

# 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. 11.**

**Amsterdam, 14 Maart 1908.**

**5<sup>e</sup> Jaargang.**

INHOUD: G. DE VOLDERE en W. DE SMET, Aangaande „Een vraagstuk van Gasanalyse” door P. ANEMA en CH. M. VAN DEVENTER. — H. J. F. DE VRIES, De bepaling van kali volgens de platinachloridemethode, IV. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

**Aangaande „Een vraagstuk van Gasanalyse” door**

**P. Anema en Ch. M. van Deventer,**

**verschenen in No. 5 - 1908 van het Chemisch Weekblad,**

DOOR

**GEORGES DE VOLDERE, ingenieur, Repetitor aan de Gentsche Hoogeschool, en WILLEM DE SMET, ingenieur.**

Dit artikel, waarin de behendigheid van een rekenkundig oogpunt niet te miskennen valt, getuigt nochtans dat de schrijvers gansch de uitgestrektheid van het vraagstuk niet ingezien hebben, en alzoo bepaalde feiten aanhalen, die slechts bijzondere gevallen zijn van eenige algemeene wetten, toepasselijk op de analyse van brandbare gassen, en welke wij hebben doen kennen in een opstel, dat reeds verscheen in 1906. <sup>1)</sup>

Wij denken het niet misplaatst hier aan deze wetten te herinneren, en tot meerdere duidelijkheid zullen wij beginnen eene tabel weer te geven, waarop wij ons gesteund hebben, en die wij denken zeer nuttig te zijn bij het oplossen der vraagstukken van gasanalyse. Wij hebben de verschillende brandbare gassen in groepen verdeeld. De elementen uit een en dezelfde groep gehoorzamen aan dezelfde wetten uit het oogpunt van verbranding bezien.

<sup>1)</sup> Etude sur l'analyse des gaz combustibles, par G. DE VOLDERE et G. DE SMET; Revue génér. de chimie pure et appl. No. 23, 1906.

Gassen.	A. Volumen.	B. Volumen zuurstof noodig tot verbranding.	C. Volumen der samen- trekking.	D. Volumen koolzuur door de verbranding voort- gebracht.	
$C_nH_{2n+2}$	m	$\frac{3n+1}{2} m$	$\frac{n+3}{2} m$	nm	$H_2 \dots n = 0$
$C_nH_{2n}$	p	$\frac{3n+0}{2} p$	$\frac{n+2}{2} p$	np	
$C_nH_{2n-2}$	q	$\frac{3n-1}{2} q$	$\frac{n+1}{2} q$	nq	
$C_nH_{2n-4}$	r	$\frac{3n-2}{2} r$	$\frac{n+0}{2} r$	nr	$\left. \begin{array}{l} O_2 \dots n = 0 \\ CO \dots n = 1 \end{array} \right\}$
$C_nH_{2n-6}$	s	$\frac{3n-3}{2} r$	$\frac{n-1}{2} s$	ns	$CO_2 \dots n = 1$

Opmerking: Deze tabel toont ook aan, dat de gassen  $H_2$ ,  $O_2$ , CO en  $CO_2$  mogen beschouwd worden als koolwaterstoffen, voor zoover het de verbranding betreft.

Het probleem, dat wij hebben aangevat, was het volgende: hoeveel gassen mag een mengsel bevatten om het te kunnen ontleden door eene enkele verbranding? Dit vraagstuk, in geheel zijne uitgestrektheid behandeld, geeft *al* de gevallen van oplosbaarheid en niet alleen *enkele*, zooals dit het geval is in het artikel der Heeren ANEMA en VAN DEVENTER. Na ééne eudiometrische bewerking beschikken wij over 4 gegevens, A, B, C en D, en kunnen wij bijgevolg 4 vergelijkingen opstellen. Stellen wij door x, y, z, enz. de volumina voor der verschillende gassen van het mengsel, dan hebben wij:

$$f_1(xyz\dots) = A$$

$$f_2(xyz\dots) = B$$

$$f_3(xyz\dots) = C$$

$$f_4(xyz\dots) = D$$

hetgeen zou kunnen doen gelooven, dat wij 4 onbekenden, dus 4 gassen kunnen bepalen door ééne verbranding. Dit is nochtans niet zoo, want ónder de konstanten A, B, C, D hebben wij altijd voor de gassen in kwestie de voorwaarde:  $A + B = C + D$ . Dus een der vergelijkingen vervalt, hetgeen aantoon, dat wij, in het algemeen, slechts 3 dier gassen kunnen ontleden.

I. Wij hebben daarna opgezocht in welk geval eene nieuwe voorwaarde zich bij de eerste komt voegen, die alzoo het getal vergelijkingen tot

twee doet vervallen, en wij hebben in het reeds aangeduid artikel doen blijken, dat dit het geval is voor gassen eener zelfde groep.

Bijvoorbeeld voor de groep  $C_nH_{2n+2}$  hebben wij  $A = \frac{2C - D}{3}$ . Dus

telkens wanneer wij een mengsel hebben van gassen eener zelfde groep, mag het aantal het getal twee niet te boven gaan en dan nog moet men er de samenstelling van kennen.

Wij hebben doen opmerken, dat uit het oogpunt van verbranding waterstof  $H_2$  in de eerste groep mag gerangschikt worden ( $C_nH_{2n+2}$ , voor  $n = 0$ ). Dit hebben de Heeren ANEMA en VAN DEVENTER niet gezien, anders zouden zij het probleem niet in den vorm hebben opgevat, dien zij er aan hebben gegeven, n.l. dat, in plaats van een mengsel te onderzoeken van twee koolwaterstoffen met waterstof, zij onmiddellijk drie koolwaterstoffen konden nemen, want al de gevolgtrekkingen, die zij thans kunnen maken, hebben geenen algemeenen zin.

Als resultaat immers geven zij op dat een mengsel  $CH_4 + C_2H_6 + H_2$  onoplosbaar is; dit is natuurlijk, en wij hebben aangetoond waarom; nochtans is de opvatting te eenzijdig, aangezien hetzelfde kan gezegd worden telkens wanneer men 3 gassen heeft eener zelfde groep, zooals:  $CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8$ ;  $C_2H_4 + C_3H_6 + C_4H_8$ ;  $CO_2 + C_6H_6 + C_8H_{10}$  enz.

Wij mogen dus zeggen, dat de schrijvers in de mengsels, die waterstof bevatten, iets bijzonders hebben gezien, hetgeen echter geen reden heeft.

II. Wij hebben dus bewezen, dat het maximum gassen in een mengsel eener zelfde groep twee is, omdat twee voorwaarden twee der vier voorgestelde vergelijkingen doen vervallen. Om het vraagstuk volledig te maken moeten wij nog onderzoeken of soms in andere gevallen (gassen die niet tot een zelfde groep behooren) dezelfde verschijnsels zich niet voordoen; om tot dit resultaat te komen, moeten wij dus zien of onder A, B, C en D andere betrekkingen mogelijk zijn buiten de reeds aangetoonde.

Het vraagstuk zal aldus volledig opgelost zijn, hetgeen niet mag gezegd worden, wanneer men de methode der schrijvers van het artikel in kwestie volgt; zelfs wanneer men de opmerking aangaande de waterstof ter zijde laat. Zij onderzoeken immers een mengsel:

$x$  c.c.  $C_p H_q + y$  c.c.  $C_{p_1} H_{q_1} + z$  c.c.  $H_2$

en komen dus tot de eindvergelijking:

$$(2p_1 - p_1q + pq_1 - 2p) y = 4p (B - C - \frac{3A}{2}) - qD + 2D,$$

waarin zij onderzoeken, voor welke waarden van  $p$  en  $q$  de coëfficiënt van  $y$  gelijk nul zal zijn. Dit nu komt er op neer, eene vergelijking met twee onbekenden op te lossen, hetgeen een onbepaald vraagstuk is, op zoovele wijzen op te lossen als men maar wil. Wij denken dat daarbij komt, dat de schrijvers al de gevallen niet hebben kunnen opgeven en zich voldaan hebben verklaard met de onoplosbaarheid te doen blijken van zekere bijzondere mengsels, die weinig of geen belang hebben in de studie der gasanalyse.

Daar wij juist den tegenovergestelden weg hebben gevolgd, kan dezelfde kritiek op onze methode niet toegepast worden.

Wij herinneren er aan, dat voor gassen, die alle niet tot dezelfde groep behooren, ons drie vergelijkingen overblijven. Wanneer eene dezer drie vervalst, dan moet de determinant der coëfficiënten van de onbekenden nul zijn; wij hebben onderzocht, wanneer dit verschijnsel zich voordeed, en komen dus tot de volgende resultaten (loc. citat.), waarin de verschillende mengsels, door de Heeren ANEMA en VAN DEVENTER aangeduid, alle als bijzondere gevallen begrepen zijn, zooals wij verder zullen aantonen.

Door  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  en  $e$  duiden wij de verschillende groepen  $C_nH_{2n+2}$ ,  $C_nH_{2n}$ ,  $C_nH_{2n-2}$ ,  $C_nH_{2n-4}$ ,  $C_nH_{2n-6}$  aan, en wij zullen bewijzen, dat in de volgende gevallen de mengsels onoplosbaar zijn:

$$\left. \begin{array}{l} a, b, c \\ b, c, d \\ c, d, e \\ a, c, e \end{array} \right\} \dots n' = \frac{n + n''}{2}$$

$$\left. \begin{array}{l} a, b, d \\ b, c, e \end{array} \right\} \dots n' = \frac{n'' + 2n}{3}$$

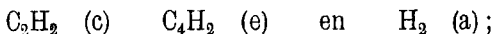
$$a, b, e \dots n' = \frac{n'' + 3n}{4}$$

$$a, d, e \dots n' = \frac{n + 3n''}{4}$$

$$\left. \begin{array}{l} c, a, d \\ b, d, e \end{array} \right\} \dots n' = \frac{n + 2n''}{3}$$

$n$ ,  $n'$  en  $n''$  hebben wederkeerig betrekking op den eersten, den tweeden en den derden term van ieder mengsel. Wanneer dus aan deze vergelijkingen voldaan wordt, is een mengsel van drie gassen onoplosbaar. Aangezien wij het probleem in algemeenen vorm hebben behandeld (wij steunen hierop) kunnen andere gevallen zich onmogelijk voordoen.

Wij zullen thans aantonen, dat al de gevallen der schrijvers in de onze begrepen zijn:



voor a, c, e moeten wij hebben  $n' = \frac{n + n''}{2}$ , hetgeen werkelijk zoo

$$\text{is: } 2 = \frac{4 + 0}{2}.$$

Wanneer men dezelfde bewerking doen wil voor al de andere voorgestelde mengsels, zal men tot hetzelfde resultaat komen.

Tot zoover het artikel der Heeren ANEMA en VAN DEVENTER. Wij denken ons doel bereikt te hebben, met te bewijzen, dat hétgeen wij in het jaar 1906 gepubliceerd hebben, niet alleen alles bevat, wat in het bedoelde artikel te vinden is, maar terzelfder tijd het geheele vraagstuk der gasanalyse oplost, voorzoover wij alleen de gassen behandelen, waarvan sprake is in onze tabel, en welke, aan den anderen kant, uitsluitend die zijn, welke men eudiometrisch zal willen ontleden. Teneinde alle overbodige herhalingen te vermijden, verzoeken wij den lezer verdere inlichtingen aangaande het probleem der gasanalyse, indien het genoeg belang inboezemt, te willen zoeken in het artikel, waar wij reeds enkele malen op teruggekomen zijn; buiten de kwesties in deze regelen aangehaald, zal hij daarbij de oplossing vinden van het vraagstuk: „Hoe moet men eudiometrisch twee groepen van elkander scheiden?”

Op deze theorieën steunend, hebben wij ook een tweede artikel doen verschijnen, getiteld: „*Nouvelle méthode d'analyse des gaz combustibles*”, in dezelfde revue No. 12, 1907, waarin wij het middel hebben aangeduid om een geheel onbekend mengsel van gassen, minstens wat de groep betreft, te bepalen; wij hebben daarbij er voor gezorgd de verschillende fouten aan te duiden, waaraan de bestaande methoden onderhevig zijn.

Wij hebben het noodzakelijk geacht op het artikel der Heeren ANEMA en VAN DEVENTER de noodige aanmerkingen te maken, niet om er de verdienste van te verminderen, doch enkel om, ten dienste der wetenschap, de onderzoekingen kenbaar te maken, welke wij op het gebied der gasanalyse verricht hebben. Wij denken hierdoor nuttig werk verricht te hebben, aangezien deze studie, volgens onze meening, het aanleeren van dit deel der analytische chemie veel kan vergemakkelijken en ons onmiddellijk aantoon, wat wij van eene eudiometrische ontleding te verwachten hebben.

Gent, Februari '08.

## De bepaling van kali volgens de platinachloride- methode

DOOR

H. J. F. DE VRIES.

4.

Uit de in de vorige artikelen<sup>1)</sup> vermelde analyses is met beslistheid gebleken, dat de methode voor bepaling van kali, waarbij het  $K_2PtCl_6$  gewogen wordt, in kaliumchloride en in mengels van KCl met de chloriden van Na en Mg, behoort tot een van de nauwkeurigste analytische methoden, die wij bezitten, mits goed filtermateriaal gebruikt wordt en de voorschriften tot in bijzonderheden worden opgevolgd.

Is dit het geval, dan kunnen dus dergelijke grootte verschillen, als in ons eerste artikel<sup>2)</sup> als voorbeelden zijn aangehaald, onmogelijk een gevolg zijn van de kalibepaling als zoodanig, doch moeten andere oorzaken in 't spel zijn.

Deze zullen gezocht moeten worden in de omstandigheden, die zich voordoen bij de verwijdering van het zwavelzuur uit de zouten, waarin in de praktijk de kali bepaald moet worden, zooals in kainiet, patent-kalimagnesia, enz.

### 4. Bepaling van kali in tegenwoordigheid van zwavelzuur.

We onderscheiden hier de methoden zonder en met voorafgaande verwijdering van het zwavelzuur. De eerste groep, waartoe de methoden van LINDO-GLADDING, VOGEL-HAEFCKE, CORENWINDER-CONTAMINE, NEUBAUER en anderen behooren, zal hier niet nader besproken worden, maar ik zal mij alleen bepalen tot die methoden, waarbij, alvorens met platinaoplossing in te dampen, eerst het zwavelzuur uit de oplossing wordt neergeslagen.

Reeds sedert een lange reeks van jaren gebeurt dit bij het analyseeren van kalizouten door een oplossing van bariumchloride toe te voegen aan de tot koken verhitte, met zoutzuur aangezuurde oplossing dier zouten, totdat geen neerslag van  $BaSO_4$  meer ontstaat.

Ook is daarvoor wel aanbevolen strontiumchloride, bariumhydr-

1) Chemisch Weekblad 1907, blz. 231, 333, 455.

2) " " " " 231.

oxyde of koken met een brij van versch gepraecipiteerd bariumcarbonaat <sup>1)</sup>, maar de nu nog algemeen toegepaste methode is de eerstbedoelde. Zij is afkomstig van STOHMANN, en met kleine wijzigingen overgenomen in de „Methoden van onderzoek aan de Rijkslandbouwproefstations”, waar zij als volgt beschreven staat:

„Van de gefiltreerde oplossing (van het kalizout) worden 50 cM<sup>3</sup> (= 1 gram der stof) genomen, deze met zoutzuur zwak zuur gemaakt, in de kookhitte het zwavelzuur *nauwkeurig* door bariumchloride neergeslagen, na afkoeling op 100 cM<sup>3</sup> gebracht en gefiltreerd. Van het filtraat worden 50 cM<sup>3</sup> voor de kalibepaling gebruikt. Hiertoe worden 10 cM<sup>3</sup> der platinachloride-oplossing toegevoegd en dan de massa tot bijna droog ingedampt.” Het uitwasschen gebeurt met alcohol van 80 vol. proc., het drogen bij 120°.

Verschillende onderzoekers, die deze methode hebben nagegaan, wijken tamelijk veel af, wat betreft de bijzonderheden, die in acht zijn te nemen bij het neerslaan van het zwavelzuur, zoodat over de volgende punten veel verschil aan meening heerscht:

A. Hoeveel zoutzuur moet toegevoegd worden?

B. Wat is de invloed van een overmaat van BaCl<sub>2</sub> en kan het gewogen K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> als zuiver beschouwd worden?

C. Welken invloed heeft de vorming van het BaSO<sub>4</sub> op de uitkomsten, a) door het volume, waarmede geen rekening gehouden wordt, b) door de absorptie (occlusie) van kaliverbindingen.

A. STOHMANN <sup>2)</sup> zelf slaat het zwavelzuur nog neer in de niet aangezuurde oplossing, spreekt althans niet van eerst aanzuren. Hij is tevreden, als hij inplaats van 100 %, 99 % K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vindt: „also ein Resultat, welches vollständig genügend ist”.

PRECHT <sup>3)</sup> slaat met bariumchloride neer bij een temperatuur van 80–90° en voegt op één deel kalizout 0,5 dl. zoutzuur toe.

WEST <sup>4)</sup> lost bij de analyse van kaliumsulfaat 10 gr. van het zout op in 250 cM<sup>3</sup> water en 25 cM<sup>3</sup> zoutzuur van 25%, zoodat hij dus het SO<sub>3</sub> neerslaat in een oplossing met 1,5 % HCl. Bovendien gebruikt hij ook nog een met zoutzuur aangezuurde bariumchloride-oplossing.

FRESENIUS <sup>5)</sup> slaat neer in een oplossing met slechts 0,1 % HCl., evenzoo doen EGGERTS en NILSON <sup>6)</sup> (Zweedsche methode).

<sup>1)</sup> Dr. SJOLEMA in Chemik. Zeit. 1902. blz. 1014.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 5, 306 (1866).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 509 (1879).

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 20, 357 (1881).

<sup>5)</sup> Quantitat. Analyse II, 292.

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 38, 171–188 (Referaten.)

TIETJENS<sup>1)</sup>, chemicus te Stassfurt, praecipiteert in een oplossing met 0,8 % HCl; de „Untersuchingsmethoden” van Stassfurt, zooals die in 1907 geldend waren, schrijven voor bij kainiet en andere „Rohsalze”, e n concentratie van 0,6 % HCl en bij zwavelzure kalimagnesia 1,6 % HCl (neerslaan in de steeds kokende vloeistof). Beide gebruiken een aangezuurde oplossing van bariumchloride.

De Nederlandsche proefstations geven de hoeveelheid zoutzuur niet aan, zooals we boven zagen, en maken geen onderscheid met de hoeveelheid zoutzuur bij kainieten of patentkali's.

Sedert jaren wordt te Groningen onder *zwak* aanzuren verstaan toevoeging van 2 tot 4 druppels zoutzuur van 25 % bij 50 cm<sup>3</sup> der oplossing, zoodat wij werken bij een concentratie van  $\pm$  0,1 % HCl, dezelfde concentratie, die HINTZ-WEBER voorschrijven bij de quantitative bepaling van SO<sub>3</sub>, terwijl met neutrale bariumchloride-oplossing wordt neergeslagen.

De verschillende voorschriften loopen dus uiteen van 0,1 tot 0,8 % HCl voor kalirohsalze en voor kalimagnesia van 0,1 tot 1,6 % HCl. Toevoeging van zoutzuur is noodig, omdat in neutrale oplossing het BaSO<sub>4</sub> te fijn neerslaat en zoo langzaam bezinkt, dat men te lang moet wachten, alvorens een nieuwe hoeveelheid BaCl<sub>2</sub> kan toegevoegd worden. Daar nu reeds 0,1 % HCl in dit opzicht gunstig werkt, is er geen reden om meer zoutzuur te gebruiken, te meer nog, omdat de oplosbaarheid van BaSO<sub>4</sub> door meer zoutzuur wordt verhoogd.

Aan den anderen kant geeft PRECHT echter op, dat aangezuurd moet worden, omdat in *neutrale* oplossing veel K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> met 't BaSO<sub>4</sub> wordt meegesleept, waardoor verschillen tot 1 % kunnen ontstaan.

Waarom sommige onderzoekers zoo veel zoutzuur toevoegen, ja zelfs met zure bariumchloride-oplossing neerslaan, daarvoor geven zij geen redenen op. Wellicht werd het gedaan in de meening, dat meer zoutzuur ook beter de adsorptie van K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> door 't BaSO<sub>4</sub> zou tegen gaan, omdat men door koken met verdund zoutzuur, zelfs van 't niet gegloeide BaSO<sub>4</sub>, de kali weer in oplossing kan brengen.

Hierop kom ik later terug, doch de meening van PRECHT, dat aanzuren noodig is, om de adsorptie van kali tegen te gaan, moet ik weerspreken, daar ik bij de analyse van 1 gram zuiver K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, praecipiteerende *zonder aanzuring*, vond 1,3825 gr. en 1,3812 gr. K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (dus voor 1/2 gr. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), en *met aanzuring* 1,3822 (gemiddelde van 6 bepalingen). Aanzuren bleek dus niet den minsten invloed te hebben.

1) LUNGE, Chemisch-technische Untersuchingsmethoden.



B. Wil men zeker zijn, dat al 't  $\text{SO}_3$  is verwijderd, dan moet een geringe overmaat van  $\text{BaCl}_2$  gebruikt worden, en men slaagt er het best in deze overmaat zoo klein mogelijk te houden, door ook de concentratie van het zoutzuur zoo klein mogelijk te nemen. De oplosbaarheid van 't  $\text{BaSO}_4$  is dan ook gering en men kan dan tegen het einde der reactie ook 't gemakkelijkst zien of een druppel van de bariumchloride-oplossing al of niet nog een geringe troebeling doet ontstaan.

Wel kunnen voor 't wegnemen van te groote overmaat  $\text{BaCl}_2$  weer een paar druppels verdund zwavelzuur gebruikt worden, maar toch blijft het nauwkeurig neerslaan van het zwavelzuur een kwestie van veel routine en het zwakke punt van de STOHMANN'sche methode, zoodat men zich er van behoort te overtuigen, dat de filtraten werkelijk vrij zijn van  $\text{SO}_3$ , en zoo ja, of de overmaat van  $\text{BaCl}_2$  ook te groot is.

Reeds in 1896 vestigden VOGEL-HAEFCKE<sup>1)</sup> de aandacht op deze moeielijkheden: „dikwijls is de praecipitatie van het  $\text{SO}_3$  nog niet geëindigd, zelfs als er niet dadelijk een neerslag ontstaat, zoowel met  $\text{BaCl}_2$  als met  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Men kan dan het geval hebben, dat men in het filtraat zoowel met een overmaat van  $\text{BaCl}_2$  als met een overmaat van  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na eenigen tijd een flinke troebeling krijgt. Bij het indampen met  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  kan zich dan nog  $\text{BaSO}_4$  afscheiden, wat dan komt bij het  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ .”

Opnieuw werd hierop weer de aandacht gevestigd, speciaal voor sterk zure oplossingen door de publicatie<sup>2)</sup> van Dr. SJOLLEMA en VAN 't KRUYSS. De laatste vond, dat in 75 cM<sup>3</sup> zoutzuur van 4.50 %  $\pm$  20 mgr  $\text{BaSO}_4$  in oplossing bleef.

Dat de overmaat van  $\text{BaCl}_2$  zoo klein mogelijk moet zijn hangt samen met de eigenschappen van 't  $\text{BaPtCl}_6$  ten opzichte van alcohol.

Volgens PRECHT<sup>3)</sup> kristalliseert dit zout met 8 aq, als men een oplossing van  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  met een overmaat van  $\text{BaCl}_2$  naast sterk zwavelzuur laat verdampen.

ROHLAND<sup>4)</sup> zegt echter, dat 't zout zich pas vormt boven 80° en verlangt daarom, dat bij 't indampen met  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  van kali-oplossingen, waarin  $\text{BaCl}_2$  voorkomt, het waterbad minstens op 90° moet zijn, daar zich anders  $\text{BaCl}_2$  en niet het dubbelzout afscheidt.

PRECHT toonde aan, dat  $\text{BaPtCl}_6$  zoo goed als geheel gesplitst wordt

1) Versuchsstationen 47, 97-142.

2) Chemisch Weekbl. 1907 blz. 590.

3) Zeitschr. f. anal. Ch., 18, 509 (1879).

4) Zeitschr. f. anorgan. Chem., 16, 356.

door koken met absoluten alcohol en geeft op, hoeveel  $\text{BaPtCl}_6$  ontleed wordt: door behandeling met absoluten alcohol van ingedampde mengsels van één molec.  $\text{BaCl}_2$  met één tot vier molec. platinchloride.

Tot bijna dezelfde cijfers kwamen VOGEL-HAEFCKE. Werd één molec.  $\text{BaCl}_2$  ingedampt met respect. 1, 2, 3 en 4 molec.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , dan werden door behandeling met alcohol als onoplosbaar afgescheiden respectievelijk 70, 55, 8,1 en 3,3 % van het gebruikte bariumchloride.

We zien hieruit dus, zooals te verwachten was, dat een groote overmaat van  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zeer sterk de splitsing tegengaat.

Bovendien bleek nog, dat de resultaten onderling eenigszins verschillen, al naarmate meer of minder sterk werd drooggedampt en dat de hoeveelheid vrij  $\text{HCl}$  ook van invloed is.

Wat het calciumplatinchloride betreft, dat zich vormt, als in de geanalyseerde kainieten  $\text{CaSO}_4$  voorkomt, dit bleek zeer gemakkelijk oplosbaar in absoluten alcohol.

Heeft men bariumchloride in overmaat, dan loopt men dus veel gevaar, dat bij 't uitwasschen van het mengsel der dubbelzouten met alcohol het  $\text{BaPtCl}_6$  gesplitst wordt, en het zeer moeielijk in alcohol oplosbare  $\text{BaCl}_2$  niet geheel in oplossing gaat en het  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  verontreinigt.

Daar de oplosbaarheid van  $\text{BaCl}_2$  in alcohol sterk toeneemt met 't watergehalte, ligt 't voor de hand liever geen absoluten of alcohol van 96 % te gebruiken, maar minder sterken, indien dit althans niet het bezwaar heeft, dat daardoor te veel  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  in oplossing gaat.

Of hem de splitsing van  $\text{BaPtCl}_6$  door sterken alcohol bekend was, is uit STOHMANN's reeds genoemde publicatie (1866) niet op te maken. Zonder opgaaf van redenen schrijft hij alcohol van 80 % voor en zegt dan: „da die Doppelsalze des Platinchlorids mit Barium-, Strontium- und Magnesiumchlorid alle in Alkohol löslich sind, so ist die Abscheidung der Erdsalze ganz unnötig.”

Dat STOHMANN's vrij nauwkeurig voorschrift vooral buiten Duitschland niet nauwkeurig gevolgd werd, blijkt in 1875 uit een klacht van KRAUZE <sup>1)</sup>, chemicus te Stassfurt. Hij deelt mede, dat een handelschemicus in Engeland bijna geregeld 2—3 % minder en een „goed” chemicus in België circa 10 %  $\text{KCl}$  minder vond, dan het werkelijke gehalte bedroeg. In genoemde publicatie vestigt hij daarom nog eens de aandacht op alle in acht te nemen bijzonderheden en schrijft in tegenstelling met STOHMANN alcohol van 90—95 % voor.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 14, 184.

EGGERTZ en NILSON<sup>1)</sup> gebruiken ook alcohol van 90 %, NEUBAUER<sup>2)</sup> alcohol van 93—96 %, in Stassfurt wordt met alcohol van minstens 96 % uitgewasschen, PRECHT<sup>3)</sup> zegt, dat met alcohol van 90 %, zoo-wel als met alcohol van 96—99 %, goede resultaten zijn te krijgen.

FRESENIUS, die zich met STOHMANN aan alcohol van 80 % houdt, ging den invloed na van een overmaat van Ba, Sr, Ca, Mg-chloride. Hij verkreeg uit een bepaalde hoeveelheid eener oplossing van KCl 0,652 gr.  $K_2PtCl_6$ , doch als  $\pm 200$  mgr. der genoemde chloriden werden toegevoegd met:

200 mgr.	CaCl <sub>2</sub>	0,6518	$K_2PtCl_6$
" "	MgCl <sub>2</sub>	0,6548	"
" "	SrCl <sub>2</sub>	0,6559	"
" "	BaCl <sub>2</sub>	0,6562	"

Met BaCl<sub>2</sub> dus ruim 4 mgr. te veel, niettegenstaande de betrekke-lijke groote oplosbaarheid van BaCl<sub>2</sub> in alcohol van 80 %, waarvoor door FRESENIUS<sup>4)</sup> wordt opgegeven, dat 0,55 gr. BaCl<sub>2</sub> 2 aq oplost in 100 cM<sup>3</sup> alcohol.

Daar nu ROHLAND<sup>5)</sup> vond, dat 100 cM<sup>3</sup> absol. methylalcohol  $\pm 1$  gr. bariumchloride oplossen, slaat hij voor, liever dezen alcohol te gebruiken, desnoods met 10 % water verdund, daar men dan met meer gerustheid een grooteren overmaat van BaCl<sub>2</sub> kan toevoegen. Methyl-alcohol zou even weinig  $K_2PtCl_6$  oplossen als aethylalcohol van 80 %.

Volgens onze bepalingen<sup>6)</sup> is de oplosbaarheid van  $K_2PtCl_6$  in 100 cM<sup>3</sup> acetonvrije methylalcohol van 98 % 1,5 mgr. en voor aethyl-alcohol van 80 vol. proc. 3,2 mgr.

Wat nu betreft de mogelijke verontreinigingen van het gewogen  $K_2PtCl_6$ , daarover is 't volgende op te merken.

a. Is door onnauwkeurig precipiteeren al 't zwavelzuur niet volle-dig neergeslagen, dan kan het zout verontreinigd zijn door de sulfa-ten van Na, Mg of Ca, daar deze niet door  $K_2PtCl_6$  in de platindub-belzouten worden omgezet en zoo goed als onoplosbaar zijn in alcohol.

b. Is een overmaat van bariumchloride gebruikt, zooals noodzake-lijk is, om al 't zwavelzuur neer te slaan, dan kan dit eerste er in voorkomen.

1) Referaat in Z. f. anal. Chem. **38**, 171—188 (1899).

2) Z. f. anal. Chem. **39**, 481 tot 502 (1900.)

3) Chem. Zeit. **20**, 209.

4) Zeitschr. f. anal. Chem. **16**, 63 (1877.)

5) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **15**, 412 (1897.)

6) Chem. Weekbl. 1907, blz. 456.

c.  $\text{BaSO}_4$  kan aanwezig zijn, vooral als neergeslagen werd in te zure oplossingen.

d. Geringe hoeveelheden stof en platinchloruur, dat zich vormt, als te lang wordt ingedampt.

a en b zullen des te kleiner zijn, naarmate men slapperen alcohol gebruikt; c en d zijn te elimineeren door het  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  in heet water op te lossen en het in water onoplosbare als correctie af te trekken.

Reeds in 1898 <sup>1)</sup> werd dan ook door het „Verband” van de Deutsche proefstations aangenomen, dat de zoogen. afgekorte (STOHMANN'sche) methode alleen dan mocht worden toegepast, als tevens een correctie werd aangebracht voor de in heet water onoplosbare bestanddeelen.

Ook was er voor dien tijd door VOGEL-HAEFCKE reeds op gewezen, dat bij bedoelde methode de geringste afwijkingen van de voorschriften groote verschillen kunnen geven en was op de vergaderingen van het „Verband” ook de kwestie behandeld, dat men steeds te hooge cijfers vindt, als sterke alcohol gebruikt wordt, zoodat verscheidene leden de meening waren toegedaan, dat bepaald met alcohol van 80% moet worden uitgewasschen.

Toch vond 't Proefstation te Münster <sup>2)</sup> bij de analyse van een kainiet met alcohol van 80 en 96% dezelfde uitkomsten en dat te Darmstadt <sup>3)</sup> met alcohol van 80% slechts 0.1% hooger.

Het laatste vond echter met alcohol 90%, bij silviniet 0,4% en bij carnalliet 0,5% hooger en het proefstation te Marburg <sup>4)</sup> in Hartsalz met alcohol van 96%, 1% hooger dan met alcohol van 85–90%.

Ook door Dr. SJOLLEMA <sup>5)</sup> werd in dien tijd gewezen op de bronnen van fouten bij de afgekorte methode en daarom de methode van CORENWINDER en CONTAMINE aanbevolen.

Hoewel in Stassfurt gewerkt wordt volgens de afgekorte methode, is daar alcohol van minstens 96% voorgeschreven en wordt geen correctie aangebracht voor onoplosbare stoffen, hoewel in vrij sterk zure oplossing wordt gepraecipiteerd. Evenmin wordt deze correctie door de Nederlandsche Proefstations noodzakelijk geacht.

Wat betreft den invloed van alcohol van verschillende sterkte, vroeger <sup>6)</sup> kreeg ik uit  $\frac{1}{2}$  gr. zuiver KCl bij gebruik van alcohol van

1) Versuchsstationen 49, 11.

2) Versuchsstationen 47.

3) „ 49, 6–11.

4) „ 45, 374.

5) Chem. Zeit. 21, 739.

6) Chemisch Weekbl. 1907, blz. 339.

80 vol. proc. 1,6282 gr.  $K_2PtCl_6$  (gemidd. v. 3 bep.) en met alcohol van 96 vol. proc. 1,6311 gr.  $K_2PtCl_6$  (gemidd. v. 3 bep.), zoodat met den sterken alcohol  $\pm 3$  mgr.  $K_2PtCl_6$  meer werd gevonden, geheel overeenkomende met de geringere oplosbaarheid.

De volgende tabellen I en II geven een overzicht van de uitkomsten met alcohol van 96 % en 80 % als verschillende hoeveelheden bariumchloride aan een oplossing van zuiver KCl werden toegevoegd.

I. ALCOHOL 96 %.							Opmerkingen.
Nummer.	KCl. mgr.	BaCl <sub>2</sub> .2aq mgr.	$K_2PtCl_6$ zonder correctie. mgr.	Afwijking.	$K_2PtCl_6$ met correctie v. blinde proef en onoplosb.	Afwijking.	
133	100	geen	328,2	—	326,7	—	Alle bepalingen in den NEUBAUER- schen kroes. Als BaCl <sub>2</sub> was toegevoegd, gaf de oplossing van het $K_2PtCl_6$ steeds een geringe reactie op Ba.
134	"	20	329,3	+ 1,1	328,0	+ 1,3	
135	"	50	330,0	+ 1,8	328,2	+ 1,5	
136	"	100	333,6	+ 5,4	330,9	+ 3,2	
136a	"	100	331,3	+ 3,1	330,2	+ 2,5	
II. ALCOHOL 80 %.							
138	100	geen	{ 324,6	—	{ 322,9	—	
138a	"	"	{ 325,7	—	{ 323,9	—	
139	"	20	323,8	— 1,3	321,6	— 1,8	
139a	"	20	325,4	+ 0,3	323,4	0	
140	"	50	323,9	— 1,2	322,4	— 1,0	
140a	"	50	326,0	+ 0,9	324,0	+ 0,6	

Met alcohol van 96 % werd dus in alle gevallen te veel gevonden; dat bij 136 de afwijking zoo groot is, moet daaraan worden toegeschreven, dat hier geen overmaat van  $H_2PtCl_6$  werd toegevoegd. In alle andere gevallen echter wel.

Met alcohol van 80 % waren de afwijkingen tweemaal negatief, niettegenstaande Ba in het  $K_2PtCl_6$  kon aangetoond worden.

Wat daarvan de reden kan zijn heb ik niet nagegaan; in elk geval is gebleken, dat zelfs bij een overmaat van 50 mgr. BaCl<sub>2</sub>.2aq (= 0.5 cc. eener 10 % oploss.) de invloed bij gebruik van 100 cc. alcohol van 80 % bij nauwkeurig werken niet groot kan zijn.

Bovendien zal iemand, die eenigszins geroutineerd is, niet licht een overmaat van 1 cc. der bariumchloride-oplossing bij het praecipiteren van het SO<sub>3</sub> gebruiken.

Grootere fouten zouden echter, zelfs bij een kleine overmaat van  $\text{BaCl}_2$ , kunnen ontstaan, als zóó gewerkt wordt, dat bij verscheidene bepalingen achtereenvolgens door een Gooch's kroesje met asbestvulling worden gefiltreerd. Is namelijk door onnauwkeurig neerslaan een geringe hoeveelheid sulfaat van een vorige bepaling in 't kroesje achtergebleven en wordt dan  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  afgefiltreerd, waarbij een overmaat van  $\text{BaCl}_2$  is gebruikt, dan kan dit laatste geheel of gedeeltelijk als  $\text{BaSO}_4$  worden vastgelegd.

Een paar maal vond ik inderdaad in kroesjes, waarin een tiental bepalingen gedaan waren, geringe hoeveelheden van in water oplosbare sulfaten.

*Rijkslandbouwproefstation te Groningen,*

Januari 1908.

(Wordt vervolgd.)

### Nederlandsche Chemische Vereeniging.

*Aangenomen als Leden:*

J. C. BOOT, Technoloog, Privaat-docent aan de Techn. Hoogeschool te Delft.  
Dr. P. HAJONIDES VAN DER MEULEN, Technoloog, Directeur der Amsterdamsche Chininefabriek, De Wittenkade 48, Amsterdam.

*Candidaat-Lid:*

C. DE GROOT, Apotheker, Goudsche straat 38-40, Rotterdam,  
voorgesteld door: Mej. ALIDE GRUTTERINK, Apotheker, en  
A. J. WIJNNE, Gem.-Ap., beiden te Rotterdam.

*Adresveranderingen:*

F. L. v. MAANEN, chem. docts., Leeraar Ned. School voor Handel en Nijverheid, Brinkstraat 81, Enschedé.  
W. MEYER CLUWEN, Winschoten, tijd. leeraar aan Gymn. en H.B.S.  
W. TOMBROCK, Wageningen, De la Wick-Allée.

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

### Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Bij Kon. besl. van 6 dezer is tot buitengewoon hoogleeraar in de faculteit der geneeskunde aan de Rijksuniversiteit te Utrecht, tot het geven van onderwijs in de leer van het onderzoek der voedings- en genotmiddelen en in de artsenijsbereidkunde, benoemd Dr. H. P. WIJSMAN JR., oud-hoogleeraar aan de Rijksuniversiteit te Leiden, wonende te Soesterberg.

Met ingang van 10 Maart is benoemd tot conservator bij de scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden, Dr. P. J. MONTAGNE, te Deventer.

Benoemd is tot tijdelijk leeraar aan het Gymn. en de H.B.S. te Winschoten de Heer W. MELER CLUWEN, scheikundig ingenieur, te Leiden.