

PLATINA EN VERWANTEN

DOOR

R. S. TJADEN MODDERMAN.

(Vervolg van blz. 262.)

Tot in de tweede helft der 19^{de} eeuw bleef de door WOLLASTON aangegeven weg de eenige om scheikundige en industrieel van kostelijk platinagereedschap te voorzien. Kostelijk in de dubbele beteekenis van het woord. Want ter wille van de voortreffelijke eigenschappen getroostte men zich uitgaven die, reeds hoog door de zeldzaamheid der grondstof, nog aanzienlijk klommen door het omslachtige der bewerking. Deze, had steeds hetzelfde uitgangspunt, onverschillig of men van het erts uitging, of van reeds gebruikt platina, om de een of ander reden buiten dienst gesteld. Moest men toch ook in 't laatste geval, door oplossen in koningswater, langs den natten weg een verbinding bereiden, die gegloeid het metaal in fijn verdeelden staat achterliet. Van daar dat b.v. een retort, waarin men per dag 4000 kilo zwavelzuur concentreeren kon en die een veertigduizend gulden gekost had, als oud platina niet meer dan vijftewintig-, hoogstens dertigduizend gulden opbracht. Deze opgave is ontleend aan een nog altijd lezenswaardige verhandeling van DEBRAY, (»Sur la production des températures élevées et sur la fusion du platine», in: *Leçons de chimie et de physique de la société chimique de Paris*, 1862) die met ST. CLAIRE DEVILLE een methode langs den drogen weg had uitgewerkt.

Reeds in 1852 had laatstgenoemde scheikundige een windoven uitgedacht, gestookt met een fijn verdeelde, zeer poreuse kool (»des escarbilles») waarin hij, in een uit kalk vervaardigden, dubbelwan-

digen kroes, kwarts en eveneens platina kon smelten. Zeer gelukkig was hierbij de keuze van het materiaal voor den kroes. Niet alleen toch, dat kalk aan het hoofdvereischte voldoet van nog moeilijker smeltbaar te zijn dan platina en zelfs bij hooge hitte chemisch onveranderd te blijven, maar zij is tevens zulk een slechte geleidster der warmte, dat de buitenwand van den kroes straffeloos kan worden aangeraakt, op 't oogenblik dat het platina begint te smelten, en als alles gesmolten is nog maar een temperatuur van 150° bereikt heeft. Er wordt dus betrekkelijk zeer weinig van de door verbranding voortgebrachte hitte aan de omgeving afgestaan, waartoe ook bijdraagt dat de kalk (gelijk uit het DRUMMOND'sche kalklicht bekend is) krachtig licht en warmte uitstraalt, zoodat de binnenwand van den kroes de hitte door 't gloeiend platina afgegeven aanhoudend terugkaatst. Eindelijk werkt de kalk niet op het platina zelf, maar wel op daarin mogelijk voorhanden bijmengsels, zooals ijzer, koper en kiezel, die in geoxydeerden staat in de poriën der kalk worden vastgelegd.

Zondert men de proeven van HARE uit, die in 1847 met een knalgas-blaastoestel 28 ons platina smolt en zelfs kleinere hoeveelheden van de nog moeilijker te smelten metalen iridium en rhodium, dan is deze proef van DEVILLE het eerste goed geconstateerd geval, dat men zuiver platina gesmolten heeft. Want oudere opgaven, zooals van LAVOISIER, AUBEL en VIOLETTE hebben betrekking — gelijk later is aangetoond — op platina, waarvan het smeltpunt door verontreiniging met kiezel, kool, enz. verlaagd was. Naar men weet hebben bijmengsels, vaak zelfs in geringe hoeveelheden, het vermogen om het smeltpunt der hoofdstof niet onaanzienlijk te verlagen.

Uitgaande van deze eerste proeven, waarin zij 50—60 gram tegelijk konden smelten, hebben DEVILLE en DEBRAY uit theoretische gegevens op tweederlei wijze het smeltpunt van het platina berekend en daarvoor als maximum 2000° en resp. 1900° C. vastgesteld. Thans, nu men hooge temperaturen rechtstreeks nauwkeuriger bepalen kan dan vroeger, wordt daarvoor omstreeks 1780° C. aangenomen.

Om grootere hoeveelheden te smelten, lag het voor de hand van de knalgasvlam gebruik te maken, waarvan de hitte, vroeger veel te hoog gesteld voordat DEVILLE de dissociatie van den waterdamp bij hooge hitte had aangetoond, een paar honderd graden boven de 2000° mag bedragen en dus hoog genoeg om het platina ter smelting te brengen. De aanvoer van zuurstof en waterstof, voor welke laatste gemakshalve

lichtgas kan genomen worden, is eenvoudig te regelen en om geen warmte verloren te doen gaan, kan de vlam in den kroes zelf geleid worden, of, anders gezegd, kroes en oven worden één. In hoofdzaak bestaat het toestel uit twee goed op elkaar passende stukken gebrande kalk, van binnen een holte omsluitende, waarin het platina gebracht wordt door een gleuf, die zijdelings de kalkstukken tusschen zich laten. De knalgas-blaasbuis gaat door een opening in het bovenste kalkstuk, zoodat het platina direct door de vlam omspoeld kan worden. Boven- en onderstuk worden door ijzeren banden omgeven, ten einde, ingeval er scheuren mochten ontstaan door de hitte, de kalkstukken aaneen te houden.

De op deze manier geconstrueerde ovens werden door de Fransche scheikundigen allengskens zoo verbeterd, dat zij daarmede zelfs groote hoeveelheden platina konden smelten en gieten en daarvoor niet meer noodig hadden dan 60 liter zuurstof en 120 liter waterstof per kilo platina, 't geen bij voortgezet gebruik niet meer dan 20, hoogstens 30 centimes behoefde te kosten. Naar zij becijferen, had de voortgebrachte warmte een nuttig effect van ruim 50 pct., wat in vergelijking met andere ovens buitengewoon veel is.

Zij slaagden er ook in rhodium, iridium en legeringen daarvan met platina te smelten, waarvoor nog hoogere hitte vereischt wordt. Ook de platina-ertsen, waarover zij, evenals over het andere materiaal, door de welwillendheid der Russische regeering vrijelijk konden beschikken, konden direct in hunne ovens bewerkt worden. Hierbij deed zich een moeilijkheid op door het osmium, dat, gelijk boven vermeld is, gebonden aan iridium, in den vorm van lichte, kristallijne korrels onder het ruwe platina gemengd is. Dit element verbindt zich bij hooge temperatuur direct met de zuurstof tot sterk riekende dampen, (osmiumtetroxyde) die zeer schadelijk werken op huid en longen. In weerwil van de genomen voorzorgen, kregen dientengevolge, gedurende op groote schaal genomene proeven, DEBRAY oogontsteking, DEVILLE aanvallen van asthma en CLEMENT een hevige huidaandoening. Behalve osmium, wordt ook het ruthenium geoxydeerd en vervluchtigd, doch de hoeveelheden daarvan zijn gering. Gelijk reeds werd aangestipt, worden andere bijmengsels in het ruwe erts, zooals ijzer en koper mede geoxydeerd en aan kalk gebonden als vloeibare slakken door de poreuze ovenwanden opgenomen. Met het iridium en rhodium is dat, als edele metalen, niet het geval, zij blijven in het platina achter, daarmee legeringen vormend. Doch

een nadeel is dat niet, want deze bezitten de gewaardeerde eigenschappen van het platina, vuurvastheid, onaantastbaarheid door chemische agentia, hardheid, elasticiteit, enz., in nog hoogere mate. In 1872 besloot daarom de internationale Meter-commissie om de voor de verschillende landen benodigde standaardmeters uit een legering van 90 pct. platina en 10 pct. iridium te doen vervaardigen. De bereiding van de 250 kilo, die men daarvoor noodig had gerekend, geschiedde in kalkovens, die naar het systeem van DEVILLE en DEBRAY verhit werden. Het platina was geleverd door MATTHEY te Londen, het iridium door DEVILLE, bereid uit Petersburger materiaal. De hoofdsmelting, waardoor de eerst bereide gietelingen ten slotte tot een staaf werden saamgesmolten, geschiedde in een grooteren oven, die door zeven blaastoestellen verhit werd. In 43 min. tijds werden daarin 110 kilo gesmolten en in het vloeibare bad de rest gebracht, die na een half uur insgelijks vervloede. Verbruikt werden daarvoor 31 M³ zuurstof en 25 M³ lichtgas.

Dit is wel de grootste hoeveelheid platina-metaal in den kalkoven in eens gesmolten. Zij bevatte, volgens de analyse van proefjes uit verschillende deelen der strook door DEVILLE genomen, 10.29 pct. iridium en voldeed dus vrij nauwkeurig aan den gestelden eisch.

De bereiding van de meterstandaarden is wel de roemrijkste taak, door middel van den knalgas-kalkoven volvoerd. Wat aan een algemeene toepassing, ter afzondering en bewerking van moeilijk smeltbare metalen, in den weg stond, was de vrije zuurstof in de vlam, die velen na de reductie onmiddellijk weer oxydeerde, gelijk wij boven van osmium en ruthenium gezien hebben. En hoewel DEVILLE en DEBRAY zich veel moeite gegeven hebben hunne methode althans voor het platina in het groot geschikt te maken, zelfs voor 't gieten van retorten ten behoeve der zwavelzuurfabrieken; heeft zij in dezen industrietak — behalve in de Petersburger munt, vooral uitgeoefend en ontwikkeld door HERAEUS te Hanau en MATTHEY te Londen — slechts beperkten ingang gevonden. Zoo dient b. v. de knalgasvlam wel voor het wellen van platina, terwijl men vroeger herstellingen uitvoerde door soldeeren met dukatengoud. Maar het gieten van grootere voorwerpen is een lastig werk, wegens de moeilijkheid om platina tot een homogene massa te smelten en zich te overtuigen van de loutering van ongewenschte bestanddeelen. Bovendien hebben de legeringen met iridium en rhodium slechts beperkte toepassingen gevonden.

Vandaar dat de methode WOLLASTON, volgens den natten weg, zij 't dan ook met vele verbeteringen en ten deele gecombineerd met smelting, nog in gebruik is gebleven. Ik zal die methoden niet beschrijven en vermeld alleen dat men te Hanau, van het ruwe erts uitgaande, door doelmatige behandeling met koningswater, enz., de begeleidende metalen palladium, rhodium, ruthenium, osmium en iridium afzonderlijk verkrijgt en het gegloeide platina-salmoniak (platina-moor) ten slotte in kalken kroezen smelt. Dit platina bevat altijd nog, evenals vroeger de Russische munten, eenig iridium, tot ongeveer 2 pct., wat het platina harder maakt en dus als een voordeel te beschouwen is.

Men heeft een tijd lang zeer getwist over de reden waarom de in chemische laboratoria druk gebruikte platina-kroezen, zelfs bij zorgvuldige behandeling, toch dikwerf bros en ruw worden. Sommigen zochten de verklaring in een teruggebleven gehalte aan osmium, dat gedurende de herhaalde verhittingen langzamerhand vervluchtigt; anderen in gebrekkige bewerking, waardoor kleine holten in het metaal zouden blijven; nog anderen in een langzame moleculaire wijziging, ten gevolge van de wisselende temperaturen. Doch het waarschijnlijkst schijnt wel de meening van STOLBA, die de reden in het lichtgas zoekt. Vooral de niet zelden daarin voorkomende zwavelverbindingen, die tot zwaveldi- en trioxyde verbranden, zouden daartoe bijdragen. Bovendien meent hij dat in de felle roodgloei-hitte koolstofplatina kan ontstaan, door afzetting van kooldeeltjes uit de vlam op plaatsen waar de kroes niet volkomen glad is. Zorgvuldig blank houden door poetsen met zeezand wordt daarom zeer door hem aanbevolen.

Een groote vooruitgang in het voortbrengen van hooge temperaturen werd verkregen door den electrischen oven, die het eerst door W. SIEMENS, 1881, is uitgedacht, doch vooral bekend geworden door de onderzoekingen van MOISSAN. Een beschrijving kan hier achterwege blijven, daar dit onderwerp meermalen in dit tijdschrift ter sprake kwam. Evenals de smeltoven van DEVILLE, die daarvoor in hoofdzaak als model heeft gediend, wordt hij uit den vuurvasten en de warmte slecht geleidenden kalksteen vervaardigd, doch is de blaastoestel vervangen door koolspitsen, die op zulk een afstand van elkander worden gehouden, dat de daarin circuleerende electriciteit niet kan doorstromen, zonder een aanmerkelijken weerstand te ondervinden, zoodat zij voor een groot deel in warmte wordt omgezet.

Deze kan de temperatuur tot ongeveer 3500° C doen stijgen en dus veel hooger dan door verbranding bereikbaar is, waaraan veel lagere limiet gesteld is door de dissociatie. Een verder voordeel is, dat men nu ook stoffen, zooals osmium, gemakkelijk in den metaalstaat afscheiden kan, die bij die hooge hitte door de vrije zuurstof weer geoxydeerd zouden worden. Wel is waar staat hier tegenover, dat de koolstofdampen in den lichtboog vaak carbureten doen ontstaan, doch heeft men ook ovens geconstrueerd waarin de aanraking met kool verhinderd wordt. Wel verliest men hierdoor warmte, maar dit verlies is hier wegens de grootere hitte van minder belang dan in DEVILLE's oven. De mogelijkheid was nu geopend om ook de meest vuurvaste metalen, zooals chroom, molybdeen, uranium, wolframium, vanadium en onder de platina-metalen ruthenium en osmium, in grootere hoeveelheden te smelten en af te zonderen. Dat daarvan dan ook gebruik gemaakt wordt en dit meerdere toepassingen veroorloofd heeft, zal geen betoog behoeven. Ik herinner slechts, dat het osmium, juist wegens zijn hoog smeltpunt, door AUER VON WELSBACH voor een gloeilamp is gebezigd, die een aanzienlijke besparing aan elektrische energie geeft. Men moet zich verwonderen dat het gelukt is van dit weerbarstig metaal, harder dan glas, fijne draden te fabricceeren. Naar de daarvan gegeven beschrijving zou men van het osmium als grauw poeder eerst een deeg maken en dit onder hoogen druk tot draden persen. In klemmen worden er dan glazen kolven over gestulpt, die men vult met koolwaterstofgas. Men laat vervolgens een galvanischen stroom van toenemende sterkte door de draden gaan, die, gloeiend geworden, gas ontwikkelen en na bekoeling iets korter geworden zijn. Ze komen dan in de peervormige glazen gloeilampen.

Naar men verzekert, zou men voor deze toepassing vooreerst nog osmium genoeg in voorraad hebben. Wat dit metaal betreft, vindt voorts de zuurstofverbinding (osmiumzuur) toepassing in de mikroskopie, wegens de reductie, die het door organische stoffen ondergaat. Het wordt daardoor als zwart poeder afgescheiden, uit osmiumoxyde ($Os O_2$) of osmium bestaande, zoodat de praeparaten zwart worden. Dan heeft HERÆUS osmiumzure kali ($K_2 Os O_4$) aanbevolen als reagens op stikstofhoudende stoffen, bij onderzoekingen van drinkwater, terwijl CERTES zich van 1, 5 pct. sterke oplossing van osmiumzuur bedient, om in water (op 30—40 c.M³ één c.M.³) de daarin levende organismen te doden. Deze zouden dan zonder vormverande-

ring bezinken, zoodat men ze gemakkelijk verzamelen kan tot verder onderzoek.

Bekend is 't gebruik van een osmium-iridium-legering voor de punten van schrijfpennen, die niet oxydeeren en dus niet stomp worden. Wegens hare onbuigzaamheid en omdat zij niet magnetisch wordt, heeft men ze ook aanbevolen voor de pannen en stiften, waarop men in de scheepskompassen de hoedjes van magneetnaalden plaatst.

Reeds eerder heeft het palladium eenig, zij 't dan ook beperkt, gebruik in de nijverheid gevonden. Zoo o. a. voor de punten van lancetten en de buisjes voor zakpotlooden, in de tandentechniek in plaats van goud en vooral ook voor de verdeelde schalen van astronomische werktuigen. In kleur weinig verschillend van zilver — het is iets donkerder — en aan de lucht nog beter zijn glans bewarend, aangezien het niet door zwavelwaterstof aangeslagen wordt, is het voor dit laatste doel uitnemend geschikt. Om dezelfde reden heeft men in Engeland het palladium ook gebezigd om verzilverde waren van een dun overtreksel te voorzien. Voor Londen, waar men meer dan ergens anders ter wereld last heeft van het aanloopen van 't zilver, is dit zeer doelmatig. Voor den chemicus is het vermogen van palladiumblik om waterstofgas te absorbeeren en bij verhitting weer te verliezen, van belang; men heeft daarvan gebruik gemaakt om waterstof te zuiveren, voor de bepaling van de samenstelling van water en voor reductie-proeven.

Het medegedeelde moge volstaan om te doen zien, dat men ook van de begeleiders van het platina partij trekt. Nu deze in de laatste jaren tamelijk zuiver in den handel worden gebracht, o. a. door HERAEUS te Hanau, zal het gebruik daarvan stellig toenemen. Dat tegenwoordig naar het hoofdmetaal veel vraag is kwam boven reeds ter sprake. Met name is dit in Amerika het geval: kort geleden rekende men, dat drievierde van het Russische platina naar de Vereenigde Staten ging. Dit is verklaarbaar uit de hooge vlucht, die de electrotechniek daar genomen heeft en uit de groote uitbreiding van het hooger onderwijs, waardoor in de laatste jaren het aantal chemische en physische laboratoria aanzienlijk vermeerderde.

In het voorgaande werden de platina-metalen hoofdzakelijk op zich zelf beschouwd. Wij hebben ze nu nog na te gaan in verband met elkander en in verhouding tot de overige grondstoffen.

Naar bekend is laten zich de elementen tot natuurlijke groepen

of families brengen, elk meerdere leden tellende, die onderling vele eigenschappen gemeen hebben en in andere regelmatige veranderingen vertoonen, zoodat zij ten deele strenge, ten deele meer vrije variaties schijnen op hetzelfde thema. Zoo heeft men b.v. de groep der alkali-metalen, van de halogenen, enz.

Doch ook tusschen elementen van verschillende groepen bestaan nog analogieën en zijn trapsgewijze veranderingen te zien, schoon niet in gelijke mate als tusschen leden van dezelfde groep.

Die gecompliceerde verhoudingen stonden langen tijd aan een rationeele verdeeling der elementen in den weg, totdat men eindelijk in hun atoomgewichten het middel vond, om ze alle in diervoege in een tabel saam te vatten, dat men van elk hunner zijn verhoudingen tot de andere tamelijk bevredigend kon afleiden uit de hem toegeziene plaats. Dit is het vroeger in dit tijdschrift opzettelijk besproken natuurlijke stelsel,¹ volgens hetwelk men de elementen, in volgorde van de klimmende atoomgewichten op horizontale rijen schrijft. Men bespeurt zoodoende dat er trapsgewijze veranderingen in een aantal physische en chemische eigenschappen komen, nu eens in één en dan weer in tegenovergestelden zin, (zoo b. v. vluchtigheid, smeltpunt, bindingswaarde) totdat men aan een element genaderd is van dezelfde groep als waarmede begonnen werd. Een periode is dan afgeloopen en men begint een nieuwen regel, het overeenkomstige element onder zijn verwante schrijvend. Het opmerkelijke is nu dat men, altijd in volgorde van de grootte der atoomgewichten doorschrijvend, de elementen van dezelfde groep onder elkander krijgt en dus in vertikale rijen. Wel moet men daartoe nog al eens een vak overslaan, doch dit is licht verklaarbaar uit nog onbekende elementen, wat hieruit blijkt dat eenige daarvan na de formuleering van het natuurlijke stelsel gevonden zijn en werkelijk de eigenschappen bleken te bezitten, die zij krachtens hun atoomgewicht en hun daardoor aangewezen plaats moesten bezitten.

Hoewel nu de hier aangeduide regelmaat bij nauwkeuriger beschouwing niet zoo volkomen is, als men wellicht uit deze vluchtige schets zou afleiden, ligt toch aan deze merkwaardige indeeling, waarvan men verwachten mag dat zij beter zal worden naarmate de elementen nauwkeuriger bestudeerd zullen zijn, ongetwijfeld een wet

¹ Jaarg. 1887, blz. 220: Het natuurlijke stelsel der elementen, door Dr. J. W. DOYER JZN.

ten grondslag, die men voorshands evenwel nog niet verklaren, alleen maar formuleeren kan. MENDELEJEFF, de eerste die het stelsel in bijzonderheden ontvouwde, heeft dit aldus gedaan: de eigenschappen van de elementen (en van de daaruit gevormde verbindingen) zijn periodiek afhankelijk van de atoomgewichten."

Wat er overigens in de toekomst van het periodieke stelsel worden moge, in elk geval heeft het aan de chemie goede diensten bewezen. In het aangehaald opstel van Dr. DOYER is daarover het een en ander medegedeeld. Doch wat daarin nog niet vermeld kon worden is dat zij ook aanleiding gegeven heeft tot eene betere bepaling van de atoomgewichten der platina-metalen. Deze werden door BERZELIUS en anderen reeds vroeg bepaald. Doch wegens de schaarschte van het materiaal en de groote moeilijkheden aan het onderzoek verbonden, werden deze bepalingen later, in weerwil van de steeds verbeterde hulpmiddelen, voor sommige metalen zelden, voor andere in 't geheel niet herhaald. Toen dan ook, omtrent 1869, MENDELEJEFF het periodieke stelsel ontwikkelde, vond hij dat deze atoomgewichten niet geheel daarmede in overeenstemming waren.

Wat aanstonds vaststond was dit, dat de platina-metalen te huis behoorden in de achtste groep, onder ijzer, cobalt en nikkel. Deze drie elementen hebben dit bijzondere, dat zij zoo weinig in eigenschappen verschillen, (hooge smeltpunten, geringe chemische energie, enz.) dat men ze, als een chemische drieenheid, dezelfde plaats in het stelsel heeft aangewezen. Men verklaart hun groote overeenkomst uit het klein verschil der atoomgewichten, doch m. i. ten onrechte. Want zoo dit al toepasselijk is op cobalt en nikkel, waarvan de atoomgewichten resp. 59.0 en 58.7 zijn,¹ het geldt niet voor ijzer, waarvan het atoomgewicht (55.9) met dat van nikkel en cobalt resp. 5 en 5½ pct. verschilt. Daarentegen verschilt het ijzer nog geen 2 pct. in atoomgewicht van mangaan (at.gew. 55.0) dat men toch meestal tot een andere groep brengt. Kleiner nog is dit onderscheid bij chromium en vanadium, waar het 1¾ pct. en bij lood en bismuth, waar het 0.8 pct. bedraagt; en niettemin brengt men genoemde elementen op grond hunner eigenschappen tot verschillende families.

¹ Over deze atoomgewichten is veel te doen geweest. Langen tijd werden zij gelijk aangenomen. Op grond der latere, best vertrouwbare analyses is het cobaltatoom ruim ½ pct. zwaarder. Dnar cobalt in alle eigenschappen tusschen ijzer en nikkel in staat, eischt het periodieke stelsel juist omgekeerd een hooger atoomgewicht voor nikkel. Dezelfde anomalie heeft men, naar bekend is, voor tellurium en jodium.

Beter zou het, meen ik, daarom zijn, indien men ijzer, cobalt en nikkel tot drie verschillende groepen, of althans ondergroepen bracht, waarvoor ook het verschil in eigenschappen groot genoeg is. Dit is overigens een détail-kwestie, die aan de waarde van het stelsel geen afbreuk doet.

Gelijk gezegd is, was het voor MENDELEJEFF aanstonds duidelijk, dat de platina-metalen hun plaats moesten vinden onder ijzer, cobalt en nikkel. Dit kon in twee rijen van drie, waarvan de bovenste, met atoomgewichten even boven de 100, zich bij het zilver aansloot en de onderste, met atoomgewichten even beneden de 200, bij het goud. Doch de volgorde op grond van de proefondervindelijke gegevens:

Ruthenium	—	Rhodium	—	Palladium	—	Zilver
103.5		104.1		106.2		107.66
<hr/>						
Goud	—	Iridium	—	Platina	—	Osmium
196.2		196.7		196.7		198.6

was verkeerd.¹ Want hoe goed het ook is, dat de platina-metalen in de onmiddellijke buurt der twee andere edele metalen komen, moet dit toch niet aldus, dat zij in de ééne rij vóór het zilver en in de tweede na het goud komen. Deze twee behooren tot dezelfde groep, rechts aan die der platina-metalen aansluitend. Voorts is uit de studie van de platina-metalen duidelijk gebleken dat zij naar hun chemisch gedrag drie paren vormen, van geheel analoge eigenschappen: ruthenium en osmium, rhodium en iridium, palladium en platina. Voor een volledig bewijs zou ik in tal van chemische bijzonderheden moeten treden, voor de meeste lezers weinig genietbaar en ik bepaal mij dus tot enkele feiten. Ruthenium, door CLAUS de dubbelganger van het osmium genoemd, geeft evenals dit een vluchtig tetroxyde ($Ru O_4$ en $Os O_4$) en van beide metalen zijn zuren bekend, in samenstelling met zwavelzuur ($H_2 S O_4$) en chroomzuur ($H_2 Cr O_4$) overeenkomend. Van de andere platina-metalen die zich moeilijker met zuurstof vereenigen, kent men zulke verbindingen niet. Met chloor verbinden zij zich in drie verhoudingen, waarin op 1 at. Ru of Os

¹ De cijfers duiden de atoomgewichten aan, zooals zij tot 1878 golden en is hier waterstof = 1 en zuurstof = 15,96 aangenomen. Voor de vroeger gegevene en de in den tekst nog te vermelden cijfers geldt zuurstof = 16. Voor een geheel juiste vergelijking zou men dus de tot 1878 geldende atoomgewichten met $\frac{16}{5,9}$ moeten vermenigvuldigen.

2, 3 en 4 at. chloor komen. De verhouding 1 tegen 3 komt ook bij rhodium en iridium voor (van iridium bovendien ook Ir Cl₄) en in de daarvan bestaande dubbelzouten openbaart zich vooral hun analogie. Van palladium en platina zijn chloorverbindingen in die verhouding niet bekend, wel daarentegen in de twee andere: 1 at. metaal op 2 en op 4 at. chloor.

Voorts zij nog aangestipt, dat over 't algemeen onder de zes platina-metalen isomorphie van door hen gevormde zouten voorkomt, doch veelvuldiger tusschen de leden van elk paar, dan tusschen deze met leden van de twee andere paren.

Men ziet dus, dat de atoomgewichten van de platina-metalen der tweede rij niet aan de eischen van de theorie voldeden. Overtuigd van de juistheid der laatste, werden ze door MENDELEJEFF gewijzigd in zijn tabel opgenomen en door verhooging van het cijfer voor platina en dat voor goud en verlaging van dat voor osmium in de verlangde volgorde gebracht, evenals hij dit ook deed voor jodium en tellurium. Streng genomen zijn zulke eigendunkelijke veranderingen niet veroorloofd, doch MENDELEJEFF is Rus en bovendien was zijn duidelijk uitgesproken bedoeling om tot een revisie der gewraakte atoomgewichten op te wekken.

Gelijk boven reeds werd aangestipt, heeft dit voor tellurium en jodium niet tot het gewenschte resultaat geleid; doch wat de platina-metalen betreft, zijn zijne theoretische beschouwingen geheel bevestigd.

Het is vooral SEUBERT geweest, die zich door een nieuw onderzoek op dit gebied verdienstelijk heeft gemaakt. In 1878 werd een aanvang gemaakt met het iridium, waarvan het aangenomen atoomgewicht op slechts ééne reeds 50 jaar oude analyse van BERZELIUS berustte, uitgevoerd met een materiaal, dat niet geheel vrij was van osmium.¹ Als gemiddelde uit de analyses van twee dubbelzouten (kalium- en ammoniumiridiumchloriede) vond hij het ongeveer 2 pct. kleiner dan BERZELIUS. Drie jaar later liet hij hierop de atoomgewichtsbepaling van het platina volgen en kwam tot de uitkomst, dat het daarvoor aangenomen cijfer mede verlaagd moest worden, schoon

¹ Daar B. voor osmium een maar weinig hooger atoomgewicht gevonden had, meende hij dat dit niet veel invloed kon gehad hebben op de uitkomst. Daar hij voorts voor iridium hetzelfde cijfer verkreeg als voor het verwante metaal platina, zag hij daarin analogie met nikkel en cobalt, waarvan de atoomgewichten destijds ook gelijk werden aangenomen. — Later heeft men op grond van het natuurlijke stelsel omgekeerd juist gemeend, dat twee elementen niet hetzelfde atoomgewicht konden hebben.

niet zooveel als dat van het iridium. In 1884 werd dit bevestigd door proeven van HALBERSTADT, volgens een andere methode uitgevoerd.

Eenige jaren later werd het atoomgewicht van het goud herzien door KRÜSS te München en THORPE en LAURIE in Engeland. Vroeger reeds herhaaldelijk en vrij nauwkeurig onderzocht, was het niet waarschijnlijk dat in het aangenomen cijfer veel verandering zou komen; toch moest het iets verhoogd worden, zoodat het boven het onlangs verlaagde getal voor het platina kwam.

Er bleef nu nog uit de tweede rij het osmium over, waarvan in 1888 SEUBERT de zorgvuldige revisie door een reeks van bepalingen verrichtte en wel met den uitslag, dat het atoomgewicht zooveel lager gevonden werd, dat het osmium nog beneden het iridium kwam.

Wat de platina-metalen der eerste rij betreft, werden ook van rhodium en ruthenium de atoomgewichten herzien, maar de daardoor noodzakelijk geworden kleine verlaging bracht geen verandering in de volgorde. Van het palladium is de revisie nog uitgebleven; doch daar de oogenschijnlijk beste bepalingen waarden tusschen 106 en 107 gegeven hadden, neemt men voorloopig daarvoor het gemiddelde (106,5) aan.¹

De thans geldende atoomgewichten zijn nu (O = 16) als volgt:

Ruthenium	—	Rhodium	—	Palladium	—	Zilver
101.7		103.0		106.5		107.93
Osmium	—	Iridium	—	Platina	—	Goud
191.0		193.0		194.8		197.2

De volgorde komt geheel overeen met de eischen van het periodieke stelsel. Ook de physische eigenschappen veranderen nu trapsgewijze. Zoo heeft b.v. osmium het hoogste soort. gewicht, (22.5, d. i. het hoogste van alle bekende metalen), iridium (22.4), platina (21.15) en goud, (19.3) dus naar de rij af lagere. De smeltpunten zijn van alle platina-metalen nog niet bekend en naar men weet voor zulke vuurvaste stoffen uiterst moeilijk te bepalen. Doch osmium en iridium zijn in elk geval moeilijker smeltbaar dan platina, waarvoor LE CHATELIER 1806° vond en dit weer moeilijker dan goud (1069°, volgens denzelfde). Ook in de bovenste rij nemen de soort. gewichten van links tot rechts geleidelijk af (12.3—12.1—11.5—10.5) en vond LE

¹ Voor het zilver, waarvan het atoomgewicht zeer nauwkeurig door STAS werd vastgesteld, is dat vooreerst niet noodig.

CHATELIER voor 't smeltpunt van palladium 1572° en voor zilver 970°.

Gelijke regelmaat geldt voor ijzer, cobalt, nikkel, waarbij zich dan koper aansluit, dat boven zilver en goud komt. Voor de smeltpunten vond genoemde scheikundige resp. 1804°, 1800°, 1496° en 1076°. Doch veranderen de soort. gewichten hier in omgekeerden zin, daar ijzer (7.8) de kleinste en koper (8.9) de hoogste dichtheid heeft.

Ook voor nog andere physische eigenschappen heeft men tragsgewijze verandering geconstateerd. Zoo nemen b.v. de uitzettingscoëfficiënten in de drie rijen van links naar rechts toe: weinig eerst, doch veel van Ni—Cu, Pd—Ag en Pt—Au, als 't ware om duidelijk te doen zien, dat men in een andere groep gekomen is.

Ten bewijze dat de ijzer- en platina-metalen ééne familie uitmaken, heeft men ook op hunne atoomvolumina gewezen, die, onderling weinig verschillend, merkbaar kleiner zijn dan van de meeste andere metalen. Die atoomvolumina (d. w. z. de betrekkelijke ruimten, door een gelijk aantal atomen van verschillende elementen in vasten staat ingenomen) worden gevonden door deeling van de atoomgewichten door de soortelijke gewichten. Zoo vindt men voor ijzer: $\frac{55.9}{7.8} = 7,2$

en voor platina: $\frac{194.8}{21.15} = 9,2$.

Daar de gebezigde soortelijke gewichten in de maat: water = 1 zijn uitgedrukt en 1 c.M³ daarvan 1 gram weegt, zoo volgt hieruit dat 55,9 gram ijzer ('t atoomgewicht in grammen) een ruimte beslaat van 7,2 c.M³ en 194,8 gram platina van 9,2 c.M³.

Cobalt en nikkel hebben slechts weinig kleiner atoomvolume (resp. 7,0 en 6,5) dan ijzer, doordien de teller (at.gew.) iets grooter wordt, maar de noemer (soort.gew.) betrekkelijk nog iets meer.

Meer te verwonderen is, dat ook van de zes platina-metalen de atoomvolumina (iets grooter dan van de ijzermetalen) toch onderling vrij gelijk zijn, slechts varierende tusschen 8,5 (osmium) en 9,3 (palladium), aangezien toch de atoomgewichten der eerste rij veel lager zijn dan die van de tweede. Doch dit wordt opgewogen doordien van deze laatste ook de soortelijke gewichten veel hooger zijn.

Gelijk wij gezien hebben; behooren voorts alle negen tot de moeilijkst smeltbare metalen. Slechts weinige uit andere groepen (chrom, uraan, wolfram, molybdeen, vanadium hebben hooger smeltpunten

dan platina) kunnen in vuurvastheid met hen wedijveren. Doch, als 't ware ter vergoeding van deze voor de bewerking lastige eigenschap, worden zij in de gloeihitte week en kleverig, zoodat stukken, zelfs fijne korrels, zich door hameren laten vereenigen. Die zoo genoemde welbaarheid, onwaardeerbaar voor de ijzer- en platina-industrie, bezitten metalen uit andere groepen niet of althans in veel geringere mate, zoo men wil kalium en natrium uitgezonderd, die men bij de gewone temperatuur onder naphta kan kneden. Palladium bezit die eigenschap nog in hoogerem graad dan platina, nikkel althans in zooverre, dat het zich aan ijzer laat wellen.

Opmerkelijk is voorts het vermogen, bij onderscheidene metalen dezer groep waargenomen, om waterstofgas op te slorpen en bij hooge temperaturen door te laten. Men heeft dit aangetoond voor ijzer, cobalt, nikkel, platina en palladium. Dit laatste, dat in dit opzicht alle andere metalen overtreft, verdicht, volgens GRAHAM, als fijn tot foelie uitgeslagen blad, 376 maal zijn eigen volume bij kamertemperatuur en bij 90° zelfs het 643-voudige. Ter verklaring heeft men aan een chemische verbinding gedacht, zelfs een formule daarvoor berekend, doch uit de latere onderzoekingen van prof. BAKHUIS ROOZEBOOM en Dr. HOITSEMA is veeleer af te leiden, dat men aan een zoogenoemde vaste oplossing te denken heeft.

In verband met dat opslorpend vermogen — niet alleen van waterstof, maar ook van andere gassen en dampen — staan vermoedelijk de katalytische werkingen, die, van platina-spons en blik lang bekend, ook aan vele andere metalen dezer groep zijn waargenomen. Men herinnert zich wellicht de syntheses, in de laatste jaren door SABATIER EN SENDERENS met behulp van fijn verdeeld nikkel tot stand gebracht en waardoor o. a. acetyleen en benzol genoopt werden zich met waterstof te vereenigen tot acethaan en resp. hexadrobzool.¹

Er zou nog op veel te wijzen zijn, waaruit het goed recht blijkt om de negen metalen tot eene elementengroep te brengen. Daartoe behoort ook, en slechts hierbij wil ik nog een oogenblik stilstaan, het veelvuldig gezamenlijk voorkomen in de natuur van twee of meer hunner.

Naar men zich herinneren zal, wordt dit bij grondstoffen van

¹ Zie dit Tijdschrift: Jaarg. 1901 en 1902, telkens blad. 59 van het Bijblad.

dezelfde familie dikwerf gezien. Men denke slechts aan zwavel en selenium, strontium en baryum, zink en cadmium, zilver en goud. En het meest voorkomend geval is hierbij wel, dat de hoeveelheden, waarin de elementen sâam, voorkomen, in omgekeerde verhoudingen staan van hun atoomgewichten. Zoo vindt men in zeewater b.v. veel chloor, weinig broom en nog veel minder jodium en in minerale wateren, waarin het betrekkelijk ruim aanwezig kalium vergezeld wordt door kleine hoeveelheden rubidium en nog veel minder caesium. Dit hangt natuurlijk hiermede samen, dat in 't algemeen de zeldzame elementen hooge, de rijkelijker voorkomende daarentegen lage atoomgewichten hebben.¹

Van ons negental is alleen dat met het laagst atoomgewicht ruim in de buitenste aardschors voorhanden. Naar schatting maakt het ijzer in gewicht daarvan 5 pct. uit. Al de andere zijn schaarsch: reeds nikkel en cobalt met weinig hooger atoomgewicht, veel schaarscher nog de platina-metalen, al kan men ook hier nog weer naar de maat der zeldzaamheid onderscheiden, gelijk wij boven reeds gezien hebben.

Wellicht kan men zich eenigszins een voorstelling vormen van de betrekkelijke verhouding waarin ijzer, nikkel en platina voorkomen, door vergelijking van de jaarlijks opgedolven hoeveelheden. Van ijzer was de productie in 1900: 41 milj., van nikkel 7,600 en van platina nog geen 5 ton. Die getallen staan tot elkaar ongeveer als 8.000,000 : 1500 : 1.

In de zoo overvloedig voorkomende ijzerertsen kan men sporen van de acht andere metalen doorgaans niet aanwijzen. Dit bewijst evenwel nog niet, dat ze daarvan geheel vrij zijn en dit te minder, omdat de reacties om deze acht aan te toonen lang niet zoo gevoelig zijn als die op sommige andere elementen, z.a. b.v. op natrium, jodium, arsenicum en het ijzer zelf: stoffen, die men dan ook bijna overal vindt. Doch nu en dan is dat voor sommige der acht toch wel gelukt, met name voor nikkel en kobalt, waarvan het volstrekt niet zeldzaam is, dat men ze in giet- en smeedijzer aantreft, waarin ze alleen gekomen kunnen zijn uit de ijzerertsen.

Bekend is voorts, dat meteorijzer altijd nikkel bevat, in den regel van 3—8 pct., enkele keeren meer, zelfs tot 17 pct. toe.

¹ Slechts enkele zeldzame elementen hebben kleine atoomgewichten, zooals lithyum, beryllium, helium en neon.

Behalve nikkel bevat het bovendien altijd sporen van cobalt.

Een enkele maal is in meteorijzer ook platina en iridium aangetoond. Een paar jaar geleden hield de Amerikaansche scheikundige DAVISON, bij het oplossen van Coahuila- en Toluca-ijzer (Mexico) in zoutzuur, een zwart poeder achter dat platina bleek te bevatten. Uit 606.3 gram coahuila-ijzer verkreeg hij 24 milligram platina en een kleine rest, die duidelijk reactie op iridium gaf. Uit Toluca-ijzer (464 gram) verkreeg hij zooveel platina, dat hij kristallen van kaliumplatinachloriede kon maken. Deze waren iridium-houdend.

Is het niet te bewijzen, dat ijzer in zijn ertsen steeds verwanten bij zich heeft, het omgekeerde gaat grif door; geen van dezen wordt ooit in de natuur gevonden zonder van ijzer vergezeld te zijn. Nikkel en cobalt zijn voorts van elkander onafscheidelijk: behalve ijzer, bevatten alle nikkelertsen cobalt en alle cobaltermsen nikkel.

In de nikkelkoperertsen van Canada en Noorwegen heeft men behalve goud en zilver, kobalt en ijzer, ook platina, osmium en iridium aangetoond. Het platina komt daarin aan arsenicum gebonden voor, als sperrylit ($PtAs_2$). VOGT en STÜREN berekenen uit kunne analyses van het Noorsche erts, dat daarin op 600.000 dln. nikkel: 120 dln. zilver, 1 dl. goud en 4 dln. platina voorkomen.

Wat overigens de platina-metalen betreft, is over hun gezamenlijk voorkomen boven reeds gehandeld. IJzervrij zijn hun ertsen nooit. Palladium komt nog al eens in goud voor, vooral in Brazilië, doch dit bevat tevens zilver en sporen van de overige platina-metalen, als ook van ijzer en koper.

Ten slotte nog ééne opmerking.

Naar men weet is onder de natuuronderzoekers het geloof algemeen, dat onze huidige elementen slechts relatief dien naam verdienen, te weten alleen in zooverre als zij de grensstoffen zijn, waartoe de chemische ontledingskunst voorshands gekomen is. Voor de ware, absoluut voor verdere splitsing onvatbare bouwstoffen van het heelel houdt men ze niet.

Tot het vele nu wat dit gevoelen eenigszins aannemelijk maakt, schijnt men ook de onderlinge verhouding van de leden der ijzer-platina-groep te mogen rekenen.

A priori zou men meenen, dat er slechts ééne ware grondstof kon zijn of, in geval van meerdere, hoogstens eenige weinige, elk van een geheel verschillend type. Doch in plaats daarvan, had men in

't begin der vorige eeuw reeds een 40-tal, sedert ongeveer verdubbeld en nog steeds aangroeiend. En van die 80 van thans, tusschen welke een groot aantal analogieën en regelmatige verhoudingen bestaan, hebben wij er hier negen, nauw verwante, waarvan slechts één tot het gewicht der ons bekende aardschors merkbaar bijdragend. Voor zoo verre wij dat kunnen beoordeelen, schijnen de overige acht als bouwstoffen der aarde geheel overbodig en de reden van hun bestaan alleen verklaarbaar uit een oorzakelijk verband met andere elementen, waarbij dan allereerst aan hun verwante, het ijzer, te denken is.

Soortgelijke verhouding treft men tusschen verbindingen aan, die in planten en dieren als producten der stofwisseling optreden. Eén of soms twee samengestelde lichamen zijn in grootere hoeveelheden voorhanden, maar worden vergezeld door analoge verbindingen in veel kleinere hoeveelheden, die ongetwijfeld in genetisch verband staan met de hoofdstof of -stoffen. Men vindt dit o. a. bij de alcaloïden, die groepsgewijze in dezelfde plant voorkomen. Zoo vindt men in de papaver morphine, in de tabak nicotine, in den kinaboom chinine en cinchonine, in den theestruik coffeine, enz., als hoofd-alcaloïde, doch allen begeleid door een kleiner of grooter getal bij-alcaloïden, van verwante samenstelling en eigenschappen, doch in hoeveelheden die betrekkelijk onbeduidend zijn.

Ligt nu niet het vermoeden voor de hand, dat wij bij de elementen iets dergelijks kunnen hebben en dat b.v. chloor en evenzoo kalium als hoofdproducten uit één of meer oerstoffen ontstonden, terwijl als bijproducten daarbij bromium en jodium, resp. rubidium en caesium ontstonden? Zoo zou dan ook ijzer een hoofdverbinding kunnen zijn, terwijl bij de vorming daarvan nikkel en cobalt als bijproducten ontstonden en soms ook de platina-metalen.

Doch ik sluit dit artikel, want zulke losse vermoedens, die men tegenspreken noch bevestigen kan en die men liever zelf oppert dan van een ander aanhoort, zulke droombeelden die ons niet verder brengen, mogen in een ernstig tijdschrift als dit alleen worden aangeduid, niet uitgewerkt.

Den Haag, Febr. 1903.