weston-kadmielement. 363.
 — en E. H. BÜCHNER: Over den oplosbaarheidsregel van ETARD. 560.
 — en H. RAKEN. De oplosbaarheid van koolzure kalk in zeewater. 28.
- ONCENTRATIE (Over het verloop van den factor *i* als functie van de). 642.

- CONDENSATIE (Het gedeelte der dwarsplooi in de nabijheid van het plooi punt bij KUENEN's proeven over de retrograde). 213.
- CONDENSATIE-verschijnselen (Over de) bij mengsels in de nabijheid van den kritischen toestand. 60.
- CONGRÈS international de Chimie appliquée te Parijs (Circulaire betreffende het IV^{de}). 2.
 — international d'Ornithologie te Parijs (Circulaire betreffende het III^{de}). 2.
 — international de Physique te Parijs (Programma's betreffende het). 2.
 — voor Physiologen te Turijn (Circulaire van het 5^{de} Internationale). 482. 604.
 — (Circulaire van het 5^{de} Internationale Zoologen) te Berlijn. 529.
- CYKLISCHE BEWEGING (De toestandsvergelijking en de theorie der). 499. 586. 614. 701.
- CYTISUS ADAMI (Over het ontstaan van knoppen en knopvariaties bij). 336.
- DAMPSPANNINGSVERMINDERING (Bepaling der) van Na Cl-oplossing bij hoogere temperaturen. 500.
 — (Eenige opmerkingen over de resultaten verkregen bij de bepaling der) en vriespuntverlaging van niet zeer verdunde oplossingen. 504.
- DICHTHEIDSVERSCHILLEN (Over) in de nabijheid van den kritischen toestand ten gevolge van temperatuurverschillen. 746.
- Dierkunde.** Mededeeling, namens den Heer J. F. VAN BEMMELEN: "Tweede mededeeling van waarnemingen omtrent den schedelbouw der Monotremata". 110. 3^{de} mededeeling. 478.
 — Circulaire voor het 5^{de} Internationale Zoölogen-Congres te Berlijn. 529.
- DIESEN (G. VAN). Jaarverslag der Geologische Commissie. 482.
 — Verslag over een schrijven van den Minister van Oorlog betreffende de approviandeering voor de stelling van Amsterdam, voor zoover het artikel "zout" betreft. 604.
- DINITROBENZOLEN (Overzicht van de resultaten eener vergelijkende studie der drie). 342.
- DOORLATINGSVERMOGEN (Het) der roode bloedlichaampjes voor NO₃- en SO₄-ionen. 325.
- DRIEHOEK (De voetpuntencirkels van het puntenveld met betrekking tot een gegeven). 249.
- DRUKLIJNEN (Eigenschappen der) voor coëxisterende fasen van mengsels. 166.
- DUBOIS (EUG.). De grootte van den kringloop der koolzure kalk en de ouderdom der aarde. (I). 12. (II). 90.
- DWANGBEWEGINGEN en dwangstanden (Over physiologie en pathologie der) in verband met geconjugeerde deviatie van hoofd en oogen. 751.
- DWARSPLOOI (Grafische behandeling van de). 199.
 — (Het gedeelte der) in de nabijheid van het plooi punt bij KUENEN's proeven over de retrograde condensatie. 213.
- EIWITSTOFFEN (Over de) van de glandula thymus. 368.
- ELASTISCHE STOFFEN (Bijdrage tot de theorie der). 520.
- ELEKTROMOTORISCHE KRACHT (De metastabiliteit van het Weston-kadmiumelement en zijne onbruikbaarheid als standaard der). 125.
- EMDEN (J. E. G. VAN). Over de bestendigheid der agglutineerende stoffen van het bloedserum. 55.
- ENANTIOTROPIE (De) van het Tin. (V). 38. (VI). 435.
- ENZYMEN (Over den invloed van de voeding op de afscheiding van) door Monilia Sitophila (Mont.) Sacc. 486.

- EQUATION finale (L'). 365. Verslag hierover. 396.
- ERFELIJKE VARIATIE bij microben (Over verschillende vormen van). 310.
- ERRATA. 307. 689. 752.
- ETARD (Over den oplosbaarheidsregel van). 560.
- EUTECTISCHE LIJNEN bij stelsels van drie stoffen, waarvan twee optische antipoden zijn. 438.
- EVENWICHTEN (lets over) in ternaire stelsels. 675.
- EVERDINGEN J. R. (E. VAN). Het verschijnsel van HALL en de magnetische weerstandstoename in bismuth bij zeer lage temperaturen. (II). 181.
- Over het verschijnsel van HALL en den weerstand in en buiten het magneetveld bij bismuthkristallen. 277. 448.
- EYK (C. VAN). Over de vorming van mengkristallen van Thalliumnitraat en Thalliumjodid. 44.
- FACTOR i (Over het verloop van den) als functie van de concentratie. 642.
- FARADISCHE prikkeling. Zie PRIKKELING.
- FIKTIEVE oploswarmte. Zie OPLOSARMTE.
- FLORENCE (Uitnoodiging van de Societa Italiana d'Antropologia te) tot bijwoning eener feestelijke vergadering op 30 April 1901. 244.
- FORMAL- (methyleen-) verbindingen (Een nieuwe soort) van sommige oxyzuren. 373.
- FRANCHIMONT (A. P. N.). Over het Plumieride en zijne identiteit met Agoniadine. 3.
- Aanbieding der dissertatie van den Heer L. VAN SCHERPENZEEL: „De werking van reëel salpeterzuur op de drie tolylzuren en eenige hunner derivaten.” 105.
- FRANÇOIS (H. N.). Toezending van een verzameling resultaten van grondboringen langs de verbindingsbaan te Rotterdam en langs het Noordzeekanaal. 3.
- FUNCTIE (Over de ontwikkeling van eene) in eene reeks van veeltermen. 608.
- FUNCTIE van de concentratie (Over het verloop van den factor i als). 642.
- FUNGI (Bijdrage tot de kennis van eenige tot hertoe onbeschreven of slechts oppervlakkig gekende). (I). 140. (II). 290. (III). 347. (IV). 380.
- GAL (Onderzoekingen over de afscheiding en samenstelling van de) bij den levenden mensch. 649.
- GASMANOMETERS (Metingen en berekeningen over de correctie voor het volume van den kwikmeniscus bij standaard). 462. 512.
- GASSEN (Metingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte) bij atmosferischen druk. (I). 56.
- GASSEN (Isothermen van tweeatomige) en hunne binaire mengsels. 668.
- GEGENBAUER (L.). Ueber die MAC MAHON'sche Verallgemeinerung der NEWTON-GIRARD'schen Formeln. 332.
- GEOLOGIE van Ambon (Over de). (II). 66.
- GEOLOGISCHE Commissie (De Heer SCHROEDER VAN DER KOLK benoemd tot lid der). 3.
- (Jaarverslag der). 482.
- (Bericht van den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid dat op de betaling van het subsidie voor de) orde gesteld is. 604.
- Voorstel van den Heer VAN BEMMELEN om voor het jaar 1902 een verhooging van subsidie voor de Geologische Commissie aan te vragen. 752.
- GLANDULA THYMUS (Over de eiwitstoffen van de). 368.

- GLASGOW (Uitnoodiging tot bijwoning van het 9e Jubilee der Universiteit te). 482.
- (De Heeren STOKVIS en KAMERLINGH ONNES worden benoemd tot opmaken van een adres van gelukwensch voor de Universiteit te). 603.
- Graadmeting.** Mededeeling van den Heer J. A. C. OUDEMANS over den inhoud van het 6e en laatste deel van zijn verslag over de triangulatie van Java. 530.
- GRAFISCHE behandeling van de dwarsplooï. 199.
- GRONDBORINGEN (Toezending door den Heer H. N. FRANÇOIS van een verzameling resultaten van) langs de verbindingsbaan te Rotterdam en langs het Noordzee-kanaal. 3.
- (Beschrijving van eenige nieuwe). (II). 393. Verslag hierover. 398.
- GRONEMAN (H. J. H.). Zie NELL (CHR. A. C.).
- HALL (Het verschijnsel van) en de magnetische weerstandstoename in bismuth bij zeer lage temperaturen. (II). 181.
- (Over het verschijnsel van) en den weerstand in en buiten het magneetveld bij bismuthkristallen. 277. 448.
- HALOGEEN-nitroderivaten (Substitutiesnelheid bij aromatische). 647.
- HAMBURGER (H. J.). Het doorlatingsvermogen der roode bloedlichaampjes voor NO_3^- en SO_4^- -ionen. 325.
- HARDHEID (Over) in verband met slijtbaarheid bij mineralen. 692.
- HARTMAN (CH. M. A.). Over de condensatie-verschijnselen bij mengsels in de nabijheid van den kritischen toestand. 60.
- HEEN (DE) — Over proeven van — omtrent den kritischen toestand. 651.
- HERMITE (CH.). Bericht van overlijden. 529.
- HOEK (Mededeeling van den Heer) over de aanschaffing van boekwerken van algologische aard voor de Bibliotheek van het Zoologisch Station te den Helder. 600.
- HOFFMANN (C. K.). Mededeeling, namens den Heer J. F. VAN BEMMELN: „Waarnemingen omtrent den schedelbouw der Monotremata”. (II). 110.
- HOLLEMAN (A. F.). Over de nitratie van orthochloor- en orthobroombenzoëzuur. 442.
- HOLSBOER (H. B.) Over oploswarmten in het algemeen, die van $\text{Cd SO}_4, \frac{2}{3} \text{H}_2 \text{O}$ in het bijzonder. 399.
- HOOFD en oogen (Over physiologie en pathologie der dwangbewegingen en dwangstanden in verband met geconjugeerde deviatie van). 751.
- HOOGWERFF (S.). Verslag over een schrijven van den Minister van Oorlog betreffende de approviandeering voor de stelling van Amsterdam, voor zoover het artikel „zout” betreft. 604.
- HOPPE (R.). Bericht van overlijden. 66.
- HUBRECHT (A. A. W.). Mededeeling, namens den Heer J. F. VAN BEMMELN: „Waarneming omtrent den bouw van den Monotremenschedel.” (II). 478.
- HUIDGEBIEDEN (Over het bepalen der sensibele segmentale) bij gezonde individuen. 252.
- HUISKAMP (W.). Zie PEKELHARING (C. A.).
- HYNDMAN (H. H. FRANCIS). Zie KAMERLINGH ONNES (H.).
- INDIGOVORMING (Verdere onderzoekingen over de) uit Weede (*Isatis tinctoria*). 74.
- INTRACRANIEELN DRUK (Eenige waarnemingen omtrent reukstoornissen bij verhoogden). 751.
- INVOLUTIES op een kromme van de vierde orde met drievoudig punt. 696.

ISATIS tinctoria. Zie WEEDF.

ISOTHERMEN (Nauwkeurige). 462. 512.

ISOTHERMEN van tweeatomige gassen en hunne binaire mengsels. 668.

JAVA (Over den inhoud van het 6^{de} en laatste deel van het Verslag over de Triangulatie van). 530.

KADMIUMELEMENT (De metastabiliteit van het Weston-) en zijne onbruikbaarheid als standaard der elektromotorische kracht. 125.

— (Het WESTON-). 363.

— Zie ook CADMIUM.

KAEMFFERIA GALANGA L. (Over het gekristalliseerde bestanddeel van de aetherische olie van). 9.

KALK (De grootte van den kringloop der koolzure) en de ouderdom der aarde. (I). 12. (II). 90.

— (De oplosbaarheid van koolzure) in zeewater. 28.

KAMERLINGH ONNES (H.). Mededeeling, namens den Heer L. H. SIERTSEMA : „Metingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk”. (I). 56.

— Mededeeling, namens den Heer CH. M. A. HARTMAN : „Over de condensatieverschijnselen bij mengsels in de nabijheid van den kritischen toestand”. 60.

— Mededeeling, namens den Heer E. VAN EVERDINGEN JR : „Het verschijnsel van HALL en de magnetische weerstandstoename in bismuth bij zeer lage temperaturen”. (II). 181.

— Bijdragen tot de kennis van het ψ -vlak van VAN DER WAALS. I. Grafische behandeling van de dwarsplooï. 199. II. Het gedeelte der dwarsplooï in de nabijheid van het plooi punt bij KUENEN's proeven over de retrograde condensatie. 213.

— Mededeeling, namens den Heer E. VAN EVERDINGEN JR : „Over het verschijnsel van HALL en den weerstand in en buiten het magneetveld bij bismuthkristallen”. 277. 448.

— Mededeeling, namens den Heer J. C. SCHALKWIJK : Nauwkeurige isothermen. I. Metingen en berekeningen over de correctie voor het volume van den kwikmeniscus bij standaard gasmanometers. 462. 512.

— benoemd tot opstellen van een adres van gelukwensch voor de Universiteit te Glasgow. 603.

— Over proeven van DE HEEN omtrent den kritischen toestand. 651.

— Over dichtheidsverschillen in de nabijheid van den kritischen toestand ten gevolge van temperatuurverschillen. 746.

— en M. BOUDIN : „Over het meten van zeer lage temperaturen. III. De spanningscoëfficiënt van zuivere waterstof tusschen 0° en 100°. 224.

— en H. H. FRANCIS HYNDMAN : „Isothermen van twee atomige gassen en hunne binaire mengsels. I. Piëzometers met veranderlijk volume voor lage temperaturen”. 668.

KAPTEYN (J. C.). Aanbieding eener verhandeling van den Heer CHR. A. C. NELL : „Poolbanden, naar waarnemingen gedurende 20 jaren.” 658.

— De lichtkracht der sterren. 713.

KAPTEYN (W.) Verslag over eene verhandeling van den Heer K. BES. 396.

KIEMEN van vreemd stuifmeel (Voorbehoedmiddelen op den stempel tegen het). 256.

- KLUYVER (J. C.).** Verslag over eene verhandeling van den Heer K. BES. 396.
— Over de ontwikkeling van eene functie in eene reeks van veeltermen. 608.
- KNOPPEN** (Over het ontstaan van) en knopvariëties bij *Cytisus Adami*. 336.
- KNOPVARIËTIES.** Zie **KNOPPEN**.
- KOLK (J. L. C. SCHROEDER VAN DER).** Zie **SCHROEDER VAN DER KOLK (J. L. C.)**.
- KONINGSBERGER (J. C.).** Bekrachtiging van zijne benoeming tot correspondent. 2.
— Dankzegging voor zijne benoeming. 244.
- KOOKPUNTSVERHOOGING** (Over een nieuwe methode voor de nauwkeurige bepaling der). 31.
- KOOLZURE KALK.** Zie **KALK**.
- KORTEWEG (D. J.).** Aanvulling tot het Verslag der Commissie voor het onderzoeken en inventariseeren der handschriften en bescheiden afkomstig van den hoogleeraar J. H. VAN SWINDEN. 347.
- KORTHALSFONDS (P. W.).** Bericht van administrateurs dat wederom de som van *f* 600.— beschikbaar zal worden gesteld. 66. Bericht van afzending. 368.
— Goedkeuring om de gelden beschikbaar te stellen ten behoeve van een voorgenomen reis van Prof. F. A. F. C. WENT naar Suriname. 310.
— Dankzegging van de Maatschappij ter bevordering van het Natuurkundig Onderzoek der Nederlandsche koloniën voor de genomen beschikking. 368.
- KRITISCHEN** toestand (Over de condensatieverschijnselen bij mengsels in de nabijheid van den). 60.
— (Over proeven van DE HEEN omtrent den). 651.
— (Over dichtheidsverschillen in de nabijheid van den) ten gevolge van temperatuurverschillen. 746.
- KROMME** van de vierde orde (Involuties op een) met drievoudig punt. 696.
- KROMMEN** p^n van den n^{den} graad (De ruimtedubbelverhouding bij) in de ruimte R_n met n afmetingen. 268.
- KRÜGER** (Aanbieding der hulde van de Akademie aan den Staats-President). 396.
- KUENEN'S** proeven (Het gedeelte der dwarsplooi in de nabijheid van het plooi punt bij) over de retrograde condensatie. 213.
- KWIKIODIDE** en zilveriodide (Over het gedrag der mengsels van). 6.
- KWIKMENISCUS** (Metingen en berekeningen over de correctie voor het volume van den) bij standaard gasmanometers. 462. 512.
- LANGELAN (J. W.).** Over het bepalen der sensibele segmentale huidgebieden bij gezonde individuen. 252.
— Over *Spiertonus*. 281.
- LEIPZIG** (Inzending van voorstellen gedaan bij de Internationale Association der Akademieën door de kön. sächsische Gesellschaft der Wissenschaften te). 604.
- LEPERDITIA** *baltica* His. sp., hare identiteit met *Leperditia Eichwaldi* Fr. v. Schm. en haar voorkomen in Groninger diluviale zwerfblokken. 138.
— *grandis* Schrenck sp. ('t Voorkomen van zwerfblokken met resten van) in 't Groninger diluvium. 376.
- LICHT** (Over de kleur der zoogenaamd ondoorschijnende mineralen in doorvallend). 158
- LICHTKRACHT** (De) der sterren. 713.

- LOBRY DE BRUYN (C. A.). Overzicht van de resultaten eener vergelijkende studie der drie dinitrobenzolen. 342.
- Aanbieding der dissertatie van den Heer J. J. BLANKSMA: „Organische polysulfiden en de polysulfiden van het natrium”. 401.
- Mededeeling, namens den Heer N. SCHOORL: „Over Ureumderivaten der suikers”. 403.
- Mededeeling, namens den Heer A. F. HOLLEMAN: „Over de nitratie van orthochloor- en orthobroombenzoëzuur”. 442.
- Mededeeling, namens den Heer P. K. LULOFS: „Substitutiesnelheid bij aromatische halogeen-nitroderivaten”. 647.
- en W. ALBERDA VAN EKENSTEIN: „Een nieuwe soort formal- (methyleen-) verbindingen van sommige oxyzuren”. 373.
- LOESS (Over de chemische samenstelling van 2 monsters). 241.
- LONDEN (Inzending van voorstellen gedaan bij de Internationale Association der Akademiën door de Royal Society te). 604.
- LORENTZ (H. A.). De theorie der straling en de tweede wet der thermodynamica. 418.
- De stralingswetten van BOLTZMANN en WIEN. 572.
- LORIÉ (J.). Aanbieding eener verhandeling: „Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen. (II). 393. Verslag hierover. 398.
- LULOFS (P. K.). Substitutiesnelheid bij aromatische halogeen-nitroderivaten. 647.
- MAC GILLAVRY (TH. M.). Mededeeling, namens den Heer J. E. G. VAN EMDEN: „Over de bestendigheid der agglutineerende stoffen van het bloedserum”. 55.
- MAC MAHON'sche Verallgemeinerung (Ueber die) der NEWTON-GIRARD'schen Formeln. 332.
- MAGNETVELD (Over het verschijnsel VAN HALL en den weerstand in en buiten het) bij bismuthkristallen. 277. 448.
- MAGNETISCHE DRAAIING (Metingen over de) van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk (I). 56.
- MAGNETISCHE WEERSTANDSTOENAME (Het verschijnsel VAN HALL en de) in bismuth bij zeer lage temperaturen. (II). 181.
- MARTIN (K.). Jaarverslag der Geologische Commissie. 482.
- MELOCACTUS (Contribution à l'étude des espèces du genre) des Indes Néerlandaises occidentales. 480. Verslag hierover. 484.
- MENKRIJSTALLEN (Over de vorming van) van Thalliumnitraat en Thalliumjodid. 44.
- MENGSELS (Over het gedrag der) van Kwikiodide en Zilveriodide. 6.
- (Over de condensatie-verschijnselen bij) in de nabijheid van den kritischen toestand. 60.
- (Eigenschappen der druklijnen voor coëxisterende fasen van). 166.
- (Isothermen van tweeatomige gassen en hunne binaire). 668.
- MENSCH (Onderzoekingen over de afscheiding en samenstelling van de gal bij den levenden). 649.
- METASTABILITEIT (De) van het Weston-Kadmiumelement en zijne onbruikbaarheid als standaard der elektromotorische kracht. 125.
- METEN (Over het) van zeer lage temperaturen III. De spanningscoëfficiënt van zuivere waterstof tusschen 0° en 100°. 224.

- METHODE** voor de nauwkeurige bepaling der kookpuntsverhooging (Over een nieuwe). 31.
- METHYLEEN**-verbindingen. Zie **FORMAL**-verbindingen.
- METHYLPHENYLAMINOMIERENZUUR** (Over de inwerking van salpeterzuur op de esters van). 443.
- METINGEN** en berekeningen over de correctie voor het volume van den kwikmeniscus bij standaard gasmanometers. 462. 512.
- over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk. (I). 56.
- MIKROBEN** (Over verschillende vormen van erfelijke variatie bij). 310.
- Mineralogie**. Mededeeling van den Heer **SCHROEDER VAN DER KOLK**: »Over de kleur der zoogenaamd ondoorschijnende mineralen in doervallend licht.” 158.
- Mededeeling van den Heer **SCHROEDER VAN DER KOLK**: »Over hardheid in verband met splijtbaarheid bij mineralen.” 692.
- MINISTER** van Binnenlandsche Zaken. Zie **BINNENLANDSCHE Zaken** (Minister van).
- van Oorlog. Zie **oorlog** (Minister van).
- van Waterstaat, Handel en Nijverheid. Zie **WATERSTAAT, Handel en Nijverheid** (Minister van).
- MOERASIJSZERSTEEN** (Twee nieuwe vindplaatsen van) in en onder veen. 406.
- MOLECULAIRE** Attractie. Zie **ATTRACTIE**.
- MOLL (J. W.)**. Aanbieding eener mededeeling van den Heer **J. H. BONNEMA**: »Leperditia baltica His. sp., hare identiteit met Leperditia Eichwaldi Fr. v. Schm. en haar voorkomen in Groninger diluviale zwerfblokken.” 138.
- Aanbieding eener mededeeling van den Heer **J. H. BONNEMA**: »t Voorkomen van zwerfblokken met resten van Leperditia grandis SCHRENCK sp. in 't Groninger diluvium.” 376.
- Verslag over eene verhandeling van den Heer **J. VALCKENIER SURINGAR**. 484.
- MONACO** (Circulaire inhoudende de oprichting van een Musée océanographique te). 529.
- MONILIA SITOPHILA** (Mont.) Sacc. (Over den invloed van de voeding op de afscheiding van enzymen door). 486.
- MONOTREMATA** (Waarnemingen omtrent den schedelbouw der). (II). 110. (III). 478.
- MORPHOTROPIE** (Over) onder antimonyltartraten van aniline en zijne homologen. 372.
- MULDER (E. D.)**. Aanbieding eener verhandeling »Over peroxy-azijnzuur-zilver” en als vervolg »Over peroxy-zwavelzuur-zilver (7^e verhandeling). 241.
- MULDER (G. J.)**. — Bijdrage tot de wetenschappelijke biographie van —: kritisch-historische beschouwing van zijn werk »Scheikunde der bouwbare aarde.” 306. 480.
- MUSKENS (L. J. J.)**. Aanbieding van twee verhandelingen: 1^o. Over physiologie en pathologie der dwangbewegingen en dwangstanden in verband met geconjugeerde deviatie van hoofd en oogen” en 2^o. »Eenige waarnemingen omtrent reukstoornissen bij verhoogden intracranieelen druk.” 751.
- NATRIUM** (Organische polysulfiden en de polysulfiden van het). 401.
- Natuurkunde**. Programma's van het Congrès international de Physique te Parijs. 2.
- Mededeeling van den Heer **J. D. VAN DER WAALS JR.**: »Over het verband tusschen straling en moleculaire attractie.” 46.
- Mededeeling van den Heer **KAMERLINGH ONNES**, namens den Heer **L. H. SIERTSEMA**: »Metingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk.” (I). 56.

- Natuurkunde.** Mededeeling van den Heer KAMERLINGH ONNES, namens den Heer CH. M. A. HARTMAN: »Over de condensatie-verschijnselen bij mengsels in de nabijheid van den kritischen toestand". 60.
- Mededeeling van den Heer VAN DER WAALS: »Eigenschappen der druklijnen voor coëxisteerende fasen van mengsels." 166.
- Mededeeling van den Heer KAMERLINGH ONNES, namens den Heer E. VAN EVERDINGEN JR.: Het verschijnsel van HALL en de magnetische weerstandstoenamen in bismuth bij zeer lage temperaturen". (II). 181.
- Mededeeling van den Heer KAMERLINGH ONNES: »Bijdragen tot de kennis van het \downarrow -vlak van VAN DER WAALS. I. Grafische behandeling van de dwarsplooï." 199. II. »Het gedeelte der dwarsplooï in de nabijheid van het plooïpunt bij KUENEN's proeven over de retrograde condensatie." 213.
- Mededeeling van de Heeren KAMERLINGH ONNES en M. BOUDIN: »Over het meten van zeer lage temperaturen. III. De spanningscoëfficiënt van zuivere waterstof tusschen 0° en 100°." 224.
- Mededeeling van den Heer KAMERLINGH ONNES, namens den Heer E. VAN EVERDINGEN JR.: »Over het verschijnsel van HALL en den weerstand in en buiten het magneetveld bij bismuthkristallen." 277. 448.
- Mededeeling van den Heer LORENTZ: »De theorie der straling en de tweede wet der thermodynamica." 418.
- Mededeeling van den Heer KAMERLINGH ONNES, namens den Heer J. C. SCHALKWIJK: »Nauwkeurige Isothermen. I. Metingen en berekeningen over de correctie voor het volume van den kwikmeniscus bij standaard gasmanometers." 462. 512.
- Mededeeling van den Heer VAN DER WAALS: »De toestandsvergelijking en de theorie der cyklische beweging." 499. (I). 586. (II). 614. (III). 701.
- Aanbieding eener mededeeling van den Heer G. BAKKER: »Bijdrage tot de theorie der elastische stoffen." 520.
- Mededeeling van den Heer LORENTZ: »De stralingswetten van BOLTZMANN en WIEN." 572.
- Mededeeling van den Heer KAMERLINGH ONNES: »Over proeven van DE HEEN omtrent den kritischen toestand." 651.
- Mededeeling van de Heeren KAMERLINGH ONNES en H. H. FRANCIS HYNDMAN: »Isothermen van tweeatomige gassen en hunne binaire mengsels. I. Piëzometers met veranderlijk volume voor lage temperaturen." 668.
- Mededeeling van den Heer KAMERLINGH ONNES: »Over dichtheidsverschillen in de nabijheid van den kritischen toestand ten gevolge van temperatuurverschillen". 746.
- N E L L (C H R. A. C.). Aanbieding eener verhandeling: »Poolbanden, naar waarnemingen gedurende 20 jaren door H. J. H. GRONEMAN". 688.
- N E W T O N - G I R A R D'schen Formeln (Ueber die MAC MAHON'sche Verallgemeinerung der). 332.
- NITRATIE (Over de) van orthochloor- en orthobroombenzoëzuur. 442.
- NITRODERIVATEN (Substitutiesnelheid bij aromatische halogeën-). 647.
- N O B E L-stichting (Toezending van één exemplaar van het reglement betreffende de prijzen van de). 310.
- NORMAALELEMENT (Over de onregelmatigheden van het cadmium). 565.
- NORMAALELEMENTEN (Thermodynamica der). (II). 36. (III). 116.

- OCIMUM BASILICUM L.** (Over de aetherische olie uit). 446.
- OLIE** (Over de aetherische) uit de bladeren van *Alpinia malaccensis* Rosc. 445.
 — (Over de aetherische) uit *Ocimum basilicum* L. 446.
 — van *Kaempferia Galanga* L. (Over het gekristalliseerde bestanddeel van de aetherische). 9.
- OLIGONITROPHILE** bacteriën (Over). 633.
- ONNES** (H. KAMERLINGH). Zie KAMERLINGH ONNES (H.).
- OOGEN** (Over physiologie en pathologie der dwangbewegingen en dwangstanden in verband met geconjugeerde deviatie van hoofd en). 751.
- OORLOG** (Minister van). Verzoek om advies over de vraag of het mogelijk is de bezwaren weg te nemen, welke verbonden zijn aan de approviandeering voor de stelling van Amsterdam, voor zoover het artikel „zout” betreft. 481. Verslag hierover. 604.
 Dankzegging voor het toegezonden verslag. 691.
- OPLOSBAARHEIDSREGEL** van ETARD (Over den). 560.
- OPLOSSINGEN** (Eenige opmerkingen over de resultaten verkregen bij de bepaling der dampspanningsvermindering en vriespuntverlaging van niet zeer verdunde). 504.
- OPLOSARMTE** (De experimenteele bepaling der fiktieve). 285.
- OPLOSARMTEN** (Over) in het algemeen, die van Cd SO_3 , $\frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ in het bijzonder. 399.
- Ornithologie** (Circulaire betreffende het IIIe Congrès international d') te Parijs. 2.
- ORTHOCHLOOR-** en orthobroombenzoëzuur (Over de nitratie van). 442.
- OUDEMANS** (C. A. J. A.). Bijdrage tot de kennis van eenige tot hertoe onbeschreven of slechts oppervlakkig gekende fungi. (I). 140. (II). 290. (III). 347. (IV). 380.
 — Verslag over eene verhandeling van den Heer J. VALCKENIER SURINGAR. 484.
- OUDEMANS** (J. A. C.). Over den inhoud van het 6^{de} en laatste deel van zijn verslag over de triangulatie van Java. 530.
- OXYZUREN** (Een nieuwe soort formal- (methyleen-) verbindingen van sommige). 373.
- PARIJS** (Circulaire betreffende het IV^{de} Congrès international de Chimie appliquée te). 2.
 — (Circulaire betreffende het III^{de} Congrès international d'Ornithologie te). 2.
 — (Programma's betreffende het Congrès international de Physique te). 2.
- Pathologie.** Mededeeling van den Heer MAC GILLAVRY, namens den Heer J. E. G. VAN EMDEN: „Over de bestendigheid der agglutineerende stoffen van het bloedserum”. 55.
 — Mededeeling van den Heer WINKLER, namens den Heer H. D. BEYERMAN: „Eigenaardige stoornissen van het pijngevoel bij een lijderesse aan tabes dorsalis”. 254.
- PEKELHARING** (C. A.). Over een onderzoek van den Heer W. HUISKAMP: „Over de eiwitstoffen van de glandula thymus”. 368.
 — Verslag over een schrijven van den Minister van Oorlog betreffende de approviandeering voor de stelling van Amsterdam, voor zoover het artikel „zout” betreft. 604.
- PEROXY-**azijnzuurzilver (Over) en als vervolg „Over peroxy-zwavelzuurzilver (7^{de} verhandeling). 241.
- PETTENKOPFER** (MAX VON). Bericht van overlijden. 529.
- PHASEN** (Eigenschappen der druklijnen voor coëxisterende) van mengsels. 166.
- Physiologie.** Mededeeling van den Heer WINKLER, namens den Heer J. W. LANGELAAN: „Over het bepalen der sensible segmentale huidgebieden bij gezonde individuen”. 252.
 — Mededeeling van den Heer PLACE, namens den Heer J. W. LANGELAAN: „Over Spiertonus”. 281.

- Physiologie.** Mededeeling van den Heer HAMBURGER: „Het doorlatingsvermogen der roode bloedlichaampjes voor NO_3 - en SO_4 -ionen”. 325.
- Mededeeling van den Heer PEKELHARING omtrent een onderzoek van den Heer W. HUISKAMP: „Over de eiwitstoffen van de glandula thymus”. 368.
- (Circulaire voor het 5^{de} Internationale Congres voor). 482. 604.
- Aanbieding door den Heer STOKVIS van de dissertatie van den Heer J. BRAND: „Onderzoekingen over de afscheiding en samenstelling van de gal bij den levenden mensch”. 649.
- Mededeeling van den Heer WINKLER, namens den Heer H. D. BEYERMAN: „Over den invloed der faradische prikkeling van de capsula interna bij de ademhaling.” 745.
- Aanbieding van 2 verhandelingen van den Heer L. J. J. MUSKENS. 1^o. „Over physiologie en pathologie der dwangbewegingen en dwangstanden in verband met geconjugeerde deviatie van hoofd en oogen”, en 2^o. „Eenige waarnemingen omtrent reukstoornissen bij verhoogden intracranieelen druk”. 751.
- PIÈZOMETERS** met veranderlijk volume voor lage temperaturen. 668.
- P L A C E** (T.). Mededeeling, namens den Heer J. W. LANGELAAN: „Over Spier-tonus”. 281.
- PLANTEN** (Over het ontstaan van nieuwe soorten van). 246.
- Plantkunde.** Mededeeling van den Heer BEIJERINCK: „Verdere onderzoekingen over de indigovorming uit Weede (*Isatis tinctoria*)”. 74.
- Mededeeling van den Heer C. A. J. A. OUDEMANS: „Bijdrage tot de kennis van eenige tot hiertoe onbeschreven of slechts oppervlakkig gekende fungi”. (I). 140. (II). 290. (III). 347. (IV). 380.
- Mededeeling van den Heer HUGO DE VRIES: „Over het ontstaan van nieuwe soorten van planten”. 246.
- Mededeeling van den Heer W. BURCK: „Voorbehoedmiddelen op den stempel tegen het kiemen van vreemd stuifmeel”. 256.
- Mededeeling van den Heer BEIJERINCK: „Over het ontstaan van knoppen en knopvariëties bij *Cytisus Adami*”. 336.
- Aanbieding van eene verhandeling van den Heer J. VALCKENIER SURINGAR: „Contribution à l'étude des espèces du genre *Melocactus*, des Indes Néerlandaises occidentales”. 480. Verslag hierover. 484.
- Mededeeling van den Heer WENT: „Over den invloed van de voeding op de afscheiding van enzymen door *Monilia sitophila* (Mont.) Sacc.”. 486.
- Mededeeling van den Heer WENT, namens den Heer S. L. SCHOUTEN: „Reinkultuur van *Saprolegniaceë*n”. 628.
- PLOOIPUNT** (Het gedeelte der dwarsplooi in de nabijheid van het) bij KUENEN's proeven over de retrograde condensatie. 213.
- PLUMIERIDE** (Over het) en zijne identiteit met Agoniadine. 3.
- POLARISATIEVLAK** (Metingen over de magnetische draaiing van het) in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk. (I). 56.
- POLYSULFIDEN** (Organische) en de polysulfiden van het natrium. 401.
- POOLBANDEN**, naar waarnemingen gedurende 20 jaren door H. J. H. GRONEMAN. 688.
- PRIKKELING** (Over den invloed der faradische) van de capsula interna op de ademhaling. 745.

- PUNTENVELD (De voetpuntencirkels van het) met betrekking tot een gegeven driehoek. 249.
- PIJNGEVOEL (Eigenaardige stoornissen van het) bij eene lijderesse aan tabes dorsalis. 254.
- RAKEN (H.) en ERNST COHEN. De oplosbaarheid van koolzure kalk in zeewater. 28.
- REINDERS (G.) en VAN BEMMELEN (J. M.). Twee nieuwe vindplaatsen van moeras-ijzersteen in en onder veen. 406.
- REINGANUM (M.). Bijdragen tot de kennis van het ψ -vlak van VAN DER WAALS. II. Het gedeelte der dwarsplooi in de nabijheid van het plooi punt bij KUENEN's proeven over de retrograde condensatie. 213.
- REINKULTUUR van Saprolegniaceën. 628.
- RETROGRADE condensatie. Zie CONDENSATIE.
- REUKSTOORNISSEN (Eenige waarnemingen omtrent) bij verhoogden intracranieelen druk. 751.
- ROMBURGH (P. VAN). Over het gekristalliseerde bestanddeel van de aetherische olie van *Kaempferia Galanga* L. 9.
- Over de inwerking van salpeterzuur op de esters van methylphenylaminomierenzuur. 443.
- Over de aetherische olie uit de bladeren van *Alpinia malaccensis* Rosc. 445.
- Over de aetherische olie uit *Ocimum basilicum* L. 446.
- ROOZEBOOM (H. W. BAKHUIS). Zie BAKHUIS ROOZEBOOM (H. W.).
- RUIMTE-DUBBELVERHOUDING (De) bij krommen f^n van den n^{den} graad in de ruimte R_n met n afmetingen. 268.
- SALPETERZUUR (De werking van reëel) op de drie toluylzuren en eenige hunner derivaten. 105.
- (Over de inwerking van) op de esters van methylphenylaminomierenzuur. 443.
- SANDE BAKHUYZEN (E. F. VAN DE). De beweging der Aardpool volgens de waarnemingen van de laatste jaren. 159
- SANDE BAKHUYZEN (H. G. VAN DE). Bekrachtiging van zijn benoeming tot Voorzitter. 2.
- Rapport van de Commissie van voorbereiding der waarnemingen van de totale Zonsverduistering op 18 Mei 1901. 543.
- SAPROLEGNIACEEËN (Reïnkultuur van). 628.
- SCHALKWIJK (J. C.). Nauwkeurige Isothermen. I. Metingen en berekeningen over de correctie voor het volume van den kwikmeniscus bij standaard gasmanometers. 462. 512.
- SCHEDELBOUW der Monotremata (Waarnemingen omtrent den). (II). 110. (III). 478.
- Scheikunde. Circulaire betreffende het IV^e Congrès international de Chimie appliquée te Parijs. 2.
- Mededeeling van den Heer FRANCHIMONT: „Over het Plumieride en zijne identiteit met Agoniadine.” 3.
- Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM: „Over het gedrag der mengsels van Kwikiodide en Zilveriodide.” 6.
- Mededeeling van den Heer VAN ROMBURGH: „Over het gekristalliseerde bestanddeel van de aetherische olie van *Kaempferia Galanga* L.” 9.
- Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens de Heeren ERNST COHEN en H. RAKEN: „De oplosbaarheid van koolzure kalk in zeewater.” 28.

- Scheikunde.** Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens den Heer A. SMITS: „Over een nieuwe methode voor de nauwkeurige bepaling der kookpuntsverhooging.” 31.
- Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens den Heer ERNST COHEN: „Thermodynamica der Normaalementen”. (II). 36. (III). 116.
- Mededeeling door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens den Heer ERNST COHEN: „De Enantiotropie van het Tin.” (V). 38. (VI). 435.
- Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens den Heer C. VAN EYK: „Over de vorming van mengkristallen van Thalliumnitraat en Thalliumjodid.” 44.
- Mededeeling van den Heer VAN BEMMELEN over het stelsel $[\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}]$. 66.
- Aanbieding door den Heer FRANCHIMONT van de dissertatie van den Heer L. VAN SCHERPENZEEL: „De werking van reëel salpeterzuur op de drie tolylzuren en eenige hunner derivaten.” 105.
- Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens den Heer A. SMITS: „Over Zeepoplossingen.” 112.
- Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens den Heer ERNST COHEN: „De metastabiliteit van het Weston-Kadmiumelement en zijne onbruikbaarheid als standaard der electromotorische kracht.” 125.
- Aanbieding door den Heer MULDER van eene verhandeling: »Over peroxy-azijnzuurzilver” en als vervolg »Over peroxy-zwavelzuurzilver.” 241.
- Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens den Heer ERNST COHEN: „De experimenteele bepaling der fiktieve oploswarmte.” (I). 285.
- Mededeeling van den Heer VAN BEMMELEN over den grondslag voor het atoomgewicht. 305.
- Aanbieding door den Heer VAN BEMMELEN van eene verhandeling: „Bijdrage tot de wetenschappelijke Biographie van G. J. MULDER; Kritisch-historische beschouwing van zijn werk: »Scheikunde der bouwbare Aarde.” 306. 450.
- Mededeeling van den Heer BEHRENS: „Die Unterscheidung fester Teerkohlenwasserstoffe auf mikrochemischem Wege.” 328.
- Mededeeling van den Heer LOBRY DE BRUYN: »Overzicht van de resultaten eener vergelijkende studie der drie dinitrobenzolen.” 342.
- Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens den Heer ERNST COHEN: »Het Weston-Kadmiumelement.” 363.
- Mededeeling van den Heer BEHRENS: »Over morphotropie onder antimonyl-tartraten van aniline en zijne homologen.” 372.
- Mededeeling van de Heeren LOBRY DE BRUYN en W. ALBERDA VAN EKENSTEIN: „Een nieuwe soort formal- (methyleen-) verbindingen van sommige oxyzuren.” 373.
- Aanbieding door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM van de dissertatie van den Heer H. B. HOLSBOER: „Over oploswarmten in het algemeen, die van $\text{CdSO}_4, \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ in het bijzonder.” 399.
- Aanbieding door den Heer LOBRY DE BRUYN van de dissertatie van den Heer J. J. BLANKSMA: „Organische polysulfiden en de polysulfiden van het natrium.” 401.
- Mededeeling van den Heer LOBRY DE BRUYN, namens den Heer N. SCHOORL: „Over ureumderivaten der suikers.” 403.

- Scheikunde.** Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens den Heer J. H. ADRIANI: »Eutectische lijnen bij stelsels van drie stoffen, waarvan twee optische antipoden zijn.» 438.
- Mededeeling van den Heer LOBRY DE BRUYN, namens den Heer A. F. HOLLEMAN: »Over de nitratie van orthochloor- en orthobroombenzoëzuur.» 442.
- Mededeeling van den Heer P. VAN ROMBURGH: »Over de inwerking van salpeterzuur op de esters van methylphenylaminomierenzuur.» 443.
- Mededeeling van den Heer P. VAN ROMBURGH: »Over de aetherische olie uit de bladeren van *Alpinia malaccensis* Rosc.» 445.
- Mededeeling van den Heer P. VAN ROMBURGH: »Over de aetherische olie uit *Ocimum basilicum* L.» 446.
- Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens den Heer A. SMITS: »Bepaling der dampspanningsvermindering van Na Cl-oplossing bij hoogere temperaturen.» 500.
- Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens den Heer A. SMITS: »Eenige opmerkingen over de resultaten verkregen bij de bepaling der dampspanningsvermindering en vriespuntverlaging van niet zeer verdunde oplossingen.» 504.
- Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens de Heeren ERNST COHEN en E. H. BÜCHNER: »Over den oplosbaarheidsregel van ETARD.» 560.
- Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens den Heer C. H. WIND: »Over de onregelmatigheden van het Cadmium-normaalelement.» 565.
- Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, namens den Heer A. SMITS: »Over het verloop van den factor i als functie van de concentratie.» 642.
- Mededeeling van den Heer LOBRY DE BRUYN, namens den Heer P. K. LULOFS: »Substituesnelheid bij aromatische halogeen-nitroderivaten.» 647.
- Aanbieding eener mededeeling van den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS: »Iets over evenwichten in ternaire stelsels.» 675.
- SCHERPENZEEL (L. VAN). De werking van reëel salpeterzuur op de drie toluylzuren en eenige hunner derivaten. 105.
- SCHMIDT (A. H.). — Verslag van den Heer — over zijne onderzoekingen aan 's Lands Plantentuin te Buitenzorg. 244.
- SCHOORL (N.). Over urenderivaten der suikers. 403.
- SCHOUTE (P. H.). De ruimte-dubbelverhouding bij krommen f^n van den n^{den} graad in de ruimte R_n met n afmetingen. 268.
- SCHOUTEN (S. L.). — Bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken dat aan den Heer — een rijkstoelage ad f 700.— is verleend. 691.
- Reinkultuur van *Saprolegniaceën*. 628.
- SCHREINEMAKERS (F. A. H.). Iets over evenwichten in ternaire stelsels. 675.
- SCHROEDER VAN DER KOLK (J. L. C.). Bekrachtiging van zijne benoeming tot gewoon lid. 2.
- Dankzegging voor zijne benoeming. 2.
- Benoemd tot lid der Geologische Commissie. 3.
- Over de kleur der zoogenaamd ondoorschijnende mineralen in doorvallend licht. 158.
- Jaarverslag der Geologische Commissie. 482.
- Over hardheid in verband met splijtbaarheid bij mineralen. 692.

- SELYS-LONGCHAMPS (DE)**. Bericht van overlijden. 396.
- SIERTSEMA (L. H.)**. Metingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk. (I). 56.
- SMITS (A.)**. Over een nieuwe methode voor de nauwkeurige bepaling der kookpuntsverhooging. 31.
- Over zeepoplossingen. 112.
- Bepaling der dampspanningsvermindering van Na Cl-oplossing bij hoogere temperaturen. 500.
- Eenige opmerkingen over de resultaten verkregen bij de bepaling der dampspanningsvermindering en vriespuntverlaging van niet zeer verdunde oplossingen. 504.
- Over het verloop van den factor i als functie van de concentratie. 642.
- SPANNINGSCOËFFICIËNT (De)** van zuivere waterstof tusschen 0° en 100°. 224.
- SPIERTONUS (Over)**. 281.
- SPLIJTBAARHEID (Over hardheid in verband met)** bij mineralen. 692.
- STANDAARD** der elektromotorische kracht (De metastabiliteit van het Weston-kadmiumelement en zijne onbruikbaarheid als). 125.
- STELSELS (Iets over evenwichten in ternaire)**. 675.
- STERREN (De lichtkracht der)**. 713.
- Sterrenkunde**. Mededeeling van den Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN: „De beweging der aardpool volgens de waarnemingen van de laatste jaren”. 159.
- Rapport van den Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN namens de Commissie van voorbereiding der waarnemingen van de totale zonsverduistering op 18 Mei 1901. 543.
- Aanbieding eener verhandeling van den Heer CHR. A. C. NELL: „Poolbanden, naar waarnemingen gedurende 20 jaren door H. J. H. GRONEMAN”. 688.
- Mededeeling van den Heer J. C. KAPTEYN: „De lichtkracht der sterren”. 713.
- STOKVIS (B. J.)**. Bekrachtiging van zijn benoeming tot Onder-Voorzitter. 2.
- benoemd tot opmaken van een adres van gelukwensch voor de Universiteit te Glasgow. 603.
- Verslag over een schrijven van den Minister van Oorlog betreffende de approviandeering voor de stelling van Amsterdam, voor zoover het artikel „zout” betreft. 604.
- Aanbieding der dissertatie van den Heer J. BRAND: „Onderzoekingen over de afscheiding en samenstelling van de gal bij den levenden mensch”. 649.
- STRALING (Over het verband tusschen)** en moleculaire attractie. 46.
- (De theorie der) en de tweede wet der thermodynamica. 418.
- STRALINGSWETTEN (De)** van BOLTZMANN en WIEN. 572.
- STUIFMEEL (Voorbehoedmiddelen op den stempel tegen het kiemen van vreemd)**. 256.
- SUBSTITUTIESNELHEID** bij aromatische halogeen-nitroderivaten. 647.
- SUIKERS (Over ureumderivaten der)**. 403.
- SURINAME (Goedkeuring om de gelden van het P. W. KORTHALS-fonds beschikbaar te stellen ten behoeve van een voorgenomen reis van Prof F. A. F. C. WENT naar)**. 310.
- SURINGAR (J. VALCKENIER)**. Aanbieding eener verhandeling: Contribution à l'étude des espèces du genre Melocactus des Indes Néerlandaises occidentales. 480. Verslag hierover. 484.

- SWINDEN (J. H. VAN).** — Aanvulling tot het Verslag der Commissie voor het onderzoeken en inventariseeren der handschriften en bescheiden afkomstig van den hoogleeraar —. 347.
- TABES DORSALIS** (Eigenaardige stoornissen van het pijngevoel bij een lijderesse aan). 254.
- TAMMES (T.).** Bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken dat aan Mej. — eene rijkstoelage ad *f* 700.— verleend is. 367.
- TEERKOHLENWASSERSTOFFE** (Die Unterscheidung fester) auf mikrochemischem Wege. 328.
- TEMPERATUREN** (Het verschijnsel van HALL en de magnetische weerstandstoename in bismuth bij zeer lage). (II), 181.
— (Over het meten van zeer lage). III. De spanningscoëfficiënt van zuivere waterstof tusschen 0° en 100°. 224.
— (Bepaling der dampspanningsvermindering van Na Cl-oplossing bij hoogere). 500.
— (Piëzometers met veranderlijk volume voor lage). 668.
- TEMPERATUURVERSCHILLEN** (Over dichtheidsverschillen in de nabijheid van den kritischen toestand ten gevolge van). 746.
- TERNAIRE stelsels.** Zie **STELSELS.**
- THALLIUMJODID** (Over de vorming van mengkristallen van Thalliumnitraat en). 44.
- THALLIUMNITRAAT** en Thalliumjodid (Over de vorming van mengkristallen van). 44.
- THEORIE** der cyclische beweging (De toestandsvergelijking en de). 499. 586. 614. 701.
— der elastische stoffen (Bijdrage tot de). 520.
- THERMODYNAMICA** der normaalelementen. (II), 36. (III), 116.
— (De theorie der straling en de tweede wet der). 418.
- TIN** (De Enantiotropie van het). (V), 38. (VI), 435.
- TOESTANDSVERGELIJKING** (De) en de theorie der cyclische beweging. 499. 586. 614. 701.
- TOLUYLZUREN** (De werking van reëel salpeterzuur op de drie) en eenige hunner derivaten. 105.
- TRIANGULATIE** van Java (Over den inhoud van het 6^{de} en laatste deel van het verslag over de). 530.
- TURIJN** (Circulaire voor het 5^{de} Internationale Congres voor Physiologen te). 482. 604.
— (Toezending van de Academie te) van het programma van den 13^{den} Bressa-prijs. 482.
- UREUMDERIVATEN** (Over) der suikers. 403.
- VEELTERMEN** (Over de ontwikkeling van eene functie in eene reeks van). 608.
- VERBEEK (R. D. M.).** Aanbieding eener verhandeling: „Over de geologie van Amboin”. (II), 66.
- VERGADERING** (Vaststelling der April-) op 20 April 1901. 688.
- ψ-VLAK** van VAN DER WAALS (Bijdragen tot de kennis van het) (I). Grafische behandeling van de dwarsplooï. 199. (II). Het gedeelte der dwarsplooï in de nabijheid van het plooi-punt bij KUENEN's proeven over de retrograde condensatie. 213.
- VOEDING** (Over den invloed van de) op de afscheiding van enzymen door *Monilia sitophila* (Mont.) Sacc. 486.
- VOETPUNTENCIRKELS** (De) van het puntenveld met betrekking tot een gegeven driehoek. 249.
- VOORBEHOEDMIDDELEN** op den stempel tegen het kiemen van vreemd stuifmeel. 256.
- VOSMAER (G. C. J.).** Bekrchtiging van zijne benoeming tot gewoon lid. 2.
— Dankzegging voor zijne benoeming. 2.

- VRIES (HUGO DE). Over het ontstaan van nieuwe soorten van planten. 246.
- VRIES (JAN DE). De voetpuntencirkels van het puntenveld met betrekking tot een gegeven driehoek. 249.
- Mededeeling, namens den Heer L. GEGENBAUER: „Ueber die MAC MAHON'sche Verallgemeinerung der NEWTON-GIRARD'schen Formelu." 332.
- Involuties op een kromme van de vierde orde met drievoudig punt. 696.
- VRIESPUNTVERLAGING (Eenige opmerkingen over de resultaten verkregen bij de bepaling der dampspanningsvermindering en) van niet zeer verdunde oplossingen. 504.
- WAALS (VAN DER) — Bijdragen tot de kennis van het ψ -vlak van — I. Grafische behandeling van de dwarsplooï. 199. II. Het gedeelte der dwarsplooï in de nabijheid van het plooi punt bij KUENEN's proeven over de retrograde condensatie. 213.
- WAALS (J. D. VAN DER). Eigenschappen der druklijnen voor coëxisterende fasen van mengsels. 166.
- De toestandsvergelijking en de theorie der cyclische beweging. 499, 586, 614, 701.
- WAALS JR. (J. D. VAN DER). Over het verband tusschen straling en moleculaire attractie. 46.
- WATER (Over het stelsel: Bismuthnitraat en). 66.
- WATERSTAAT, Handel en Nijverheid (Minister van). Bericht dat op de betaling van het subsidie voor de Geologische Commissie orde gesteld is. 604.
- WATERSTOF (De spanningscoëfficiënt van zuivere) tusschen 0° en 100°. 224.
- WEDE (Isatis tinctoria) (Verdere onderzoekingen over de indigovorming uit). 74.
- WEENEN (Uitnoodiging van de k. k. Geologische Reichsanstalt te) tot bijwoning van de 50-jarige herdenking van de oprichting. 2. Dankzegging voor de gelukwenschen. 244.
- (Uitnoodiging van de k. k. Zoölogisch-botanische Gesellschaft te) tot bijwoning van het 50-jarig bestaan. 482.
- WEERSTAND (Over het verschijnsel van HALL en den) in en buiten het magneetveld bij bismuthkristallen. 277. 448.
- WENT (F. A. F. C.). Goedkeuring om de gelden van het P. W. KORTHALS-fonds beschikbaar te stellen ten behoeve van een voorgenomen reis van Prof. — naar Suriname. 310.
- Over den invloed van de voeding op de afscheiding van enzymen door *Monilia sitophila* (Mont.) Sacc. 486.
- Mededeeling, namens den Heer S. L. SCHOUTEN: „Reinkultuur van *Saprolegnia-cccën*". 628.
- WESTON-kadmiumelement. Zie KADMIELEMENT.
- WIEN (De stralingswetten van BOLTZMANN en). 572.
- WIND (C. H.). Over de onregelmatigheden van het cadmium-normaalement. 565.
- WINKLER (C.). Mededeeling, namens den Heer J. W. LANGELAAN: „Over het bepalen der sensible segmentale huidgebieden bij gezonde individuen". 252.
- Mededeeling, namens den Heer H. D. BEYERMAN: „Eigenaardige stoornissen van het pijngevoel bij eene lijderesse aan *tabes dorsalis*". 254.
- Mededeeling, namens den Heer H. D. BEYERMAN: „Over den invloed der faradische prikkeling van de capsula interna op de ademhaling". 745.

- WINKLER (C.). Aanbieding van 2 verhandelingen van den Heer L. J. J. MUSKENS
 1^o. „Over physiologie en pathologie der dwangbewegingen en dwangstanden in
 verband met geconjugeerde deviatie van hoofd en oogen”; 2^o. „Eenige waarnemingen
 omtrent reukstoornissen bij verhoogden intracranieelen druk”. 751.
- Wiskunde.** Mededeeling, namens den Heer JAN DE VRIES: „De voetpuntencirkels van
 het puntenveld met betrekking tot een gegeven driehoek”. 249.
- Mededeeling van den Heer SCHOOTE: „De ruimte-dubbelverhouding bij krommen
 ρ^n van den n^{den} graad in de ruimte R_n met n afmetingen”. 268.
- Mededeeling van den Heer JAN DE VRIES, namens den Heer L. GEGENBAUER:
 „Ueber die MAC MAHON'sche Verallgemeinerung der NEWTON-GIRARD'schen
 Formeln”. 332.
- Aanbieding eener verhandeling van den Heer K. BES: „L'équation finale”. 365.
 Verslag hierover. 396.
- Mededeeling van den Heer KLUYVER: „Over de ontwikkeling van eene functie
 in eene reeks van veeltermen”. 608.
- Mededeeling van den Heer JAN DE VRIES: „Involuties op een kromme van de
 vierde orde met drievoudig punt”. 696.
- ZEEPOPLOSSINGEN (Over). 112.
- ZEEWATER (De oplosbaarheid van koolzure kalk in). 28.
- ZILVERIODIDE (Over het gedrag der mengsels van kwikiodide en). 6.
- ZONSVERDUISTERING op 18 Mei 1901 (Rapport van de Commissie van voorbereiding
 der waarnemingen van de totale). 543.
- ZOOLOGISCH Station te den Helder (Mededeeling van den Heer HOEK over aanschaffing
 van boekwerken van algologische aard voor de Bibliotheek van het). 600.
- ZOUT (Verzoek van den Minister van Oorlog om advies over de vraag of het mogelijk
 is de bezwaren weg te nemen, welke verbonden zijn aan de approviandeering
 voor de stelling van Amsterdam, voor zoover het artikel) betreft. 481. Verslag
 hierover. 604. Dankzegging voor het toegezonden verslag. 691.
- ZWAVELZUURZILVER (Over Peroxy-). 241.
- ZWERFBLOKKEN (*Leperditia baltica* His. sp., hare identiteit met *Leperditia Eichwaldi*
 Fr. v. Schm. en haar voorkomen in Groninger diluviale). 138.
- ('t Voorkomen van) met resten van *Leperditia grandis* SCHBENCK sp. in 't
 Groninger diluvium. 376.

Q
57
A522
dl 9

Physical &
Applied Sci.
Serials

Akademie van Wetenschappen,
Amsterdam. Afdeeling voor
de Wis- en Natuurkundige
Wetenschappen
Verslag van de gewone
vergaderingen

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

STORAGE

