

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. 12.	Amsterdam, 21 Maart 1908.	5 ^e Jaargang.
---------	---------------------------	--------------------------

INHOUD: Dr. H. W. WOUDESTRA, Lood in drinkwater, zijne schadelijkheid en methoden ter bepaling. — Dr. J. C. A. SIMON THOMAS, Vergadering der Natuurkundige Sectie van het Genootschap ter bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industr. mededeelingen, enz. — Errata.

Lood in drinkwater, zijne schadelijkheid en de methoden om het te bepalen

DOOR

H. W. WOUDESTRA.

A. DE MATE VAN GIFTIGHEID VAN HET LOOD EN DE WIJZE WAAROP HET LOOD IN DRINKWATER GERAAKT.

Daar het materiaal der drinkwaterleidingen dikwijls uit buizen van lood, compositie, of lood met tin gevoerd, bestaat, is de kans in vele gevallen groot, dat na korteren of langeren tijd het drinkwater loodhoudend wordt.

Met het oog op de giftigheid van het lood is het noodig, het drinkwater op zijn gehalte aan lood te onderzoeken volgens zoo nauwkeurig mogelijke methoden.

De vereischte graad van nauwkeurigheid is hierbij natuurlijk afhankelijk van de mate van giftigheid van het lood.

Hierover loopen de meeningen nogal uiteen, zoodat het niet mogelijk is met zekerheid de grens aan te geven, waar beneden het loodgehalte van drinkwater niet nadeelig zou zijn voor den mensch. Daaruit volgt dus, dat men aan die loodbepalingsmethoden de voorkeur moet geven, die aan de strengste eischen van nauwkeurigheid en, als het kan, van beknoptheid, voldoen.

Verschillende factoren doen in de kwestie van het stellen eener benedenste grens hunnen invloed gelden.

Een der voornaamste is wel het groote verschil in persoonlijke vatbaarheid.

Volgens HELMES ¹⁾, die in Diepholz een 34-tal gevallen van lood-vergiftiging onderzocht, werd in hetzelfde huisgezin dikwijls slechts één persoon aangetast en bleven de anderen vrij. Toch gebruikten allen hetzelfde water.

Een tweede factor is de eigenschap van het lood zich in het organisme op te hoopen, zoodat vergiftigingen zich pas voordoen, nadat gedurende eenige jaren het loodhoudend water is gebruikt.

Verschillende schrijvers geven op grond van hunne ervaringen verschillende grenzen aan, waar beneden het loodgehalte van geen schadelijken invloed heet te zijn.

J. SMITH ²⁾ verklaart water, dat minder dan 0,71 mgr. lood per liter bevat, voor onschadelijk.

ANGUS SMITH ³⁾ geeft aan, dat 0,36 mgr. per liter voor sommige personen schadelijk kan zijn, terwijl daarentegen water met 1,47 mgr. p. l. door anderen zonder schade wordt gebruikt.

FR. CRACE CALVERT ⁴⁾ vond te Manchester in het leidingwater 1,42—1,48 mgr. p. Liter als schadelijk voor de gezondheid.

TH. STEVENSON ⁵⁾ geeft aan, dat bij eene in Huddersfield voorgekomen loodvergiftiging door drinkwater het loodgehalte 0,143—11,28 mgr. per liter bedroeg.

LEMMER ⁶⁾ bevond dat 0,5—1,6 mgr. lood per liter tot vergiftiging aanleiding gaf.

SINCLAIR WHITE ⁷⁾ geeft als grens aan 1,58—1,43 mgr. p. liter.

STEINER ⁸⁾ daarentegen houdt water met meer dan 0,7 mgr. per liter voor schadelijk.

KOBERT ⁹⁾ evenwel zegt:

„Trinkwasser, welches auch nur 0,1 mgr. Plumbum pro Liter enthält, darf nicht der allgemeinen Benutzung überlassen werden.”

1) HELMES Vierteljahrsschrift f. gerichtliche Medizin [3] 31, 408.

2) Dinglers polyt. J. 169, 183 (1863).

3) Idem 162, 222 (1861).

4) Idem 220.

5) TH. STEVENSON, Guys Hospital Report, 26, 473 (1883) ref. VIRCHOW'S HIRSCH'S Jahresber. I, 407 (1883).

6) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte II 496 (1887).

7) SINCLAIR WHITE, zietird Gesundheitsingenieur 18, 569 (1886); The Lancet 1886, 18 Sept.

8) S. STEINER (J. VON FODOR) Archiv. f. Hygiene III, 126 (1885).

9) KOBERT, Lehrbuch der Intoxicationen 1893, blz. 408 en 409.

Men ziet hieruit dat eene grens niet is aan te geven.

Wordt dus lood in leidingswater aangetroffen dan is het noodzakelijk, of door keuze van ander leidingsmateriaal, of door aan het water toe te voegen onschadelijke stoffen, die het oplossend vermogen voor lood doen verdwijnen, te zorgen dat het water loodvrij worde.

Vóórdat dit laatstbedoelde middel wordt besproken, wil ik eerst nagaan welke factoren er in het spel zijn bij het aantasten, speciaal van looden buizen, door water.

Daaromtrent zijn door KÜHNEMANN ¹⁾ beschouwingen medegedeeld naar aanleiding van onderzoekingen, door anderen verricht.

Hij geeft aan 't eind een uitgebreid literatuuroverzicht. Zijne conclusies zijn de volgende:

1°. Zuurstof, in het water opgelost, grijpt het lood onder oxydatie aan. Het gevormde hydroxyde is in water zeer merkbaar oplosbaar.

2°. Hard water werkt minder vaak oplossend in dan zacht water. De reden hiervan is, dat in hard water gewoonlijk minder vrij koolzuur voorkomt dan in zacht water, en dat hard water een laagje loodkarbonaat op den binnenwand der buis doet ontstaan, wat verdere aantasting verhindert. Water met eene zure reactie (door humuszuren uit veengrond) werkt sterk in op lood. Nitraten en chloriden werken het aantasten van het lood in de hand; carbonaten en sulfaten daarentegen belemmeren het.

3°. Is lood, in verbinding met tin, koper of zink, in aanraking met water, dan vindt steeds gemakkelijk aantasting plaats door electrolytische processen.

4°. Water, dat in looden buizen stilstaat, lost meer lood op dan stroomend water.

De belangrijkste factoren zijn dus zuurstof en vrij koolzuur.

Beide gasen zijn steeds in meerdere of mindere hoeveelheid in water aanwezig en geven er den frisschen smaak aan. De gelegenheid om lucht op te lossen wordt aan het water, als het uit de diepte is opgepompt, op allerlei wijze aangeboden, voornamelijk in de open filterbassins, in de bij sommige waterleidingen noodige ontijzeringsinrichtingen en ten slotte in de hoogreservoirs.

Koolzuur wordt op dezelfde wijze, hoewel in minimale hoeveelheid, opgenomen, is echter grootendeels uit den bodem afkomstig.

Door KÜHN ²⁾ zijn uitgebreide proeven genomen over de werking der genoemde gasen op lood:

¹⁾ KÜHNEMANN, Viertelj. f. gerichtliche Medizin [3], 27, 315.

²⁾ Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte zu Berlin, 23, (1906).

Hij volgt daarbij een geheel nieuwe methode. Alle voorgaande onderzoekers vulden een looden buis van voldoende lengte met het water, waarvan het loodoplossend vermogen moest worden vastgesteld. Na een bepaalden tijd werd het water afgetapt en op lood onderzocht.

Natuurlijk wordt bij dergelijke proeven het water wel onder de omstandigheden der praktijk ¹⁾ met het lood in aanraking gebracht, maar deze proeven kunnen ons toch geen wetenschappelijk juist beeld geven van de werking van zuurstof en koolzuur als zoodanig op lood. Daarvoor moet gedestilleerd water worden genomen met bekend zuurstof- en koolzuurgehalte en dit gedurende bepaalde tijden met een zuivere, blanke loodoppervlakte in aanraking worden gelaten. Daarbij moet dan zorg gedragen worden dat er zich niets op de loodoppervlakte afzet.

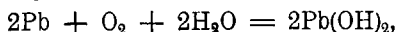
KÜHN gebruikt voor zijne proeven dan ook geen looden buizen, maar lange linten van zuiver lood (0,02 % verontreiniging), op de draaibank verkregen met een bijzonder gevormden draaibeitel uit een dik stuk looden pijp. Gezorgd werd, dat de oppervlakte van de linten volkomen blank bleef door ze onmiddellijk na vervaardiging in stopflesschen te bewaren. Deze linten waren $\pm 0,2$ mM. dik, 1,5 mM. breed en 80 meter lang. Dergelijke linten werden in een glazen cylinder gebracht, die ze geheel opvulden, en uit een hooggeplaatste flesch (± 40 liter) het te onderzoeken water met konstante snelheid door dezen cylinder gevoerd en opgevangen.

Er werden reeksen van proeven genomen met oplossingen van zuurstof, zuurstof + koolzuur, zuurstof + natriumbicarbonaat en zuurstof + koolzuur + natriumbicarbonaat + natriumsulfaat, alle van nauwkeurig bekend gehalte. Van de oplossingen werden bepaalde volumina met verschillende snelheden door den cylinder met lood gevoerd en vervolgens op hun loodgehalte onderzocht.

De uitkomsten geef ik hier in hun geheel weer.

Een blik op de tabel leert, dat de opgenomen hoeveelheid lood telkenmale van de snelheid van doorstrooming onafhankelijk is.

De inwerking van het zuurstofhoudende water op het lood is bijzonder sterk en de groote hoeveelheid opgenomen lood is in overeenstemming met de betrekkelijk groote oplosbaarheid van loodhydroxyde. Nagenoeg al de zuurstof moet bij de vorming van het loodhydroxyde verbruikt zijn. Immers de werking is voor te stellen door:



dus op elk atoom lood komt 1 atoom zuurstof. Er zijn 115 mgr.

¹⁾ Vooral wanneer het water onder den druk der leiding in de buizen wordt geperst.

TABEL I.

Samenstelling van de onderzochte oplossingen.

Gedestilleerd water, bevattend 9.2 mgr. = 0.29 millimol zuurstof per Liter.		Gedestilleerd water, bevattend 8.3 mgr. = 0.26 millimol zuurstof en 39.1 mgr. = 0.89 millimol vrij koolzuur per Liter.		Gedestilleerd water, bevattend 8.8 mgr. = 0.28 millimol zuurstof en 42.0 mgr. = 0.5 millimol Natrium-hydrocarbonaat per Liter.		Gedestill. water bevattend 9.0 mgr. = 0.28 millimol zuurstof, 9.6 mgr. = 0.22 millimol vrij koolzuur 128.7 mgr. = 1.55 millimol Natrium-hydrocarbonaat, 71.1 mgr. = 0.5 millimol Natrium-sulfaat per Liter.	
Doorstromings-snelheid in ccm. per uur.	Hoeveelheid opgenomen lood per Liter.	Doorstromings-snelheid in ccm. per uur.	Hoeveelheid opgenomen lood per Liter.	Doorstromings-snelheid in ccm. per uur.	Hoeveelheid opgenomen lood per Liter.	Doorstromings-snelheid in ccm. per uur.	Hoeveelheid opgenomen lood per Liter.
125 ccm.	114 mgr.	114 ccm.	10.1 mgr.	116 ccm.	0.76 mgr.	106 ccm.	1.28 mgr.
240 "	115 "	250 "	10.2 "	250 "	0.59 "	208 "	1.28 "
465 "	115 "	480 "	10.1 "	500 "	0.61 "	500 "	1.24 "
720 "	115 "	950 "	9.8 "	990 "	0.53 "	970 "	1.24 "
110 "	114 "	124 "	10.0 "	112 "	0.56 "	100 "	1.28 "
250 "	115 "	267 "	10.1 "	240 "	0.58 "	275 "	1.28 "
525 "	115 "	507 "	10.8 "	490 "	0.61 "	520 "	1.28 "
990 "	115 "	1000 "	10.1 "	985 "	0.52 "	960 "	1.24 "
124 "	114 "	124 "	10.6 "	128 "	0.76 "	106 "	1.26 "
250 "	114 "	250 "	10.8 "	240 "	0.59 "	225 "	1.28 "
500 "	115 "	507 "	10.6 "	490 "	0.61 "	515 "	1.28 "
1005 "	115 "	1000 "	10.7 "	970 "	0.54 "	960 "	1.24 "
124 "	114 "	125 "	10.2 "	122 "	0.72 "	125 "	1.28 "
250 "	114 "	250 "	10.8 "	250 "	0.57 "	280 "	1.28 "
500 "	115 "	507 "	9.8 "	505 "	0.61 "	515 "	1.26 "
1010 "	115 "	1000 "	10.0 "	995 "	0.57 "	960 "	1.28 "

lood = 0.55 milliatoom en 0.29 millimol. of 0.58 milliatoom zuurstof. Ongeveer 0.03 milliatoom zuurstof blijft dus ongebonden.

Koolzuurhoudend water neemt ongeveer $\frac{1}{10}$ deel van de hoeveelheid lood op, die het zuurstofhoudend water in oplossing brengt. Er worden per liter 0.048 milliatoom lood opgenomen en per liter waren 0.89 millimol koolzuur aanwezig, het lood zal dus waarschijnlijk als bicarbonaat in oplossing zijn.

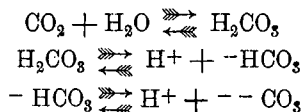
Nog geringer is het loodoplossend vermogen van water, dat natriumbicarbonaat bevat, terwijl uit de laatste kolom blijkt, dat de gezamenlijke werking van zuurstof, koolzuur, bicarbonaat en natriumsulfaat op lood sterker is dan die van bicarbonaat alleen.

Zooals reeds is gezegd zijn de gevonden loodconcentraties onafhankelijk van de doorstroomingssnelheid, mits deze niet te groot is. Daaruit valt in verband met de omstandigheid, dat de aan het water toegevoegde stoffen niet geheel worden verbruikt om loodverbindingen te vormen, af te leiden, dat deze concentraties verzadigingsconcentraties zijn.

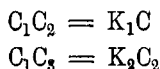
In eene tweede reeks proeven vindt KÜHN dat met toenemend zuurstofgehalte van het gedestilleerd water het loodgehalte stijgt. Dit is in tegenspraak met 't bovenstaande. Evenwel blijkt 't dat hier oververzadigingsverschijnselen in het spel zijn. — Bij toenemend zuurstofgehalte nl. daalt plotseling het loodgehalte weder tot de in de eerste reeks proeven (Tab. I) gevonden waarde. —

De inwerking van het koolzuur op het lood geeft PbCO_3 , of hydrocarbonaat, of basisch carbonaat. Dit zal afhangen van de hoeveelheid koolzuur in het water.

Aangezien men hier te doen heeft met verzadigde oplossingen, is het gemakkelijk in te zien, dat het loodgehalte zal afnemen met toenemend gehalte aan CO_3 -ionen. Koolzuur zelf zal, bij de verzadigde loodcarbonaatoplossing gevoegd, het loodgehalte slechts weinig doen dalen, daar het zeer weinig CO_3 -ionen afsplitst. Werkzamer zullen zijn oplosbare carbonaten: soda bijvoorbeeld. Ook hydrocarbonaten (oplosbare) zullen de concentratie van het lood doen dalen; immers:



daaruit volgt:



als C , C_1 , C_2 en C_3 voorstellen de concentraties van H_2CO_3 , H -ionen, HCO_3 -ionen en K_1 en K_2 constanten.

$$\text{Dus:} \quad C_3 = K_2 \frac{C_2}{C_1}$$

$$\text{maar:} \quad C_1 = K_1 \frac{C}{C_2}$$

$$\text{dus:} \quad C_3 = \frac{K_2}{K_1} \frac{C^2}{C}$$

De concentratie der CO_3 -ionen is dus recht evenredig met het kwadraat der HCO_3 -ionen-concentratie en omgekeerd met die van H_2CO_3 .

Toevoeging van $NaHCO_3$ zal dus een sterke vermeerdering van CO_3 -ionen tengevolge hebben en derhalve afname der loodconcentratie geven.

Tabel I doet dit dan ook duidelijk zien. Uit deze beschouwingen volgt, dat in die gevallen, waarin de aanwezigheid van lood in leidingswater aan de inwerking van koolzuur in de looden buizen moet worden toegeschreven, toevoeging van stoffen, die dit koolzuur omzetten tot hydrocarbonaat, een zeer werkzaam middel zal zijn, om het loodgehalte te verminderen.

Als zoodanig komen in aanmerking natriumhydroxyde en soda en deze zijn inderdaad toegepast te Dessau, op voorstel van prof. HEYER.

Zooals te verwachten was, werd door die toevoeging het loodgehalte van het leidingswater, indien het volgens KÜHN's methode met lood in aanraking werd gebracht, aanmerkelijk minder. Terwijl leidingswater zonder natriumhydroxyde of soda een loodgehalte verkreeg van 2 mgr. per liter, deed toevoeging van die stoffen in de juiste hoeveelheid de opgenomen loodhoeveelheid tot 0.28 mgr. p. liter teruggaan.

Behalve de twee genoemde stoffen zijn te Dessau nog andere middelen toegepast, zooals kalkspaahtpoeder, calciumhydroxyde, magnesia en magnesiet. Deze schijnen niet voldaan te hebben, zoodat men op aanraden van HEYER is overgegaan tot het gebruik van natriumhydroxyde.

Eene verdunde oplossing werd met een speciaal daarvoor ingerichten toestel voortdurend aan het water toegevoegd.

't Spreekt van zelf, dat dit proces en ook de zuiverheid van het natriumhydroxyde onder nauwlettende contrôle moeten staan.

In hoeverre dit middel in de praktijk heeft voldaan, is mij niet bekend. Ook vind ik in KÜHN's arbeid geen loodbepalingen van het aldus behandelde water, zooals het uit de leiding voor dagelijksch gebruik werd afgetapt.

Wel vermeldt KÜHN eene reeks loodbepalingen in het leidingswater vòór dat bovengenoemde toevoeging was geschied. Deze gaven de volgende uitkomsten:

0.20, 0.10, 0.50, 0.00, 0.20, 0.10, 0.50, 0.40, 0.10, 0.20 mgr. p. Liter. Vermeld wordt niet, op welke uren deze monsters waren afgetapt

In verband met de voorgekomen loodvergiftigingen te Dessau werd van gemeentewege voorgeschreven, na langdurigen stilstand van het water in de buizen, zoolang te spuien, tot ze met versch water uit de hoofdleiding waren gevuld, en dan water voor huishoudelijk gebruik af te tappen.

Ook nadat het procédé van HEYER werd toegepast, bleef dit voorschrift van kracht. Het gevolg is geweest, dat sinds 1886 geen vergiftigingsgevallen meer voorkwamen. Dat *beide* maatregelen hiertoe hebben meegewerkt, blijkt wel uit proeven, waarbij men het met natriumhydroxyde behandelde water gedurende 12 uren in verschillende huisleidingen liet stilstaan.

De opgenomen loodhoeveelheden waren nog vrij aanzienlijk, n.l.:

0.40, 0.47, 2.24 en 1.74 mgr. per Liter.

Hieruit volgt dus, dat, al is HEYER's methode wel in staat, het lood-oplossend vermogen te verminderen, het middel geenszins afdoende is.

B. DE METHODEN TER BEPALING VAN LOOD.

Deze zijn te brengen tot 3 rubrieken:

- 1^o. Gewichtsanalytische,
- 2^o. Volumetrische,
- 3^o. Kolorimetrische.

Ik zal deze methoden in de opgegeven volgorde bespreken en ten slotte eenige kolorimetrische bepalingen, door mijzelf verricht, mededeelen. Vergelijking met de uitkomsten door KÜHN¹⁾, langs volumetrischen en gewichtsanalytischen weg verkregen, zal leeren, dat voor hoeveelheden van ± 1 mgr. lood per Liter de kolorimetrische methode nauwkeuriger resultaten oplevert dan deze beide andere.

Alvorens deze evenwel in bijzonderheden te behandelen moeten, daar praecipitatie van het lood als sulfide bij alle bepalingen vooraf gaat, de verschillende wijzen, waarop dit kan geschieden, besproken worden.

Daar het loodgehalte reeds gering is moet men òf een aantal

¹⁾ l. c. pag.

liters indampen, of bijzondere methoden aanwenden om het uiterst fijne kolloïdale zwavellood in een filtreerbaren toestand te brengen. Natuurlijk geeft het afscheiden van zwavellood uit een groot volume water eene fout door de oplosbaarheid van zwavellood in water. Deze is evenwel zoo gering, dat ze op de uitkomsten geen practischen invloed heeft.

Wat het indampen betreft, dit is steeds tijdroovend en bij het maken van vele analyses te lastig.

Het geschiedt na toevoeging van zoutzuur (eenige druppels) tot op $\pm 100-50$ cc. Opdat de zuurgraad niet te sterk zij, met het oog op de afscheiding van het PbS door H_2S , verdient het aanbeveling voorzichtig met natriumcarbonaat of hydrocarbonaat tot beginnende troebeling te neutraliseeren en dan even aan te zuren met enkele druppels zoutzuur. Het zwavellood nl. scheidt zich dan alleen volkomen af, als er zeer weinig zuur in de vloeistof is. Ook dan nog moet, om de filtreerbaarheid te bevorderen, het neerslag eenige uren staan.

Daar de meeste soorten water ijzerhoudend zijn, zal het zwavellood in den regel een spoor ijzer bevatten. Bij gebruik van zoutzuur als aanzuringsmiddel is die hoeveelheid geringer dan bij aanwenden van azijnzuur. Om het ijzer volkomen te verwijderen moet nogmaals met H_2S worden gepraecipiteerd. Gewoonlijk evenwel gelukt het ook dan nog niet een absoluut ijzervrij zwavellood te krijgen, maar de hoeveelheid ijzer is dan praktisch nul.

Wil men het indampen vermijden, dan kan men eenvoudig zwavelwaterstof leiden in het watermonster na aanzuring met zoutzuur, geruimen tijd laten staan in gesloten flesschen en daarna filtreren.

Natuurlijk voldoet deze methode niet aan den eisch van snelle uitvoerbaarheid.

KÜHN¹⁾ geeft aan de volgende methoden, waarvan de laatste de beste resultaten geeft:

Bij het watermonster (± 5 Liter) worden gevoegd 25 c.c. ijsazijn en 100 gram ammoniumnitraat. Vervolgens 40 cc. eener zwavelnatrium-oplossing, die 20 gram in 100 cc. bevat. Hij geeft aan, dat op deze wijze ook ijzer, mangaan, nikkel en kobalt worden neergeslagen. Het neerslaan der 3 laatste metalen kan evenwel vermeden worden door 't azijnzuur en het zwavelnatrium vooraf in ± 500 cc. water op te lossen en deze vloeistof in het watermonster te gieten. Daarna

¹⁾ l.c. 405.

wordt de flesch gesloten en goed geschud. Een half uur daarna wordt een stuk filtreerpapier van 14 cm^2 toegevoegd en krachtig geschud. Het daardoor fijn geslagen filtreerpapier doet het zwavellood met zich bezinken en beide worden te zamen op een vouwfilter afgefiltreerd.

Dit filtreren is een zwak punt dezer methode, daar het filtraat niet steeds helder is en dus, ten minste wat de eerste doorgelopen deelen betreft, nogmaals moet worden gefiltreerd.

Het lood wordt vervolgens door KÜHN gewichtsanalytisch als sulfaat bepaald. De afwijkingen der uitkomsten zijn grillig en bereiken dikwijls 3—2 mgr. lood op hoeveelheden van 9—7 mgr.

Betere resultaten geeft de volgende wijziging ¹⁾, door KÜHN ingevoerd voor de volumetrische loodbepalingen:

In plaats van filtreerpapier wordt ± 2 gram fijne asbest toegevoegd en het ammoniumnitraat door natriumnitraat vervangen. De flesch wordt dan weder $\frac{1}{2}$ uur ter zijde gezet en daarna geschud. Dit schudden geschiedt, evenals bij de vorige methode, door de flesch te rollen: telkens 4 maal $1 - \frac{1}{2}$ minuut met schokkende bewegingen, om de 10 minuten.

Daarna wordt afgezogen op een asbestfilter, dat bestaat uit een filtreerplaatje, bedekt met een schijfje filtreerpapier en daarop een laag asbest van 5 mm..

Deze methode heb ik een weinig gewijzigd: het lastige schudden, waarbij men gevaar loopt, dat de kurk van de flesch springt en het filtreren van de groote massa vloeistof door telkens in een beker-glas van een liter een deel over te brengen en dit op het asbest-filter te brengen, heb ik vermeden.

In plaats van te schudden, wordt gedurende een half uur krachtig geroerd met behulp van een RAABE'sche turbine. Dan kan onmiddellijk gefiltreerd worden. Ook voeg ik geen natriumnitraat toe, maar ± 10 gram chloorbarium. Dit werkt ± 100 maal sterker coaguleerend op sols dan het natriumnitraat. Het chloorbarium wordt 't eerst in het water opgelost door te roeren.

Ter filtratie werd de flesch op een consôle geplaatst boven het asbestfilter en de inhoud met een zuighevel daarop gebracht. De hevel wordt in een beker-glas uitgespoeld, zoo ook de flesch met de laatste resten van de vloeistof.

GULDENSTEEDEN EGELING ²⁾ gebruikt talkpoeder: na aanzuren met

¹⁾ l.c. 415.

²⁾ GULDENSTEEDEN EGELING, Ned. Tijdschr. voor Pharmacie 1896.

azijnzuur en inleiden van zwavelwaterstof wordt met talkpoeder geschud en op een wattenfilter gefiltreerd.

U. ANTHONY en T. BENELLI¹⁾ voegen aan het water sublimaat toe en chloorammonium: voor 4—6 Liter 2—3 gram sublimaat en 20—30 gram chloorammonium. Met zwavelwaterstof behandeld, slaat al het zwavellood na eenige uren in filtreerbare vorm met het zwavelkwik neer. Het zwavelkwik wordt door gloeien in zwavelwaterstof vervluchtigd. 't Is wel waarschijnlijk, dat met het vervluchtigende zwavelkwik ook zwavellood wordt meegenomen.

BERNTROP²⁾ scheidt het lood af door natriumdiphosfaat, waarvoor een tijd van 24 uur noodig is. Alle zware metalen en ook de aard-alkalimetalen slaan dan neder. Het neerslag wordt uitgewasschen, in salpeterzuur opgelost en het lood op de gewone wijze geïsoleerd.

Ten slotte dient FRERICH's³⁾ methode nog vermeld te worden.

Filtratie over watten bleek lood, zonder eerst in zwavellood te zijn omgezet, volledig te kunnen afscheiden. Deze methode heeft evenwel geen algemeene toepassing kunnen vinden. KÜHN¹⁾ heeft nl. aange-toond dat ze wel geldt voor oplossingen van loodzouten (acetaat) in gedestilleerd water, daarentegen niet voor loodhoudend leidingswater. In het laatste geval bleek, dat verschillende wattensoorten niet alleen onderling aanzienlijk afwijkende resultaten gaven, maar dat zelfs de beste der verrichte bepalingen te veel afweek van het berekende loodgehalte.

Van 11.60 mgr. lood werden 3.79 mgr.—6.85 mgr. door de watten teruggehouden.

1. Gewichtsanalytische methoden.

1. *Bepaling als sulfaat.*

De loodsulfaatbepaling is te voldoende bekend dan dat zij eene bespreking in bijzonderheden zou vereischen. Voor de bepaling van kleine loodhoeveelheden is ze ongeschikt, daar de waschvloeistof steeds kleine hoeveelheden lood blijft bevatten, en bij gloeiing van het loodsulfaat verlies kan plaats vinden. Weging in een Gooch'schen kroes en drogen bij 125° kan de laatste bron van fouten doen vermijden.

¹⁾ Gazz. Ch. Italiana. 1, 218 en 2, 194 ref. Z. f. anorg. Ch. 14, 186 en 17, 147, ook Z. f. anal. Ch. 42, 649.

²⁾ Chem. Ztg. 20, 1020 (1896); The Analyst. 22, 110.

³⁾ Apoth. Ztg. 17, 884—885 (1902) of Z. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 6, 572 (1903).

2. *Bepaling als loodsulfide.*

Het afgescheiden loodsulfide, mits vrij van andere sulfiden (ijzersulfide), kan na toevoeging van een weinig zwavel in een waterstofstroom in een ROSE's kroesje zwak worden gegloeid en gewogen. Het zwavellood biedt voordeelen aan boven loodsulfaat door zijne geringe oplosbaarheid. Evenwel is het bij sterk gloeien vluchtig. Ook moet natuurlijk de zwavel geheel vrij zijn van niet vluchtige bestanddeelen.

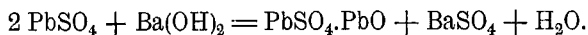
3. *Bepaling als loodoxyde na praecipitatie als loodsuperoxyde.*

Het afgescheiden loodsulfide wordt in oplossing gebracht door middel van heet salpeterzuur. Deze oplossing laat men vloeien in een mengsel van geconcentreerde ammonia en 3% waterstofperoxyde-oplossing. Daarna laat men eenigen tijd staan en filtreert het loodperoxyde af. Na uitwasschen met een mengsel van 1 volume waterstofperoxydeoplossing (3%), 1 volume geconcentreerde ammonia en 6—8 volumina water, gevolgd door uitwasschen met heet gedestilleerd water en drogen, wordt de neerslag van het filter verwijderd. Het laatste wordt afzonderlijk verbrand, de asch met salpeterzuur verwarmd en neerslag en asch samen gegloeid tot het PbO_2 in PbO is overgegaan. Als zoodanig wordt gewogen.

2. Volumetrische Methoden.

Het aantal der volumetrische methoden is zeer groot; er volge hier een overzicht.

RUOSS ¹⁾ praecipiteert het lood als sulfaat en kookt het met bariumhydroxydoplossing. Daardoor geschiedt de volgende reactie:



Terugtitratie van het bariumhydroxyde leert dan de hoeveelheid loodsulfaat kennen.

E. KÖNIG (gepubliceerd door IRVING C. BULL) ²⁾ praecipiteert het lood als sulfaat. Dit wordt door schudden met ammoniumcarbonaatoplossing in loodcarbonaat omgezet. Het uitgewasschen loodcarbonaat wordt opgelost in $\frac{1}{10}$ N. salpeterzuur. Terugtitratie met $\frac{1}{10}$ N. natronloog en methylooranje als indicator geeft de hoeveelheid lood aan.

Zeër nauwkeurig kan geen dezer beide methoden zijn, daar het loodsulfaat eene te groote oplosbaarheid bezit.

Hetzelfde geldt voor de methode van CASAMAJOR. ³⁾ Deze lost het

¹⁾ RUOSS, Zeitschr. f. analyt. Chemie **37**, 426—428 (1898).

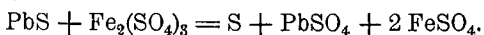
²⁾ IRVING C. BULL, Zeitschrift f. anal. Chem. **41**, 362 (1903).

³⁾ P. CASAMAJOR, Chem. News **45**, 167—168; Ref. Ber. d. D. Chem. Ges.

gepraecipiteerde loodsulfaat op in natronloog en titreert met natriumsulfidoplossing tot geen neerslag van zwavellood meer wordt gevormd. Bovendien is deze methode voor kleine hoeveelheden lood zeer zeker onbruikbaar, daar het eindpunt der titratie niet voldoende scherp is te zien. Ook sleept het neerslaande zwavellood natriumsulfide mede (MOHR).

C. A. M. BALLING ¹⁾ praecipiteert met zwavelwaterstof en kookt het zwavellood na uitwasschen met overmaat getitreerde zilvernitraat-oplossing in tegenwoordigheid van natriumacetaat. Het zwavelzilver wordt afgefiltreerd en de resterende hoeveelheid zilver volgens VOLHARD's methode bepaald.

JOS. HANUS ²⁾ kookt het zwavellood met ferrisulfaat:



Het gevormde ferrosulfaat wordt met kaliumpermanganaat getitreerd.

M. G. HASWELL ³⁾ en H. v. JÜPTNER ⁴⁾ titreeren met kaliumpermanganaat op de volgende wijze. Het lood, in den vorm van nitraat, wordt met fijn verdeeld zinkoxyde vermengd. Toevoeging van kaliumpermanganaat oxydeert het lood tot loodperoxyde. Natuurlijk moeten andere oxydabele stoffen hierbij afwezig zijn. Het eindpunt is bereikt, indien een blijvende roode tint optreedt.

LONGI en BONAVIA ⁵⁾ beweren dat het resultaat dezer methode niet bevredigend is.

A. P. LAURIE ⁶⁾ en J. H. WAINWRIGHT ⁷⁾ titreeren met kaliumbichromaatoplossing. Het lood wordt in azijnzure oplossing gebracht en zooveel bichromaatoplossing van bekende sterkte toegevoegd, dat nog niet al het lood is neergeslagen. Na opkoken en bezinken wordt verder getitreerd met deze oplossing en eenig zilvernitraat als indicator gebruikt. Ook deze methode is volgens LONGI en BONAVIA ⁸⁾ onnauwkeurig, daar het loodchromaat op zilvernitraat inwerkt.

Natuurlijk kan men ook praecipiteeren met overmaat bichromaat en hetgeen aan bichromaat in de oplossing overblijft bepalen.

H. PELLET ⁸⁾ laat door het overgebleven bichromaat ferrozout oxy-

1) C. A. M. BALLING, Zeitschr. f. analyt. Chemie **22**, 250—251.

2) Z. f. anorg. Ch. **17**, 111; ref. Zeitschr. f. Anal. Ch. **38**, 49 (1899).

3) Dingl. Polyt. J. **241**, 393—398; ref. Ber. D. Ch. Ges. **15**, 390.

4) Osterr. Ztg. f. Berg- u. Hüttenwesen **29**, 664; ref. Chem. Zentralbl. 1882, 58.

5) Zeitschr. f. anorg. Ch. **17**, 156; refer. Zeitschr. f. analyt. Chem. **41**, 633—635 (1903).

6) Chem. News **68**, 211 (1893).

7) Journ. of the Amer. Chem. Soc. **19**, 389—393 (1897); refer. The Analyst **22**, 294—295.

8) l. c.

deeren; hij voegt eene bekende hoeveelheid van dit zout toe en titreert terug met permanganaat.

Men kan ook met een ferrozoutoplossing van bekend gehalte titreeren en ferrocyaanalkalium als indicator gebruiken (Tüpfel-methode). Aldus handelen A. S. CUSHMANN en J. HAYES-CAMPBELL.¹⁾

't Ligt evenwel voor de hand het bichromaat jodometrisch te bepalen. F. J. POPE²⁾ titreert na toevoeging van overmaat arsenigzuur terug met joodoplossingen. O. SASSE³⁾ daarentegen voegt dadelijk joodkalium toe en titreert de vrijgemaakte hoeveelheid jodium met natriumsulfaat.

Volgens LONGI en BONAVIA⁴⁾ leveren deze jodometrische methoden goede resultaten.

Onder de overige moeilijk oplosbare zouten van het lood heeft men voor twee bepalingen gebruik gemaakt van het fosphaat, het ferro-cyanide, het molybdaat, het oxalaat en het jodaat.

P. BAGRAC⁵⁾ praecipiteert met overmaat natriumphosphaat en titreert de verbruikte hoeveelheid met een loodoplossing van bekend gehalte. Als indicator wordt joodkalium gebruikt (Tüpfel-methode).

GRÄGER⁶⁾ en M. YVON⁷⁾ titreeren met ferrocyaanalkalium en bepalen het eindpunt der reactie door tüpfelen met ferrichloride. A. C. BEEBE⁸⁾ gebruikt in plaats daarvan uraanacetaat.

C. SCHINDLER⁹⁾, K. ALEXANDER¹⁰⁾, G. KROUPA¹¹⁾, titreeren met ammoniummolybdaat in heete azijnzure oplossing. Als indicator dient een oplossing van tannine (1 : 300). Ammoniummolybdaat geeft hiermede een gele kleur.

De praecipitatie van het lood als oxalaat met overmaat oxaalzuur en terugtitratie met permanganaat is door HEMPEL¹²⁾ voorgeslagen.

Volgens IRVING C. BULL¹³⁾, die verschillende volumetrische bepalingen heeft vergeleken, is de methode van HEMPEL verre van aanbevelens-

¹⁾ Journ. Amer. Ch. Soc. 17, 901—904 (1895); ref. The Analyst. 21, 48—49 (1896).

²⁾ Idem 18, 737—740 (1896); ref. idem 21, 269—270 (1896).

³⁾ Pharm. Zeitg. 36, 659—660; ref. Pharm. Centralh. 32, 673; Ch. Centralbl. 1892, I, 183.

⁴⁾ l.c.

⁵⁾ Journ. d. Pharm. et d. Chimie 28, 500; ref. Z. f. anorg. Ch. 6, 206 (1894).

⁶⁾ Z. f. anal. Chemie 4, 438 (1865).

⁷⁾ Arch. f. Pharm. 16, 284; Journ. d. Pharm. et de Chimie 19, 18 (1889); ref. Vierteljschr. d. Chem. d. Nahr. u. Genussm. 4, 105.

⁸⁾ Ch. News. 73, 18; r. Z. f. anal. Ch. 36, 58 (1897); Lunge Chem. Techn. Unters. II, 259.

⁹⁾ Z. f. anal. Ch. 27, 137—142.

¹⁰⁾ Berg- u. Hüttenmänn.-Zeit. 52, 201; LUNGE Ch. Techn. Unters. II, 259.

¹¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1884, 303.

¹²⁾ MOHR, Lehrbuch der Titrimethode 7 Aufl. S. 239.

¹³⁾ Z. f. analyt. Ch. 41, 653.

waardig en dit zou zijn grond vinden in de oplosbaarheid van het loodoxalaat. Het loodchromaat overtreft het loodoxalaat n.l. in onoplosbaarheid. Toch zijn de opiniën hieromtrent nog uiteenlopend. BÖTTGER ¹⁾ deelt mede, dat het loodoxalaat wel degelijk voor analytische doeleinden bruikbaar is.

Het loodjodaat schijnt wel 't minst oplosbare loodzout te zijn. Reeds in 1878 heeft CH. A. CAMERON ²⁾ hierop een loodbepalingsmethode gebaseerd. RUPP ³⁾ heeft deze methode met goed gevolg toegepast. Hij geeft aan, dat bij afwezigheid van anorganische zuren het loodjodaat praktisch onoplosbaar is en praecipiteert het lood in azijnzure oplossing in tegenwoordigheid van natriumacetaat met overmaat joodzuur van bekende sterkte. De onverbruikte hoeveelheid wordt met thiosulfaat teruggetitreerd. Ook het loodperoxyde kan met goed gevolg worden gebruikt ter loodbepaling. Het is uiterst weinig oplosbaar in salpeterzuur; ook in ammoniakale vloeistoffen en in oplossingen van natriumacetaat of sporen alkali blijft deze onoplosbaarheid bestaan. Het wordt om zijne geringe oplosbaarheid in salpeterzuur gebruikt voor elektrolytische bepalingen ⁴⁾. Maar ook voor volumetrische methoden is het bruikbaar. Alle deze methoden berusten op de oxydeerende werking van het loodperoxyde. Het staat per molecuul n.l. 1 atoom zuurstof af aan oxydabele stoffen: chloorwaterstof, joodwaterstof, arsenigzuur, etc.

H. FLECK ⁵⁾ en P. EBELL ⁶⁾ laten het peroxyde op chloorwaterstof werken.

Het chloor wordt overgedestilleerd en in joodkalium opgevangen; het jodium met thiosulfaat getitreerd.

MOHR ⁷⁾ vermeent de destillatie te kunnen vermijden en direct met zoutzuur en joodkalium jodium vrij te maken. Dan wordt dit dadelijk getitreerd met thiosulfaat. Ook LUNGE ⁸⁾ verkrijgt met deze directe methode nauwkeurige uitkomsten.

De methode wordt veel in praktijk gebracht. Alleen is de tegenwoordigheid van ijzeroxyde een bron van fouten, daar ook dit, onder gegeven omstandigheden, oxydeerend werkt en jodium vrijmaakt.

1) Z. f. physikal. Ch. 46, 521.

2) Ch. News. 38, 145; ref. Ch. Centralbl. 1878, 696.

3) Arch. d. Pharm. 241, 437—438.

4) B. NEUMANN, Theorie und Praxis der analyt. Electrolyse der Metalle.

5) Pharm. Centralh. 22, 152; ref. Z. f. analyt. ch. 21, 444.

6) Rep. anal. Chem. 6, 141—143; ref. Chem. Centr.bl. 1886, 378.

7) Lehrbuch der Titrimethoden (1870), 300.

8) DINGLER's Polyt. Journ. 235, 300 (1880).

W. DIEHL¹⁾ heeft deze moeilijkheid vermeden door het zoutzuur door azijnzuur te vervangen. Dit ontleeft bij verwarming wel de oxyden van lood en mangaan, maar niet dat van ijzer. Er vormt zich evenwel bij het gebruik van azijnzuur een neerslag van joodlood, daar het in overmaat aanwezige joodkalium zich met het gevormde loodacetaat omzet. Natuurlijk belet de gele kleur van het loodjodide een juiste waarneming van den kleuromslag bij de titratie met thio-sulfaat en stijfswater. DIEHL lost nu het afgescheiden joodlood door toevoeging van een sterke oplossing van ammoniumnitraat op. Dit verbindt zich met loodjodide tot eene kleurloze oplosbare verbinding.

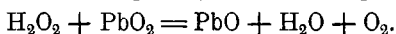
Absoluut noodig is de toevoeging van ammoniumacetaat volgens Max LIEBIG²⁾ niet: volgens hem slaat de kleur der overmaat thio-sulfaat bevattende vloeistof van helder citroengeel in vuil geel om. Natuurlijk is de kleuromslag van blauw in kleurloos of omgekeerd veel scherper.

Volgens TOPF³⁾ kan het ammoniumacetaat met voordeel door natriumacetaat worden vervangen en gaat de omzetting van peroxyde ook goed bij gewone temperatuur, mits veel overmaat joodkalium en natriumacetaat aanwezig zijn.

Behalve langs jodometrischen weg kan de beschikbare zuurstof van het peroxyde ook met behulp van ferrozout en chamaeleon worden bepaald. P. EBELL⁴⁾ en H. FLECK⁵⁾ behandelen het peroxyde met zoutzuur en leiden het chloor in ferrozoutoplossing van bekende sterkte. Het overblijvende ferrozout wordt met chamaeleon teruggetitreerd.

Arsenigzuur kan eveneens door loodperoxyde worden geoxydeerd. C. REICHARD⁶⁾ lost te dien einde het peroxyde op in kokend natriumhydroxyde, kookt met overmaat getitreerd arsenigzuur en bepaalt de niet verbruikte hoeveelheid arsenigzuur met chamaeleon.

Waterstofperoxyde en loodperoxyde werken op elkaar volgens:



Het lood wordt met alkalische broomoplossing gepraecipiteerd als peroxyde en na goed uitgewasschen te zijn met een bekende hoeveelheid getitreerd waterstofperoxyde omgezet. De niet verbruikte hoe-

1) DINGER's Polyt. Journ. **246**, 196—200.

2) Z. f. angew. Chemie (1901) 828; ref. Z. f. analyt. Ch. **41**, 707.

3) Z. f. anal. Ch. **26**, 137—217, 277—302; ref. Chem. Centr. bl. 1887, 870, zijne methode wordt in bijzonderheden ook medegedeeld door LUNGE: Chemisch techn. Untersuchungsmethoden II, 815.

4) l. c.

5) l. c.

6) Chem. Ztg. **22**, 774.

veelheid waterstofperoxyde wordt met chameleon teruggetitreerd. Deze methode is door SCHLOSZBERG ¹⁾ uitgewerkt.

De zuurstof, die bij de reactie ontstaat, kan ook als zoodanig worden gemeten. Dit is geschied door C. H. JONES ²⁾. Ook ANTON BAUMANN ³⁾ heeft een gasometrische loodbepaling aangegeven en uitgewerkt. Het lood wordt door hem als loodchromaat neergeslagen en in tegenwoordigheid van zwavelzuur met waterstofperoxyde behandeld. Daarbij ontstaat zuurstof, wier hoeveelheid een maat is voor de hoeveelheid loodchromaat, dus voor het lood.

Van alle aangegeven methoden zal de praecipitatie als peroxyde en jodometrische bepaling daarvan wel de nauwkeurigste zijn. Het peroxyde n.l. is een der minst oplosbare loodverbindingen en jodometrische bepalingen zijn beslist nauwkeurig. Waar het dus geldt lood in drinkwater volumetrisch nauwkeurig te bepalen, is de methode van DIEHL ⁴⁾ zeer zeker aangewezen. Er zijn door H. PETERSON ⁵⁾, F. A. GOOCH en T. H. MORLEY ⁶⁾ en E. RUPP ⁷⁾ jodometrische bepalingen verricht van zeer geringe hoeveelheden edele metalen, in het bijzonder van goud.

PETERSON, GOOCH en MORLEY bepalen het goud door goudchloride te behandelen met joodkalium en titratie van het vrijgekomen jodium. RUPP verwarmt de goudchloride-oplossing met eene bekende hoeveelheid $n/10$ arseentrioxysde-oplossing en titreert terug met jodium-oplossing. De fout dezer bepaling wordt door RUPP opgegeven als minder dan 1 % te zijn. Hij bepaalde hoeveelheden goud van 0.0122 gr. en 0.0061 gr. ⁸⁾

GOOCH en MORLEY's resultaten zijn minder nauwkeurig; hunne fouten bedragen, zooals ook uit MAXSON's analyses volgt: 1.14 %—4.64 % bij goudhoeveelheden van 0.052 mgr.—8.97 mgr.

KÜHN overgiet het uitgewasschen loodsulfide met 20—30 cc. 3 % waterstofperoxyde-oplossing. Deze wordt met een druppel sterk salpeterzuur vermengd en heet op het asbestfilter gebracht. Na ongeveer 10 minuten wordt afgezogen en uitgewasschen met 40 à 50 cM. kokend water. Het filtraat wordt ingedampt op het waterbad tot droog, waardoor het waterstofperoxyde geheel ontleed wordt. Dan

1) Z. f. Anal. Ch. **41**, 740.

2) The Analyst **16**, 215—219; ref. Ch. Centralbl. 1890, II, 1027.

3) Z. f. angew. Chemie 1891, 323—332; ref. Ch. Centr.bl. 1891, II, 226.

4) DIEHL, l. c.

5) Z. f. anorg. Ch. **19**, 63.

6) Z. f. anorg. Ch. **22**, 200.

7) RUPP, Ber. d. D. Chem. Ges. **35**, 2011 (1902).

8) l. c. 2012.

wordt het loodsulfaat, dat zich nog op het asbest bevindt, met kokende natriumacetaatoplossing in oplossing gebracht (10–30 cc. natriumacetaatopl. van 100 gram op 300 cc. water) door deze oplossing eenige minuten te laten werken en af te zuigen. Daarna wordt het asbestfilter uitgewasschen tot het waschwater niet meer met zwavelwaterstof reageert.

De oplossing van het loodsulfaat in natriumacetaat wordt nu in de schaal, waarin het waterstofperoxyde is ingedampt geworden, tot op 10–30 cc. geconcentreerd, en met verzadigd broomwater geoxydeerd, tot het loodperoxyde zich afzet. Deze oxydatie geschiedt op het waterbad bij $\pm 60^\circ$. Het broomwater wordt onder omroeren toegedruppeld. Er moet een kleine overmaat aanwezig zijn. Het loodperoxyde wordt op een klein asbestfilter afgezogen. Dit bestaat uit een zuigplaatje, 15 mm. in diameter, waarop een schijf filtreerpapier en een laagje asbest van ± 4 mm., dat goed vast aangezogen is.

Het neerslag moet men met heet water goed uitwasschen; het deel, dat aan de schaal blijft kleven, behoeft niet op het filter te worden gespoeld, want als het uitwasschen is afgelopen, worden in de schaal 5–10 cc. joodkaliumoplossing (1 dl. joodkalium en 20 dln. water), waarbij 5 à 10 druppels 50% azijnzuur zijn gevoegd, gebracht en op het loodperoxyde op het filter gegoten. Heeft deze oplossing hier ongeveer 5 minuten ingewerkt, dan wordt de schaal met 10–10 cc. koude, verzadigde natriumacetaatoplossing omgespoeld en deze vloeistof op het filter gebracht. Daarna wordt afgezogen en schaal en filter goed uitgewasschen. Bij het filtraat wordt thiofulfaat ($\frac{1}{50}$ N.) gevoegd in overmaat en met jodiumoplossing ($\frac{1}{100}$ N.) teruggetitreerd.

De thiosulfaatoplossing is gesteld op bichromaat-oplossing.

In Tabel II zijn eenige uitkomsten van KÜHN weergegeven. Deze hebben betrekking op bepalingen van lood in ± 5 Liter water volgens zijne reeds besproken methode.

In Tabel III zijn vermeld de uitkomsten van proefanalysen van KÜHN, waarbij eene bepaalde hoeveelheid loodacetaat in water werd opgelost; in deze oplossing werd het lood met broomwater geoxydeerd na toevoeging van het halve volume der oorspronkelijke oplossing aan natriumacetaatoplossing (100 gr. acetaat in 300 cc. water).

Deze oxydatie geschiedde bij $\pm 60^\circ$ op een waterbad. Het gevormde loodperoxyde werd behandeld zooals boven is aangegeven.

Zooals men ziet zijn de fouten, die gemaakt worden bij het bepalen van hoeveelheden lood, die vooral voor kolorimetrische bepalingen in aanmerking komen, vrij groot, n.l.:

+ 11 %, + 11 %, + 27 %, - 6 %, + 3 %, - 9.5 % in Tabel III en
- 19 %, - 31 %, - 18.3 %, + 17.03 %, - 7 %, - 2 %, - 1 %, - 1.5 % in Tabel II.

TABEL II.

Hoev. Pb Ber.	Hoev. Pb gev.	Fout.	Hoev. Pb Ber.	Hoev. Pb gev.	Fout.
10	9.6	- 4 %	1	0.81	- 19 %
10	9.8	- 2 "	3	2.0	- 18.3 "
3	2.97	- 1 "	3	2.99	- 0.3 "
3	2.81	- 6.33 "	1.2	0.98	- 18.3 "
3	2.85	- 5 "	2	1.97	- 1.5 "
3	2.91	- 3 "	1.9	2.29	+ 17.03 "
1	0.98	- 2 "	5.6	5.18	- 7.5 "
1	0.99	- 1 "	9.9	9.6	- 3.03 "
0	—	—	40	36.58	- 8.55 "
1	0.69	- 31 "			
2	1.86	- 7 "			

Bij herhaling van KÜHN's bepalingen bleek mij, dat de oxydatie met broomwater, ten einde het loodsulfaat in peroxyde om te zetten, niet volkomen is. Het filtraat van den peroxydneerslag bleek met zwavel-

TABEL III.

Pb gevonden.	Pb berekend.	Fout in %.
1.11 mgr.	1.00 mgr.	+ 11
1.11 "	1.00 "	+ 11
1.27 "	1.00 "	+ 27
1.44 "	1.50 "	- 6
2.06 "	2.00 "	+ 3
1.81 "	2.00 "	- 9.5
4.83 "	5.00 "	- 3.4
4.88 "	5.00 "	- 2.4
9.64 "	10.00 "	- 3.6
19.75 "	20.00 "	- 0.25
19.96 "	20.00 "	- 0.20
50.20 "	50.00 "	+ 0.40
50.30 "	50.00 "	+ 0.60
48.80 "	50.00 "	- 2.40
Gem. fout . .		+ 1.8

waterstof steeds eene kleuring te geven. Het verdient overweging het loodsulfide in heet salpeterzuur op te lossen; de oplossing in te

dampen en de rest in water + eenig natriumacetaat op te lossen. Giet men deze vloeistof in ammoniakaal waterstofperoxyde, dan zal eveneens loodperoxyde ontstaan (zie gewichtsanalytische methoden).

Ik stel mij voor daaromtrent eenige proeven te nemen.

(Slot volgt).

**Vergadering der Natuurkundige Sectie van het Genootschap ter
bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam
op Vrijdag 13 Maart 1908.**

Prof. ERNST COHEN houdt twee voordrachten:

- 1°. ook namens den Heer H. BAUCKE, T., over: *Nieuwe onderzoekingen over de tinpest, de museumziekte;*
- 2°. ook namens Dr. J. OLIE over: *Allotropie bij lage temperaturen en het maximum van dichtheid van diamant.*

In de eerste deelt spreker, na herinnerd te hebben aan zijne vroegere onderzoekingen over den overgang van wit tin in grauw tin, mede, hoe een opnieuw voorgekomen geval van sterke omzetting van een schuitje Banka-tin, dat naar Moskou gezonden was en dat door de Ned. Handelmaatschappij aan den heer BAUCKE ter onderzoek was gegeven, aanleiding is geweest het onderwerp weder op te vatten.

Volgens analyse van den heer BAUCKE was dit tin zeer zuiver en bevatte het slechts 0.5 % onzuiverheden, die hoofdzakelijk uit Pb en Fe bestonden. In zoo sterke mate had hier omzetting plaats gehad, dat eene groote hoeveelheid grauw tin kon verzameld worden en door waarneming in den dilatometer bij -48° — de temperatuur, waarbij de omzetting het snelst plaats heeft — kon worden geconstateerd, dat volledige omzetting had plaats gehad, doordat geene verandering in volume meer werd waargenomen. Met groote nauwkeurigheid kon nu het soortelijk gewicht van grauw tin bepaald worden en werd dit gevonden: 5.74, terwijl dat van wit tin bedraagt: 7.28. Dit groote verschil in soortelijk gewicht verklaart geheel den vorm, waarin het verschijnsel steeds optreedt, n.l.: de vorming van wratten op het metaal.

Spreker stelt zich voor met dit kostbare materiaal verschillende onderzoekingen te gaan uitvoeren en o.a. de warmteontwikkeling bij den overgang te gaan meten.

Bij verdere informatie is hem gebleken, dat de tinpest een veel

meer voorkomend verschijnsel is, dan men algemeen meent en bij directeuren van musea en handelaars in munten zeer bekend en gevreesd is, daar de aangetaste munten en penningen alle kunstwaarde verliezen. Ten bewijze liet spreker talrijke penningen met verschijnselen van tinpest rondgaan, van eene firma hier te Amsterdam ontvangen.

Merkwaardig is ook, dat numismatici beweren, dat looden penningen ook sterk aan verandering onderhevig zijn en het zal zeker de moeite loonen ook dit verschijnsel na te gaan.

In de tweede voordracht deelt spreker mede, hoe het uitgangspunt van deze onderzoekingen is geweest om, in verband met het periodieke systeem der elementen, te onderzoeken of volgens een denkbeeld, het eerst door NERNST uitgesproken, soms eene convergentie van de verhoudingen der soortelijke gewichten van allotrope modificaties van hetzelfde element naar het absolute nulpunt toe is waar te nemen.

Tot voorbeelden werden gekozen: wit en grijs tin, graphiet en diamant.

Het onderzoek, dat nu nog slechts tot eene temperatuur van -77° is voortgezet, maar dat spreker zich voorstelt uit te breiden tot -200° , heeft voorloopig tot resultaat gehad, dat van zulk eene convergentie niets blijkt en heeft verder het interessante resultaat opgeleverd, dat diamant bij ongeveer -40° eene maximum dichtheid vertoont van 3.546.

Vervolgens houdt Dr. J. J. BLANKSMA eene voordracht over: *Inwerking van natriumdisulfide op aromatische nitrolichamen.*

Spreker deelt mede, hoe hij in voortzetting van zijne dissertatie de werking van natriumdisulfide op verschillende nitroverbindingen heeft onderzocht en hoe hem daarbij gebleken is, dat in vele gevallen het Na_2S_2 als reductiemiddel kan optreden. Nitrobenzol wordt o.a. glad gereduceerd tot aniline [en het natriumdisulfide geoxydeerd tot natriumthiosulfaat, eene reactie, waarop kort geleden door KUNZ patent genomen is.

Bij chloorsubstitutie-produkten wordt bij de ortho- en paraverbindingen vervanging van het halogeen door de zwavel waargenomen, bij de meta-verbindingen reductie.

Het ortho- en metanitrotoluol worden door Na_2S_2 gereduceerd tot ortho- en metatoluidine, de para-verbinding geeft daarnaast para-amidobenzaldehyde.

De oxydatie van Na_2S_2 tot $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ heeft zeer gemakkelijk plaats, reeds door de zuurstof uit de lucht, wanneer men deze leidt door een alcoholische oplossing van natriumdisulfide.

J. C. A. SIMON THOMAS.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Leden:

Dr. H. VAN GULIK, Directeur-scheikundige van het Boter- en Kaas-contrôle-station „Zuid-Holland“, 's-Gravenhage.

J. R. N. VAN KREGTEN, chem. cand., Spilsluizen, 2de Drift No. 5, Groningen.

Candidaat-Lid:

J. C. LOKKER, scheikundig ingenieur, Eindhoven, Dijk 255,
voorgesteld door: Prof. Dr. S. HOOGWERFF, Wassenaar en
Prof. Dr. L. ARONSTEIN, Delft.

Adresverandering:

Dr. C. H. KETNER, den Helder, Dijkstraat 40.

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

Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Te Bennekom is op 75-jarigen leeftijd overleden Dr. L. C. LEVOIR. De Heer LEVOIR promoveerde in 1856 cum laude tot doctor in de philosophie aan de Universiteit te Leiden. Drie jaar was hij assistent van Prof. RIJKE; van 1859 tot 1866 leeraar in de chemie te Groningen en van 1866 tot 1891 als zoodanig aan de polytechnische school te Delft verbonden. De Heer LEVOIR is met Prof. VAN BEMMELN de vervaardiger van het bekende ventilatiestelsel LEVOIR-VAN BEMMELN, dat vooral in Engeland toepassing heeft gevonden. (N. R. C.)

Bij Kon. Besl. van 15 Januari is benoemd tot officier in de Orde van Oranje-Nassau, de Directeur van de „afdeeling Kagok van het proefstation voor de Java-Suikerindustrie“, te Pekalongan, de Heer H. C. PRINSEN GERLIGS.

B. en W. van Amsterdam stellen voor Dr. N. SCHOORL, lector aan de Gemeente-Universiteit, te benoemen tot buitengewoon hoogleeraar in de pharmaceutische en analytische scheikunde, de microchemie en de toxicologie, tegen een salaris van f3000, benevens het gebruikelijke aandeel in de les gelden.

Tot tijdelijk leeraar in de scheikunde en warenkennis aan de H. B. S. en voor de natuur- en scheikunde aan het Gymnasium te Sneek, is benoemd Dr. P. C. J. EUWES, te Amsterdam. Op de voordracht kwamen buiten den benoemde voor: Dr. W. J. A. JONKERS te Leiden en de Heer I. J. RINKES te Helder.

B. en W. van Rotterdam hebben den Gemeenteraad zijne goedkeuring gevraagd van de tijdelijke benoeming voor den duur van den loopenden cursus van den Heer N. S. A. ROLDANUS tot leeraar in de scheikunde aan de Handelsschool.

Errata.

Blz. 168, regel 12 v.b. staat: *Helder*, lees: *Helder*, Rijks-Instituut voor het Onderzoek der Zee.