

HENDRIK WILLEM BAKHUIS ROOZEBOOM.

Das höchste Ideal des Chemikers dieses Jahrhunderts ist aber nicht, ein glänzender Lehrer zu sein, ein vortrefflicher Führer für seine Schüler, sondern ein Forscher; wer letzteres nicht ist, wird nur in seltenen Fällen in erstgenannter Richtung Hervorragendes zu leisten imstande sein.
Bakhuis Roozeboom.

Ein Forscher, wie es nur einzelne gibt, ein glänzender Dozent, ein vortrefflicher Führer für seine Schüler war er, der sich vor wenigen Jahren in einer Gedächtnisrede auf seinen verstorbenen Freund und Kollegen Lobry de Bruyn in den oben zitierten Worten aussprach.

Ein Forscher, wie es deren nur einzelne gibt, sowohl in theoretischer wie in praktischer Richtung; hätte er nicht über ein ganz außergewöhnliches Maß an geistiger Energie verfügt, er wäre zweifelsohne den ungünstigen äußeren Verhältnissen erlegen, die seine Arbeit während längerer Zeit ganz ungemein erschwerten.

Ein glänzender Dozent, in seinem Vortrag anregend und fesselnd, ja begeisternd. Ein vortrefflicher Führer für seine Schüler; davon zeugt die von ihm gegründete Schule, die sich die Bearbeitung des Gebietes der »Phasenlehre« als Ziel gesteckt hatte, dieser Richtung, mit der die Namen von Willard Gibbs und van der Waals auf immer verknüpft bleiben werden.

Hendrik Willem Bakhuis Roozeboom wurde am 24. Oktober 1854 in Alkmaar geboren, einer Stadt in der holländischen Provinz Nord-Holland.

Seine Eltern, deren einziges Kind er war, lebten dort in äußerst bescheidenen Verhältnissen¹⁾.

¹⁾ Der Vater, Jan Hendrik Bakhuis Roozeboom, war Buchhalter; er starb am 20. Januar 1875, 64 Jahre alt. Die Mutter, Maria Rensen, starb am 13. Februar 1889 im Alter von 74 Jahren. Sie hatten sich am 21. April 1850 vermählt.



H. W. Walker's Reminiscences

Aus seinen Kinderjahren ist uns fast nichts bekannt geworden.

Am 4. September 1868 wurde er, nachdem er das erforderliche Examen absolviert hatte, zur 2. Klasse der »Hoogere Burgerschool«, einer lateinlosen Realschule, zugelassen. Hier und in den weiteren Klassen, war er stets der erste; ja, als er im Juli 1872 das Abiturientenexamen absolvierte, war er der erste von allen Examinanden der ganzen Provinz.

Auf der Hoogere Burgerschool in Alkmaar wurde ihm das Glück zuteil, in dem damaligen Direktor der Schule, Hrn. J. D. Boeke, der auch die Chemie dozierte, einen Lehrer zu finden, den er wegen seines Charakters und seines vertraulichen Umgangs mit den Schülern liebte und verehrte. Welchen Einfluß Boeke auf ihn ausgeübt, davon zeugt ein Brief, den Roozeboom etwa 30 Jahre später an van Bemmelen schrieb, als dieser eine Biographie seines Schwagers abfaßte: »Von Hrn. Dr. Boeke erhielt ich meinen ersten Unterricht in der Chemie. Dies ist für mich stets ein schlagender Beweis gewesen, daß man seinen Lehrer lieben muß, soll der Unterricht fruchtbringend sein. Seine große Liebenswürdigkeit, sowie die Art und Weise, in der er sich seinen Schülern hingab, fesselten mich nach kurzer Bekanntschaft so sehr, daß dadurch ein ganz besonderes Interesse für die von ihm dozierten Fächer in mir erweckt wurde, das fortwährend in Zunahme begriffen war.«

»Damals wurde dem Chemieunterricht in der Hoogere Burgerschool viel Zeit gewidmet; dadurch wurde den Schülern in ausgiebiger Weise die Gelegenheit zum praktischen Arbeiten im Laboratorium eröffnet, und ich benutzte dieselbe eifrig. Wir kamen dadurch vielfach mit Boeke in Berührung, und er machte seine Schüler auch mit seinen eigenen Untersuchungen bekannt. Das Schülerhafte schwand denn auch bald für mein Gefühl so gänzlich, daß ich die Chemie als eine Art höheren Studiums in der Schule betrachtete, an dem ich mich damals schon beteiligen durfte. In den zwei Jahren (1872—1874), während welcher ich unter der Leitung des remonstrantischen Pfarrers de Vries van Heijst und des hoch betagten, vortrefflichen Pädagogen J. de Gelder Latein und Griechisch studierte, schlug Boeke mir vor, zur Abwechslung einen Teil des Tages in seinem Laboratorium zu verbringen. Ich arbeitete dort die verschiedenen maßanalytischen Methoden durch und beteiligte mich an den vielen Untersuchungen, die ihn damals beschäftigten. Ich entsinne mich einer ausgedehnten Reihe von Quellwasseranalysen aus Alkmaar, das damals noch keine Dünenwasserleitung hatte. Er führte diese ausgedehnte Untersuchung mit peinlichster Sorgfalt durch, so daß ich mir diese Arbeit sehr schwierig dachte. In dieser Weise lernte ich aber, daß ein Chemiker nicht

bald mit sich selbst zufrieden sein darf. Während derselben Zeit erteilte er mir in seinem Hause wöchentlich einen Abend Privatstunde. Wir haben damals zusammen einen großen Teil von Naquets organischer Chemie und von Naumanns gerade erschienener theoretischer Chemie gelesen und besprochen. Ich entsinne mich noch ganz deutlich, wie anregend die wissenschaftliche Behandlung dieser beiden großen Zweige der Chemie auf mich wirkte und in welchem hohen Maße sie meinen Gesichtskreis erweiterte.«

»Diese Stunden waren es, die ein Freundschaftsband zwischen uns wickten, das niemals geschwächt wurde; es wird mir das Andenken an diesen liebenswürdigen Mann, an diesen vortrefflichen Lehrer immer teuer bleiben.«

Als im Sommer 1875 van Bemmelen, der damals als Direktor der höheren Bürgerschule in Arnhem wirkte, mit der Untersuchung des gerade trocken gelegten Meerbusens bei Amsterdam (des Y's) beauftragt worden war, einen Mitarbeiter suchte, machte Boeke ihn auf seinen Schüler aufmerksam; Roozeboom siedelte nach Arnhem über und beteiligte sich während der Monate Juli und August an den betreffenden Bodenanalysen. Dabei entpuppte er sich als ein so intelligenter und flotter Arbeiter, daß van Bemmelen sich nicht nur ganz besonders mit ihm anfreundete, sondern sich auch entschloß, ihn nicht mehr aus den Augen zu verlieren.

Im September 1874 absolvierte er in Leiden das Examen, das ihm den Zugang zur Universität erschloß; van Bemmelen war dorthin im April desselben Jahres als Professor der anorganischen Chemie übersiedelt.

Inzwischen war es nicht gelungen, die nötigen Mittel zu finden, um es Roozeboom zu ermöglichen, seine Studien an der Universität fortzusetzen. Im chemischen Laboratorium gab es noch keine Vorlesungsassistenten und die organische und anorganische Chemie mußten sich vorderhand zusammen mit einem einzigen Unterrichtsassistenten behelfen. Obwohl nun diese Stelle frei wurde, wagte van Bemmelen es nicht, Roozeboom dafür vorzuschlagen, und zwar wegen dessen jugendlichen Alters. Dieser trat jetzt als Chemiker ein in das Untersuchungslaboratorium des Dr. Mouton im Haag.

»Bakhuys Roozeboom«, so schreibt uns Hr. Dr. Mouton, »zeigte sich sofort dazu bereit, die einfachste Arbeit zu übernehmen; bald aber stellte sich heraus, daß ich ihm mit vollem Zutrauen die verschiedenartigsten Untersuchungen, auch pathologische, übertragen konnte. Ich glaubte, daß seine Mitarbeit zu vortrefflichen Resultaten führen könnte, aber dieser Illusion wurde zu beiderseitigem Bedauern ein Ende gemacht, als die Fabrik (Roozeboom war inzwischen in die

Moutonsche chemische Fabrik übergetreten) 1878 niederbrannte und ich mich dazu entschließen mußte, dieselbe aufzugeben.«

»Niedergeschlagen, aber nicht entmutigt, wußte Roozeboom bald einen neuen Erwerbszweig zu finden, aber ich gab ihm den Rat, sich der Wissenschaft zu widmen, da ich wußte, daß er auf Förderung durch Hrn. Prof. van Bemmelen in Leiden rechnen konnte, der ihn, obwohl er bloß sein Abituriendiplom der Höheren Bürgerschule besaß, zum Assistenten vorschlug, eine Wahl, die seiner Einsicht und seinem Herzen alle Ehre macht.«

»Ich maße mir nicht an, Bakhuis Roozeboom zu loben, aber ich bin stolz darauf, mit ihm in Briefwechsel geblieben zu sein, der von 1879—1893 regelmäßig fortgeführt wurde.«

»Obwohl wir in unserer Lebensanschauung weit aus einander gingen, blieb zwischen uns eine herzliche Freundschaft fortbestehen, mit vollkommener Anerkennung unserer Gefühle.«

Im August 1878 trat Roozeboom seine Stelle als Assistent zu Leiden an. Daß er den ihm obliegenden Verpflichtungen in vortrefflicher Weise nachkam, braucht wohl kaum betont zu werden.

Jetzt konnte er auch nach kurzer Zeit mit seinen akademischen Studien einen Anfang machen, wenn es ihm auch nicht möglich war, den betreffenden Vorlesungen beizuwohnen. Die Professoren Bierens de Haan, van Geer, Franchimont, v. d. Sande Bakhuyzen und Martin gaben ihm Dispens und begnügten sich mit einem Tentamen vor dem Kandidatsexamen. Nur hörte er auf den besonderen Wunsch des Professors Rijke dessen Vorlesungen über Experimentalphysik. So studierte er dann die betreffenden Fächer zu Hause; die Fortschritte, die er in Alkmaar gemacht hatte, seine große Begabung setzten ihn dazu in den Stand.

Sobald er ein gewisses Fach durchgearbeitet hatte, absolvierte er darin ein Tentamen und legte sich dann sogleich auf das Studium eines zweiten.

Inzwischen dispensierte van Bemmelen ihn von seinen Verpflichtungen als Vorlesungsassistent, so daß er seine Zeit im Laboratorium völlig seinen eigenen Arbeiten widmen konnte. Das blieb auch später so und zwar sechzehn Jahre lang, von 1880—1896. Im Februar 1881 absolvierte er das sogen. Kandidatsexamen. Den günstigen Ausgang des Examens meldet er Mouton mit den Worten:

Ich brauche Ihnen wohl kaum zu sagen, daß es mir eine gewaltige Erleichterung ist, und ich gedenke jetzt in dankbarer Freude der Ermütigung die mir damals Ihrerseits zuteil wurde, um mir auf diesem Wege eine höhere Zukunft zu erwerben, als es nicht mehr in Ihrer Hand lag, dafür etwas zu tun«, und in seiner freudigen Erregung

unterschreibt er sich: »Roozeboom, candidatus matheseos, astronomiae, physices et chemices«.

Es folgten wiederum Jahre strammer Arbeit, so daß er bereits im April 1882 das sogen. »doctoraal examen« bestehen konnte, dem am 7. Juni 1884 die Promotion folgte. Seine Doktorarbeit »Über die Hydrate der schwefligen Säure, des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs«, bildete den Anfang der glänzenden Untersuchungen, über die wir später noch zu sprechen haben.

Inzwischen hatte er sich am 23. April 1879 mit Fräulein C. E. Wins vermählt. Glücklicherweise war zur Zeit, als sein Hausstand eine Erweiterung der Einnahmen erforderte, eine Lehrerstelle an der höheren Töchterschule frei geworden, und es gelang ihm, ihrer habhaft zu werden. (Sept. 1881). Dadurch war es ihm nun möglich, in Leiden zu bleiben und seine akademischen Studien fortzusetzen und zum Abschluß zu bringen.

Diese Stelle schaffte ihm jedoch, wie Hr. Mouton uns mitteilt, ein saures Stück Brot; denn er fühlte sich dort nicht am Platze, (»vielleicht weil die Schülerinnen ihn zu wenig schätzten«).

Die Eindrücke, die er während seiner Studienzeit in Leiden erhielt, hat er uns in seinem Nachruf auf Lobry de Bruyn in anregender Weise geschildert, doch wollen wir darauf an dieser Stelle nicht weiter eingehen.

Einen Blick in seine Lebensauffassung sowie in seinen Charakter gewähren uns die Briefe an Mouton. So schreibt er am 26. August 1879 in einem Dankbrief an seinen Gönner, den ihm bei seiner Vermählung John Halifax geschickt hatte: »Zufriedenheit mit der Gegenwart verleiht mehr Glück, als gar zu ängstliches Hinausblicken in die Zukunft, die doch nicht in unserer Hand liegt. In dieser Hinsicht war John Halifax' Leben ein vorbildliches«. Und, indem er auszuforschen versucht, weshalb Hr. Mouton ihm gerade dieses Buch geschenkt hat, fährt er fort: »Geschah es vielleicht deshalb, um mir ein Vorbild vor Augen zu führen eines männlichen Charakters von seltener Ausdauer und unerschütterlicher Redlichkeit, die mit warmer Liebe und Großherzigkeit gepaart war. Obwohl ich nach vielen Richtungen in seinem Schatten stehe, sind die Sympathien von John Halifax größtenteils auch die meinigen, und könnte ich nichts Besseres wünschen, als stets in der Weise ich selbst zu sein, wie er es war, und gerade wie er stets geradeaus, mit demselben unverdrossenen Mut, den Weg zu gehen, den man aus voller Überzeugung für den richtigen hält.« Und indem er auf den »echt christlichen Sinn« hinweist, der sich in diesem Buche offenbart, fährt er fort:

»Nur über den letzten Punkt schrieb ich während des Lesens hier und dort ein Fragezeichen, weil die Schriftstellerin John zum Typus einer fromm idealen, modernen Lebensauffassung gemacht hat, die, wie sich aus der Geschichte unserer Zeit ergibt, bloß eine vorübergehende Geistesrichtung ist. wenigstens meiner Überzeugung nach.«

Roozeboom war ein strenger Calvinist; so war er denn auch Mitglied des Vorstandes der calvinistischen Gemeinde zu Leiden. Aber auch zahllose Stellen seines Briefwechsels mit Mouton sind in dieser Richtung charakteristisch.

Wir unterlassen es, dieselben hier sämtlich anzuführen, weil sie vielfach nur Interesse besitzen für denjenigen, dem die holländischen Verhältnisse näher liegen. Nur folgender Passus finde hier noch einen Platz, die Antwort auf eine von Mouton gestellte Frage: »Hat das Studium der Chemie Sie nach und nach zu anderen Ansichten über Religion, zu einem anderen Gottesbegriff geführt?« »Im Gegenteil, je mehr ich studiere, um so mehr werde ich von dem Gefühl durchdrungen: in Gott lebe ich, bewege ich mich und bin ich.«

Bereits im Jahre 1881 hatte er eine Arbeit publiziert über das tertiäre Butylbromür und über eine Darstellungsweise des damals noch nicht bekannten Ammoniumtribromürs aus Ammoniumbromür. Ob es diese Untersuchung war, die ihn mit den Dissoziationerscheinungen in Berührung brachte, läßt sich heute nicht mehr feststellen.

Nachdem Georges Aimé und Deville dieses Gebiet zuerst betreten hatten, und Debray zuerst beim kohlen-sauren Calcium nachgewiesen hatte, daß die Dissoziationsspannung konstant ist, unabhängig von der dissoziierten Menge, waren nach und nach zahlreiche Untersuchungen in dieser Richtung publiziert worden. Es sei hier nur an die über die Dissoziation der krystallwasserhaltigen Salze, der Wasserstoffverbindungen, des Chlorhydrats erinnert, mit denen die Namen von Maitessier, Engel, Troost, Würtz u. a. verknüpft sind.

Roozebooms Aufmerksamkeit hatte sich besonders den Untersuchungen von Isambert, Cailletet und Forcrand zugewandt, über die Dissoziation der Hydrate des Kohlendioxyds, des Chlors usw. Aber die Ergebnisse aller dieser Untersuchungen bildeten noch ein unentwirrtes Chaos. Von keinem dieser Hydrate oder anderer Verbindungen war der gegenseitige Zusammenhang zwischen den drei Aggregatzuständen (Krystall, Lösung, Gas) bei wechselnden Temperaturen und Drucken ermittelt worden. Roozeboom glaubte nun, eine mehr zufriedenstellende Übersicht über die betreffenden Dissoziationerscheinungen erhalten zu können, indem er den oben erwähnten Zusammenhang systematisch untersuchte.

Er fing an mit der schwefligen Säure, deren Zusammensetzung damals selbst noch ganz unsicher war. Die Angaben waren $\text{SO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{SO}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, und man wußte nicht, welcher Schmelzpunkt ihr zukam (zwischen -2 bis $+15^\circ$).

Er überwand die experimentellen Schwierigkeiten in glücklichster Weise und stellte fest: 1. Daß die Zusammensetzung der Formel $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (¹) entsprach; 2. daß das Debraysche Gesetz hier gültig war, daß somit die Dissoziationsspannung bei konstanter Temperatur unabhängig ist von der dissoziierten Menge, und 3. daß die Krystalle sich in jeder Lösung bilden können, falls diese einen größeren Dampfdruck aufweist, als das feste Hydrat bei derselben Temperatur. Auch stellte er fest, daß das Hydrat keinen eigentlichen Schmelzpunkt aufweist, sondern einen Zersetzungspunkt, der vom Druck abhängt. Bei 7.1° beträgt der Dampfdruck 1 Atm.; unterhalb dieses Drucks sind die Krystalle somit auch in einem offenen Gefäß existenzfähig. In einem geschlossenen Gefäß, unter dem eigenen Dampfdruck der Krystalle, liegt dieser Zersetzungspunkt höher, kann aber nicht höher steigen als 12.1° , weil die Krystalle bei dieser Temperatur denselben Dampfdruck besitzen wie das flüssige SO_2 . Dies ist somit ein Diskontinuitätspunkt auf der Dissoziationskurve (p, t.). Durch Anwendung eines größeren Drucks wird, wenn das flüssige SO_2 mit der Lösung und den Krystallen in Berührung ist, die Konzentration der Lösung zunehmen und damit steigt die Temperatur des Zersetzungspunktes ¹).

Diese ermutigenden Ergebnisse veranlaßten Roozeboom, dieselbe Untersuchung für die Hydrate des Chlors, Broms und Chlorwasserstoffs auszuführen. Er bestätigte die Richtigkeit der Formeln $\text{Br} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, wie sie von Löurg 1829 bestimmt worden war, und $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; für das Chlor fand er aber $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, nachdem er eine geeignete Methode zur Analyse ausgearbeitet hatte. In ganz analoger Weise wie für die schweflige Säure bestimmte er die Schmelzpunkte bzw. die Zersetzungspunkte im offenen bzw. geschlossenen Gefäß, erklärte die auftretenden Unterschiede aus der Zusammensetzung der Lösung und leitete die Existenzbedingungen der Krystalle ab innerhalb bestimmter Temperatur- und Druckgrenzen. Er bestimmte also die verschiedenen Dissoziationskurven (p, t.) und zwar: für die Krystalle, für die Krystalle mit der Lösung und dem Gase, für die an Wasser gesättigte, flüssige Substanz und dem Gase und schließlich für die flüssige Substanz mit Krystallen und Lösung. Auch ermittelte

¹) Kamerlingh Onnes machte Roozeboom hierauf zuerst aufmerksam und stellte ihm die Hilfsmittel zur Untersuchung zur Verfügung.

er die Konzentration der Lösungen an verschiedenen Punkten der Kurven. In unseren Kurven sieht man denn auch die Abbildung dieser Kurven (jetzt Tripelkurven genannt), sowie ein Paar Schnittpunkte derselben, somit eine Diskontinuität (beim Brom und dem Chlorwasserstoff). Die Ergebnisse dieser Untersuchung legte er in seiner Dissertation nieder (7. Juni 1884); acht Tage zuvor waren sie von van Bemmelen der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam mitgeteilt worden.

Sofort nach seiner Promotion nahm Roozeboom dieselbe Untersuchung für das Bromwasserstoffhydrat in Angriff. Diese Untersuchung gab seiner Arbeit eine neue und entscheidende Wendung, worüber van Bemmelen der Akademie bereits am 27. Dezember 1884 berichtet konnte.

Beim Chlorwasserstoff war der Verlauf der Dissoziationskurve für Krystalle, die in Berührung sind mit der Lösung und Gas, für einen kleinen Teil unsicher geblieben. Es war zweifelhaft, ob eine oder zwei Diskontinuitätspunkte vorlagen, ob hier also noch ein zurücklaufender Ast (wie FB in Fig. I) der Dissoziationskurve

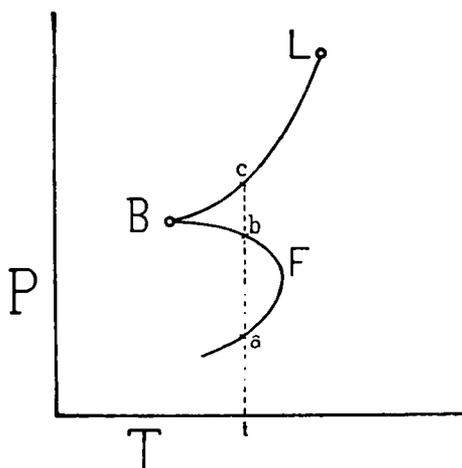


Fig. I.

von geringer Ausdehnung (etwa von $-17-16^{\circ}$) existenzfähig sei. Ein anderes analoges Hydrat wäre vielleicht mehr geeignet, um diese Erscheinung scharf beobachten zu lassen. Tatsächlich ergab es sich, daß beim Bromwasserstoff dieser Zwischenraum ein viel größerer war. Es entpuppte sich ein zurücklaufender Ast der Dissoziationskurve. Dort, wo diese Kurve eine nach tieferen Temperaturen zurücklaufende Richtung aufweist (von F an in der schematischen Figur), liegt der

Schmelzpunkt des Hydrats, wo die Lösung und die Krystalle dieselbe Zusammensetzung annehmen. Bei *B* liegt ein Punkt, wo die Dissoziationskurve sich wieder nach rechts wendet; dieser Punkt wurde später als ein Diskontinuitätspunkt erkannt. *L* ist ein zweiter Punkt, wo der Bromwasserstoff in Berührung mit der Lösung flüssig wird. Bei derselben Temperatur (z. B. bei t°) sind somit drei Druckordinaten möglich und kann Gleichgewicht vorhanden sein zwischen den Krystallen und drei verschiedenartigen Lösungen (in *a*, *b*, *c*). Daß beim Ast *BL* die Krystalle eine andere Zusammensetzung haben, wurde damals noch nicht entdeckt. Roozebooms Vermutung, daß ein neues Hydrat ($\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$) eine Rolle spiele, wurde damals nicht bestätigt, denn die Krystalle scheinen in einem speziell dazu angestellten Versuche keinen Bromwasserstoff mehr aufzunehmen. Es wurde nun auch sicher, daß das Hydrat des HCl einen Schmelzpunkt hat und einen kurzen, rückwärtslaufenden Ast *F'B* und diesem entsprechende Punkte in *B* und *L*. Die fortgesetzte Untersuchung des Bromwasserstoffs lieferte die Löslichkeitskurve in Wasser, sowie die Dissoziationskurven.

Da er bei den untersuchten Gashydraten bereits Temperaturen gefunden hatte, wo sich eine Flüssigkeitsschicht bildete, so schien es ihm auch erwünscht, ebenfalls hiernach zu suchen, wenn sich bei tieferen Temperaturen Eis aus den wäßrigen Lösungen abschied, überzeugt, wie er war, daß auch diese Änderung im Aggregatzustand einer der sich betätigenden Substanzen eine neue Dissoziationskurve liefern würde. Ehe er aber noch zu dieser Untersuchung die nötige Zeit finden konnte, publizierte Le Chatelier seine Beobachtung, daß ein solcher Punkt tatsächlich vorliegt beim Chlorhydrat, und zwar bei -1° . Die Punkte, wo sich Eis bildete, die später den Namen »kryohydratische Punkte« erhalten haben, hatte Roozeboom bereits früher bestimmt für SO_2 auf -2.6° ; für Cl_2 auf -0.24° (also genauer als Le Chatelier, der -1° fand); für Br_2 auf -0.3° ; für HCl auf -23° .

Sobald er also die Untersuchung über den Bromwasserstoff abgeschlossen hatte, beeilte er sich, die Dissoziationskurven zu bestimmen der Lösungen von SO_2 , Cl_2 , Br_2 , die mit Eis im Gleichgewicht waren; diese Kurven wiesen eine andere Richtung auf, als die labile Fortsetzung der Dissoziationskurve der Lösung mit Krystallen und Gas, welche Fortsetzung er erhielt, wenn die Eisbildung nicht sofort eintrat. Der kryohydratische Punkt war der Schnittpunkt dieser beiden Dissoziationskurven, somit ein neuer Punkt, wo Richtungsänderung eintrat.

In seiner Abhandlung vom 14. Februar 1885 (Recueil 4, 69) war Roozeboom bereits imstande, die verschiedenen Kurven (die später den Namen Tripelkurven erhielten) mit ihren Diskontinuitätspunkten (die später als Quadrupelpunkte bezeichnet wurden) graphisch darzustellen.

An den Stellen, wo sich bei Wärmeentziehung Eis bildete, bzw. wo es bei Wärmezufuhr verschwand, und wo eine neue Flüssigkeit (wenn die Substanz sich verflüssigte) auftrat, lag ein Punkt, der später den Namen Quadrupelpunkt erhielt. Hieraus ließ sich ableiten, was bei anderen Drucken und Temperaturen geschieht, außerhalb der Grenzen der verschiedenen Tripelkurven. Auf der der betreffenden

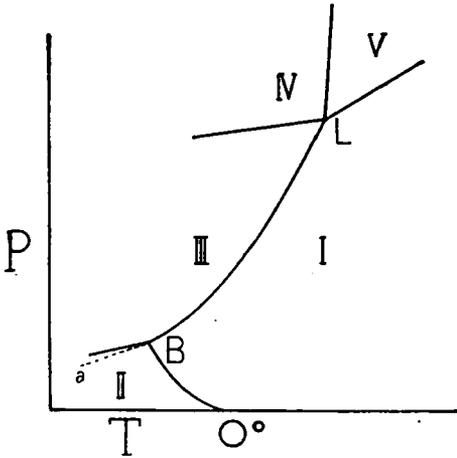


Fig. II.

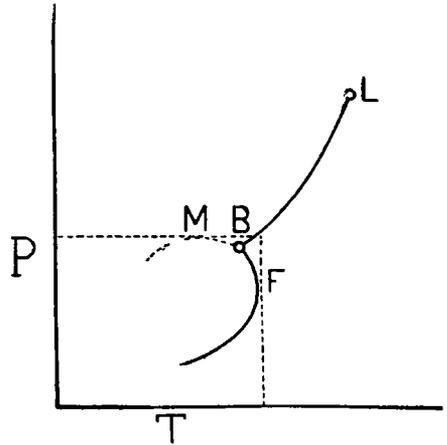


Fig. III.

Abhandlung beigegebenen Kurventafel sehen wir in Fig. II zum ersten Male in graphischer Darstellung die vier Tripelkurven, die sich im Quadrupelpunkt schneiden, sowie die Felder, die dazwischen liegen, wo in allen Punkten zwei verschiedene Aggregatzustände sich im Gleichgewicht befinden können, d. h. das Feld Gas-Lösung I, Gas-Eis (II), Hydrat-Gas (III), flüssiges SO_2 und Hydrat (IV), flüssiges SO_2 und Lösung (V). Die gestrichelte Kurve Ba in der schematischen Figur II ist die labile Fortsetzung der Kurve LB . Roozeboom konnte sich also folgendermaßen äußern: »Die Figur gibt uns eine graphische Darstellung von allen möglichen Fällen des Gleichgewichts zwischen zwei Stoffen, die einander aufzulösen imstande sind, die sich ebenfalls chemisch vereinigen können und in den drei Aggregatzuständen vorkommen können. Die Figur bezog sich auf SO_2 und H_2O , ließ sich indes ebenfalls auf alle anderen Stoffe anwenden. Für Cl_2 , Br_2 , HCl und HBr lag bereits das Material vor. Roozeboom betonte dabei, daß in allen Flüssigkeiten beide Komponenten vorhanden sind, und daß die Dissoziationskurven sich verlängern, wenn die Bildung eines neuen Aggregatzustandes ausbleibt. In diesem Falle wird das System in

Hinsicht auf letzteren labil, und es bildet sich ein sogenannter über-sättigter Zustand.

Soweit war er vorgeschritten, noch unabhängig von der Mitteilung von van der Waals, die kurz darauf publiziert wurde. Diese Ergebnisse bildeten eine neue Grundlage für die Lehre des chemischen Gleichgewichts. Sie eröffneten ganz neue Forschungsgebiete: sie waren grundlegend und bahnbrechend zu gleicher Zeit. Nur wer diese Zeit miterlebt hat, kann sich den Eindruck vorstellen, den das Lesen der betreffenden Roozeboomschen Abhandlungen machte auf denjenigen, der die Untersuchungen über die Dissoziation zwischen den Jahren 1864 und 1882 gelesen hatte. Es war Licht entzündet in diesem bisher so dunklen Chaos.

Van Bemmelen erhielt die Überzeugung, daß Roozeboom in hohem Maße die Gabe besaß, um in der Chemie Großes zu leisten, und daß er alles aufwenden mußte, um ihn in den Stand zu setzen, seine Untersuchungen fortzuführen, bis er ihm als Professor in Leiden nachfolgen konnte oder vielleicht eher einen Lehrstuhl erhalten würde.

Als van Bemmelen in der Sitzung der Akademie am 27. Dezember 1884 über die Untersuchung des Bromwasserstoffs berichtete, bemerkte er zwar, daß van der Waals seinen Ausführungen mit besonderer Aufmerksamkeit folgte, aber er gab sich darüber nicht näher Rechenschaft.

Doch siehe, zwei Monate später, als van Bemmelen in der Sitzung vom 28. Februar über Roozebooms Untersuchung der Dissoziationskurven mit Eis als fester Substanz Bericht erstattete, hielt van der Waals einen Vortrag, woraus sich ergab, daß Roozebooms überraschende Ergebnisse über den Bromwasserstoff (die am 27. Dezember mitgeteilt worden waren) ihn dazu geführt hatten, die thermodynamischen Gesetze zu untersuchen, die gelten, wenn ein fester Stoff von konstanter Zusammensetzung seinen Aggregatzustand ändert, d. h. wenn er sich umwandelt in Gas oder Flüssigkeit oder in beide, während die Zusammensetzung der Flüssigkeit sich mit den äußeren Verhältnissen ändert.

Er leitete dafür eine thermodynamische Beziehung ab, und aus dieser ergab sich, daß die Kurve $(p, t.)$ eine Form aufweist, die sich als eine unendliche Reihe von Tripelpunkten auffassen läßt, also eine Tripelkurve darstellt. Der Punkt F (Fig. III), wo das Hydrat dieselbe Zusammensetzung hat wie die Flüssigkeit, ist der Schmelzpunkt des Hydrats unter seinem eignen Drucke und das Temperaturmaximum; die Tripelkurve hat hier eine vertikale Tangente.

Von diesem Punkte aus muß die Tripelkurve rückläufig werden. Auf der Kurve $F'B$ wird die Lösung sich mehr an HBr anreichern

als das Hydrat. Die Neigung der Kurve nimmt ab; sie geht über in eine Richtung parallel der Temperaturachse. In B oder in der Nähe dieses Punktes wird somit die Tangente horizontal (Druckmaximum). In diesem Punkt oder in der Nähe dieses Punktes, steigt die Tripelkurve wieder nach rechts an, bis diejenige Temperatur und der Druck erreicht sind (bei L , einem neuen Diskontinuitätspunkt), wo ein neuer Aggregatzustand eintreten muß, indem der Bromwasserstoff sich verflüssigt¹⁾.

Sodann steigt der Druck schnell mit der Temperatur an oder fällt ab, nach der bekannten Regel, die den Einfluß des Druckes auf den Gefrierpunkt beherrscht.

Diese Formel und ihre Konsequenzen bestätigten also Roozebooms Ergebnisse und gaben diesen ihre thermodynamische Begründung.

Dieser Vortrag von van der Waals führte Roozeboom dazu, wie er in seiner Abhandlung vom 14. April 1885 (Recueil 4, S. 102—124) ankündigt, die Konzentration der Lösungen zwischen F und B , sowie zwischen B und L zu ermitteln. Er führte die betreffenden Bestimmungen aus und überwand alle experimentellen Schwierigkeiten, die die Messung von Drucken von 1—8 Atm. mit sich bringt. Am 31. Oktober des genannten Jahres konnte van Benneulen der Akademie mitteilen, daß die Konzentration nicht nur von F bis B zunahm, sondern auch von B bis L , während die Formel erforderte, daß sie von B an abnahm. Die Bedeutung des Punktes B , sowie des Astes BL blieb somit ungewiß. Es war eine neue Erklärung dafür zu suchen²⁾. Nach der van der Waalsschen Gleichung könnten neue Verhältnisse eintreten, sobald in B die Wärmetönung ihr Zeichen wechselte. Die Umwandlungswärme setzt sich zusammen aus dem Unterschiede zwischen der Schmelzwärme und der Lösungswärme des Gases und der Flüssigkeit. Roozeboom ermittelte diese Umwandlungswärmen, aber erreichte nicht den Punkt, wo diese null werden und die Tangente horizontal verläuft. Auch nahm die Konzentration nicht ab, sondern zu. Der dritte Ast entsprach somit nicht dieser Forderung (wie van't Hoff inzwischen erklärt hatte) und mußte demnach eine ganz andere Bedeutung haben; der Bodenkörper in BL könnte eine andere Krystallform, bezw. eine andere Zusammensetzung aufweisen. Der Annahme

¹⁾ Später hat sich herausgestellt, daß die Kurve BL schon einsetzt, ehe man den Punkt erreicht, wo die Tangente horizontal ist, und somit der Druck ein Maximum erreicht.

²⁾ Roozeboom bestimmte nun auch die Dichte des Hydrats $HBr \cdot 2H_2O$ ($= 2.1$) sowie die der betreffenden Lösungen. Dadurch fand er, daß in B die Dichte der Lösungen noch nicht gleich der des Hydrats ist; selbst in L setzen sich die Krystalle noch nicht in der Lösung zu Boden.

einer anderen Zusammensetzung widerspricht indes die Tatsache, daß das Hydrat kein Gas aufnimmt, wenn es einem stärkeren Bromwasserstoffdruck als in *B* ausgesetzt wird. Während Roozeboom nun einerseits seine Untersuchungen in dieser Richtung fortzusetzen beabsichtigte, hatte er andererseits das Gebiet seiner Forschungen über das chemische Gleichgewicht noch erweitert. Sie betrafen das Problem, ob das Debray-Wiedemannsche Gesetz, das für eine feste Verbindung mit ihrem gasförmigen Zersetzungsprodukt gilt, auch gültig blieb in den Fällen, in welchen auch eine Flüssigkeit auftritt.

Die bereits vorliegenden Untersuchungen bildeten ein Gebiet von Ungewißheit und Verwirrung. Er untersuchte die Systeme NH_2Br und Br_2 , CrO_2Cl_2 und Cl_2 , Br_2 und NO und fand dort eine Bestätigung dieses Gesetzes; außerdem waren seine Ergebnisse in vollkommener Übereinstimmung mit seinen früheren Untersuchungen. Er kam dabei auf die Frage, ob die Flüssigkeit eine chemische Verbindung des Komponenten ist, und setzte aus einander, daß sie dies nicht als Ganzes ist, obwohl es möglich bleibt, daß verschieden zusammengesetzte Molekeln in der Flüssigkeit vorhanden sind, z. B. solche, die aus NH_4Br mit 1, 3, 6 Molekeln Br_2 bestehen, daß dann aber Dissoziation vorliegt. Bei dem Auflösen von Cl_2 in CrO_2Cl_2 , bezw. von Br_2 in NO nimmt der Druck ab, wenn die Konzentration abnimmt, und es kann somit von einer konstanten Verbindung nicht die Rede sein¹⁾.

Nach Abschluß dieser Untersuchung (Ende 1885) nahm Roozeboom die Feststellung der Verhältnisse in der Nähe des Punktes *B* der Dissoziationskurve des Bromwasserstoffs wieder auf, so daß van Bemmelen über die Ergebnisse in der Akademiesitzung des 25. September 1886 Bericht zu erstatten imstande war. Inzwischen hatte eine Zusammenkunft von van der Waals mit Roozeboom stattgefunden, der Lorentz, Kamerlingh Onnes und van Bemmelen ebenfalls bewohnten. Van der Waals hielt bei dieser Gelegenheit einen Vortrag, in dem er die Phasenlehre von Gibbs auseinandersetzte, die Bedeutung der Tripelkurven und Quadrupelpunkte beleuchtete und die Aufmerksamkeit darauf lenkte, daß in dem Punkte *B* beim Übergang des rückläufigen Astes in den ansteigenden Ast *BL* ein Quadrupelpunkt vorhanden sein müßte, wo also eine feste Phase auftreten müßte. Die Überzeugung, mit der van der Waals sich aussprach, war Roozeboom eine Offenbarung. Van der Waals hatte in Roozebooms

¹⁾ Troost hatte die Dissoziation untersucht bei den Ammoniumsalzen und NH_3 , Gay die der Ferrosalze und von NO , Muir von Br und NO , Isambert von S und Cl , ferner von S und Br . Es gelang Roozeboom, alle Unsicherheiten zu beseitigen und eine einfache Deutung zu geben für die beobachteten Erscheinungen.

Untersuchungen den Anknüpfungspunkt entdeckt zwischen der von Gibbs entwickelten Phasenlehre und einem Gebiete von chemischen Problemen, das vor Roozeboom noch völlig unbearbeitet war.

Dieser machte sich dann an das Studium des Gibbsschen Werkes, das schon mehrere Jahre alt, bisher aber den Chemikern völlig unbekannt geblieben war, so daß die Phasenregel bisher noch nicht zu irgend einer Untersuchung geführt hatte. Innerhalb kurzer Frist hatte er ihr alles entnommen, was er zu seiner Untersuchung bedurfte. Er studierte gleichfalls die Kollegienhefte eines Studenten (des späteren Professors Wijsman), der die van der Waalsschen Vorlesungen über Thermodynamik gehört hatte.

Um nun die feste Phase, die auf der Kurve *BL* vorhanden war, näher zu untersuchen, war es erforderlich, die Krystalle unter ihrem eignen Dissoziationsdruck (2.5—10 Atm.) darzustellen und zu analysieren. Auf Kamerlingh Onnes Vorschlag wurde ein Hahn benutzt, der so eingerichtet war, daß er sich bei einem Druck von 1—10 Atm. noch drehen ließ. Die großen experimentellen Schwierigkeiten wurden glänzend überwunden. Und jetzt wurde das Geheimnis entschleiert. Bei einer Temperatur oberhalb -15.5° und unter eigenem Druck (oberhalb $2\frac{1}{2}$ Atm.) beobachtete er, daß die Krystalle schmolzen, daß gasförmiger Bromwasserstoff aufgenommen wurde und daß neue Krystalle sich bildeten. Die Gleichgewichtsdrucke entsprachen den früher gefundenen Werten. Diese Krystalle hatten die Zusammensetzung $\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Sie bildeten ein neues, bisher unbekanntes Hydrat. Nur bei -15.5° waren beide Hydrate neben einander in Gegenwart der zugehörigen Lösung existenzfähig. Der Punkt *B* bildete einen echten Quadrupelpunkt mit 4 Phasen. Aus der Lösung, die neben $\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ existierte, bildeten sich durch Wärmeentziehung Krystalle von $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, so daß ein Gemenge der beiden festen Phasen erhalten wurde. Das trockne zweite Hydrat nahm nur äußerst langsam HBr auf und wandelte sich dabei in das erste um, und dies war der Grund, weshalb Roozeboom es nicht eher beobachtet hatte. Die Tripelkurve mit diesem Hydrat als feste Phase existiert für Temperaturen oberhalb -15.5° nicht weiter als bis zum Punkte *L*, wo der flüssige Bromwasserstoff auftritt. Unterhalb -15.5° kann es mit dem zweiten Hydrat und Bromwasserstoffgas koexistieren in den Punkten, die eine neue Tripelkurve bilden, deren Verlauf aus einer Anzahl Beobachtungen ermittelt wurde.

Der Quadrupelpunkt *B* liegt noch ein wenig vor dem Punkte *M* (Fig. III), wo das Druckmaximum auftreten müßte, und wo die Tripelkurve nach tieferen Temperaturen fortschreiten müßte, falls der labile Teil verwirklicht würde.

Man mußte nun die spezifische Wärme der Lösungen, die mit den Krystallen koexistierten, sowie die Verdünnungswärmen und Absorptionswärmen bestimmen, um daraus die Schmelzwärmen und Umwandlungswärmen an den verschiedenen Punkten der Tripelkurven zu berechnen. Auch diese Messungen wurden von Roozeboom ausgeführt.

Jetzt wurde klar gestellt, daß eine Tripelkurve existiert für die Lösungen neben einer festen Phase bestimmter Zusammensetzung; diese Kurve zerfiel in drei Teile. Auf dem ersten Ast enthielt die Lösung weniger des flüchtigsten Komponenten als die feste Phase, bis zum Schmelzpunkt, wo die Zusammensetzung der Lösung und die der festen Phasen einander gleich werden und das Temperaturmaximum erreicht wird. Auf dem zweiten Ast fällt die Temperatur ab; die Lösung wird immer reicher an dem flüchtigsten Komponenten als die feste Phase. Dieser zweite Ast geht bis zu dem Punkte, wo die Umwandlungswärme null wird und wo der Druck ein Maximum erreicht. Auf dem dritten Ast fällt die Temperatur noch weiter und nimmt der Druck wieder ab. Die Wärmetönung auf jedem dieser Äste ließ sich dadurch erklären, daß infolge Wärmezufuhr bzw. Wärmeentziehung in irgend welchem Punkte der drei Äste die feste Phase in Lösung überging oder umgekehrt; ferner ließ sich erklären, in welcher Weise die auf einander folgenden Punkte der Tripelkurve erhalten werden konnten, wenn einer gegebenen Menge der zusammengebrachten Komponenten nichts zugesetzt wurde; ferner wie man dann von den Tripelkurven in die Felder mit zwei Phasen und hieraus in die Einphasenfelder übergehen konnte.

Wenn in irgend einem Punkte auf einem der Äste der Tripelkurve eine neue feste Phase entsteht (Eis, bzw. eine chemische Verbindung der Komponenten, oder eine neue Krystallform oder neue Modifikation), so wird die Tripelkurve dort unterbrochen, und in einem Quadrupelpunkt fängt eine neue Tripelkurve an. Diese konnte den ersten, zweiten oder dritten Ast bilden. Falls aber diese neue Phase auf der Tripelkurve beim Experiment einige Zeit ausbleiben sollte, so läßt sich noch ein weiterer Teil dieser Tripelkurve in labilem Zustande realisieren.

Wird die Gasphase ausgeschlossen oder ist sie verbraucht (bei den betreffenden Umwandlungen infolge Wärmezufuhr bzw. Wärmeentziehung), so kommt man in das Feld der flüssigen und festen Phase oder zweier flüssigen Phasen. Findet dies in einem Quadrupelpunkt statt, so kommt man wiederum auf eine neue Tripelkurve (die vierte, die vom Quadrupelpunkte ausgeht), wo zwei feste und eine flüssige Phase, bzw. eine feste und zwei flüssige Phasen koexistieren.

Diese Betrachtungen wurden von Roozeboom auf das System (HBr.H₂O) angewandt. Er wies nach, daß alles mit der thermodynamischen Formel in Übereinstimmung ist. Auch auf die früher untersuchten Systeme Cl₂, Br₂, SO₂ und Wasser wandte er sie an, sowie, nach einer neuen Untersuchung auf das System (NH₄Br.NH₃), dessen flüchtigster Komponent nicht Wasser, sondern Ammoniak war.

Er konnte in diesem Falle noch schärfer andeuten, um welche Äste der verschiedenen Tripelkurven es sich hier handelte. Fehlendes füllte er durch neue Bestimmungen aus. Auch gelang es ihm jetzt, viele der älteren Untersuchungen von Isambert und Le Chatelier richtig zu deuten.

Sämtliche Fälle, die eintreten können, falls eine neue feste Phase auf einem der Äste der Tripelkurve erscheint, wurden in seiner Abhandlung vom Dezember 1886 betrachtet; dabei gab er an, welche Fälle von ihm selbst realisiert waren, bzw. welche sich aus bereits vorliegenden älteren Untersuchungen ableiten ließen. Diese Ergebnisse hat Roozeboom in einer Reihe von Abhandlungen publiziert, die noch im Jahre 1886 erschienen.

Die Theorie, sowie die experimentellen Ergebnisse umfaßten somit sämtliche Gleichgewichte zwischen zwei Komponenten, insofern sie sich jetzt erreichen lassen. Dies hat er alles innerhalb 4 Jahren vollbracht (1882—1886), ohne jegliche Beihilfe anderer Untersuchungen, nur seit 1885 geleitet durch van der Waals Auseinandersetzung seiner theoretischen Formel.

Der ganze Rohbau seiner Untersuchungen war jetzt fertig gestellt.

Ein Jahr später gab er nochmals eine ausführliche Auseinandersetzung der möglichen verschiedenen Formen des heterogenen chemischen Gleichgewichts. Hier unterschied er folgende Formen:

1. Die Formen, die der Verflüchtigung fester Stoffe zuzuzählen sind, wo also die flüssige Phase fehlt.

2. Die Formen, die der Verdampfung angehören, und deren Phasen sein können: Flüssigkeit und Gas oder fester Stoff, bzw. Flüssigkeit und Gas.

3. Die Formen, deren Gasphase fehlt, und bei denen derzeit nur feste und flüssige Phasen vorhanden sind.

Alle diese Formen ließen sich nach demselben Schema behandeln und unter einen Gesichtspunkt bringen.

Er teilte diese Fälle nach dem Grad ihrer Heterogenität ein, sowohl wenn ein Stoff, als wenn zwei oder drei Stoffe im System vorhanden waren. Dieser Grad der Heterogenität wird bestimmt durch das Verhältnis zwischen der Zahl der vorhandenen Komponenten und der der vorhandenen Phasen.

Dafür haben später Trevor und Bancroft die sehr glücklich gewählten Ausdrücke invariant, monovariant usw. gegeben.

Ein unabsehbares Gebiet war von Roozeboom eröffnet worden. Vielerlei ältere Untersuchungen fanden ihre Erklärung, neue konnten jetzt unternommen werden. Der theoretische und praktische Leitfadern war gegeben in einer Reihe von Beispielen (Gashydraten, Salzhhydraten, Doppelsalzen, Verbindungen, in denen Ammoniak die Rolle des Hydratwassers spielt usw.), um Probleme, wie folgende, untersuchen zu lassen:

»Wenn zwei oder drei Stoffe (Komponenten) zusammengebracht werden, die je nachdem eine oder mehrere chemische Verbindungen zu bilden imstande sind, und die gasförmig, flüssig, krystallinisch bzw. amorph-fest sein können, was wird dann geschehen, bei wechselnden Temperaturen, Drucken oder in Räumen wechselnder Dimensionen?«

»Wird Gleichgewicht eintreten in einem Raume (mit einer Phase), oder in einem Felde (mit zwei Phasen), oder in einer Kurve (mit drei Phasen), oder in einer Quadrupelkurve bzw. einem Quadrupelpunkt (mit vier Phasen), oder in einem Quintupelpunkt (mit fünf Phasen) usw.?«

»Wie wird der Raum von Feldern, die Felder von Tripelkurven, die Tripelkurven von Quadrupelkurven begrenzt bzw. abgeschlossen werden?«

Wenn man dieses Schema auf mehrere Komponenten ausdehnt, wie viel wäre da noch zu entdecken!

Auf Grund dieser bedeutungsvollen Arbeiten glaubte van Bemmelen, unterstützt von mehreren Mitgliedern, Roozeboom zum Mitglied der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam vorschlagen zu können. Er tat es 1888 und 1889, aber erst 1890 gelang es, die Ernennung zu bewirken. Das war die erste Anerkennung, die ihm in Holland zuteil wurde. Es ließ sich erwarten, daß, wenn Roozebooms Arbeiten mehr bekannt würden, man überall, wo Chemie getrieben wird, sich auf dieses Gebiet werfen würde, und daß die Zahl der Mitarbeiter Legion werden würde. Glücklicherweise war Roozeboom damals noch zu wenig bekannt, und drangen seine Ergebnisse erst langsam durch; denn dadurch blieb ihm Zeit, vor diesem zu erwartenden Strom von Untersuchungen und auch später seine Arbeit allein oder mit Hilfe seiner Schüler im Leidener Laboratorium fortzusetzen. So bearbeitete er die Systeme mit zwei Komponenten Cl_2 und J_2 mit Stortenbeker, CaCl_2 und H_2O , FeCl_3 und H_2O , und das Dreikomponenten-System Na_2SO_4 , Mg_2SO_4 , H_2O für sich allein, PbCl_2 , KJ , H_2O , sowie FeCl_3 , HCl , H_2O mit Schreinemakers.

Schließlich unternahm er die ersten Untersuchungen über Mischkrystalle allein; hierdurch wurde das Gebäude stets ausgedehnter. Unter Roozebooms Leitung und Mithilfe untersuchte Stortenbeker 1887 und 1888 das System (J, Cl); hiervon waren zwei Verbindungen, JCl und JCl_3 , bekannt. Er hatte das Glück, eine Modifikation des JCl zu entdecken, JCl_3 , das in seiner Krystallform und seinem Schmelzpunkt von dem mehr stabilen JCl_2 abwich. Er bestimmte (Fig. IV) die Tripelkurve mit J_2 als feste Phase, deren zweiter Ast

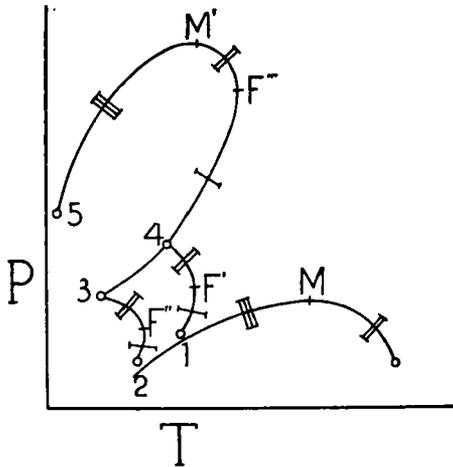


Fig. IV.

(II), der Maximumpunkt (M) und dritter Ast (III) erkannt wurden; ferner legte er die Tripelkurve mit JCl_2 , und selbst die mit JCl_3 fest. Die Bildung von JCl_2 blieb aber manchmal aus, und dann ließ sich ein labiles Stück der Tripelkurve mit J_2 als feste Phase realisieren, auf welchem dann JCl_3 auftrat.

Von den beiden Tripelkurven werden die Schmelzpunkte F' und F'' bestimmt; sie bildeten Punkte des ersten und zweiten Astes. Bei 3 oder 4 trat JCl_3 auf; die neue Tripelkurve lieferte ihre drei Äste, somit einen Schmelzpunkt F''' und einen Maximumdruckpunkt M' . Letzterer wurde, wie auch einige Punkte des dritten Astes, annähernd bestimmt. Der dritte Ast mußte in dem Quadrupelpunkt 5 unterbrochen werden; dort soll bei etwa -102° krystallinisches Chlor auftreten. Beim Schmelzpunkt F''' war der Druck schon 16 Atm. und die Temperatur -101° . Auch wurden einige Punkte bestimmt von den Tripelkurven mit zwei festen Phasen neben Gas, sowie einige Punkte verschiedener Bipelkurven für zwei Phasen, aus welchen sich einige

Isobaren, Isothermen und Isopyknen ableiten ließen, die ein Bipelfeld bilden.

In denselben Jahren, 1887 und 1888, führte er auch seine Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen einem Salz und Wasser (CaCl_2) aus und legte das ganze System von Tripelkurven und Quadrupelpunkten der verschiedenen Hydrate fest. Der große Nutzen seiner Methode trat hierbei wiederum ans Licht; denn bald stellte sich heraus, daß es mehr Hydrate gab als die bisher bekannten. Erstens wurde gefunden, daß das Hydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zwei Isomere, ein α - bzw. β -Salz, zu bilden imstande ist, die sich durch ihre Kristallform, Löslichkeit, Dampfdruck von einander unterscheiden. Es gelang ihm gleichfalls, einen labilen Teil der Tripelkurve mit $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper zu realisieren, in welchem Falle nicht das Hydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\alpha$, sondern das β -Hydrat sich bildete. Auch ließen sich die Tripelkurven sowohl mit α wie mit β als Bodenkörper realisieren und sodann die Quadrupelpunkte, wo das nächste Hydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sich bildete. Es gelang ihm zum ersten Male, letzteres abzuschneiden und seine Zusammensetzung zu ermitteln. Auch entdeckte er ein neues Hydrat $\text{Ca}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das die Existenz der Tripelkurve mit dem Hydrat $2\text{H}_2\text{O}$ wieder einschränkte.

In dieser Weise legte er die ganze Kette von Tripelkurven und Quadrupelpunkten zwischen -55° und 260° fest, die beim Eise anfang und beim anhydrischen CaCl_2 als feste Phase endete.

Mittels einer Reihe von Dampfdruckbestimmungen der Lösungen auf den Tripelkurven, in den Quadrupelpunkten und auf den labilen Teilen der Tripelkurven, zwischen -15° und 205° , sowie mittels der Bestimmungen der Lösungswärmen von Thomsen wies er nach, daß diese mit der thermodynamischen Formel übereinstimmten. Die theoretischen Betrachtungen und Berechnungen über diese Untersuchung lieferten mehrere wichtige thermodynamische Ergebnisse. Sie beweisen, daß Roozeboom sich auch mit Erfolg dieses Instruments zu bedienen wußte, wenn er es für die Erklärung seiner experimentellen Ergebnisse nötig hatte.

Die nächste Untersuchung des Gleichgewichts zwischen einem Salze (Fe_2Cl_6) und Wasser lieferte eine nicht weniger reiche Ernte, ein glänzender Beweis für den hohen Wert der Methode.

Von den Hydraten des Eisenchlorids war nur das mit $12\text{H}_2\text{O}$ gut bekannt. Ein zweites Hydrat war wohl gelegentlich beobachtet worden, seine Formel ($\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 6$ bzw. $5\text{H}_2\text{O}$) war indessen unsicher. Roozeboom fand, daß die Zusammensetzung der Formel $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entspricht, und entdeckte bei der Festlegung der Tripelkurven ein neues Hydrat, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Aus dem Laufe dieser Kurven, sowie

aus einer Unsicherheit, die beim Quadrupelpunkt des Hydrats $12\text{H}_2\text{O}$ und $5\text{H}_2\text{O}$ eintrat, vermutete er, daß zwischen diesen beiden noch ein neues Hydrat existieren müsste. Tatsächlich ergab denn auch die Fortsetzung der Untersuchung, daß ein Hydrat mit $7\text{H}_2\text{O}$ existenzfähig ist, dessen Tripelkurve zwischen den beiden anderen liegt, und daß ein labiler Quadrupelpunkt mit $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper existenzfähig ist.

1887 wandte Roozeboom sich den Systemen mit drei Komponenten zu und zwar zuerst dem Astrakanit, über den van't Hoff 1886 gearbeitet hatte. Roozeboom erweiterte das experimentelle Material und stellte fest, daß die Erscheinungen sich gänzlich in Übereinstimmung mit seinen Betrachtungen über das Gleichgewicht zusammenfassen ließen, wie hierbei Quadrupelkurven entstehen mit vier Phasen, sowie ein Quintupelpunkt, wo nur bei einer einzigen Temperatur und einem Druck zwischen fünf Phasen Gleichgewicht existieren kann. Dabei kam auch die Tripelkurve der Löslichkeit des Astrakanits ohne Zersetzung ans Licht, die bei 25° ihren Anfang nimmt. Durch diese Untersuchung fanden die früheren Beobachtungen von Ditte, Rüdorff u. a. über Doppelsalze ihre Erklärung.

Ein System von drei Komponenten wurde unter Roozebooms Leitung von Schreinemakers untersucht: es war dies das System PbJ_2 , KJ , H_2O .

Roozeboom beabsichtigte, in das System $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eine dritte Komponente einzuführen, weil er sich von dem Studium einer derartigen Kombination eine reiche Ernte versprach. In der Nähe der Schmelzpunkte waren die meisten interessanten Ergebnisse zu erwarten, während die Schmelzpunkte bei leicht erreichbaren Temperaturen liegen, bezw. liegen mußten. Diese ausgedehnte Untersuchung hatte er bereits 1893 in Gemeinschaft mit Schreinemakers aufgenommen. Als Leitfaden benutzten sie die von van Rijn van Alkemade auf H. A. Lorentz' Anregung und unter dessen Leitung durchgeführte geometrische Darstellung, die auf einer von Gibbs angegebenen Methode fußte. Die Untersuchung brachte einen derartigen Reichtum von Erscheinungen ans Licht, aber gleichzeitig so große Komplikationen, daß der theoretische Führer, den die oben angedeutete thermodynamische Ableitung lieferte, sich als unentbehrlich herausstellte, um den Weg zu finden bezw. ihn nicht zu verlieren.

Die Untersuchung förderte neue Beziehungen, neue typische Fälle der Gleichgewichte ans Licht und ließ andere vorhersehen.

In erster Linie wurde eine theoretische Betrachtung gegeben über die Gleichgewichte der Lösungen für zwei und drei Komponenten und ihren gegenseitigen Zusammenhang; ferner wurde gezeigt, in welcher

Weise diese Fälle mit Hilfe des thermodynamischen Potentials abgeleitet werden können. Im nächsten Jahre erweiterte er diese theoretischen Betrachtungen mit der Behandlung der graphischen Methode für den Fall, daß vier Komponenten vorhanden sind, sowie den Zusammenhang zwischen diesem Fall mit Systemen von drei, zwei bzw. einer Komponente. Dabei entstand die Frage, wie man die Komponenten in irgend welchem System zu wählen hat, und wie zu verfahren ist, falls eine chemische Umsetzung (Substitution) zwischen den Komponenten des Systems stattfinden kann. Hier wurde zum ersten Male der Fall der chemischen Substitution in die Phasenlehre aufgenommen. Im nächsten Jahre wurde die ausgedehnte Experimentaluntersuchung des Systems FeCl_2 , HCl , H_2O abgeschlossen.

Wie oben bereits betont wurde, war sie unternommen worden in der Erwartung, daß sich ein viel größeres Gebiet von möglichen Gleichgewichten, die von der Theorie vorausgesagt waren, ergeben würde, als bisher gefunden worden war, weil damals die festen Phasen entweder keinen Schmelzpunkt aufwiesen oder bei Temperaturen untersucht waren, die zu weit unterhalb des Schmelzpunktes lagen. Nun aber hatte das Studium der Systeme von zwei Komponenten gelehrt, daß die Gleichgewichtskurven sich in der Nähe des Schmelzpunktes in ihrer völligen Ausdehnung zeigten. Im System Fe_2Cl_6 . HCl . H_2O ließen sich die Schmelzpunkte leicht erreichen.

So wie früher ein neues Hydrat des Fe_2Cl_6 entdeckt worden war, wurden jetzt zwei neue krystallinische, ternäre Verbindungen mit $8\text{H}_2\text{O}$ bzw. $12\text{H}_2\text{O}$ aufgefunden.

Neben den hier bereits ermittelten Schmelzpunkten der binären Hydrate wurden jetzt genau die der drei ternären Hydrate (45° , -3° , -6°) ermittelt. Letzteres war labil. Sieben Umwandlungspunkte zweier festen Phasen wurden festgelegt, sechs, die sich auf drei feste Phasen bezogen. Die Quadrupelpunkte bei den verschiedenen Temperaturen bildeten eine Quadrupelkurve. Während bei den binären Systemen für eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes zwei Punkte existierten (einer auf jedem der beiden Äste), wurde für das ternäre System eine zurückgehende Isotherme gefunden, deren höchster Punkt einem Druckmaximum entspricht. Diese Isothermen bilden zusammen eine konische Fläche, die in den Tripelkurven endet, bzw. von den Quadrupelkurven unterbrochen wird, wo zwei Hydrate koexistieren können. Der höchste Punkt dieser Fläche lag auf der Tripelkurve und bildete den Schmelzpunkt eines jeden Hydrates von Fe_2Cl_6 (Maximum der Temperatur). Jetzt gelang es Roozeboom und Schreinemakers, einige vollständige Isothermen aufzufinden und festzulegen — insofern sie nicht von einer Quadrupelkurve unterbrochen wurden —,

die sich auf Lösungen bezogen, die neben den binären Hydraten des Fe_2Cl_6 koexistieren. Ja, es gelang ihnen selbst, beim zweiten ternären Hydrat einige völlig zurückgehende, nicht unterbrochene Isothermen zu finden und festzulegen, die zusammen den freiliegenden Gipfel der Kegelfläche bildeten. Der äußerste Punkt dieses Kegels entsprach dem Schmelzpunkt des Hydrats; der Mittelpunkt der rundläufigen Isotherme gab die Zusammensetzung des Hydrats an. Noch mehr überraschend war es, daß dies auch beim dritten, ternären Hydrat gelang, obwohl die Lösungen jetzt labil waren. Der Gang der Isotherme ließ sich jetzt sowohl theoretisch wie experimentell ableiten, wenn bei erreichtem Gleichgewicht einer Lösung mit einem festen Hydrat allmählich entweder HCl oder Fe_2Cl_6 bzw. H_2O zugesetzt wurde.

Mit größerer oder geringerer Sicherheit ließen sich der Gang und die Form der Kurven ableiten an den Stellen, wo Eis und die Hydrate des HCl auftraten, so daß die nähere Bestimmung unterlassen wurde.

In dieser Weise wurde eine allgemeine Darstellung erhalten für alle möglichen Gleichgewichte zwischen Fe_2Cl_6 , HCl und H_2O , von der Temperatur an, wo $\text{HCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erstarrt, bis zu derjenigen, wo Fe_2Cl_6 sich in der Lösung zu zersetzen anfängt, und wo ein höherer Druck als Atmosphärendruck erfordert wird.

Während der Ausführung aller dieser Arbeiten fand Roozeboom dennoch die Gelegenheit, neue Beobachtungen, die mit seinen Theorien und Ergebnissen im Widerspruch zu stehen schienen, näher zu untersuchen und den Widerspruch zu lösen. So hatten Nilsson und Krüss 1887 Thoriumsulfat dargestellt, indem sie das anhydrische Salz bei 0° in Wasser auflösten und daraus durch Erwärmen auf 20° ein Hydrat $\text{Th}(\text{SO}_4)_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ auskristallisierten. Dieses Darstellungsverfahren war ein Widerspruch mit der Regel, die Roozeboom stets bestätigt gefunden hatte, daß bei höherer Temperatur ein weniger Wasser enthaltendes Hydrat sich bildet. Eine eingehende Untersuchung (1889) brachte ans Licht, daß diese Anomalie sich aus der ganz außergewöhnlichen Verlangsamung erklären ließ, die bei der Hydratation bzw. der Deshydratation stattfindet. Die Lösung des anhydrischen Salzes ist nicht im stabilen Gleichgewicht, aber die Übersättigung, die eintritt, ehe dieses erreicht wird, kann wohl 100° betragen. Er studierte zu gleicher Zeit die Existenzbedingungen bei stabilem Gleichgewicht der Hydrate mit 2, 4, 6, 8 H_2O . Das Hydrat $\text{Th}(\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ war bis dahin unbekannt.

So hat er auch im nämlichen Jahre den Gleichgewichtsfall behandelt, wo bei einem Salz eine flüssige Schicht sich als neue Phase abscheidet,

welchen Fall er früher bei den Gashydraten (des SO_2 , Cl_2 , Br_2 , HBr) beobachtet und ausgearbeitet hatte.

Dieser Fall konnte eintreten beim verfrühten Schmelzen, weil sich dann eine Lösung bilden muß von größerer Konzentration als die bereits vorhandene. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß die Salze gewisser organischer Säuren sich zu einem derartigen Studium nicht eigneten, fand Roozeboom bei einem von van Romburgh entdeckten Salze (dem nitrooxyphenyl-methylnitraminsäurem Kalium) den Punkt, wo sich die zweite Flüssigkeitsschicht bildet, sowie den Punkt, wo beide Schichten sich homogen mischen. Es stellte sich indes heraus, daß sie labil sind. Bei den anorganischen, schmelzbaren Salzen bestätigte er, was Etard bereits früher gefunden hatte, nämlich, daß ihre Löslichkeit in Wasser ansteigt, bis sie beim Schmelzpunkt unendlich groß wird. Dagegen bildete sich in einer wäßrigen Lösung von Arsenbromür bei 24° eine zweite flüssige Schicht. Das Verhalten dieser festen Substanz gegen jede der Flüssigkeitsschichten, sowie der beiden Schichten gegen einander, die Bedingungen und Grenzen ihrer Existenz wurden beim Arsentribromid, sowie beim obengenannten Salze ganz in Übereinstimmung gefunden mit der Phaselehre; dabei fanden die früheren Ergebnisse Alexejeffs und anderer Forscher ihre vollständige Erklärung.

Von jener Zeit an wurden von Roozeboom die graphischen Darstellungen auch auf diejenigen Gleichgewichtsfälle angewandt, wo zwei Flüssigkeitsschichten auftraten (wovon eine jede mit einer festen Phase oder mit der anderen im Gleichgewicht sein konnte), und wo der absolute Mischungspunkt der beiden Flüssigkeiten bei einer bestimmten Temperatur eintrat. Auch gab er seitdem graphische Darstellungen in einem gleichschenkligen dreieckigen Prisma, in welchem die drei Eckpunkte des Dreiecks die Konzentration der drei Komponenten (deren Summe auf 100 Mol. berechnet war) vorstellten, und wobei die Länge des Prismas als Temperaturkoordinate diente.

Die grundlegende Retgersche Arbeit über die Isomorphie und Isodimorphie in den neunziger Jahren führte Roozeboom dazu, die Phasenlehre auch auf die Mischkristalle anzuwenden. Nachdem er einmal dieses Gebiet betreten hatte, hat er es nicht mehr verlassen.

Nachdem er die betreffenden Untersuchungen in Leiden angefangen hatte, hat er sie in Amsterdam bis zu seinem Tode fortgesetzt.

Der Fall, daß ein stabiles, heterogenes Gleichgewicht bei gleicher Temperatur und gleichem Druck eintritt für Lösungen von Salzpaaren, wenn beide Salze sich für sich abscheiden, sowie falls sie ein Doppelsalz bilden, war bereits völlig zur Klarheit gebracht. In welchem

Fällen dies aber stattfindet, wenn sich Mischkrystalle bilden, hatte sich aus den Rüdorffschen Untersuchungen nicht ergeben. Zwar waren vielerlei Mischkrystalle von Rammelsberg, von Hauer, Groth, Topsoë und Wyruboff untersucht worden, die Zusammensetzung der Lösung aber, in denen sie sich bildeten und mit welcher sie im Gleichgewicht waren, war nicht ermittelt worden. Welches war diese Zusammensetzung falls sich Mischkrystalle in allen Verhältnissen, oder wenn zwei Arten dieser Krystalle mit einer Unterbrechung der Reihe sich bildeten?

Auf diesem Gebiete herrschte noch die größte Verwirrung.

Nur ein theoretischer Leitfaden wie die Phasenlehre war hier imstande, Aufklärung zu geben, die um so notwendiger war, weil die Unterkühlungserscheinungen bei der Einstellung des Gleichgewichts so häufig sind und zu groben Irrtümern Anlaß geben können. Auch war bisher keines der Beispiele systematisch und eingehend genug untersucht worden. Duhem hatte zwar 1886 aus der Theorie des thermodynamischen Potentials abgeleitet, von welchen Bedingungen das vollständige heterogene Gleichgewicht abhängt, aber Roozeboom fand, daß diese Bedingungen nicht richtig sein konnten, da die Zusammensetzung der Lösungen sich damit nicht in Übereinstimmung befand. Er leitete durch Benutzung des thermodynamischen Potentials die Beziehung ab, die zum Ausdruck bringt, daß im Gleichgewichtszustand bei konstantem Druck und konstanter Temperatur jedem Mischungsverhältnis der Mischkrystalle ganz bestimmte Bedingungen entsprechen, was die Konzentration der Lösung in Bezug auf beide Komponenten betrifft; daraus entwickelte er graphische Darstellungen für die Fälle, in denen ähnliche Mischungsverhältnisse vorkommen, bezw. wo eine Unterbrechung der Mischungsreihe vorliegt.

Durch diese theoretische Abhandlung wurde die Grundlage für die experimentelle Untersuchung der Mischkrystalle festgelegt. Gleich darauf behandelte Roozeboom das isomorphe Salzpaar Kalium- und Thalliumchlorat; hierbei bestimmte er die Zusammensetzung der Mischkrystalle und der diesen entsprechenden Lösungen, sowie die Unterbrechung in der Reihe der Mischkrystalle vom Typus des $KClO_3$ bzw. des $TlClO_3$. Bald darauf folgte die Untersuchung eines zweiten Beispiels, des NH_4Cl und Fe_2Cl_6 . Außer den Mischkrystallen bildete sich hier auch ein Doppelsalz, dem die Formel $Fe_2Cl_6 \cdot 4NH_4Cl \cdot 2H_2O$ zukommt.

So war denn auch dieses Gebiet der Phasenlehre zugänglich gemacht.

Schließlich müssen wir hier noch eine Untersuchung besprechen, von der es fraglich geblieben ist, ob die Phasenlehre darauf angewendet werden kann. Es handelt sich um den sogenannten Palladiumwasserstoff, für welchen Troost und Hautefeuille die Formel Pd_2H gegeben haben. Roozeboom stellte hierüber 1890 eine Reihe von Versuchen an, die 1895 von Hoitsema fortgesetzt wurden.

Am 8. Februar 1889 gab van Bemmelen in seiner Rektoratsrede in der Aula der Leidener Universität eine Schilderung der neueren Richtung in der anorganischen Chemie, die sich infolge der vielen Entdeckungen auf physikalisch-chemischem Gebiet entwickelt hatte. Es liegt wohl auf der Hand, daß er dazu angeregt wurde durch die Untersuchungen, die Roozeboom und seine Schüler in den vorhergehenden sechs Jahren im Leidener Laboratorium ausgeführt hatten. »Der Chemiker«, so sprach er damals, »hat jetzt zu erforschen, was geschehen wird, wenn zwei, ja selbst drei Stoffe neben einander vorhanden sind und auf einander einwirken bei wechselnden Temperaturen und Drucken, wenn er ihnen Wärme zuführt bzw. entzieht, und wenn er den Raum, in dem sie sich befinden, ändert. Die Richtung der Forschung in diesem Sinn verspricht in diesem Moment eine reiche Ernte. Sie zeigt uns den Weg, um zu erforschen und zu erklären, wie in der Natur die Mineralien sich gebildet haben, wie sie sich aus den verschiedenen Magmen haben ausscheiden können. Jetzt ist die Zeit gekommen zur methodischen Erforschung der Bedingungen, unter denen sie sich bilden bzw. zersetzen können, zur Feststellung der Einflüsse, die ihren Krystallwassergehalt, ihre Zusammensetzung bedingen, alles in Abhängigkeit von der Mutterlauge. Dabei sind Druck, Temperatur und Konzentration in systematischer Weise zu variieren.« van Bemmelen konnte damals schon hinweisen auf die Bildung der Staßfurter Salzablagerungen, mit deren Studium van't Hoff sich in den letzten Jahren befaßt hat, auf die künstliche Darstellung des Rubins, Sapphirs, Smaragds, Phenakits, ja, selbst des Orthoklas und Basalts. Er führte aus, daß man in der Synthese, in der Umwandlung, in der Abscheidung aus den betreffenden Magmen große und dauernde Fortschritte erzielen würde, falls fortan die neuen physikalisch-chemischen Methoden in ausgiebiger Weise benutzt werden würden.

Roozeboom hat diese Ergebnisse vorhergesehen, fand aber in den folgenden Jahren noch keine Zeit, um auch dieses Gebiet zu bearbeiten. Wohl aber hat er vieles dafür vorbereitet durch seine Untersuchungen über die Bildung und Zusammensetzung der Mischkrystalle und über die verschiedenen Abscheidungen aus geschmolzenen Gemischen.

In späteren Jahren (1899) hat er außerdem eine ausführliche theoretische Abhandlung geschrieben über die »Erstarrung von Misch-

krystallen aus geschmolzenen Magmen und über die Umwandlungspunkte in diesen Krystallen«. Er zeigte dann auch großes Interesse für die Untersuchungen von J. A. L. Vogt in Christiania, der bereits seit 1884 die Schlacken der metallurgischen Prozesse, sowie auch Silicatomischungen durchforschte, der ferner die Erstarrungstemperaturen verschiedener Abscheidungen aus diesen Silicatgemischen ermittelte, sowie deren Schmelzdiagramme bei wechselnden Drucken festlegte. Frühere Forscher haben bewiesen, daß keine speziellen Naturkräfte erfordert werden zur künstlichen Bildung der Mineralien, sie haben einige wichtige Beobachtungen gesammelt über deren Bildungsverhältnisse; jetzt versuchen Vogt, Day u. a. die Synthese der Mineralien nach den Prinzipien der Phasenlehre auszuführen. Roozeboom begrüßte denn auch mit ganz besonderer Freude die Errichtung des geophysikalischen Instituts der Carnegie-Institution zu Washington.

Erst 1892 gelang es van Bemmelen, beim Ministerium des Innern Roozebooms Ernennung zum Lektor in Leiden zu erwirken, sowie eine geringe Erhöhung seines Honorars.

Als vier Jahre später van't Hoff einem Rufe nach Berlin Folge leistete, wurde Roozeboom zu seinem Nachfolger in Amsterdam ernannt. Hatte er bereits in Leiden eine Schule gegründet, so gewann diese in seinem neuen Wohnsitze eine ungeahnte Ausdehnung.

In seiner am 27. April 1896 gehaltenen Antrittsrede »Das wissenschaftliche Studium der Chemie und dessen Ergebnisse« setzt er uns u. a. sein wissenschaftliches Glaubensbekenntnis auseinander.

Unermüdlich setzte er seine Arbeiten fort, darin von zahlreichen Schülern unterstützt. Wir erinnern nur an die unter seiner Leitung durchgeführten Untersuchungen über Mischkrystalle, Amalgame, Metalllegierungen usw. Hier schrieb er auch seine so interessanten Betrachtungen über den Stahl, die 1900 erschienen.

Unsere Kenntnisse über die Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff waren in der letzten Zeit sehr erweitert worden, infolge der Entdeckung neuer Verbindungen und Konglomerate (Perlit, Zementit, Martensit und Modifikationen des Eisens = Ferrit α , β und γ), die aus der Schmelze von Eisen und Kohlenstoff von Jüptner, Le Chatelier, sowie von Robert Austen abgeschieden waren.

Dies hatte viel dazu beigetragen, die Bildung des Stahls zu erklären.

Roozeboom wandte nun die Phasenlehre auf diese Erscheinungen an. Im Anschluß an seine Betrachtungen und Untersuchungen über die Bildung und Umwandlung von Mischkrystallen aus Schmelzflüssen versuchte er ein zusammenhängendes Bild zu geben über die hier auftretenden komplizierten Erscheinungen. Es gelang ihm ein vorder-

hand befriedigendes Diagramm zu entwerfen, worin er zwischen 1600° und 600° (bei einem Kohlenstoffgehalt von 0 bis 6%) das Gebiet der verschiedenen sich bildenden Kombinationen begrenzte. Es sind dies Graphit, Martensit (eine feste Lösung von Kohlenstoff in Eisen), Zementit (die Verbindung Fe_3C), Perlit (ein Konglomerat von Zementit und Ferrit). Er unterschied darin die Erstarrungskurven und das Gebiet der Mischkristalle mit bzw. ohne eutektischer Legierung. Ferner gab er die verschiedenen Temperaturen an, bei denen sich die Produkte bei verschiedenem Kohlenstoffgehalt in einander umsetzen und wo diese Umwandlungen bei schneller Abkühlung ausbleiben können. Dadurch ließen sich die Erscheinungen des Härtens und des Ablassens besser erklären. Aber auch die Diffusion des Kohlenstoffs in Eisen fand dadurch eine übersichtlichere Deutung. Daß diese Untersuchungen auch für die Industrie von hoher Bedeutung sind, braucht wohl nicht besonders betont zu werden.

In seinem Vortrag, zu Aachen auf der 72. Naturforscherversammlung (September 1900) gehalten, faßt er für ein größeres Publikum seine Ansichten über die Bedeutung der Phasenlehre zusammen. »Analogien, die früher verborgen geblieben waren, kamen dadurch ans Licht, der Charakter vieler dunkler Erscheinungen stand auf einmal fest; Phasenkomplexe, die früher nie die Aufmerksamkeit auf sich gezogen hatten, kamen zum Vorschein. Aber mehr noch zeigten sich die Lücken im systematischen Gebäude, und es entstand ein eifriges Bemühen, dieselben durch neue Untersuchungen auszufüllen.«

Überblickt man, was Roozeboom in dieser Richtung getan hat, so wird man zweifelsohne den Worten Bancrofts beistimmen, wenn er in seinem bekannten, 1897 erschienenen Werke »The Phase Rule« sich in folgender Weise ausspricht: »he has done far more than any one else to show the importance and significance of Gibbs Phase Rule.«

Auch Duhem spricht sich in ähnlicher Weise aus: »Pendant que Gibbs et Helmholtz posent les équations de l'énergétique, d'autres moins mathématiciens, mais plus chimistes, poursuivent, dans l'étude des réactions, les conséquences de la nouvelle science; au premier rang parmi ceux-ci, il convient de placer deux savants hollandais: J. H. van 't Hoff et H. W. Bakhuis Roozeboom.«

Nachdem er das Verdienst van't Hoff's gewürdigt hat, fährt er fort: »Bakhuis Roozeboom tire du milieu des formules algébriques où Gibbs les avait condensées les admirables Règles des Phases qui guident avec sûreté le chimiste dans l'analyse des cas d'équilibre les plus embrouillés.«

Bereits 1894 hatte er den Plan gefaßt, ein Werk über die Phasenlehre herauszugeben, um darin sein ausgedehntes Studien- und Ver-

suchsmaterial zusammenzufassen. In Leiden ließen ihm indes seine ausgedehnten Arbeiten nicht die nötige Muße, das Buch zu schreiben; nur das Schema kam dort in großen Zügen zustande. Erst später konnte er seinen Plan durchführen.

1901 erschien der erste Band seiner »Heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre«, in dem die Systeme, aus einem Stoffe bestehend, behandelt wurden. Drei Jahre später gab er des zweiten Buches ersten Teil heraus, das die Behandlung der Systeme von zwei Stoffen enthält. Er hatte gehofft, die Bearbeitung des zweiten Teiles 1907 abschließen zu können; leider ereilte ihn der Tod, ehe dieses Ziel erreicht war.

In Roozebooms Vorlesungen trat seine große Originalität, sein außergewöhnlich flotter und in hohem Maße fesselnder Vortrag in den Vordergrund. Schon das elementare Kolleg, das nicht nur von Studierenden der mathematischen und physikalischen Wissenschaften gehört wurde, sondern auch von den Medizinern, zeigte seine tiefgehende Beherrschung des Stoffes. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, machte er seine Hörer bekannt mit den wichtigsten Grundlagen, auf denen die Entwicklung der Chemie in der Neuzeit fußt. In klarer Weise behandelte er die für Anfänger stets schwierigen Probleme, wie z. B. die Atomhypothese, die kinetische Theorie der Gase, die Gesetze der Erhaltung des Gewichts und der Energie, die Thermochemie, den Unterschied zwischen exothermen und endothermen Vorgängen, eine kurze Übersicht über das Kapitel der Reaktionsgeschwindigkeit, sowie des chemischen Gleichgewichts, wobei er ihnen dann und wann einen Blick auf das von ihm geschaffene Gebiet eröffnete. Ferner besprach er kurz die Katalyse und ging dann schließlich zur Behandlung der Elemente über in Anschluß an die Mendelejeffsche Tabelle. Als Einleitung behandelte er dann die Elemente Sauerstoff und Wasserstoff ausführlicher. Dabei fand er fortwährend die Gelegenheit, die verschiedenartigsten theoretischen Probleme zu erörtern. Stets wußte er das Interesse seiner Hörer rege zu halten durch seinen fesselnden Vortrag und seine häufig geistreichen Ausführungen.

Außerdem hielt Roozeboom für die Studierenden der mathematischen und physikalischen Wissenschaften eine Vorlesung, wo einige Kapitel, zu deren Erörterung es im großen Kolleg an Zeit fehlte, behandelt wurden.

In dem Kolleg, das er speziell für die Kandidaten der Chemie las, kamen seine großen Talente am deutlichsten zum Ausdruck. Dort behandelte er ausschließlich die Phasenlehre. Es kann kaum wundernehmen, daß dieses Kolleg das Interesse aller Hörer in hohem Maße erregte, wenn man überlegt, daß Roozeboom den Grund zu diesem Zweig der Chemie gelegt hat. Ohne irgend welche Ostentation machte

er seine Schüler mit dem wichtigsten Teil seiner Arbeit bekannt, einer Arbeit, welche die Aufmerksamkeit der ganzen chemischen Welt auf sich gezogen hat. Dabei war sein Vortrag so klar und logisch, daß man den schwierigsten Teilen wie von selbst und ohne irgend welche Anstrengung folgen konnte. Mit großer Bescheidenheit hielt er seine Person stets im Hintergrund.

Überblicken wir den Umfang der rein wissenschaftlichen Arbeit Roozebooms, so erweckt es unsere Bewunderung, daß er neben dieser und der Erfüllung seiner amtlichen Pflichten noch die Zeit fand, sich chemisch-ökonomischer sowie sozialer Arbeit zu widmen.

So unternahm er in Leiden drei Untersuchungen, die ganz auf praktischem Gebiete lagen.

Vom Haag nach Scheveningen war ein Kanal gegraben worden, der dazu diente, das Wasser der Kanäle im Haag zu erneuern. Es stellte sich indes heraus, daß der schlechte Geruch dieser Kanäle sich nicht beseitigen ließ. Außerdem aber wurde über die Verunreinigung des Meereswassers bei dem Badeort Scheveningen sehr geklagt. Im Jahre 1890 wurde nun eine Untersuchung angeordnet, um Mittel und Wege zur Verbesserung dieses Zustandes zu finden. Für die betreffende Kommission wurde auf Moutons Vorschlag und auf Empfehlung von van Bemmelen Roozeboom als chemischer Sachverständiger ernannt. Einen Teil der Ergebnisse, die er in seinem Gutachten niederlegte, publizierte er später (1891) in dem *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas* unter dem Titel: »Contribution à la connaissance de la composition des eaux de la Mer du Nord le long des côtes de la Hollande.«

Im September 1892 hatte er ein Gutachten abzugeben über die Qualität des Wassers der Arnheimer Wasserleitung. Noch ehe dieses Gutachten erschien (April 1893), wurde ihm von der Stadtverwaltung von Leiden aufgetragen, eine Untersuchung auszuführen über die Reinigung des Wassers der dortigen städtischen Kanäle (Oktober 1892). So gab er (1899), als er bereits in Amsterdam war, ein Gutachten ab über die industrielle Darstellung des Sauerstoffs nach dem Kassner'schen Verfahren und im nächsten Jahr über das »septic-tanc«-System als Verfahren zur Reinigung von Kloakenwasser und Fabrikabfällen.

Von den überaus zahlreichen Ämtern, die er neben seiner Professur bekleidete, seien hier nur einige angeführt. So war er Mitglied der Reichskommission für die Zuckersteuer, Vorsitzender der Münzkommission, Mitglied des Aufsichtsrats des Reichsinstituts für Meeresforschung usw.

In dem Kursus 1903—1904 war er außerdem noch Rektor magnificus der Amsterdamer Universität. Welch eine Schaffenskraft

in diesem augenscheinlich nicht kräftigen Manne! Ein mehr oder weniger starkes Unwohlsein hat ihn niemals befallen. Kopfschmerzen kannte er nicht. Niemals fehlte er auch nur einen Tag im Laboratorium, es sei denn, daß er auf Reisen war. Er war stets gemütlich, hatte ein vortreffliches Temperament, eine arbeitsame und energische Natur. Verdrießlich oder gedrückt war er nie. So ist er stets geblieben. Die langwierige Krankheit und der Tod (1904) seiner ältesten Tochter griffen ihn stark an. Im Jahre 1906 klagte er mehrmals über Ermüdung, die jedoch verschwunden war, als er von einer kurzen Rheinreise, die er in Begleitung seiner Frau machte, heimkehrte.

Im Januar 1907 jedoch zog er sich eine schwere Erkältung zu. Anfangs schien es, als ob er sich bald erholen würde, aber in den ersten Tagen des Februars nahm sein Unwohlsein eine ernste Wendung. Es wurden Rippenfell- und Lungenentzündung konstatiert, denen er in der Nacht vom 7.—8. Februar erlag.

Nur noch wenige Jahre und er hätte sein 25-jähriges Doktorjubiläum gefeiert. An diesem Jahrestag seiner Promotion würde sich zweifelsohne in deutlichster Weise gezeigt haben, wie hoch die wissenschaftliche Welt des In- und Auslandes ihn schätzte, wie sehr er von seinen Freunden und Schülern geehrt und geliebt wurde. Viele Ehrenbezeichnungen, die ihm bisher nur spärlich zugeflossen waren, würden ihm dann zuteil geworden sein.

Gerade so anspruchslos wie sein Leben anfang, wurde es fortgesetzt und beendet.

Seine Werke sichern seinem Namen dauernde Ehre.

Leiden — den Helder.

J. M. van Bemmelen. W. P. Jorissen. W. E. Ringer.

Abhandlungen, Bücher, Vorträge.

1881. Über Ammoniumtribromid. Diese Berichte 14, 2398 [1881].
 1884. Over de hydraten van zwaveligzuur, chloor, broom en chloorwaterstof. Academisch proefschrift, 1884.
 Sur l'hydrate de l'acide sulfureux. Rec. trav. chim. Pays-Bas 3, 29 [1884].
 Sur l'hydrate de chlore, *ibid.* 3, 59.
 Sur l'hydrate de brome, *ibid.* 3, 73.
 Sur l'hydrate du gaz chlorhydrique, *ibid.* 3, 84.
 Dissociation de l'hydrate de l'acide bromhydrique, *ibid.* 3, 433.
 1885. Sur la dissociation des hydrates de l'acide sulfureux, du chlore et du brome. Rec. trav. chim. Pays-Bas 4, 65 [1885].

1885. Solubilité de l'acide bromhydrique à des températures et sous des pressions différentes, *ibid.* 4, 102.
 Dissociation de l'hydrate $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *ibid.* 4, 108, 331.
 La dissociation des composés liquides et la loi de M. M. Debray et Wiedemann, *ibid.* 4, 355.
 Dissociation du composé $\text{AzH}_4\text{Br} \cdot 3\text{AzH}_3$ à l'état solide et à l'état liquide, *ibid.* 4, 361.
 Solubilité du chlore dans l'oxychlorure de chrome, *ibid.* 4, 379.
 Solubilité du bioxyde d'azote dans le brome, *ibid.* 4, 382.
1886. Etude thermique des dissolutions de l'acide bromhydrique et de l'hydrate $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 5, 323 [1885].
 Sur les conditions d'équilibre de deux corps dans les trois états, solide, liquide et gazeux, d'après M. v. d. Waals, *ibid.* 5, 335.
 Sur l'hydrate $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *ibid.* 5, 351.
 Sur un nouvel hydrate de l'acide bromhydrique $\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$, *ibid.* 5, 363.
 Application de la formule de M. v. d. Waals aux hydrates de SO_2 , Cl_2 , Br_2 et à la glace, *ibid.* 5, 380.
 Sur les combinaisons du bromure d'ammonium avec l'ammoniaque, *ibid.* 5, 387.
 Sur les points quadruples dans l'équilibre d'un système formé de deux corps, *ibid.* 5, 393.
1887. Sur les différentes formes de l'équilibre chimique hétérogène. *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 6, 262 [1887].
 Sur les points triples et multiples envisagés comme points de transition, *ibid.* 6, 304.
 Sur l'astrakanite et les sels doubles hydratés en général, *ibid.* 6, 333; *vergl. auch: Ztschr. f. phys. Chem.* 2, 513 [1888].
1888. Studien über chemisches Gleichgewicht. *Ztschr. f. phys. Chem.* 2, 449 [1888].
 Formation des hydrates de gaz. *Compt. rend.* 106, 1292 [1888].
1889. Etude expérimentale et théorique sur les conditions de l'équilibre entre les combinaisons solides et liquides de l'eau avec des sels, particulièrement avec le chlorure de calcium. *Rec. trav. chim.* 8, 1 [1889]; *Ztschr. f. phys. Chem.* 4, 31 [1889]; *Arch. néerl.* 23, 199 [1889]; *Handel. eerste Ned. nat. een geneesk. congres*, Sept.-Oct. 1887.
1890. Sur les relations entre le sulfate thorique anhydre et ses hydrates et sur les phénomènes de ralentissement dans l'hydratation et la déshydratation de ce sel. *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 9, 161 [1890]; *Arch. néerl.* 24, 233 [1891]; *Ztschr. f. phys. Chem.* 5, 198 [1890]; *Handel. tweede Ned. nat. en geneesk. congres*, April 1889.
 Combinaisons des métaux alcalins avec l'ammoniaque. *Compt. rend.* 110, 134 [1890].
1891. Contribution à la connaissance de la composition des eaux de la Mer du Nord le long des côtes de la Hollande. *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 10, 91 [1891].
 Über die Löslichkeit von Mischkrystallen, speziell zweier isomorpher Körper. *Ztschr. f. phys. Chem.* 8, 504 [1891].

- Die Löslichkeit der Mischkrystalle von $KClO_3$ und $TlClO_3$. *Ztschr. f. phys. Chem.* **8**, 531 [1891]; *Arch. néerl.* **26**, 171 [1893].
1892. Die Löslichkeitskurve für Salzpaare, welche sowohl Doppelsalze als Mischkrystalle bilden, speziell für Salmiak mit Eisenchlorid. *Ztschr. für phys. Chem.* **10**, 145 [1892]; *Arch. néerl.* **27**, 1 [1894].
Die Hydrate des Eisenchlorids. *Ztschr. f. phys. Chem.* **10**, 477 [1892]; *Arch. néerl.* **27**, 28 [1894].
Over de oplosbaarheid voor stelsels van twee zouten. *Versl. Kon. akad. wetensch.* **24** Dec. 1892.
1893. Die Gleichgewichte von Lösungen zweier oder dreier Bestandteile mit festen Phasen: Komponenten, binäre und ternäre Verbindungen, in ihrem Zusammenhang dargestellt. *Ztschr. f. phys. Chem.* **12**, 359 [1893]; *Arch. néerl.* **28**, 78 [1895].
Gutachten über das Wasser der Arnheimer Wasserleitung (1893).
1894. Graphische Darstellung der heterogenen Systeme aus ein bis vier Stoffen, mit Einschluß der chemischen Umsetzung. *Ztschr. f. phys. Chem.* **15**, 145 [1894]; *Versl. Kon. akad. wetensch.* **3**, 45 [1894]; *Arch. néerl.* **29**, 69 [1896].
Mit F. A. H. Schreinemakers: Gleichgewichte zwischen flüssigen und festen Phasen im System: Wasser, Chlorwasserstoff, Eisenchlorid. *Ztschr. f. phys. Chem.* **15**, 588 [1894]; *Versl. Kon. akad. wetensch.* **3**, 11 [1894]; *Arch. néerl.* **29**, 95 [1896].
1895. Verzadigde oplossingen bij stelsels van drie stoffen. *Handel. vijfde Ned. nat. en geneesk. congres*, April 1895.
Over den invloed van uitwendigen druk op de omzetting van zwart in rood zwavelkwik. *Versl. Kon. akad. wetensch.* **3**, 162 [1894].
Palladiumwaterstof, *Versl. Kon. akad. wetensch.* **3**, 267 [1895].
1896. De wetenschappelijke beoefening der chemie en hare uitkomsten. Rede ter aanvaarding van het hoogleeraarsambt aan de Gemeentelijke Universiteit te Amsterdam, uitgesproken den 27sten April 1896, Leiden, D. Donner, 1896.
1898. Smeltlijnen bij stelsels van twee en drie organische stoffen. *Versl. Kon. akad. wetensch.* **6**, 62 [1898].
Stol- en overgangspunten bij mengkristallen van twee stoffen. *Versl. Kon. akad. wetensch.* **7**, 134 [1898]; *Ztschr. f. phys. Chem.* **30**, 385 [1899]; *Arch. néerl.* [2] **3**, 414 [1900].
Stol- en smeltverschijnselen bij stoffen, welke tautomerie vertoonen. *Versl. Kon. akad. wetensch.* **7**, 235 [1898]; *Ztschr. f. phys. Chem.* **28**, 289 [1899]; *Arch. néerl.* [2] **3**, 187 [1900].
1899. Oplosbaarheid en smeltpunt als criteria voor de onderscheiding van racemische verbindingen, pseudoracemische mengkristallen en inactieve konglomeraten. *Versl. Kon. akad. wetensch.* **7**, 376 [1899]; diese *Berichte* **82**, 537 [1899]; *Ztschr. f. phys. Chem.* **28**, 494 [1899].
Smeltpunten bij stelsels van optische isomeren. *Versl. Kon. akad. wetensch.* **7**, 533 [1899].
Een voorbeeld van omzetting van mengkristallen in verbinding. *Versl. Kon. akad. wetensch.* **8**, 33 [1899].

1899. **Umwandlungspunkte bei Mischkrystallen.** *Ztschr. f. phys. Chem.* **30**, 413 [1899]; *Arch. néerl.* [2] **3**, 445 [1900].
De natuur van het inactieve carboxim. *Versl. Kon. akad. wetensch.* **8**, 215 [1899].
Rapport over de industrieële bereiding van zuurstof volgens het proces van Professor Kassner door de firma C. C. Rommenhüller te Herste in Westfalen, 1899.
1900. **Het gedrag der mengsels van kwikiodide en zilveriodide.** *Versl. Kon. akad. wetensch.* **9**, 6 [1900].
Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre. *Ztschr. f. phys. Chem.* **34**, 436 [1900]; *Journ. of the Iron and Steel Institute* **1900**, No. 2.
Sur l'équilibre de cristaux mixtes avec la phase vapeur. *Arch. néerl.* [2] **5**, 360 [1800].
Die Bedeutung der Phasenlehre. Vortrag gehalten in der 72. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Aachen, September 1900, Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1900.
Rapport over het »septic tank«-stelsel als methode van reiniging van rioolvocht en fabrieksafval. uitgebracht den 20sten Febr. 1900 aan de firma Koopman & Co. te Amsterdam.
1901. **De grenzen van den vasten toestand.** *Handel. achtste Ned. nat. en geneesk. congres*, April 1901, 44.
Über eine neue Methode zur Darstellung von Lösungswärmen. *Arch. néerl.* [2] **6**, 480 [1901].
Over de cadmiumamalgamen. *Versl. Kon. akad. wetensch.* **10**, 3 [1901].
Zoutoplossingen met tweërlei kookpunt en daarmee samenhangende verschijnselen. *Versl. Kon. akad. wetensch.* **10**, 350 [1901].
Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, I: Die Phasenlehre, Systeme aus einer Komponente, Braunschweig, Friedrich Vieweg und Sohn, 1901.
Biologische reiniging van rioolvocht. *Tijdschr. v. soc. hygiëne* **3**, 33 [1901].
1902. **Over het smelten van binaire vaste mengsels door afkoeling.** *Versl. Kon. akad. wetensch.* **10**, 727 [1902].
Eene ruimtevoorstelling van de gebieden der fasen en hunne complexen in stelsels van twee componenten, waarin deze beide uitsluitend als vaste fasen optreden. *Versl. Kon. akad. wetensch.* **11**, 276 [1902]; *Arch. néerl.* [2] **8**, 92 [1903].
Over faseevenwichten in het stelsel acetaldehyd + paraldehyd met en zonder moleculaire transformatie. *Versl. Kon. acad. wetensch.* **11**, 280 [1902]; *Arch. néerl.* [2] **8**, 97 [1903].
Tinamalgamen. *Versl. Kon. akad. wetensch.* **11**, 420 [1902]; *Arch. néerl.* [2] **8**, 260 [1903].
1903. **De kooklijnen van het stelsel zwavel en chloor.** *Versl. Kon. akad. wetensch.* **12**, 11 [1903].

1903. Over de stol- en omzettingsverschijnselen in de stelsels NH_4NO_3 , AgNO_3 en KNO_3 , AgNO_3 . Versl. Kon. akad. wetensch. **12**, 358 [1903].
 Over het stelsel bromium + jodium. Versl. Kon. akad. wetensch. **12**, 361 [1903].
 Note zur Abhandlung von A. Smits: »Die Löslichkeitskurve in der kritischen Gegend«. Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 665 [1903].
 De sublimatielijnen van binaire mengsels. Versl. Kon. akad. wetensch. **12**, 591 [1903].
 Mit A. H. W. Aten, Abnormale oplosbaarheidslijnen bij binaire mengsels ten gevolge van het bestaan van verbindingen in de oplossing. Versl. Kon. akad. wetensch. **12**, 645 [1903].
1904. Mit A. H. W. Aten, De smeltlijnen van het stelsel zwavel + chloor. Versl. Kon. akad. wetensch. **12**, 698 [1904].
 Über die Anwendung der Phasenlehre auf die Gemische von Eisen und Kohlenstoff. Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 489 [1904].
 Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Heft II, Teil 1, Braunschweig, Friedrich Vieweg und Sohn, 1904.
 De tegenwoordige stand van de problemen der chemie. Rede uitgesproken op den jaardag der Universiteit van Amsterdam, 8 Januari 1904 door den rector-magnificus Dr. H. W. Bakhuis Roozeboom, Leiden, 1904.
 In Memoriam »Prof. Lobry de Bruyn«, Rede uitgesproken bij de hervatting der colleges of 26 September 1904. Chemisch Weekblad **1**, 957 [1904].
1905. Mit E. H. Büchner, Kritische eindpunten in driefaselijnen met vaste fasen bij binaire mengsels die twee vloeistofflagen vertoonen. Versl. Kon. akad. wetensch. **13**, 531 [1905].
 Mit J. Olie jr., De oplosbaarheden der isomere chroomchloriden. Versl. Kon. akad. wetensch. **14**, 10 [1905].
 De verschillende takken der driefaselijnen voor vast, vloeibaar, damp in binaire stelsels waarin eene verbinding voorkomt. Versl. Kon. akad. wetensch. **14**, 374 [1905].
 De kookpunten van verzadigde oplossingen in binaire stelsels waarin eene verbinding voorkomt. Versl. Kon. akad. wetensch. **14**, 501 [1905].
1906. Driefaselijnen bij chloralalcoholaat en zoutzuuramline. Versl. Kon. akad. wetensch. **15**, 58 [1906].
 Het gedrag der halogenen tegenover elkaar. Versl. Kon. akad. wetensch. **15**, 384 [1906].
-