

# 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. 16. Amsterdam, 18 April 1908. 5<sup>e</sup> Jaargang.

INHOUD: H. J. F. DE VRIES, De bepaling van kali volgens de platina-chloride-methode. — Dr. W. P. JORISSEN en Dr. W. E. RINGER, Over de werking van oxaalzuur bij het etsen van indigo. — L. C. LEVOIR, † — Boekaankondiging. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Errata.

## De bepaling van kali volgens de platina-chloride-methode

DOOR

H. J. F. DE VRIES.

5 (slot).

### C. Invloed van het gevormde $\text{BaSO}_4$ op de resultaten.

#### a. Correctie voor het volume.

Volgens de „afgekorte” methode wordt na het neerslaan van het zwavelzuur aangevuld tot 100 cc. en worden van het filtraat 50 cc. geanalyseerd. Er wordt dus geen rekening gehouden met het volume van het  $\text{BaSO}_4$ , noch bij de analyse van kainieten, noch bij die van patentkali's.

Toch vermeldt PRECHT in 1879 reeds, dat in Stassfurt daarvoor wel een correctie wordt aangebracht. Het gewicht van het gevormde  $\text{BaSO}_4$  wordt berekend uit het aantal cc. verbruikte bariumchloride oplossing van bekende sterkte en het volume gevonden door deeling door 4.2. Er werd dan bij 't aanvullen een even groot volume water meer toegevoegd.

Ook WEST<sup>1)</sup> brengt bij de analyse van kaliumsulfaat een correctie voor 't volume van 't  $\text{BaSO}_4$  aan en geeft op, dat de hoeveelheid  $\text{BaSO}_4$  gevormd uit 1 gr.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  een ruimte van 0.3 cM<sup>3</sup>. inneemt.

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 20, 357 (1881).

Bij zuiver  $K_2SO_4$  zou men dus, werkende volgens het voorschrift van de Nederl. proefstations, door verwaarloozing van het volume van het  $BaSO_4$  0.3 % van het gehalte te veel vinden.

Bij patentkalimagnesia, waar gewoonlijk  $\pm 12$  cc. der bariumchloride-opl. noodig zijn om het  $SO_3$  neer te slaan, ontstaat dus ruim 1 gr.  $BaSO_4$ , dat een vol. heeft van 0.26 cc. Hier zou men dus 0,26 % van het gehalte te veel vinden, en daar dit ongeveer 26–28 %  $K_2O$  be draagt, zou de fout dus slechts + 0.07 %  $K_2O$  zijn.

Nog kleiner fout maakt men zoo bij de analyse van kainiet, daar de benoodigde hoeveelheid bariumchloride in den regel niet grooter is dan 5 cc. der opl. Bovendien is de samenstelling van kainieten zeer wisselend, zoodat in de laatste jaren vaak van één tot vijf cc. der bariumchloride-opl. noodig zijn, om het  $SO_3$  uit 1 gram kainiet neer te slaan. Zoo zal dus als regel hier de positieve fout zeer klein zijn.

#### b. *Occlusie, adsorptie van kali door het $BaSO_4$ .*

Dat verschillende verbindingen, o. a. die van Ba, Fe, K, door  $BaSO_4$  worden gebonden <sup>1)</sup> bij 't neerslaan van zwavelzuur is algemeen bekend. Voor ons is hier alleen de binding van kaliverbindingen van belang.

PRECHT <sup>2)</sup> vond, dat uit 10 gr.  $BaSO_4$ , zooals het bij de kalibepalingen gevormd was, na uitwasschen met kokend water, drogen en gloeien, door uitkoken met verdund zoutzuur zooveel  $K_2SO_4$  kon geextraheerd worden, als overeenkwam met 9.1 mgr. K Cl.

WEST <sup>3)</sup> zegt, dat  $BaSO_4$  veel kali vasthoudt, zelfs als men neerslaat in sterk zure oplossing. Hij stelde een correctie vast voor 't volume van 't  $BaSO_4$  en voor de geadsorbeerde kali als geanalyseerd werd zuiver  $K_2SO_4$ , en mengsels van 70 %  $K_2SO_4$  met 30 % KCl, 70%  $K_2SO_4$  met 30 %  $Na_2SO_3$ , 50 %  $K_2SO_4$  met 50 %  $MgSO_4$ , waarbij hij als volgt te werk ging bij zuiver  $K_2SO_4$ .

10 gr. worden opgelost in 350–400 cc. water en 25 cc. zoutzuur van 25 %. Het zwavelzuur wordt in de kokende vloeistof neergeslagen met een bijna verzadigde, zure oplossing van bariumchloride, zóó, dat een spoor  $SO_3$  in de vloeistof blijft. Hij vult nu aan tot 503 cc. en heeft dan rekening gehouden met 't volume van het  $BaSO_4$ . Wordt in het filtraat nu een kalibepaling gedaan, dan vindt men steeds 1.1 % te weinig (hij gebruikt alcohol van 96 %), wat een gevolg is van de geadsorbeerde kali.

1) Transactions Chem. Soc. 1905, blz. 1530. KORTE geeft daar in een artikel „Solid Solutions” een overzicht van de onderzoekingen op dat gebied.

2) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 509 (1879).

3) „ „ „ „ 20, 357 (1881).

Op zijn proeven baseert hij den regel, dat elke cc. van het gevormde  $\text{BaSO}_4$  dubbel zooveel kali bindt, als voorkomt in één cc. van de tot den streep aangevulde vloeistof.

Voor zuiver  $\text{K}_2\text{SO}_4$  heeft men dus in dit geval, dat moet worden aangevuld tot  $500 + 3 - 2 \times 3 = 497 \text{ cm}^3$ . Daar het gemakkelijker is, om steeds tot 500 cc. aan te vullen, kan men ook den correctie-factor gebruiken  $\frac{497}{494} = 1.006$ .

Met deze correcties vond hij als gemiddelde van 5 bep., met alcohol van 96 % en den factor 0.35694 100.05 %  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Natuurlijk wordt deze factor anders voor andere hoeveelheden  $\text{SO}_3$  en kali. Ook wijst hij er uitdrukkelijk op, dat deze correcties slechts gelden, als volkomen naar bovengenoemd voorschrift gewerkt wordt. Neemt men bv. 5 gr.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 900 cc. water, 25 cc. zoutzuur, slaat dan neer met normaal bariumchloride-opl. en vult aan tot 1001.5 c. dan vindt men zonder correctie niet 1.1 % te weinig, doch slechts 0.3 % te weinig.

ROBINSON <sup>1)</sup> vond eveneens, dat belangrijke hoeveelheden kali gebonden worden door het  $\text{BaSO}_4$ , als men werkt volgens de meth. van STASSFURT. Het bleek hem, dat de kali aan het  $\text{BaSO}_4$  op twee manieren gebonden was, n.l. gedeeltelijk in een vorm oplosbaar in kokend water en de rest oplosbaar in kokend verdund zoutzuur (1 : 5).

In het  $\text{BaSO}_4$  verkregen bij de analyse van 5 gr. kalizout was in den eersten vorm aanwezig zooveel kali, als overeenkwam met 22.6 mgr.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , en in den tweeden vorm zooveel  $\text{K}_2\text{O}$ , als overeenkwam met 44 mgr.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ .

Dat mijn uitkomsten geheel in strijd zijn met die van ROBINSON blijkt hieronder.

VOGEL en HAEFCKE <sup>2)</sup> vonden in vijf hoeveelheden  $\text{BaSO}_4$  door uitkoken met zoutzuur respectievelijk 0.12, 0.14, 0.11, 0.09 en 0.15 %  $\text{KCl}$  berekend op droog  $\text{BaSO}_4$ .

ATTERBERG zegt, dat 't  $\text{BaSO}_4$ , zelfs als 't in sterk zoutzure oplossing wordt neergeslagen, sterk door kali is verontreinigd. Na uitwaschen en gloeien kan men de kalizouten er uit verkrijgen door twee keer met heet water uit te wasschen. Zoo vond hij bij een paar proeven, dat 0.22 %  $\text{K}_2\text{O}$  was vastgelegd.

EGGERTZ en NILSSON <sup>3)</sup> schijnen te meenen, dat in zwak zure oplossing meer  $\text{K}_2\text{O}$  gebonden wordt dan in sterk zure oplossing.

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 16, 370-71 (1894).

<sup>2)</sup> Versuchsstationen 47, 97-142 (1896).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 38, 171-188 Ref.

In 1905 gingen LUNGE—STIERLIN <sup>1)</sup> na, in verband met de bepaling van zwavel in Pyriet, welke correcties moesten aangebracht worden, als uit een verdunde opl. van zwavelzuur, waarin wat zoutzuur en 1.2% KCl., met BaCl<sub>2</sub> het zwavelzuur werd neergeslagen. Zij werkten met een vol. van  $\pm$  400 cc. en verkregen daaruit  $\pm$  1.588 gr. BaSO<sub>4</sub> en vonden, dat bij langzaam neerslaan meer K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werd meegesleept dan bij snel neerslaan. Immers in 't eerste geval moest voor 't K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (dat voor BaSO<sub>4</sub> was gewogen) een correctie van 11.6 mgr. worden aangebracht en in 't tweede geval slechts 2 mgr.

Ten einde de resultaten van ROBINSON te controleeren werden 5 gr. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> opgelost in 250 cc. water en 2.5 cc. zoutzuur van 25%, in de kookhitte druppelsgewijze met bariumchloride het SO<sub>3</sub> neergeslagen, tot 500 cc. aangevuld, en het gevormde BaSO<sub>4</sub> op een gehard filter afgezogen. Door decanteeren met koud water werd nu zoo lang uitgewasschen, dat in het waschwater geen chloorreactie meer kwam, en in 100 cc. van het waschwater na indamping tot een zeer klein volume microchemisch geen kalireactie verkregen werd.

Het zoo uitgewasschen BaSO<sub>4</sub> werd nu ongedroogd twee keer met  $\pm$  100 cc. water gekookt, de filtraten tot droog ingedampt, daarna het residu zacht verhit om mogelijk opgenomen ammoniakverbindingen te verjagen, met verdund zoutzuur opgenomen en gefiltreerd. Dit filtraat ingedampt met platinachloride. Er werd ruim 1 mgr. K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> verkregen, zoodat in tegenstelling met ROBINSON's resultaat bleek, dat zelfs door tweemaal koken met water slechts een spoor kali in oplossing gaat. Geheel anders echter door koken met zoutzuur van 1%. Het vochtige, eerst met water uitgekookte BaSO<sub>4</sub>, werd nu twee keer achtereenvolgens met 50 cc. zoutzuur van 1% uitgekookt en als boven de kali bepaald en zoo noodig het K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> gezuiverd. Verkregen 0.008 gr. K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Uitkoken met het verdunde zoutzuur herhaald ( $2 \times 50$  cM<sup>3</sup>.): 0.0345 gr. K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> verkregen.

Uitkoken herhaald met  $4 \times 50$  cM<sup>3</sup>. : 0.0147 gr. K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> gevonden.

Er was nu door het zoutzuur reeds geextraheerd zooveel kali als met 0.057 gr. K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> overeenkomt. Verder werd het extraheeren niet voortgezet, doch vermoedelijk was al de kali nog niet verwijderd. Hieruit blijkt, dat de kali zeer vast aan het BaSO<sub>4</sub> is gebonden, daar na achtereenvolgens vier keer uitkoken met éénprocentig zoutzuur, nog minstens 15 mg. K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> kon verkregen worden.

Dat na voorafgaand gloeien van het BaSO<sub>4</sub> het K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemakkelijker

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, blz. 1921.

wordt losgelaten, is een bekend feit, waarvan ook wel gebruik wordt gemaakt bij de zuivering van  $\text{BaSO}_4$  bij zwavelzuurbepalingen.

In verband met deze uitkomsten en de bij sommigen heerschende meening, dat veel zoutzuur het meesleepen van  $\text{K}_2\text{SO}_4$  tegengaat, werden kalibepalingen gedaan in I: kaliumchlorideoplossing met verschillende hoeveelheden zwavelzuur, II: KCl met  $\text{MgSO}_4$  7 aq. en III: zuiver  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

TABEL I en II.

Nummer.	KCl mgr.	cc. verdund zwavelzuur.	$\text{MgSO}_4$ 7 aq. gram.	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$ berekend voor KCl van 99,7 % mgr.	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$ gevonden (gecorrigeerd) mgr.	Kali, uitgedrukt als $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , gebonden door 't $\text{BaSO}_4$ mgr.	cc. gebruikt $\text{BaCl}_2$ 2 aq. oplossing (1 tot 10)	Kali, uitgedrukt als $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , gebonden per 10 cc. verbruikte $\text{BaCl}_2$ -opl. mgr.
114	200	5.0	geen	652.5	647.4	5.4	4.7	11.5
116	200	5.0	"	"	643.4	9.1	4.7	19.3
115	200	10.0	"	"	634.1	18.4	9.3	19.8
79	200	11.8	"	"	631.5	21.0	10.7	19.6
113	200	22.3	"	"	617.7	34.8	20.4	17.1
117	200	geen	0.5	652.5	646.0	6.5	5.3	12.3
118	200	"	1	"	638.0	14.5	9.2	15.7
119	200	"	2	"	616.5	36.0	18.3	19.7
121 <sub>a</sub>	400	"	1	1305	1287.3	17.7	9.2	19.2
125 <sub>b</sub>	600	"	1	1957.5	1969.0	19.5	9.2	21.3
126 <sub>c</sub>	200	"	2	652.5	603.6	48.9	18.3	26.7

a: dubbele concentratie, b: drievoudige concentratie, c: snel gepraecipiteerd.

De uitvoering, voor zooveel betreft het neerslaan van het zwavelzuur, werd gedaan volgens het officieele voorschrift van de Proefstations, reeds vroeger vermeld. In alle gevallen bedroeg het volume van de vloeistof bij het neerslaan van het  $\text{SO}_3$  dus steeds 50 cc. Nadat het zwavelzuur was neergeslagen, bleven de oplossingen verdund tot  $\pm$  90 cc., steeds een nacht overstaan, alvorens tot 100 cc. aangevuld en gefiltreerd werd. Het  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  werd echter niet met alcohol van 80 %, doch met alcohol van 96 vol.-proc. uitgewasschen ( $\pm$  100 cc.)

Bovendien werden steeds correcties aangebracht voor blinde proef, onoplosbaar, en volume  $\text{BaSO}_4$  (1 gr.  $\text{BaCl}_2$  2 aq. = 10 cc. oplossing, geeft zooveel  $\text{BaSO}_4$  als met een volume van 0,22 cc. overeenkomt), terwijl alle bepalingen in NEUBAUER'sche kroezen werden gedaan.

Behalve bij de proeven n<sup>o</sup>s. 114, 115 en 116, waar geen HCl werd toegevoegd, werd overigens steeds aangezuurd met 0.2 cc. zoutzuur van 12 %.

\* Het toevoegen van de bariumchloride-oplossing had steeds *druppels-gewijze* plaats, tenzij anders werd opgegeven. Dit in verband met het feit, dat van de snelheid van toevoeging afhangt de hoeveelheid kali, die door 't  $\text{BaSO}_4$  wordt gebonden.

Voorgaande uitkomsten geven aanleiding tot de volgende opmerkingen.

1<sup>o</sup>. Niettegenstaande zoo zorgvuldig mogelijk werd gewerkt en steeds op dezelfde wijze werd geprecipiteerd, bleek toch, dat bij dezelfde concentratie bij een gelijk verbruik aan  $\text{BaCl}_2$  niet altijd evenveel  $\text{K}_2\text{O}$  gebonden wordt (vergelijk b.v. n<sup>o</sup>s. 114, 116, 117 en 115 met 118).

Toch zijn er gevallen bij, waar bijna evenredigheid bestaat tusschen toegevoegd zwavelzuur, dus gevormd  $\text{BaSO}_4$  en gebonden kali. Zoo verhouden zich bij de nummers 116, 115 en 79 de hoeveelheden zwavelzuur als 10 : 20 : 23.6 en de hoeveelheden gebonden  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  als 10 : 20.2 : 23.1.

2<sup>o</sup>. De proeven onder 117, 118 en 119 zijn een aanduiding, dat het kaliverlies sneller toeneemt dan het zou doen, als 't evenredig was met de hoeveelheden gevormd  $\text{BaSO}_4$ .

3<sup>o</sup>. Proef 121a en 125b doen zien (vergelijk met 118) dat een dubbele en drievoudige concentratie van het kaliumchloride onder overigens gelijke omstandigheden van geen grooten invloed is, maar dat toch duidelijk merkbaar is, dat bij grootere een weinig meer kali door een zelfde hoeveelheid  $\text{BaSO}_4$  wordt gebonden. Verliezen: 14.5, 17.7 en 19.5 mgr.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ .

4<sup>o</sup>. Uit 126c blijkt dat bij snel precipiteeren (hier werd de  $\text{BaCl}_2$ -opl. straalsgewijze toegevoegd) *veel meer* kali wordt gebonden dan bij langzaam neerslaan (vergelijk met 119). Het verschil bedroeg hier 12.9 mgr.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ .

Dit resultaat is geheel tegenovergesteld aan dat van LUNGE (zie hiervoor).

5<sup>o</sup>. De absolute verliezen zijn bij een verbruik van  $\pm 5$  cc. bariumchloride (zooveel als tegenwoordig bij kainieten maar zelden voorkomt) 5.4, 9.1, 6.5, gemiddeld 7 mgr.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  = 1.4 mgr.  $\text{K}_2\text{O}$  Bij een kainiet

van 14 % zou men daardoor dus vinden 13.86 % of 0.14 % te weinig.

In tabel III zijn de resultaten vereenigd, verkregen bij de analyse van zuiver  $K_2SO_4$ , bereid door zuiver  $K_2SO_4$  uit den handel twee maal om te kristalliseeren en toen zoolang in een platinaschaal, al roerende, te verhitten op  $\pm 400^\circ$ , totdat geen knetteren meer werd waargenomen.

Geanalyseerd volgens NEUBAUER werd daarin gevonden 99.73 en 99.83 %  $K_2SO_4$ .

TABEL III.

Analyse van 1 gr.  $K_2SO_4$  van 99.8 %.

Nummer.	Zoutzuur van 12% cc.	1 $K_2PtCl_6$ bere- kend voor 1 gram $K_2SO_4$ van 99.8% gram.	Gewogen kalium-platina-chloride- grammen				$K_2SO_4$ , uitge- drukt als $K_2PtCl_6$ , gebonden door 't $BaSO_4$ mgr. (1-5).	Nadat is neer- gesla- gen met $BaCl_2$ bevat het filtraat nog:
			2 zonder correcties.	3 na correc- tie voor blinde proef en onop- losbaar.	4 na correc- tie voor blinde proef, onoplosb. en volume van 't $BaSO_4$ .	5 na alle correcties ongere- kend op 1 gr. $K_2SO_4$ .		
98	0.2	2.7948	1.3898	1.3882	1.3840	2.768	26.8	$SO_3$
123	0.2	"	1.3870	1.3851	1.3810	2.762	32.8	"
99	1.0	"	1.3881	1.3870	1.3820	2.7656	29.2	"
107	4.0	"	1.3887	1.3875	1.3833	2.7666	28.2	"
110	geen	"	1.3882	1.3867	1.3825	2.7650	29.8	"
101	2.0	2.7948	1.3863	1.3850	1.3808	2.7616	33.2	Ba
102	4.0	"	1.3867	1.3853	1.3811	2.7622	32.6	"
103	geen	"	1.3870	1.3854	1.3812	2.7624	32.4	"

Berekend met den empirischen factor 0.3571 volgens het gemiddelde van dit gehalte komt 1 gr.  $K_2SO_4$  overeen met 2.7948 gr  $K_2PtCl_6$  (zie kolom 1).

Ook de uitvoering der analyses van dit  $K_2SO_4$  geschiedde geheel zooals bij de analyses in tabel I en II.

Bij de nummers 98-110 werd opzettelijk iets te weinig, bij de nummers 101-103 iets te veel  $BaCl_2$  toegevoegd.

Uit de analyses blijkt:

1<sup>o</sup>. Verschil in concentratie van het zoutzuur (van 0.05-1 %) heeft geen invloed op de hoeveelheid geoccludeerde kali.

2<sup>o</sup>. Als nog een geringe hoeveelheid  $SO_3$  in de oplossing aanwezig

is zijn de kaliverliezen iets geringer en de uitkomsten onderling minder goed, dan wanneer al het  $\text{SO}_3$  is verwijderd en een geringe hoeveelheid Ba in de oplossing voorkomt.

In het eerste geval bedraagt het gemiddelde kaliverlies (als  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ) 29.3 mgr., in het tweede geval 32.7 of een verschil van 3.4 mgr., terwijl zich uit het grooter verbruik aan  $\text{BaCl}_2$  (hoogstens 0.4 cc. meer) slechts een verschil van 0.8 gr.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  laat berekenen.

Het grooter kaliumverlies laat zich dus niet verklaren door de geringe hoeveelheid  $\text{BaSO}_4$ , die bij de tweede groep meer werd gevormd dan bij de eerste groep. Een mogelijke verklaring is, dat als nog wat  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in de opl. is, platinasulfaat gevormd wordt, dat zich met alcohol niet geheel laat uitwassen. Bij de nummers 110 en 123 kreeg ik althans in de waterige oplossing van het  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  een geringe  $\text{SO}_3$  reactie.

3<sup>o</sup>. Bij neerslaan in neutrale oplossing wordt evenveel kali meege-sleept als in een zure oplossing (zie nos. 103 en 110).

4<sup>o</sup>. Nemen we bij een geringe overmaat van bariumchloride als gemiddeld verlies aan 32.7 mgr.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , dan is dit op een totaal van 2.7948 gr. 1.1 % verlies aan kali, volkomen hetzelfde cijfer, dat WEST vond bij de analyse van zuiver  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , hoewel door hem eenigszins anders werd neergeslagen.

Bij dit verlies is rekening gehouden met het volume van het  $\text{BaSO}_4$  (kolom 4); doen we dit niet, zooals in de praktijk gebeurt, dan reduceert zich dit verlies tot  $1.1 - 0.3 = 0.8\%$ .

Werkend volgens de methode van STOHMANN is het dus onmogelijk meer dan 99.2 %  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in zuiver kaliumsulfaat te vinden.

Daar bij 1 gram zuiver  $\text{K}_2\text{SO}_4$  voor de praecipitatie van het  $\text{SO}_3$   $\pm 14$  cc. eener 10 % tige bariumchloride-opl. noodig zijn en daarbij een verlies van  $\pm 32$  mgr.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  geconstateerd werd, zou dit verlies bij de analyse van één gram van een normale patentkali (waarvoor men ter verwijdering van het  $\text{SO}_3$   $\pm 12$  cc. der  $\text{BaCl}_2$ -opl. noodig heeft)  $\pm 28$  mgr.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  bedragen, als dit verlies niet afnam met de afname van concentratie van het kalizout. Dit nu is in geringe mate wel het geval en in verband met de proeven 118, 121, 125 (tabel I en II) kunnen we het verlies iets lager b.v. op 25 mgr. stellen.

Dat is dus voor een patentkali van  $\pm 27\%$  een verlies van 25 mgr. op 1400 mgr.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  of 1.8 %, welk verlies bij verwaarloozing van het volume van het  $\text{BaSO}_4$  op 1.5 % wordt teruggebracht.

Hieruit blijkt dus, dat in een patentkali met 27 %  $\text{K}_2\text{O}$  volgens de STOHMANN'sche methode hoogstens 26.6  $\text{K}_2\text{O}$  kan gevonden worden.



Al kunnen dus in oplossingen, waarin veel zwavelzuur voorkomt, geen absoluut juiste cijfers verkregen worden, toch is uit deze onderzoekingen gebleken, dat men ook hier bij nauwkeurig werken en juist opvolgen van de voorschriften onderling zeer goed overeenstemmende uitkomsten bereiken moet.

Een aanleiding tot eenigszins grootere onderlinge verschillen, die dan echter niet meer dan een paar tienden proc.  $K_2O$  behoeven te bedragen kan, b.v. bij patentkali's, gelegen zijn in de wijze van snel of langzaam neerslaan van het zwavelzuur, en als oorzaak van de grootste onderlinge verschillen is wellicht te noemen het gebruik van geperforeerde kroesjes met asbestvulling, die zonder voorafgaand oplossen van het daarin aanwezige  $K_2PtCl_6$  weer voor een volgende bepaling gebruikt worden.

Zeker is het, dat de oorzaak van zulke groote verschillen, als waarop gewezen werd in ons eerste artikel („Chem. Weekbl.” 1907 n<sup>o</sup>. 16) niet kan schuilen in de methode van STOHMANN, zooals die tegenwoordig wordt toegepast.

Ten slotte wijs ik er nog op, dat in Stassfurt bij de analyse van kalimagnesia geen, bij de analyse van kaliumsulfaat wel een correctie (+ 0.3 %  $K_2SO_4$ ) wordt aangebracht, en dat „zuiver” bariumchloride dikwijls geringe hoeveelheden kali bevat.

Rijkslanbouwproefstation,  
Groningen, Maart 1908.

## Over de werking van oxaalzuur bij het etsen van indigo,

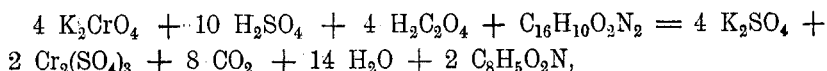
DOOR

W. P. JORISSEN EN W. E. RINGER.

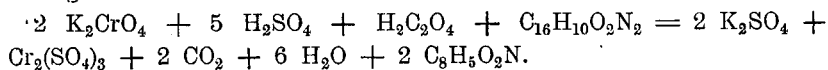
1. Bij het etsen van indigoblauw, waarmede katoen geverfd is, bedrukt men het stuk gewoonlijk met kaliumchromaat of natriumchromaat en haalt het daarna door een oplossing van zwavelzuur en oxaalzuur. Het chroomzuur, dat door het zwavelzuur wordt vrijgemaakt, oxydeert dan snel het indigoblauw (methode van THOMPSON—KOECHLIN, 1826, 1869).

Volgens MULLERUS en MARGULIE <sup>1)</sup> zou het proces worden voorgesteld door de vergelijking:

<sup>1)</sup> Färberzeitung 1892/93, 286.



volgens SCHAPOSCHNIKOFF <sup>1)</sup> door:



VON GEORGIEVICS <sup>2)</sup> merkt echter terecht op, dat deze schemata „das Wesen dieses Prozesses ganz ausser acht lassen”.

Zonder experimenteelen grond trachtten MULLERUS en MARGULIES de versnelling van de oxydatie der indigo door het chroomzuur te verklaren door aan te nemen, dat door inwerking van oxaalzuur op chroomzuur een weinig bestendig chromoxyde  $\text{CrO}_2$  zou ontstaan, dat de indigo gemakkelijker (sneller) zou oxydeeren dan het chroomzuur zelf. Volgens SCHAPOSCHNIKOFF zou echter het chroomzuur dadelijk tot  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gereduceerd worden.

2. Naar aanleiding hiervan werden door VON GEORGIEVICS en SPRINGER <sup>3)</sup> proeven verricht, o. a. met verdunde oplossingen van indigosulfozuur. Oplossingen, die na toevoeging van een chroomzuur-oplossing eerst na 20 tot 24 uren ontkleurd waren, bleken door toevoeging van eenige tienden grammen oxaalzuur binnen een paar minuten geoxydeerd te worden.

Zij merkten daarbij het volgende op: „Die Menge der verbrauchten Chromsäure blieb dieselbe, gleichviel ob die Oxydation bei Gegenwart von Oxalsäure oder ohne diese gemacht wurde. Genau liess sich dies aber nicht bestimmen, weil der Endpunkt der Titration schwer zu fixiren ist. Jedenfalls können hierbei höchstens Spuren von Oxalsäure oxydirt werden, weil die Oxydation von Indigolösungen bei Gegenwart von Oxalsäure sehr rasch verläuft und die letztere durch Chromsäure in der Kälte sehr langsam oxydirt wird, wie wir uns durch specielle Versuche überzeugen konnten. Die Oxydation von Indigolösungen durch Chromsäure bei Gegenwart von Oxalsäure gehört daher gewiss nicht in die Kategorie solcher Prozesse, wie sie von JORISSEN <sup>4)</sup> studirt worden sind, bei welcher gewissermaassen Theilung des Sauerstoffs zwischen zwei Substanzen stattfindet. Es konnte auch die Bildung von superoxydartigen Körpern nicht constatirt werden. Das Charakteristische der Wirkungsweise der Oxalsäure besteht darin, dass die Oxydationsbeschleunigung, welche sie hervorruft, ihrer Menge proportional ist; ihre Wirkung ist daher eine katalytische”.

<sup>1)</sup> Ibid. 1894/95, 165.

<sup>2)</sup> Zeitsch. f. Farben- und Textil-Chemie 2, 201, 202 (1903).

<sup>3)</sup> Sitz. Ber. Akad. d. Wissensch. Wien, math. naturw. Kl. 109, Abth. II, b (April 1900).

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 667 (1897); zie ook: dit Weekbl. I, 789—799 (1904).

3. Deze door oxaalzuur uitgeoefende versnelling herinnert aan waarnemingen door SCHÖNBEIN vermeld. Deze vond, dat verdunde oplossingen van chroomzuur of kaliumbichromaat indigotinctuur langzaam ontkleuren, maar dit zeer snel doen bij toevoeging van een weinig zwaveldioxyde <sup>1)</sup>. Door SCHAEER <sup>2)</sup> werd waargenomen, dat een geringe hoeveelheid waterstofperoxyde de oxydatie van indigoplossingen door chroomzuur zeer versnelt. Ook deelt SCHÖNBEIN mede <sup>3)</sup>, dat verdunde oplossingen van chloorzuur (chloorvrij) of aangezuurde kaliumchloraatoplossingen, die indigotinctuur bij gewone temperatuur slechts langzaam ontkleuren, zeer snel werken, wanneer een weinig ijzervijzel, eenige druppels ferrosulfaatoplossing of een weinig zwaveldioxyde worden toegevoegd <sup>4)</sup>. Hij merkt bovendien op, dat fijn verdeeld platina, bloedlichaampjes of een geringe hoeveelheid ijzertzout de oxydatie van indigo door middel van waterstofperoxyde zeer versnellen <sup>5)</sup> en dat de hier genoemde stoffen „unabhängig von ihrer eigenen Oxydation, den Sauerstoff der erwähnten Säuren zur chemischen Thätigkeit anregen“.

4. Hoewel von GEORGIEVICS en SPRINGER het onwaarschijnlijk achtten, dat, tijdens de oxydatie van de indigo, ook een merkbaar snellere oxydatie van het oxaalzuur zou plaats vinden, onderzochten JORISSEN en REICHER <sup>6)</sup> juist dit punt, in verband met hunne onderzoekingen over de versnelling, die de oxydatie van oxaalzuuroplossingen door middel van de zuurstof van de lucht ondergaat door een aantal stoffen <sup>7)</sup> en hunne waarneming, dat mangaansulfaat de oxydatie van oxaalzuuroplossingen door chroomzuur versnelt <sup>8)</sup>.

Zij vonden nu, dat de hoeveelheid oxaalzuur, die verdwijnt, ongeveer  $\frac{1}{2}$  molecuul bedraagt per molecuul indigotine. De verbruikte zuurstof verdeelt zich dus tusschen het oxaalzuur en de indigotine, indien laatstgenoemde stof uitsluitend tot isatine wordt geoxydeerd, in reden van 1 : 4. <sup>9)</sup>

<sup>1)</sup> Abh. math. phys. Kl. Königl. Akad. Wissensch. München 8, 66 (1860).

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 323, 63, (1902).

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 105, 266, 267 (1858).

<sup>4)</sup> Abh. Akad. München 8, 66 (1860).

<sup>5)</sup> Ibid. 8, 12, 13, 25 (1860); zie ook RETTER, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 129.

<sup>6)</sup> Chem. Ztg. 26, No. 99 (1902); Tijdschr. v. toegep. scheik. VI, afl. 3, 4, 5 (1902-'03); Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 2, Hefte 8 u. 22 (1903).

<sup>7)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 31, 142 (1899); Arch. néerl. 1900; Hand. 7de Vlaamsch Natuur- en Geneesk. Congres, Sept. 1903.

<sup>8)</sup> Door chroomsulfaat wordt zij vertraagd; Tijdschr. v. toegep. scheik. VI, afl. 3 (1902).

<sup>9)</sup> OSTWALD (Zeitschr. f. phys. Chem. 34, 248; 1900) heeft er op gewezen, dat, ook bij de oxydatie door vrije zuurstof, de verdeling van de verbruikte zuurstof tusschen beide zich oxydeerende stoffen niet steeds als 1 : 1 behoort te zijn.

Volgens deze proeven kan men het verschijnsel dus brengen tot die, welke KESSLER <sup>1)</sup> heeft samengevat onder het begrip „geïnduceerde oxydatie”, en welke weer een onderdeel vormen van de „gekoppelde reacties”. <sup>2)</sup>

Daar zowel de oxydatie van de indigotine als die van het oxaalzuur versneld wordt, heeft men hier ook met een wederzijdsche katalyse te doen.

5. PRUD'HOMME <sup>3)</sup> veronderstelt, dat zich uit het chroomzuur en het oxaalzuur een verbinding vormt, (bijv. volgens de vergelijking:  $\text{CrO}_3 + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CrO}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$ ), welke stof sneller zou inwerken op de indigotine dan het chroomzuur. De vorming er van leidde hij af uit de volgende proef. Hij bracht in reageerbuisjes gelijke volumedeelen van zes oxaalzuuroplossingen van verschillende sterkten, voegde gelijke hoeveelheden chroomzuur toe en daarna gelijke hoeveelheden aether en verdunde waterstofperoxyde-oplossing. Bij het doorschudden werd de aether des te minder blauw gekleurd, naarmate de oxaalzuuroplossing sterker was. Dit zou volgens hem er op wijzen, dat in de reageerbuisen met meer oxaalzuur minder vrij chroomzuur aanwezig is.

JORISSEN en REICHER <sup>4)</sup> vonden echter, dat de blauwgekleurde aether (verkregen door water, waaraan een weinig chroomzuur en waterstofperoxyde was toegevoegd, met aether te schudden) door schudding met oxaalzuuroplossing ( $\frac{1}{10}$  normaal), en ook met verdund zwavelzuur, dadelijk ontkleurd wordt. Daarmede verviel PRUD'HOMME'S argument.

6. JORISSEN en REICHER wezen er tevens op <sup>5)</sup>, dat een beslissing gebracht zou kunnen worden door de electriche geleidbaarheid te bepalen van isohydrische oplossingen van oxaalzuur, chroomzuur en zwavelzuur en van mengsels van deze.

Kort daarna werd door R. HOFMANN <sup>6)</sup> onderzocht, of men uit de electriche geleidbaarheid van zuurmengsels al of niet kan besluiten tot het optreden van complexvorming. Hij onderzocht eerst eenige mengsels van zuren, waarbij geen complexvorming te wachten was,

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 119, 218 (1863).

<sup>2)</sup> OSTWALD, l. c.; SCHLOW, Ztschr. f. phys. Chem. 42, 641 (1903); LUTHER u. SCHLOW, ibid. 46, 777 (1903); zie van laatstgenoemde verhandeling o. a. p.p. 778, 806 en 815.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. Paris (3). 29, 306 (1903).

<sup>4)</sup> Ztschr. f. Farben- und Textil-Chemie 2, Heft 22 (1903).

<sup>5)</sup> l. c.

<sup>6)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 45, 584 (1903). HOFMANN kwam tot zijn onderzoek onafhankelijk van het hierboven vermelde.

n.l. zoutzuur en broomwaterstofoplossing, zoutzuur en zwavelzuur.

De volgens den mengingsregel berekende specifieke geleidbaarheden van verschillende mengsels kwamen goed overeen met de waargenomen specifieke geleidbaarheden.

Daarna werden mengsels van chroomzuur en zwavelzuur onderzocht. Zwavelzuur, dat 4.49 aequiv. norm. was ( $x = 0.7081$ ), bleek isohydrisch te zijn met 4.8 aequiv. norm. chroomzuur ( $x = 0.4619$ ).

Voor mengsels van deze zuuroplossingen werd gevonden:

1 vol. zwavelzuur + 1 vol. chroomz.,  $x = 0.5821$ ; berekend:  $x = 0.5850$ .

1 " " + 3 " "  $x = 0.5236$ ; "  $x = 0.5235$ .

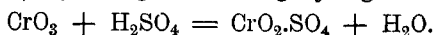
3 " " + 1 " "  $x = 0.6437$ ; "  $x = 0.6465$ .

Daarna werd een mengsel onderzocht van chroomzuur (4.8 aequiv. norm.) en zoutzuur (3.22 norm.,  $x = 0.7441$ ), welke ieder voor zich isohydrisch waren met bovengenoemd zwavelzuur (4.49 aequiv. norm.).

Gevonden werd nu:

1 vol. zoutzuur + 1 vol. chroomzuur,  $x = 0.5011$ , berekend 0.6030.

Hier had dus duidelijk een omzetting plaats gevonden. Het feit, dat bij chroomzuur en zwavelzuur geen reactie werd waargenomen, ontnam tevens allen steun aan PRUD'HOMME'S opvatting, dat ook in een verdunde oplossing van chroomzuur en zwavelzuur een verbinding zou optreden, bijv. volgens de vergelijking:



Hij was daartoe gekomen door dezelfde proeven als hij met oxaalzuur- en chroomzuoroplossingen verrichtte. Trouwens door JORISSEN en REICHER was reeds aangetoond (zoals boven vermeld), dat de (door perchroomzuur) blauw gekleurde aether bij schudding met verdund zwavelzuur dadelijk ontkleurd wordt.

7. In verband met het bovenstaande zijn nu door ons bepaald de specifieke geleidbaarheden van mengsels van chroomzuur- en oxaalzuuroplossingen, die elk voor zich isohydrisch waren met verdund zwavelzuur van zekere sterkte. Uitgegaan werd van normaal oxaalzuur, waarmede bij 25° een zwavelzuuroplossing 0.3911 normaal praktisch isohydrisch bleek te zijn. Gevonden werd n.l.:

1 vol. zwavelzuur + 1 vol. oxaalzuur,  $x = 0.0761$ , ber.  $x = 0.0768$ .

1 " " + 3 " " ,  $x = 0.0700$ , "  $x = 0.0707$ .

Bij dit zwavelzuur werd nu een chroomzuoroplossing gezocht, die daarmede isohydrisch was. Een chroomzuoroplossing, 0.908<sup>1)</sup> norm., bleek dat te zijn. Gevonden werd:

<sup>1)</sup> Het chroomzuur bevatte een geringe hoeveelheid zwavelzuur (normaliteit met inbegrip daarvan 0.911).

1 vol. zwavelzuur + 1 vol. chroomzuur,  $x = 0.1257$ , ber.  $x = 0.1257$ .  
 1 " " + 3 " " ,  $x = 0.1440$ , "  $x = 0.1441$

Bij 25° bijeengevoegd, bleken de chroomzuur- en oxaalzuuroplossingen echter vrij snel op elkaar in te werken. Bruinkleuring en gasvorming werd waargenomen.

Daar bij 0° de reactie vrij langzaam bleek plaats te vinden, werden de specifieke geleidbaarheden bij 0° bepaald.

Gevonden werd: norm. oxaalzuur  $x = 0.0422$ , 0.3911 norm. zwavelzuur  $x = 0.0615$ , 0.908 norm. chroomzuur  $x = 0.1054$ .

Ook bij 0° bleken de oplossingen praktisch isohydrisch te zijn. Zoo werd bijv. gevonden:

1 vol. zwavelzuur + 1 vol. oxaalzuur,  $x = 0.5101$ , ber.  $x = 0.5185$ .

Bij het onderzoeken van het oxaalzuur-chroomzuurmengsel werden beide zuren vooraf op 0° afgekoeld (10 c.c. van het eene zuur in het weerstandsvat, 10 c.c. van het andere zuur in een reageerbuis er naast): daarna werd snel gemengd en de weerstand bepaald. Binnen twee minuten na het mengen werden echter reeds gasbellen waargenomen aan de elektroden. Toch was een tamelijk nauwkeurige meting mogelijk, daar door het waarnemen van de verandering van den weerstand in de eerstvolgende minuten, na verwijdering der gasbellen, kon berekend worden, hoe groot deze was op het oogenblik van de menging. Gevonden werd zoo  $x = 0.0722$ , terwijl berekend was  $x = 0.0738$ .

De oplossingen werden nu alle op een tiende van de concentratie gebracht en bij 0° onderzocht. Gevonden werd nu:

0.1 norm. oxaalzuur  $x = 0.00810$ , 0.039 norm. zwavelzuur  $x = 0.00766$ ,  
 0.091 norm. chroomzuur  $x = 0.01147$ .

1 vol. zwavelzuur + 1 vol. chroomzuur,  $x = 0.00944$ , ber. 0.00957.

1 " " + 1 " oxaalzuur,  $x = 0.00789$ , " 0.00788.

Zij waren dus ook nu praktisch isohydrisch.

Een drietal mengsels van oxaalzuur en chroomzuur werd nu onderzocht. Daar de weerstand na de menging ten gevolge van een geringe oxydatie langzaam veranderde, werd hij gedurende eenige minuten van minuut tot minuut bepaald.

De weerstand op het oogenblik van het mengen kon op deze wijze gemakkelijk berekend worden.

Gevonden werd:

1 vol. oxaalzuur + 1 vol. chroomzuur,  $x = 0.00974$ , ber. 0.00979.

1 " " + 3 " " ,  $x = 0.01060$ , " 0.01063.

3 " " + 1 " " ,  $x = 0.00903$ , " 0.00894.

Besloten mag dus worden, dat bij het mengen van verdunde chroomzuur- en oxaalzuuroplossingen geen complexvorming plaats vindt <sup>1)</sup> en dat dus PRUD'HOMME'S verklaring van de versnellende werking, die oxaalzuur op de oxydatie van indigotine door chroomzuur uitoefent, niet gehandhaafd kan worden.

8. Verschillende andere conclusies van PRUD'HOMME, van SCHAPOSCHNIKOFF en MICHIREFF en van VON GEORGIEVIC'S lokken uit tot nader onderzoek van het proces, dat bij het etsen van indigo plaats vindt.

Wij hopen dit spoedig te kunnen opvatten.

Helder, 11 April 1908.

## L. C. LEVOIR. †

Het korte levensbericht van wijlen Dr. L. C. LEVOIR in het „Chemisch Weekblad” van 21 Maart 1.1., uit de „N. Rott. Koerant” overgenomen, bevat vele onjuistheden. Naar aanleiding daarvan, is de volgende mededeeling aan onze Redactie gezonden.

Dr. L. C. LEVOIR werd te Leiden den 8<sup>sten</sup> September 1832 geboren. Van zijne eerste jeugd af toonde hij grooten lust en vernuft tot het vervaardigen en verbeteren van allerlei praktische toestellen en hulpmiddelen. Om aan dien technischen aanleg te voldoen liet zijn vader hem de Delftsche Akademie bezoeken. Hij bleef daar slechts een (of twee) jaren, hield zich vooral met blaaspijpanalysen bezig, en keerde Sept. 1851 naar Leiden terug, waar hij als student in de natuurk. wetensch. werd ingeschreven. Hij beoefende daar voornamelijk de Chemie, maar heeft vóór 1859 nooit gearbeid in het Chemisch Laboratorium, waarvan toen Prof. H. C. VAN DER BOON MESCH directeur was. Dit Lab. bestond destijds uit eene zaal in het groote Katharinagasthuis op de Bredestraat, met twee zalen daar-

<sup>1)</sup> Bij afwezigheid van zwavelzuur eindigt volgens WERNER (Journ. Chem. Soc. 51, 338; 1887) de oxydatie van oxaalzuur door chroomzuur (ten minste als op 1 mol. chroomzuur 9 mol. oxaalzuur worden genomen) vermoedelijk met de vorming van  $H_2Cr_2(C_2O_4)_6$ , chroomoxaalzuur, dat een donker-groene dichroïtische oplossing geeft. JORISSEN en REICHER (Ztschr. f. Farben-u. Textil-Chemie 2, Heft 22) verhitten ter contrôle 5 c.c. eener chroomzuur-oplossing (0.1636 gr.  $CrO_3$ ), 29.5 c.c. oxaalzuuropl. (0.927 gr.  $C_2O_4H_2 \cdot 2 H_2O$ ) en 25 c.c. water gedurende 10 minuten op kooktemperatuur. De dichroïtische oplossing werd na neutraliseering neergeslagen met chloorcalcium. Na 24 uur werd het neerslag afgefiltreerd, gewasschen, verwarmd met verdund zwavelzuur en getitreerd met permanganaat. Gevonden werd bij twee proeven 0.602 en 0.607 gr. oxaalzuur. Volgens WERNER'S opvatting hadden zij 0.618 gr. oxaalzuur moeten vinden. De overeenstemming is voldoende.

naast, waar de instrumenten bewaard werden. Deze zaal, voorzien van eenige oventjes en een grooten ouderwetschen trekschoorsteen, was kollegiekamer. In een klein gedeelte daarvan stonden twee korte werktafels voor de studenten. Enkele chemische studenten hebben daar gewerkt. W. M. PERK (1848), P. G. VAN ANROOY (1851) volbrachten daarin eenige analyses voor hunne dissertatiën. (De Leidsche wateren en de inkrustaties van het meer van Rokanje). A. C. OUDEMANS heeft er slechts weinig analytisch gearbeid, maar bereidde op den zolder van zijn ouderlijk huis eene groote menigte van anorganische verbindingen in goed gevormde kristallen (1848—1852), en ging toen over naar Utrecht bij Prof. G. J. MULDER. J. M. VAN BEMMELN (1847—1852) bracht het niet verder dan tot eenige quantitative anorganische bepalingen, en genoot verder zijne chemische opleiding als assistent bij Prof. P. J. VAN KERCKHOFF te Groningen. LEVOIR liet zich daar niet zien; hij was en bleef autodidakt, vooral in de praktische chemie. Eerst werkte hij praktisch op zijne studentenkamer in de Pieterskerkkoorsteeg. Toen zijne ouders in 1854 een ruim huis op den Ouden Cingel betrokken, vergunde zijn vader hem twee kamers tot zijn privaat laboratorium in te richten, en van al het noodige te voorzien. Hij richtte daar in of vervaardigde zelf al zijn toestellen. Hij destilleerde, gloeide, draaide, timmerde, blies glas, soldeerde, fotografeerde, enz. enz., en paste op alles zijn praktisch vernuft toe. Het liefst hield hij zich met technisch-chemische studiën en onderzoekingen op. Zoo ontdekte hij dat eene bijtende soda, die een Leidsche zeepzieder (TIELEMAN en DROZ) hem ten onderzoek had gegeven (omdat deze de daarmede vervaardigde zeep bedierf), zwavelnatrium bevatte, maar dat deze stof onschadelijk gemaakt werd door behandeling met bruinsteen langs den natten weg. De geheele voorraad bijtende soda werd door dit middel weder bruikbaar gemaakt, tot groot voordeel van den fabrikant.

In 1856 bewerkte LEVOIR in zijn privaatlaboratorium zijne dissertatie over den Natronmeter van PESIER, en voegde daaraan toe een reeks van losse analytische waarnemingen. Hij promoveerde in dat jaar, en bleef nog drie jaren in zijn privaatlaboratorium. In dien tijd is hij niet als leeraar in Groningen, maar wel in Amsterdam, ofschoon niet lang, werkzaam geweest als assistent bij Prof. E. H. VON BAUMHAUER. In 1859 kwam het nieuwe Chemische Laboratorium op de Ruïne te Leiden gereed, en werd LEVOIR den 19<sup>den</sup> Nov. tot assistent van Prof. H. C. VAN DER BOON MESCH benoemd. Deze betrekking beviel hem echter zoo weinig, dat hij reeds het volgende



jaar (1 Okt.) de betrekking van assistent in de Natuurkunde bij Prof. RIJKE aannam, die door het vertrek van BOSSCHA naar Breda was opengekomen. Bij RIJKE bleef hij met genoegen tot 1864. Toen de Delftsche Akademie in dat jaar tot Polytechnische School was gereorganiseerd, werden A. C. OUDEMANS tot Hoogleraar in de Chemie en LEVOIR tot leeraar in de Technische Chemie benoemd. Zij richtten het toen uitgebreide Lab. voor de Technologen in, en eenige jaren later evenzoo het geheel nieuwe en groote Lab. met den hoogen centralen afvoerschoorsteen.

LEVOIR bleef in deze betrekking, ook bij zijn onderwijs, de praktische chemicus, die hij altijd geweest was, en hield zich het liefst met technische bewerkingen en vragen bezig. Hij gaf met groote bereidwilligheid mondelinge chemische inlichtingen en adviezen aan technici, en volbracht daarvoor dikwijls langdurige onderzoekingen, zoo bijv. voor den heer J. H. VAN DER KLOES, Leeraar aan de P. S., (later Hoogleraar). Deze betroffen baksteenen, verfstoffen, cementen, en de werking daarop van het zeewater, welk vraagstuk bij de Waterstaatswerken in ons land van zulk een groot belang is. Prof. v. d. KLOES heeft hem dan ook zijne handleiding voor den verver en glazenmaker opgedragen, en zijnen dank in eene zeer waardeerende voorrede betuigd. <sup>1)</sup>

De ongunstige toestand zijner gezondheid noopte LEVOIR zijne betrekking aan de P. S. neer te leggen. Hij verliet Delft in het begin van 1891 met een verlof tot 1 Sept., en verkreeg toen op zijn verzoek eervol ontslag.

Hij woonde eerst te Rijswijk en te 's Gravenhage, en vertrok in 1898 naar buiten te Bennekom, waar hij zich geheel uit de Maatschappij terugtrok. Hij overleed aldaar na een korte ziekte den 16<sup>en</sup> Maart 11.

Wat betreft het ventilatiestelsel, waaraan zijn naam verbonden is geworden, het is zeker te veel gezegd (in het Weekblad van 21 Maart 1.1.), dat dit in Engeland voornamelijk toepassing heeft gevonden. Het is bekend, dat LEVOIR in 1874 aan eene jaarlijksche internationale Tentoonstelling van Schoone Kunsten, Industrieën en Uitvindingen te Londen, waarvan de Prins van Wales voorzitter was, een (ons niet bekend) model van zijn stelsel gezonden en daarvoor een bronzen medaille als prijs ontvangen heeft. Hij heeft er zich meermalen over

<sup>1)</sup> Handleiding voor den verver en glazenmaker door J. A. v. d. KLOES, Leeraar aan de P. Sch., en D. v. d. BEEK, verversgezel. Leiden, E. J. BRILL, 1903.

uitgelaten, dat zijn stelsel in Engeland toepassing heeft gevonden, maar waar en hoe is onbekend. Overigens is de geschiedenis van de invoering van het stelsel LEVOIR-VAN BEMMELEN in Nederland de volgende. Omstreeks 1868 had LEVOIR bedacht, en ook in het Laboratorium der P. S. in praktijk gebracht, om de kachel vóór eene als luik ingerichte openstaande ruit van een venster, of vóór eene ruime en met eene beweegbare schuif voorziene opening in den buitenmuur te plaatsen, om de binnentredende versche lucht op die wijze te verwarmen en het vertrek met verwarmde versche lucht te vullen. Later omgaf hij de kachel met eenen zich aan den muur aansluitenden mantel, waarin het vuur- en het aschdeurtje uitkwamen. Hij vertoonde die onkostbare inrichting aan v. B., en prees hare goede werking. Deze nam daarvan weldra in Januari 1871 de proef, (namelijk om de kachel vóór eene opene ruit te plaatsen) in een schoolvertrek der Hoogere Burgerschool voor jongens te Arnhem, en ook in eene lagere school te Enschedé, welks gemeentebouwmeester hem geraadpleegd had. Het bleek, dat op die wijze de temperatuur van het vertrek overal veel gelijkmatiger en de kamerlucht geheel ververscht werd. Maar tevens 1°. dat bij sterkeren wind een mantel, die eenige decimeters boven de kachel uitstak, onmisbaar was, en 2°. dat de onderrand van de opening in den muur minstens op een meter boven de vloer moest gelegen zijn. Bevond de opening zich lager, dan werd de intredende lucht niet genoegzaam verwarmd vóór zij den vloer bereikte en de mantel alzoo van onderen te veel afgekoeld, hetgeen een kouden tocht aan de voeten der naastbij gezeten of staande personen veroorzaakte. Voorts werd door v. B. een trekschoorsteen in het vertrek toegevoegd, waardoor de kamerlucht werd afgevoerd. Door dien trekschoorsteen werd de rookpijp der kachel geleid, om den trek te verzekeren. Waar een gasleiding bestond werd een lokvlam daarin aangebracht, indien noodig voor de zomerventilatie. Al de afmetingen der toevoer- en afvoeropeningen en van den trekschoorsteen werden uit het aantal kinderen en de luchtsnelheden afgeleid. Die snelheden werden door v. B. met den anemometer gemeten, het koolzuurgehalte der lucht (na twee uren schooltijd) op verschillende hoogten in het vertrek bepaald, de temperaturen waargenomen, en dit onderzoek op verschillende plaatsen in ons land herhaald. Het stelsel werd het eerst ingevoerd op de H. B. Sch. voor meisjes en op nieuwe lagere scholen te Arnhem en Enschedé, na 1878 ook te Leiden. De Wethouder van Amsterdam, Mr. J. DE KONING, voerde het aldaar op alle nieuwe scholen in, na het te Leiden in werking gezien te hebben. Vervolgens werd het

in de nieuwe scholen in de stad Groningen en in verscheidene scholen in de provincie Groningen, en allengs in tal van steden en dorpen in het geheele land ingevoerd. De laatste toepassing heeft onlangs met het beste gevolg plaats gehad in twee lagere scholen te Leiden, welke met *centraalverwarming* voorzien zijn. De kachels zijn daar vervangen door Radiators (Ribbenlichamen), welke met stoom verwarmd worden. Deze Radiators staan op geschikte wijze vóór eene opening in den buitenmuur, waardoor de buitenlucht intreedt. Deze, na door de Radiators verwarmd te zijn, stijgt omhoog in het vertrek, verwarmt dit gelijkmatig, daalt weder door de geleidelijke afkoeling, en wordt in den trekschoorsteen afgevoerd. De afmetingen der openingen van aan- en afvoer zijn geregeld naar de waargenomen luchtsnelheden en het aantal kinderen. Het koolzuurgehalte der lucht bedroeg bij het onderzoek tusschen 1 en 1,5 Vol.  $\frac{0}{100}$ .<sup>1)</sup>

Het stelsel is sinds deszelfs invoering door v. B. naar LEVOIR benoemd, omdat aan hem het eerste denkbeeld te danken is.

### Boekaankondiging.

H. SCHMIDT, Photographisches Hilfsbuch für ernste Arbeit; II Teil: Vom Negativ zum Bilde; Berlin, Verlag von GUSTAV SCHMIDT (vorm. R. OPPENHEIM), 1907, 226 pp.

Het doel, dat de schrijver met dit boek beoogt, is „das grosse Heer der unrationell oder unwissentlich falsch oder unachtsam Arbeitenden zu verringern“.

Voorzoover een voorloopige kennismaking dit kan leeren, lijkt het wel, dat hij daarin zal slagen. Op duidelijke wijze worden de verschillende processen besproken, worden talrijke praktische wenken gegeven en wordt allerlei uit de uitgebreide ervaring van den schrijver medegedeeld. Ook van dit boek schrijven wij hier de inhoudsopgave af: Die Beurteilung, Ausgestaltung und etwaige Verbesserung des Negatives. Die Negativretusche. Duplikatnegative. Abziehen der Negative. Konservieren der Negative. Die charakteristischen Eigenschaften der verschiedenen Papiere. Wahl der Papiere. Verschiedenes über das Kopieren. Kopieren bei künstlichem Lichte. Ein wichtiges Vorwort zu den nachfolgenden Kapiteln. Das Verarbeiten von Celloidin- und Aristopapier. (Das Fabrikat. Das Tonen und Fixieren. Das Tonfixierbad. Die Goldtonung mit getrennten Bädern. Die Platintonung mit getrennten Bädern). Das Fixieren. Das Wässern. Fixier-

<sup>1)</sup> Zie VAN B. *De luchtverversching in schoolgebouwen* (in de Schoolbode van 1871, blz. 335—400 en 466—484). *Uitkomsten, verkregen van toestellen ter luchtverversching in de openbare scholen te Arnhem en Enschedé* (Schoolbode van Okt. 1874). *Nieuwe mededeelingen over de scholen te Groningen, te Amsterdam, te Leiden en te Oestgeest* (Schoolbode 1880),

natronzerstörer. Abschwächen überkopierter Bilder. Ankopieren und Ontwikkelen van Aristo- und Celloidinpapieren. Bromsilbervergrösseringen. Gaslichtpapieren. Tonen van Bromsilber- und Gaslichtbildern. (Algemeenes. Schwefeltonung. Eisentonung. Urantonung. Kupfertonung. Verschiedene andere Tonungsverfahren). Negativpapieren, Papiernegative, abziehbares Bromsilberpapier. Der Pigmentdruck. Photometer für Kopierzwecke. Der Gummidruck. Der Oeldruck. Der Platindruck. Das Trocknen der Kopien. Das Beschneiden der Bilder. Die Wahl des Kartons. Die Klebemittel. Das Verziehen der Bilder. Das Fertigstellen der Bilder. Direkte Pigmentvergrösseringen. Der Ozobromdruck.

### Nederlandsche Chemische Vereeniging.

*Aangenomen als Lid:*

J. C. LOKKER, scheikundig ingenieur, Dijk 255, Eindhoven.

*Adresverandering:*

Dr. F. M. JAEGER, Lector in de Fac. der Wis- en Natuurk. van de Rijks- Univ. te Groningen, Jozef Israëlsstraat 90.

### Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Door B. en W. van Zaandam is aangesteld tot tijdelijk leeraar in de scheikunde aan de H. B. S. Dr. T. DE HAAN, te Leiden, daar de benoemde leeraar, Dr. MEERUM TERWOGT, te Leeuwarden, niet vóór 1 September e.k. in functie kan treden.

Voor het tijdvak van 16 April 1908 tot en met 31 December 1908, is benoemd tot assistent bij de scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden, de Heer J. TH. BORNWATER.

Curatoren van het Gymnasium te Leeuwarden hebben ter benoeming tot tijdelijk leeraar aan die inrichting aanbevolen Dr. W. J. A. JONGKEES, assistent van het organisch-chemisch laboratorium te Leiden.

Aan Mej. C. A. VAN DRIEL, is op verzoek, met ingang van 16 dezer, eervol ontslag verleend als assistente aan de pharmaceutisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium der Universiteit van Amsterdam.

Op zijn verzoek is eervol ontslag verleend aan den Heer C. K. ZIJLSTRA, als assistent voor de scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Groningen.

Met ingang van 16 dezer is, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend aan den Heer T. DE HAAN, als assistent bij de scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden.

### Errata.

„In de verhandeling van Dr. ANEMA en v. DEVENTER blz. 73, staat: p < n, lees: p > n.”

Blz. 245, regel 10 v.o. staat: LEVOIS, lees: LEVOIR; staat: GAY. LUSSAL, lees: GAY-LUSSAC.

Blz. 245, regel 9 v.o. staat: A., lees: A, J.

„        ”        8        ”        ”        \_\_\_\_\_, lees: LIEBIG (J).