

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Helder).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.

Nr. 8. Amsterdam, 22 Februari 1908. 5^e Jaargang.

INHOUD: Dr. N. SCHOORL, Bijdragen tot de microchemische analyse. VII. — J. J. VAN LAAR, Aluminium en de spanningsreeks. — Dr. G. L. VOERMAN, Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz. — Correspondentie.

Bijdragen tot de microchemische Analyse,

DOOR

N. SCHOORL.

VII. DE „RESTGROEP” (Mg, Li, K, Na).

Indien de afscheiding der andere metalen door de verschillende groeppreagentiën (zwavelwaterstof, zwavelammonium, ammoniumcarbonaat) volbracht is, houdt men eene oplossing over, waarin de niet door deze reagentia precipiteerbare metalen aanwezig zijn. Deze restgroep bestaat uit de metalen magnesium, lithium, kalium en natrium, maar behalve de zich in deze oplossing steeds ophoepende ammoniumzouten kunnen ook nog wel kleine hoeveelheden van andere metalen, die aan de precipitatie ontsnapten, aanwezig zijn. Bekend is het optreden van sporen Ba, Sr en Ca (zie bl. 82) en aluminium (zie *Chem. Weekblad* 1907, bl. 826) in deze resteerende oplossing.

Doch ook heeft men te bedenken, dat de toegevoegde reagentia in den regel niet vrij zullen zijn van kalium en natrium, welke zij uit het glas hebben opgenomen. Derhalve wordt in dit geval het onderzoek op deze metalen, volgens de microchemische methode, illusoir, en het kan alleen zijn nut hebben wanneer men door bijzondere voorzorgen (zie o. a. bij het onderzoek van silikaten

bij de „onoplosbare stoffen”) het toetreden van kalium en natrium bij de voorbereiding voor het onderzoek heeft buitengesloten. Daarom zal hier toch volledig het systeem van analyse van deze restgroep beschreven worden.

Men prepareert de resteerende oplossing voor dit onderzoek door haar (liefst in platina) tot droog uit te dampen en door zachte verhitting van ammoniakzouten te bevrijden.

De beschrijving der afzonderlijke reacties zal weer voorafgaan aan die der scheidingsmethode.

Reactie op magnesium.

a. *Magnesium-ammoniumphosphaat* is, ondanks de verscheidenheid in vormen, waarin het zich kan vertoonen, het meest geschikte reactieproduct, dat, op de juiste wijze bereid, tot de nooit falende erkenning van magnesium leiden kan.

Met de door BEHRENS (*Anleit.*, bl. 43) aangegeven bijzonderheden kan ik echter niet in allen deele instemmen, zooals door het volgende gemotiveerd wordt.

De opzettelijke toevoeging van *ammoniumchloride* aan de ammoniakale oplossing is volstrekt geen vereischte voor het welslagen der reactie. Zij kan integendeel, bij microchemisch-ongeoefenden, eerder het preparaat bederven, doordien eene overvloedige toevoeging bij indroging de gezochte kristallisatie onzichtbaar maakt. Het ammoniakzout is dan ook alleen bepaald noodig om eene, eventueel door de toevoeging van ammonia ontstane afscheiding van magnesiumhydroxyde weer in oplossing te brengen. Bij verdunde oplossingen kan zij evenwel, om die reden, geheel achterwege blijven, want daaruit scheidt zich door de ammonia geen troebeling af.

Overigens bestaat de invloed van extra toegevoegd ammoniakzout in versnelling der precipitatie, wat zich door de hogere concentratie aan NH_4 -ionen in de oplossing laat verklaren. In verband daarmee wordt bij bepaalde concentraties daardoor de dendrietvorming zeer begunstigd. Hoewel dit bij zeer geringe concentraties niet in aanmerking komt, kan toch ook daarbij de toevoeging van ammoniumchloride nooit van voordeel zijn, daar het bij het indrogen van den druppel slechts hinderlijke rechthoekige dendrieten van NH_4Cl geeft, die eerst weer in oplossing gebracht moeten worden, alvorens men naar de afscheiding van het dubbelphosphaat kan zoeken.

De aanwending van *ammonia* moet ook met mate geschieden. In

tegenspraak met de opmerking van BEHRENS, dat de reactie door te weinig ammoniumchloride en ammonia zou kunnen mislukken, werd reeds door HAUSHOFER (Mikroskop. Reakt. 1885, bl. 92) aangegeven dat de kristallen zich des te volkomener vormen, naarmate de oplossing zwakker ammoniakaal is. Inderdaad maakt eene groote overmaat ammonia, door versnelling der precipitatie, de uit eene zelfde hoeveelheid magnesium afgescheiden kristallen talrijker, maar kleiner en minder fraai, zoodat men het voordeeligste resultaat mag verwachten bij tot zwak alkalische reactie met ammonia bedeelde oplossingen.

Op deze omstandigheid berust ook voor een deel het betere resultaat, dat door ROMIJN ¹⁾ bij de magnesiumreactie door toevoeging van citroenzuur bereikt is. Hij lost daarbij het neutrale citratenresidu op in, met de ongeveer tienvoudige hoeveelheid water verdunde, ammonia. Bovendien werkt hier het citroenzuur vertragend op de kristallisatie, zoodat ook bij hogere concentraties aan Mg hier geen dendriten optreden, doch regelmatige rhombische kristallen en hoogstens daarnaast isodiametrische conglomeraten. Evenwel is, in verband met deze vertraging, die waarschijnlijk het gevolg is van eene meerdere oplosbaarheid van het dubbelfosphaat in de citraatoplossing, de gevoeligheid der reactie op Mg bij de modificatie van ROMIJN ook aanzienlijk geringer. Overigens kan men hetzelfde voordeel, n.l. de vorming van regelmatige kristallen, ook steeds bereiken door een te sterk gebleken Mg-oplossing tot geschikte concentratie te verdunnen. De modificatie van ROMIJN kan voornamelijk dan van voordeel zijn, wanneer weinig Mg naast veel Ca moet aangetoond worden (zie hierna).

Ook wat betreft de door STRENG aanbevolen *verwarming* van de ammoniakale oplossing vóór de precipitatie door natriumphosphaat, heb ik eene van die van BEHRENS afwijkende ervaring. De precipitatie in de koude leidt even goed tot het doel, indien men bedenkt dat het dan enkele minuten langer duurt eor de afscheiding van het dubbel-

¹⁾ ROMIJN, *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, **37**, 1898, bl. 300. De hier afgebeelde kristalvormen zijn niet bepaald specifiek voor de afscheiding van het dubbelfosphaat in citraat-omgeving. Men kan dezelfde karakteristieke vormen soms ook ontmoeten bij kristallisatie uit eene verdunde Mg-oplossing, die zeer zwak ammoniakaal was gehouden. Overigens blijven bij de precipitatie naar ROMIJN de bedoelde kristallen ook verre in de minderheid en kan helaas zelfs een groot deel van het precipitaat tot onherkenbaar kristalgruis degenereren.

phosphaat volledig is. Door de voorafgaande verwarming worden voornamelijk de afgescheiden kristallen grooter, wat bij kleine hoeveelheden Mg, die anders — bij precipitatie in de koude — kleine kristalletjes geven, van het meeste belang is. Daar staat evenwel tegenover dat bij precipitatie zonder verwarming het volumen van de vloeistof veel kleiner gehouden kan worden, terwijl de voorafgaande verwarming een veel grooteren druppel dan 1 mM^3 noodzakelijk maakt.

In het algemeen krijgt men derhalve ongetwijfeld de fraaiste magnesiumreactie door de oplossing *zwak* ammoniakaal te maken en *zonder* toevoeging van ammoniumchloride, bij *gewone* temperatuur plaatselijk met het vaste reagens (natriumphosphaat) te bedeeën. Er ontstaan dan zeer weinig dendriten, indien de oplossing niet zeer geconcentreerd was, en op geschikten afstand van het reagens in ieder geval fraaie rhombische kristallen. Van langdurige vertraging der kristallisatie, zooals die bij de reageerbuisreactie bekend is, heeft men bij deze wijze van doen nooit last. Hoogstens kan het noodig zijn, bij zeer kleine hoeveelheden, de indroging der oplossing bij kamertemperatuur af te wachten om daarna door beademing de dubbelphosphaatkristallen uit de gemakkelijker oplosbare zouten te voorschijn te doen komen. Alleen indien de oplossing zeer rijk aan Mg was, kan de toevoeging van *weinig* ammoniumchloride nuttig zijn om het aanvankelijk geprecipiteerde magnesiumhydroxyde weer in oplossing te brengen, en kan het in dat geval ook noodig zijn door verdunning der aanvankelijke oplossing eene geschiktere concentratie te bereiken.

In tegenstelling met andere gevallen zijn bij het magnesium-ammoniumphosphaat ook de dentritische kristallisaties zeer goed bruikbaar voor de herkenning daar deze een zeer constanten habitus vertoonen.

Men bedenke dat magnesium-ammoniumphosphaat zwak lichtbrekend en zeer zwak dubbelbrekend is. De polarisatiekleuren zijn ongeveer zoo laag als bij gips en het opzoeken van kleine kristalletjes dient te geschieden met zeer nauw gesteld diaphragma.

De reactie is zeer gevoelig, hoewel de opgave van BEHRENS (tot $0,0012 \mu\text{G}$ per mM^3 ; zie *Anleit.* bl. 43) mij overdreven voorkomt. Immers de oplosbaarheid van magnesium-ammoniumphosphaat (1 : 15000) eischt zelfs nog eene concentratie van $0,0070 \mu\text{G}$ per mM^3 in de daarvan verzadigde waterige oplossing. Ik verkreeg van $0,1 \mu\text{G}$ Mg per 1 mM^3 oplossing en van $0,05 \mu\text{G}$ Mg in 10 mM^3 nog zeer fraaie reacties. Ook $0,02 \mu\text{G}$ Mg per 10 mM^3 geeft nog goed zichtbare kristallen, doch

dan alleen, wanneer men door een zoo grooten druppel (10 mM³) aan het dubbelzout de gelegenheid geeft om behoorlijk te groeien. Eene hoeveelheid van 0,01 μ G in 10 mM³ (concentratie 1 : 1000.000) gaf na indroging van den druppel en beademing nog nauwelijks zichtbare sporen. Dit was evenwel alleen het geval indien met ammonia en een spoor natriumphosphaat gereageerd werd. Onder bijvoeging echter van ammoniumchloride of van citroenzuur kon geen geringere hoeveelheid dan 0,05 μ G Mg worden geïdentificeerd.

De gelijktijdige aanwezigheid van *kalium*- en *natrium*zout stoort de magnesiumreactie weinig. Zelfs tot de 250-voudige hoeveelheid is nagenoeg geen invloed bemerkbaar en eerst bij de 1000-voudige hoeveelheid wordt op kleine hoeveelheden magnesium de reactie minder duidelijk.

Naast *lithium* wordt de herkenning van magnesium zeer bemoeilijkt, daar dit metaal door natriumphosphaat eveneens wordt neergeslagen en bij de behandeling, als boven aangegeven, een kristallijn fosphaat oplevert, dat in den regel niet met het magnesium-ammoniumfosphaat verwisseld zal kunnen worden, maar de waarneming van dit laatste bemoeilijkt. Men zal in dat geval tot scheiding door middel van barietwater moeten overgaan en het magnesium zoeken in het neerslag, waaraan het magnesiumoxyde door een verdund zuur kan worden onttrokken.

De invloed van *zware metalen* (zie BEHRENS l. c. en ROMIJN l. c.) op de magnesiumreactie kan hier buiten beschouwing blijven, daar deze door de ondersteld voorafgegane groepscheiding zijn verwijderd. Alleen resten van *aluminium* (zie *Chem. Weekbl.* 1907, bl. 814 en 826) kunnen hier nog te voorschijn komen, doch dan als vlokkig fosphaat, dat weinig stoort.

De aanwezigheid van *calcium* (en eventueel andere metalen van de kalkgroep) is evenwel niet geheel te vermijden. Het slaat door natriumphosphaat in ammoniakale oplossing neer als tricalciumfosphaat en kan daardoor alleen voor zeer geringe hoeveelheden magnesium storend zijn. Door de toevoeging van eene genoegzame hoeveelheid citroenzuur (modificatie ROMIJN) kunnen zelfs grootere hoeveelheden calcium onschadelijk gemaakt worden. Evenwel moet dan de hoeveelheid citroenzuur zoo geregeld worden, dat het door indamping verkregen residu helder in ammonia oplosbaar blijft, want de anders optredende naalden en dunne plaatjes van calciumcitraat kunnen zeer hinderlijk zijn voor het zichtbaar maken van het magnesium-ammoniumfosphaat. Daardoor is ook op deze wijze de aantooning van

magnesium in tegenwoordigheid van calcium begrensd en bevond ik haar nog bruikbaar bij 1 : 50, doch niet meer bij 1 : 250 voor Mg : Ca.

Behalve door het groepreagens ammoniumcarbonaat kan Ca ook, vóór de reactie op Mg, verwijderd worden door het als oxalaat te precipiteeren en na afdamping tot droog en opnemen van het residu in koud water, de oplossing, die Mg kan bevatten, van het neerslag af te sleepen. Indien deze oplossing tot droog wordt verdampt en het residu door verhitting van de overmaat oxaalzuur bevrijd, kan de achterblijvende rest opgelost worden in zoutzuur, afgedampt tot droog en op de gewone wijze gebruikt om op magnesium te reageeren. Deze wijze van doen is althans toereikend om de geringe sporen calcium te verwijderen, die bij den gewonen gang van analyse het magnesium nog kunnen vergezellen ten gevolge van het in oplossing gebleven calciumcarbonaat.

b. Over de precipitatie van magnesium door *ferrocyaankalium* en de overeenkomst dezer afscheiding met calciumferrocyanide zie bl. 40—41.

Reacties op lithium.

Bij dit metaal dient vooropgesteld te worden dat de gevoeligheid der microchemische reacties nog niet met die der spectraalanalytische kan wedijveren en dat aan alle bekende kristallisaties van lithiumzouten eene zekere vaagheid en inconstantheid van vorm eigen is, die de behoefte aan betere reactieproducten doet gevoelen.

a. *Lithiumfluoride* scheidt zich door ammoniumfluoride uit oplossingen van neutrale lithiumzouten, indien deze tamelijk verdund zijn, in fraaie, kubische, zwak lichtbrekende kristallen af, die door BEHRENS (*Anleit.*, bl. 35) nader beschreven zijn. Evenwel is bij deze reactie ook de afscheiding van het kubische natriumfluoride (oplosb. 1 : 25) niet uitgesloten. Bovendien geeft *magnesium* een precipitaat met ammoniumfluoride, hetwelk meerendeels uit kleine lensvormige kristalletjes bestaat, doch voor een deel ook wel uit zwak polariseerende, meer vierkante vormen. In ieder geval is de herkenning van lithium naast magnesium met deze reactie ondoenlijk.

b. *Lithiumphosphaat* heeft den vorm van kleine spoelvormige kristalletjes, van welke HAUSHOFER (*Mikr. Reakt.*, bl. 91) eene goede afbeelding geeft. Het vormt zich het snelst door zachte verwarming eener niet al te verdunde oplossing van een lithiumzout (ook sulfaat) met

natriumphosfaat en ook dan blijven de kristallen nog onaanzienlijk en klein. Verdunde oplossingen slaan evenwel pas neer bij verwarming tot kokens en geven dan een veel fijner neerslag. In dat geval doet men echter beter in het geheel niet te verwarmen, doch eenvoudig bij kamertemperatuur te laten indrogen. Men verkrijgt dan weer de betere kristallisatie (zie boven) waarnaast ook sphaerolieten veelvuldig voorkomen. De reactie is dan gevoelig tot $0,5 \mu\text{G Li}$ voor het chloride, maar slechts tot $5 \mu\text{G Li}$ voor het sulfaat.

Alleen de gelijktijdige aanwezigheid van *magnesium* kan deze lithiumreactie onbruikbaar maken. Voorafgaande scheiding door middel van barietwater wordt dan noodig. (Zie later).

Kalium en *natrium* storen weinig. Evenwel wordt door de aanwezigheid van ammoniumchloride het lithiumphosfaat totaal opgelost gehouden.

Citroenzuur (zie bij de reactie op Mg) doet de kristallen van lithiumphosfaat geheel achterwege blijven.

c. *Lithiumcarbonaat* is nog wel de meest typische vorm, waarin lithium kan worden afgescheiden. Dit slaat uit meer geconcentreerde lithiumoplossingen door natriumcarbonaat (of kaliumcarbonaat) onmiddellijk neer in stekelpuntige kogels met aggregaatpolarisatie, die soms zeer klein kunnen uitvallen. Verdundere lithiumoplossingen geven niet onmiddellijk, maar wel bij indroging en na bevochtiging met zeer weinig water dezelfde kogelvormige gewrochten, die dan mat en ondoorschijnend uitzien.

Veel fraaiere reactie krijgt men evenwel met natrium, (of kalium-) *bicarbonaat*, waardoor niet onmiddellijk een neerslag ontstaat, maar gaandeweg, naarmate door CO_2 -verlies aan de omgeving het bicarbonaat ontleed wordt. Er ontstaan dan hoofdzakelijk dunne kristalplaatjes van moeilijk te omschrijven, onregelmatige gedaante, die evenwel individueele polarisatie bezitten en afgezien van eene neiging om zich groepsgewijze te combineren, zeer constant in hun optreden zijn.

Men krijgt het gevoeligst resultaat door het vaste residu van het lithiumzout te bevochtigen met eene oplossing van natrium- (of nog beter van kalium-) bicarbonaat en daarmee even te laten staan en zoo noodig langzaam te laten indrogen. Op deze wijze behandeld vormt lithiumchloride meest enkelvoudige plaatjes; het nitraat daarentegen meer stekelpuntige vormen (tamelijk constant met zes stekels; zie de afbeelding van HAUSHOFER, Mikrosk. React., blz. 89).

Zoedoende bleek 1 μG Li nog zeer goed aantoonbaar, ook 0,3 μG nog duidelijk; evenwel 0,1 μG twijfelachtig.

Het lithiumsulfaat geeft echter, om mij onbekende redenen, een slecht resultaat bij de behandeling met bicarbonaat. Dit geeft daarentegen bij bevochtiging met natriumcarbonaatoplossing eene bruikbare kristallisatie van bovengenoemde kogelvormige aggregaten, en wel tot eene gevoeligheid, overeenkomende met 0,1 μG lithium, waarbij de kristalformaties dan evenwel (evenals ook reeds bij 1 μG Li het geval is) wel talrijk, maar zeer klein zijn.

De aanwezigheid van *kalium* en *natrium* maakt slechts bij zeer ongunstige verhouding eene scheiding voor de aantooning van lithium noodzakelijk.

De aanwezigheid van *magnesium* is, evenals bij de fosphaatreactie, een grootere stoornis, daar ook magnesiumcarbonaat mede neerslaat. Daar dit, ook bij de precipitatie door bicarbonaat, niet zichtbaar kristallijn is, maar korrelig-amorf van voorkomen, heeft men voor de onderscheiding van lithium te letten op het boven beschreven kristallijne voorkomen en wordt bij ongunstige verhouding ook hier een voorafgaande scheiding noodzakelijk.

Volledigheidshalve zij hier nog vermeld dat pogingen om met uranylacetaat, aluminiumsulfaat, stannichloride, natriumperchloraat of kaliumjodaat bruikbare kristallisaties te verkrijgen, mij zijn mislukt, terwijl met ammoniumfluosilikaat bij indroging een reactie werd verkregen, die gemakkelijk met die van natrium is te verwisselen en met pikrinezuur naalden, die al te veel op die van kaliumpikraat gelijken.

Reacties op kalium.

a. *Platinachloride* is een zoo algemeen bekend en voortreffelijk reagens op kalium (zie BEHRENS' *Anleit.*, bl. 30) dat het overbodig is de daarmede verwekte reactie te beschrijven. Slechts over het doelmatig gebruik heb ik enkele opmerkingen te maken.

Ondanks dat men hier het reagens in oplossing gebruikt, wordt dit bij voorkeur *niet* aangewend op het te onderzoeken zout in den vasten toestand (zie *Chem. Weekbl.* 1907, bl. 308), omdat daardoor hier eene al te snelle en daardoor onduidelijke kristallisatie optreedt. Men brengt in de te onderzoeken oplossing van het (kalium)zout een druppeltje van de platinachloride-oplossing, met behulp van den platinadraad, en wel zooveel doenlijk zonder daarbij de vloeistof in

beweging te brengen en zonder het voorwerp glas te bekrassen, ten einde geen aanleiding te geven tot een snelle kristallisatie. Alleen bij een rustige kristallisatie levert het kaliumplatinachloride namelijk de fraaie octaëders, terwijl het anders zeer geneigd is tot de vorming van minder goed herkenbare dendrieten. De fraaiheid der kristallisatie hangt daardoor in hooge mate af van de concentratie der aangewende kaliumoplossing. Blijkt deze te sterk geweest te zijn, dan kan men de reactie herhalen met eene meer verdunde oplossing. Was zij te verdund om spoedig de verwachte kristallen te geven, dan heeft men haar slechts bij gewone temperatuur te laten indrogen (pas op voor dampen van ammonia!), wat in enkele minuten geschied is, mits men slechts van geen grootere druppels dan van $\pm 1 \text{ mm}^3$ uitgaat.

Een verdere conditie voor het ontstaan van fraaie kristallen is de aanwending van een overmaat platinachloride. Dit zal bij het in acht nemen van de boven beschreven omstandigheden in den regel wel zonder verdere voorzorgen het geval zijn. Indien evenwel kaliumchloride in overmaat is tegenover het platinachloride kunnen bleekgele en zelfs bijna kleurlooze kristallen optreden van geheel denzelfden vorm als het kaliumplatinachloride, maar minder sprekend van voorkomen. Deze zijn wellicht mengkristallen van het dubbelzout met kaliumchloride.

Een reagens, dat volkomen voldoet aan de door BEHRENS (l.c. en op bl. 28) gestelde eisch van bij indroging slechts een amorf bruin vlies en geen enkel octaëdrisch kristalletje achter te laten, is eenvoudig niet verkrijgbaar en in glazen apparaten ook niet bereidbaar. Deze zeer geringe, in het reagens altijd aanwezige, hoeveelheid kalium behoeft evenwel niet te storen, indien men zich slechts tot gewoonte maakt om bij het instellen van iedere kaliumreactie op hetzelfde voorwerp glas een ongeveer even groote als de aangewende druppel van het reagens te laten indrogen bij gewone temperatuur. Men is dan in de gelegenheid om door vergelijking uit te maken of het afgescheiden kaliumplatinachloride uit de te onderzoeken oplossing die uit de blanco-druppel aanzienlijk overtreft. Daar men voor het reageeren op sporen ook met de aanwending van zeer weinig reagens kan volstaan, is deze omstandigheid inderdaad voor de practijk geen bezwaar. Natuurlijk dient de hoeveelheid kalium in het reagens verre beneden de aan te toonen hoeveelheid te blijven. Wordt de kaliumreactie van het blanco-reagens eenigszins aanzienlijk door langdurige bewaring der oplossing in een glazen fleschje (misschien ook door

het aantrekken van sporen ammonia uit de lucht) dan dient men zich eene versche oplossing te verschaffen.

De gevoeligheidsgrens der reactie, welke B. (l. c.) aangeeft, n.l. die van $0,5 \mu\text{G. K}$, geldt voor de aanwending van 1 mM^3 der oplossing met eene willekeurige hoeveelheid reagens. Men kan inderdaad nog veel kleinere hoeveelheden kalium aantoonen, indien men de kristallen in een nog kleiner volumen laat ontstaan. Voor zeer kleine hoeveelheden dampst men de oplossing op een zeer klein oppervlak eerst tot droog, brengt dan het residu van het vaste kaliumzout, door beademing van het koude voorwerp glas, in zeer weinig water in oplossing, en stipt deze aan met een passend druppeltje der platinachloride-oplossing. Op deze wijze is nog met zekerheid $0,01 \mu\text{g. K}$ aantoonbaar en dat men de gevoeligheid niet nog verder kan drijven, ligt hoofdzakelijk aan de omstandigheid, dat op deze wijze ook het verdampingsresidu van 1 mM^3 gedestilleerd water (in glas bewaard) eene merkbare reactie geeft, d. w. z. duidelijk meer dan de proef op het blanco-reagens.

Het is overbekend dat *ammoniumzouten* zich tegenover platinachloride op volkomen gelijke wijze gedragen als kaliumzouten en dat men natuurlijk van de vluchtigheid der eerste voor hunne scheiding en onderscheiding gebruik kan maken. Alle ammoniumzouten sublimeren gemakkelijk van het voorwerp glas boven het microvlammetje (dus bij 500°), terwijl de kaliumzouten tegen die temperatuur geheel bestendig zijn. Men kan dus met platinachloride in een eventueel sublimaat op ammonium en in het sublimatieresidu op kalium reageren. Ook kan deze methode nog toegepast worden indien men zich omtrent de identiteit van een octaëdrisch reactieproduct wil vergewissen. Het ammoniumplatinachloride levert bij verhitting op den hoek van het voorwerp glas een subliumaat van ammoniumchloride en een residu van metallisch platina, terwijl kaliumplatinachloride bij die bewerking gesplitst wordt en een residu van platina, en tevens kaliumchloride achterlaat, welk laatste zich door uittrekking met water laat isoleeren en aantoonen.

Terwijl *natriumzouten* met platinachloride slechts bij indroging in den exsiccator eene kristallisatie van het zeer oplosbaar en aan de atmosferische lucht in den regel vervloeiend triklien natriumplatinachloride geven, kan de aanwezigheid van veel natriumzout gemakkelijk die van weinig kaliumzout bedekken. Daardoor is het aantoonen van kalium naast natrium door rechtstreeksche reactie met platinachloride begrensd tot ongeveer 1 : 100. Men kan verder komen door

het verdampingsresidu van de gemengde zouten met overmaat platina-chloride uit te trekken met spiritus van 80 pct.; doch deze bewerking kan niet op het voorwerpglas geschieden, en wanneer het residu dezer behandeling bij bezichtiging onder het microscoop niet den duidelijken octaëdvorm vertoont, kan het, zooals boven is aangegeven, door verhitting ontleed en door verdere omwerking nader geïdentificeerd worden. Voor het aantonen van nog geringere hoeveelheden kalium naast natrium kan het eerste geprecipiteerd worden als kaliumkobalt-nitriet (zie bij de scheidingen).

*Magnesium*zouten geven zelve geen kristallisatie met platinachloride en storen de reactie op kalium slechts weinig. Alleen verhoogt de aanwezigheid van magnesium zeer merkbaar de neiging van kalium-chloride tot dendrietvorming. Overigens is kalium (0,1 μ G) nog naast de tienvoudige hoeveelheid magnesium zonder bezwaar rechtsteeks aantoonbaar. Bij 1 : 100 wordt het resultaat onzeker en bij nog ongunstigere verhouding komt het kaliumplatinachloride, mede door de hygroscopiciteit van de magnesiumzouten, niet meer tot kristallisatie. Dan dient eene verwijdering van deze laatste vooraf te gaan (zie bij scheiding).

b. *Kaliumperchloraat*, dat door BEHRENS niet wordt genoemd, komt in de tweede plaats in aanmerking ter aantooning van kalium (zie HAUSHOFER, *Mikr. Reakt.*, bl. 57). Neutrale en niet zeer geconcentreerde oplossingen van kaliumzouten geven met overchloorzuur magnifieke kristallen, die rhombisch zijn (althans recht uitdooven) en die ik wel tot 40 μ groot zag worden. De kristallen zijn sterk lichtbrekend en hebben scherp gevormde hoeken en kanten.

De gevoeligheid dezer reactie is bijna even groot als die van a. Eene 1 pct. oplossing van K reageert nog onmiddellijk en bij zeer verdunde oplossingen laat men indrogen, waardoor nog 0,1 μ G K aantoonbaar wordt.

De reactie heeft het voordeel van de onderscheiding van kalium en ammonium mogelijk te maken, want ammoniumperchloraat is in water gemakkelijk oplosbaar.

Men kan dan ook zeer goed het ammoniumperchloraat als reagens gebruiken. Men heeft dan het voordeel dat alle vaste reagentia voor kristalreacties aanbieden, maar dient op te letten, dat bij indroging van den druppel het ammoniumperchloraat in dezelfde fraaie, rhombische, kristallen te voorschijn komt. Ook hier gaat de gevoeligheid der aantooning tot 0,1 μ G K, doch dan is het noodig het droog residu

van het kaliumzout met een korreltje van het reagens te zamen te beademen en direct daarna onder het microscoop waar te nemen.

Ook voor de scheiding van kalium en natrium kan het overchlorzuur of het ammoniumperchloraat van dienst zijn (zie later).

c. Over het dubbelzout van kalium met *uranylacetaat*, zie bij reactie a op natrium.

Over het *kaliumkobaltnitriet*, dat voor de rechtstreeksche microscopische herkenning van kalium te fijn kristalliseert, zie bij de scheidingen.

Reacties op natrium.

a. *Uranylacetaat* is een voortreffelijk reagens op natriumzouten en in alle opzichten gelijkwaardig met platinachlóride als reagens op kalium. Men moet hier evenwel de bijna verzadigde oplossing van het reagens (eene oplossing van uranylacetaat in verdund azijnzuur van ongeveer 1 : 10) in aanraking brengen met het te onderzoeken (natrium)zout, dat door indamping van de oplossing vooraf in den vasten toestand gebracht en daarna bekoeld is. Het reagens moet daarbij in niet al te groote overmaat worden aangewend en dus cenigszins aangepast worden aan de hoeveelheid van het vaste zoutresidu. Men kan dan eene onmiddelijke kristallisatie van het dubbelacetaat verwachten ter plaatse, waar het reagens nog met het vaste, niet geheel opgeloste zout in aanraking is. Bij geringere hoeveelheden verschijnen de tetraëders evenwel pas gedurende de indamping, maar kunnen later weer door de uitkristalliseerende overmaat uranylacetaat onduidelijk of onzichtbaar gemaakt worden. Men doet daarom goed kleine hoeveelheden van het zout en van het reagens aan te wenden en het preparaat gedurende de indroging te blijven bezichtigen. Overigens kon men van een eenmaal ingedroogd preparaat de tetraëders weer te voorschijn brengen door het residu met zeer weinig water te bevochtigen (beademen), waardoor het uranylacetaat zelve het eerst, het dubbelzout het laatst in oplossing gaat. Men verkrijgt dan evenwel nooit zulk een fraai beeld als bij de eerste kristallisatie en loopt natuurlijk een grooteren kans van kleine hoeveelheden natrium over het hoofd te zien.

De *gevoeligheid* der reactie is zoo groot, dat bij aanwending van een zeer kleine druppel van het reagens nog wel 0,1 μ G Na (als vast zout) met zekerheid aantoonbaar is, terwijl het residu van 0,01 μ G Na alleen na indroging tetraëders te zien geeft, welke echter door

beademing reeds weer oplossen. Daardoor wordt ook de door BEHRENS (l. c.) aangegeven modificatie met magnesium- of zinkacetaat, waardoor de reactie de dubbele van de door hem aangegeven gevoeligheid zou krijgen, geheel overbodig. Over de onzekerheid, die bovendien deze modificatie met zich brengt, zie hieronder.

Als *eisch aan het reagens*, dat overigens als oplossing langen tijd bewaard kan worden, moet gesteld worden, dat het zelve bij indroging geen tetraëders van het natriumdubbelzout vertoont, doch slechts de rhombische kristallen van het uranylacetaat zelve. Langzamerhand neemt het reagens een weinig natrium uit het glas op. Daarom doet men goed om regelmatig bij iedere natriumreactie ook een druppel van het blanco-reagens op hetzelfde voorwerp glas te laten indrogen om de bruikbaarheid van het reagens te constateeren of anders door vergelijking der kristallisaties tot eene conclusie omtrent de aanwezigheid van natrium te kunnen komen. Bij langdurige bewaring wordt het reagens onbruikbaar en moet door een versche oplossing van zuiver uranylacetaat ¹⁾ vervangen worden.

Ammoniumzouten doen zelve met uranylacetaat geen bijzondere kristallisatie ontstaan en onderscheiden zich daardoor o. a. van kaliumzouten (zie hieronder). Overigens kunnen zij gemakkelijk verwijderd worden door verhitting op het voorwerp glas en dit is noodig, daar groote hoeveelheden de kristallisatie van natriumuranylacetaat kunnen verdekken.

Kaliumzouten geven bij gelijke behandeling als boven, met uranylacetaat eveneens eene kristallisatie, die ter herkenning van kalium zeer bruikbaar is. Het kaliumuranylacetaat kristalliseert in tetragonale prisma's, die vaak tot naalden gerekt zijn, en afgesloten worden door een pyramide met een hoek van 56° en die evenals het natriumdubbelzout bij voorkeur ontstaan ter plaatse, waar het vaste kaliumzout nog niet volledig in oplossing is gegaan. Deze kristallisatie, die onmogelijk met die van natrium verward kan worden, is evenwel oorzaak, dat de herkenning van natrium naast kalium door deze reactie tot een zekere verhouding beperkt is, welke voor de opsporing dezer beide naast elkaar niet gunstig is. De reden hiervan ligt niet in het optreden van een tripelacetaat, misschien in het ontstaan van mengkristallen, maar bij gunstige verhoudingen kan men de kristallen

¹⁾ Ik deed de ondervinding op, dat wat men uit den handel als „uranylacetaat” betreft, vaak natriumuranylacetaat blijkt te zijn. Dit blijkt natuurlijk gemakkelijk door een blanco-proef op tetraëders.

der beide dubbelacetaten in hetzelfde preparaat naast elkaar te zien krijgen.

Bij de verhouding Na : K als 1 : 10 als chloriden, ontstaan slechts de tetragonale zuilen en in het geheel geen tetraëders van natrium-uranylacetaat.

Bij 1 : 5 kunnen plaatselijk wel enkele tetraëders worden waargenomen, maar blijft de hoeveelheid van deze tegenover de zuilen van het kaliumdubbelzout toch verre beneden de te verwachten hoeveelheid.

Bij 1 : 2 ontstaan allereerst weer duidelijk de zuilen van kalium, doch na uitdroging dan ook zeer duidelijk de tetraëders van het natrium.

Bij 1 : 1 ontstaan daarentegen nagenoeg alleen tetraëders van natrium, die wel neiging vertoonen om met langgerekte punten uit te groeien, maar een duidelijke kristallisatie van het kaliumdubbelzout wordt reeds dan niet meer zichtbaar.

Voor de aantooning van kalium naast natrium is dus het uranylacetaat in geen geval bruikbaar en dient men met platinachloride te reageeren. Maar ook voor de aantooning van natrium naast kalium is dit reagens niet altijd voldoende en dient bij ongunstige verhouding (reeds van af 1 : 5) eene scheiding (zie hierna) vooraf te gaan.

Het gedrag van *magnesium* tegenover uranylacetaat is eveneens nog niet geheel op te helderen. Terwijl magnesiumchloride daarmede geen kristallisatie geeft, levert daarentegen magnesiumacetaat (dat uit zuiver Mg O, verkregen door verbranding van magnesiummetaal, bereid werd) eene overvloedige kristallisatie van de pseudo-octaëders, zooals die door BEHRENS (l. c. bl. 33) voor het tripelacetaat van Mg, Na en Ur zijn beschreven. De aanwezigheid van magnesium naast natrium (als chloriden) doet zeer zeker de tetraëders van het natriumdubbelzout verdwijnen, maar of de fraaie kristallen, die daarvoor in de plaats komen, nu als tripelacetaat beschouwd mogen worden, komt mij na het bovenstaande twijfelachtig voor. In ieder geval wordt door de aanwezigheid van veel magnesium de zekere herkenning van natrium bemoeilijkt en dient eene scheiding, zij het ook eene partieele, aan de reactie op natrium vooraf te gaan.

b. In de tweede plaats komt *kaliumantimoninaat* als reagens op natrium in aanmerking. Wordt het vaste natriumzout in eene zwak alkalische oplossing van het reagens gebracht, dan kristalliseert het natrium-antimoninaat spoedig of anders na indroging in zeer regel-

matige kristalletjes. Het reagens kan evenwel in oplossing ook weer niet langen tijd in glas bewaard worden, zonder zelve natrium daaruit op te nemen. Magnesium werkt ook hier storend, doordien daarmede hexagonale plaatjes gevormd worden. Ook voor de aantooning van natrium naast kalium is de bruikbaarheid van dit reagens zeer beperkt en o. a. bij de verhouding 1 : 20 reeds onbruikbaar, doordien dan bij indroging slechts wratachtige kristallisaties optreden, die geen duidelijke erkenning van natrium veroorloven.

c. Met *ammoniumfluosilikaat* wordt op natriumzouten de beste reactie verkregen door de verzadigd waterige oplossing van het reagens op het vaste natriumzout aan te wenden. De hexagonale kristallen van natriumfluosilikaat zijn niet te verwisselen met veel grootere en veel sterker lichtbrekende, volkomen kleurloze kristallen, die zich van het reagens door verdamping aan den rand van den druppel afzetten.

Bij aanwezigheid van veel kalium (bijv. 20 maal meer dan Na) liet ook deze reactie in den steek, doordat nog wel een neerslag ontstaat, maar van een fijngekorreld voorkomen, waardoor de zekere herkenning van natrium onmogelijk wordt.

Men kan derhalve bij geen enkele der bekende reacties voor de aantooning van natrium, indien dit naast veel kalium gezocht moet worden, eene scheiding (zie hierna) ontgaan.

Voorproeven op Mg, Li, K en Na in een mengsel.

Men kan op een mengsel van de metalen der restgroep, nadat dit door verhitting van alle ammoniumzouten bevrijd is (wat bij eene kleine hoeveelheid gemakkelijk op den hoek van het voorwerpglas boven een microvlammetje kan geschieden), in den regel rechtstreeks deze metalen door hunne microchemische reacties herkennen, daarbij in het algemeen in het oog houdende dat een eventueel negatief resultaat dan eene scheiding niet overbodig maakt.

Magnesium kan als regel rechtstreeks herkend worden. Alleen zeer veel kalium of natrium kan eene scheiding noodig maken. Naast lithium is dit eerder het geval, hoewel ook naast tamelijk veel lithiumpfosfaat, het magnesiumammoniumfosfaat (o.a. bij de verhouding 1 Mg : 10 Li), dat dan veel neiging heeft tot dendritische kristallisatie, nog herkend kan worden.

De aanwending van citroenzuur, ter onderdrukking van de kristallisatie van lithiumpfosfaat, bevredigde mij hier niet daar dan

ook de magnesiumreactie, reeds bij eene verhouding van Mg : Li als 1 : 10, wegbleef.

Lithium is het minst gemakkelijk rechtstreeks in een mengsel herkenbaar. Het is voornamelijk door de gelijktijdige aanwezigheid van magnesium, dat zoowel het lithiumcarbonaat als het lithiumphosfaat onherkenbaar worden. Reeds naast gelijke deelen magnesium bleek dit het geval, zoodat hier het spectroscopisch onderzoek bij ongunstige verhoudingen voor de rechtstreeksche herkenning veel sneller een resultaat geeft.

Kalium en *natrium* zijn in den regel door middel van de besproken reacties rechtstreeks herkenbaar. Bij ongunstige verhoudingen en ook bij de aanwezigheid van veel kalium naast weinig natrium is evenwel scheiding noodig.

Scheiding van Mg, Li, K en Na.

Het residu der metalen van de restgroep, dat door verhitting van ammoniumzouten is bevrijd, wordt in waterige oplossing (waaraan zoo noodig voor het helder maken een weinig zoutzuur was toegevoegd) bedeed met barietwater in overmaat, namelijk tot de alkalische reactie op curcumapapier duidelijk aantoonbaar is en verdere toevoeging geen precipitatie meer veroorzaakt. Na affiltratie bevindt zich *magnesium* als oxyde op het filter en kan na uitwasschen met water gemakkelijk door enkele druppels verdund zoutzuur worden uitgetrokken en na indamping op het voorwerpglas als magnesiumammoniumphosfaat worden herkend.

Het filtraat wordt van barium bevrijd door koolzuurgas in overmaat in te leiden, daarna door opkoken eventueel gevormd bicarbonaat te ontleden en na bekoeling van het bariumcarbonaat af te filtreren. Deze oplossing wordt op het waterbad met zoutzuur ingedampt tot droog en de chloriden van Li, K en Na uitgetrokken met absoluten alcohol. Dit geschiedt op dezelfde wijze als voor de scheiding van strontium en calcium als nitraten is voorgeschreven (zie blz. 43).

Door verdamping van den alcohol blijft een rest, die met de aangegeven reacties op *lithium* onderzocht kan worden.

Het in alcohol onoplosbare deel kan uit kalium- en natriumchloride bestaan. Indien scheiding van deze door het falen van een der beide rechtstreeksche reacties noodig blijkt te zijn, dient die te geschieden langs twee verschillende wegen, al naar gelang men weinig kalium naast veel natrium of omgekeerd wil opsporen.

Om weinig *kalium* naast veel natrium aan te toonen, zooals dat in alle natriumzouten van den handel voorkomt, kan de precipitatie als kaliumkobaltnitriet benut worden. Men bereidt het reagens door eene oplossing van kobaltnitraat en eene van natriumnitriet (gezuiverd door omkristallisatie), met overmaat verdund azijnzuur bedeed, eerst eenige uren te laten staan, ten einde eventueel daarin voorkomende sporen kalium zich te hebben laten afscheiden. De heldere oplossing van natriumkobaltnitriet wordt daarna gevoegd bij de oplossing van het te onderzoeken zout en een nacht over in rust gelaten. Heeft zich daarna eene troebeling op den bodem afgezet, dan kan die microscopisch onderzocht worden (zie reactie a op kobalt, Chem. Weekbl., 1907, blz. 814); maar ook kan het omgezet worden in het fraaiere kaliumplatinachloride, door het op den platinaspatel hoog te verhitten, het zwarte residu van kaliumoxyde en kobaltoxyde met water uit te trekken, deze oplossing door afdamping met zoutzuur in het chloride om te zetten en hierop volgens reactie a op kalium met platinachloride te reageeren.

Voor de aantooning van weinig *natrium* naast veel kalium moet dit laatste metaal verwijderd worden, hetzij als kaliumperchloraat of als kaliumbitartraat. De eerste methode werd door mij aanbevolen in *Ned. Tijds. v. Ph. Chem. Tox.*, 1900 blz. 116; doch het werken met overchlorzuur zelve, dat later door bewaring in glas daaruit aanzienlijke hoeveelheden natrium bleek te hebben opgenomen, is te verbeteren door dit reagens te vervangen door ammoniumperchloraat, dat uit versch gedestilleerd overchlorzuur, door neutralisatie met ammonia en indamping tot droog, wordt bereid. Men heeft de oplossing van het te onderzoeken zoutmengsel hiermede in overmaat te bedeeën, in te dampen tot droog en daarna met water (of voor nog geringere sporen natrium met spiritus van 95 pCt.) te extraheeren, om het natriumperchloraat naast de overmaat ammoniumperchloraat in oplossing te krijgen. Door verhitting van het droogresidu dezer oplossing wordt het ammoniumzout vervluchtigd (tegen 500°) en het natriumzout in natriumchloride omgezet. Op dit laatste is dan op de gewone wijze de reactie met uranylacetaat in te stellen.

De tweede methode is in beginsel aangegeven door HEMMES (*mikrochemische Glasanalyse*, blz. 22—25) en in hare uitvoering door mij verbeterd (*Pharm. Weekbl.*, 1902, blz. 577), zoodat zij op de volgende wijze in staat is om nog 1 pCt. Na naast K aan te toonen: Bij de oplossing der chloriden in weinig water op een horlogeglas wordt

wijnsteen zuur in overmaat gevoegd en na omroeren met een platina draad eenige minuten in rust gelaten. Daarna wordt alcohol toegevoegd, gemengd en op het waterbad tot droog afgedampt, waarna deze bedeeeling en afdamping met alcohol nog 2 à 3 malen herhaald wordt, om sporen zoutzuur te verwijderen, die anders de vorming van het kaliumbitartraat onvolledig maken. Na de laatste maal tot droog te zijn afgedampt en bekoeld, wordt meer alcohol op het residu gebracht, maar nu niet omgeroerd. In enkele minuten is het natriumbitartraat (met de overmaat wijnsteen zuur) voldoende in den alcohol opgelost; deze oplossing wordt in den platina lepel tot droog verdampt, het residu gegloeid, het achterblijvende carbonaat in verdund zoutzuur opgenomen.

Daar het zuiverste wijnsteen zuur van den handel nog altijd gemakkelijk aantoonbare sporen natrium bleek te bevatten, moet het voor dit doel gezuiverd worden. Dit gelukte niet door herhaalde omkristallisatie, maar wel door eene geconcentreerd waterige oplossing van wijnsteen zuur met aether, door automatische perforatie, te extraheeren.

Het onderzoek op *ammonium* geschiedt door middel van platina chloride, op volkomen analoge wijze als bij kalium (reactie a) is beschreven. Het spreekt van zelf, dat voor dit onderzoek de oorspronkelijke stof gebruikt moet worden, waaraan door destillatie tusschen twee horlogeglazen met versch uitgegloeide kalk (in overmaat) de vluchtige basis wordt onttrokken. Nadat het verkregen destillaat met overmaat zoutzuur is ingedampt tot droog, is het aan te bevelen om veiligheidshalve het ammonium chloride nog door sublimatie van den hoek van het voorwerp glas te zuiveren, zoodat men gewaarborgd is tegen verwisseling met sporen kalium, welke door overspatten met de ammonia konden zijn medegegaan.

Amsterdam, Jan. 1908.

Pharm. Chem. Labor. der Universiteit.

Aluminium en de spanningsreeks

DOOR

J. J. VAN LAAR.

1) Mijn vriend Dr. CH. M. VAN DEVENTER te Weltevreden vraagt mijne meening aangaande zijne hypothese, dat het abnormale elek-

trische gedrag van gewoon aluminium wordt verklaard uit het „beginsel van den lekkenden isolator” (zie zijn in gemeenschap met Dr. H. VAN LUMMEL in het Chem. Weekbl. No. 47 van 1907 gepubliceerde stuk; ook het stukje in No. 39). Het lijkt mij het beste mijne denkbeelden aangaande deze kwestie in het Chemisch Weekblad te publiceren, daar niet alleen de schrijvers (v. D. en v. L.), maar ook hunne lezers ongetwijfeld belang bij deze kwestie hebben.

Het is dan mijne meening, dat de genoemde hypothese *niet* de juiste is.

2) Immers, het doet bij het optreden van een *potentiaalverschil* tusschen metaal en vloeistof *absoluut niets* ter zake, of de vloeistof (of het beschermende laagje) slecht of goed geleidend is. Al is de vloeistof (of het huidje) nog zoo slecht geleidend (de „lekkende” isolator), het vereischte potentiaalverschil komt tóch in *onveranderde grootte* tot stand. De slechte geleidbaarheid zal alleen den weerstand enorm vergrooten; deze kan zóó groot worden, dat de stroom in het geheel niet doorgaat, omdat de stroomintensiteit praktisch = 0 is.

3) Het optredende potentiaalverschil nu wordt alleen beheerscht door de *electromotorische werkzaamheid* aan het metaaloppervlak. Een goed voorbeeld is het platina. Dit is een der meest „elektronegatieve” metalen; het potentiaalverschil vloeistof—platina is ongeveer $-1,14$ Volt, indien n.l. de vloeistof een normale oplossing van Pt \cdots ionen in H_2O is. Maar men weet dat deze ionen in verdund H_2SO_4 niet gevormd werden; het platina is dan een *indifferente* elektrode, die tengevolge der H_2 -ontwikkeling bij den stroomdoorgang in het element (geopend geteekend)

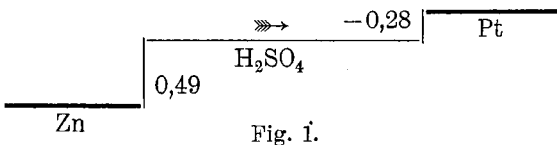
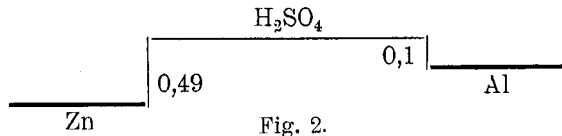


Fig. 1.

tot een „waterstof-elektrode” wordt, waarvan het potentiaalverschil: H-ionen (in de vloeistof) — H_2 (bij 1 atm.) ongeveer $-0,28$ Volt bedraagt. De elektromotorische kracht van dat element zou dus circa $0,49 - (-0,28) = 0,77$ Volt bedragen, in plaats van $0,49 - (-1,14) = 1,63$ Volt, wanneer de vloeistof b.v. $PtCl_4$ was, in H_2O opgelost.

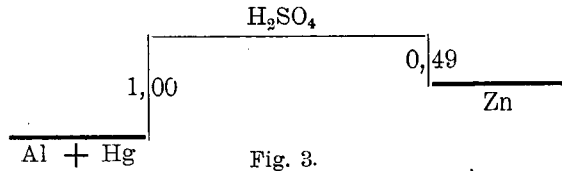
Geheel op dezelfde wijze gaat het nu met het „gewone” aluminium. Het beschermende huidje (oxydlaagje?) belet de vorming van Al \cdots ionen, en in plaats daarvan wordt het aluminium weer een gewone waterstofelektrode. Is de meting $\Delta = 0,4$ juist, dan zou het potentiaal-

verschil: H-ionen in het verdunde $H_2SO_4 - H_2$ hier ongeveer 0,1 Volt bedragen ($0,5 - 0,1 = 0,4$).



Dat de H_2 -elektrode hier een andere waarde heeft dan bij het platina, zal wel door den (onbekenden) invloed van het oxydlaagje veroorzaakt worden. Dat de *aard* der elektroden een grooten invloed uitoefent op die waarde, is genoegzaam bekend (zie o. a. in mijn Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie bij de galvanische polarisatie, bl. 273–274; ook bij de gasketens, bl. 157–160).

Bij het *geamalgameerde* aluminium daarentegen kan het aluminium zelf elektromotorisch werken; daarbij zal het potentiaalverschil van het amalgaam tengevolge van den enormen afstand van Al en Hg (zie l. c. p. 224--228) geheel aan dat van zuiver aluminium, n.l. ongeveer 1,00 Volt gelijk zijn. De electromotorische kracht van het



element Al–Zn is dan ongeveer $1,00 - 0,49 = 0,51$ Volt, terwijl thans niet Al, als in fig. 2, maar Zn de hoogste (absolute) potentiaalwaarde heeft.

4) Wat nu ten slotte het door VAN DEVENTER EN VAN LUMMEL vermelde gedrag van magnesium betreft, waar het magnesium omspoeld was door verschillende mengsels van alcohol en water, zoc is de verklaring hiervan al zeer eenvoudig. Ook hier behoeft men er den „lekkenden” isolator niet bij te halen.

In die alcohol-watremengsels lost n.l. het onderliggende H_2SO_4 gedeeltelijk op. De concentratie der gevormde Mg-ionen zal wel veel geringer zijn dan in zuiver H_2O , maar dit oefent op de waarde van het potentiaalverschil door den logaritmischen vorm, waarin de concentratie voorkomt, niet veel invloed uit. Van veel grooter invloed is het feit, dat de „oplossingsdruk” van een metaal in alcohol *veel geringer* is dan in water (zie de proeven van JONES, besproken in mijn Lehrbuch, bl. 142–144). Het groote potentiaalverschil van magnesium tegenover zijne ionen in zuiver water zal dus aanmerkelijk verlaagd

worden bij toevoeging van alcohol. Eindelijk komt er een mengsel, waar de elektrode zal „omslaan” (VAN DEVENTER vond resp. 95 %, 98 %, 100 % alcohol). Het alcoholgehalte, waarbij de omslag plaats vindt, hangt af van de concentratie der Mg-ionen; hierdoor wordt wellicht verklaard, dat bij verschillende proeven verschillende cijfers werden gevonden.

Hilversum, 9 Februari 1908.

Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

Vergadering van 25 Januari 1908.

J. J. BLANKSMA. „*Over de constitutie van het oxymethyldinitrobenzonitril van VAN GEUNS*”.

Door nitratie met salpeterzuur-zwavelzuur had VAN GEUNS uit het oxymethyl- resp. oxyaethyl-nitrobenzil, $C_6H_5(OCH_3)CNNO_2$ (1.2.3.) dinitroderivaten verkregen. Deze lichamen bevatten een zeer beweeglijke nitrogroep, die gemakkelijk vervangbaar is door andere groepen; doch de plaats der nitrogroepen ten opzichte van elkaar was nog niet bepaald, en evenmin was uitgemaakt welke de beweeglijke was.

De plaatsbepaling der nitrogroepen is thans verricht op analoge wijze als dit vroeger bij het trinitrophenetol geschied was, n.l. reductie van een der nitrogroepen tot NH_2 , diazoteeren en vervanging door waterstof. Het aldus verkregen oxymethyl-nitrobenzil bleek een ander te zijn dan dat waarvan was uitgegaan en door overvoering in een bekend nitrosalicylzuur kon hiervan de constitutie bepaald worden. Tevens werd de structuur van het tweede oxymethyl-nitrobenzil nog vastgesteld via de nitroverbinding daarvan. Aldus bleek dat de nitrogroepen stonden op de plaatsen 3 en 4, en dat de op 3 staande NO_2 groep de beweeglijke was.

Behalve de constitutie van deze lichamen werd ook nog die van het dinitrodimethoxybenzonitril bepaald.

F. M. JAEGER. „*Over de analogie in kristalvorm bij de halogeensubstitutieproducten van koolwaterstoffen met open koolstofketen*”.

Uit de theorie van BARLOW en POPE laten zich kristalvormanalogieën voorspellen van in substitutieverband staande molekuulsoorten. Inderdaad worden deze analogieën ook gevonden, en in deze verhandeling worden er weer eenige beschreven. Kristallografisch worden

thans behandeld: tetrajoodaethyleen, acetyleendijodide, aethyleendi-jodide, tetramethylmethaantetrabromide en het di- en tetrabromide van 1-3-5 hexatrieën. De nauwe kristallografische verwantschap van deze lichamen wordt aangetoond. Voor bijzonderheden zij naar het met vele teekeningen voorziene origineel verwezen. G. L. V.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Lid:

J. C. HARTOGS, Chem. Docts., 150 Toleshill-Road, Coventry, England.

Candidaat-Leden:

Dr. H. VAN GULIK, Directeur-scheikundige van het Boter- en kaas-contrôle-station „Zuid-Holland”, 's-Gravenhage,
voorgesteld door: Dr. J. D. FILIPPO, 's-Gravenhage, en
Dr. H. E. TH. VAN SILLEVOLDT, Leiden.

J. R. N. VAN KREGTEN, chem. cand., Spilsluizen, 2de Drift 5,
voorgesteld door: Dr. J. HUISINGA, Groningen en

E. M. VAN DER ZIJL, scheik. ing., Groningen.

Adresverandering:

E. L. SELLEGER, T., Directeur der Papierfabriek „Gelderland”, Hees bij Nijmegen, Voorstadslaan 240.

H. BAUCKE, *Secretaris*,
Amsterdam, Da Costakade 104.

Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Dr. F. M. JAEGER, benoemd lector in scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Groningen zal Woensdag 25 Maart zijne colleges aanvangen met eene openbare les.

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het doctoraal-examen in de pharmacie de Heer A. L. BOSCH.

Voor het tijdvak van heden tot en met 31 Augustus 1908 is benoemd tot assistent voor de anorganische en physische scheikunde aan de Technische Hoogeschool te Delft, Dr. C. VAN ROSSEM, aldaar.

Bij Kon. Besl. van 18 dezer is, met ingang van 1 Maart, benoemd tot tijdelijk bacteriologisch onderzoeker bij het bestuur der visscherijen op de Schelde en Zeeuwsche Stroomen, de Heer J. H. HEYMAN, chemisch ingenieur te Bergen op Zoom.

Correspondentie.

P. R. te A. Opgelost acetyleen wordt in den handel gebracht door „Acetylena”, Acetyleengas- en benzine-maatschappij, Rotterdam (Kantoor: Leuvehaven 36, Fabriek: Nesserdijk 221).