

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. 3.

Amsterdam, 18 Januari 1908.

5^e Jaargang.

INHOUD: Dr. N. SCHOORL, Bijdragen tot de microchemische Analyse. VI. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalía, vacatures, industriele mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Chem. Jaarboekje.

Bijdragen tot de microchemische Analyse,

DOOR N. SCHOORL.

VI. DE GROEP DER „AARDALKALIËN”. (Ba, Sr, Ca).

De metalen Barium, Strontium en Calcium worden uit ammoniakale oplossing geprecipiteerd door toevoeging van ammoniumcarbonaat (eigenlijk bicarbonaat + carbaminaat) en kortstondige verwarming, niet langer dan noodig is om het aanvankelijk vlokke neerslag der carbonaten zich als microkristallijn poeder te hebben doen afzetten. Bij langdurigere verwarming (nog sterker bij koking) gaat weer een deel van het neerslag in oplossing, daar de reactie merkbaar reversibel is. De mindere gevoeligheid der afscheiding van deze geheele groep ligt dan ook juist daarin, dat gewoonlijk zich in deze oplossing eene groote hoeveelheid ammoniakzout (voorn.l. ammoniumchloride) heeft opgehoopt en daardoor ontstaat in zulk een geval bij aanwezigheid van slechts sporen der aardalkaliën door ammoniumcarbonaat geen neerslag. Het verdient dus de voorkeur om, alvorens deze groepprecipitatie aan te vangen, de ammoniakale oplossing (lieft in platina) tot droog te verdampen en door zachte verhitting de ammoniakzouten uit te drijven. Daarna wordt, zoo noodig onder toevoeging van eene geringe hoeveelheid zoutzuur, het residu weer opgelost en onder toevoeging van niet al te veel ammoniumchloride (noodig om eventueel

aanwezig magnesium in oplossing te houden) de precipitatie met ammoniumcarbonaat uitgevoerd. Het is evenwel duidelijk dat deze willekeurige hoeveelheid ammoniumchloride weer een dergelijk ongunstig gevolg kan hebben, al is het dan misschien in mindere mate.

Door de microchemische methode kan men deze klip omzeilen door in de van ammoniakzouten bevrijde oplossing eerst in een proefje voorloopig te reageeren op magnesium door middel van natriumphosphaat (zie hierna). Ontstaat daardoor een vlokkig neerslag, waartusschen geene of weinige kristallen van magnesium-ammoniumphosphaat zijn te herkennen, dan is de hoeveelheid aardalkaliën ten opzichte van het mogelijk aanwezige magnesium zoo overwegend, dat de toevoeging van ammoniumchloride geheel kan worden nage-laten, daar er bij de precipitatie der carbonaten genoeg ammoniumzout ontstaat om het magnesium in oplossing te houden.

Is daarentegen het fosphaatneerslag in hoofdzaak kristallijn, dan is voor de precipitatie van de carbonaten der aardalkaliën de extra-toevoeging van ammoniumchloride noodig. Men doet dan evenwel beter zich eerst weer in een tweede proefje van de oplossing (die neutraal of zwak ammoniakaal moet zijn) door toevoeging van een weinig ammoniumoxalaat en een weinig ammoniumsulfaat, in een reageerbuis, te overtuigen dat metalen van de kalkgroep aanwezig kunnen zijn. ¹⁾

Alleen wanneer daardoor, na eenigen tijd staan, eene troebeling optreedt, behoeft de precipitatie met ammoniumcarbonaat ondernomen te worden en men richt die dan bij voorkeur zoodanig in dat eerst dit reagens toegevoegd wordt en daarna zooveel ammonium-chloride (en niet meer) als noodig is om het magnesiumcarbonaat weer in oplossing te doen gaan en een gering neerslag der aardalkalicarbonaten te doen overblijven.

Ook in geval bij dit voorproefje door natriumphosphaat in den druppel geen zichtbaar neerslag ontstaat, kan de toevoeging van ammoniumchloride weer geheel achterwege blijven, daar toch magne-

¹⁾ Er kunnen dan slechts zeer geringe hoeveelheden der metalen van de kalkgroep aan de waarneming ontsnappen, zooals blijkt uit het volgend lijstje van oplosbaarheden der betreffende zouten in water bij kamertemperatuur:

	Ba	Sr	Ca
Carbonaten (n. BINEAU)	1 : 400.000	1 : 100.000	1 : 50.000
Sulfaten (n. DE KONINCK)	1 : 800.000	1 : 20.000	1 : 400
Oxalaten (n. BELLSTEIN)	1 : 2.590	1 : 12.000	zeer weinig

siumcarbonaat, ook zonder dat, eene aanzienlijke oplosbaarheid ¹⁾ in water bezit. Men doet in dat geval weer goed vooraf een tweede proefje op de eventueele aanwezigheid van de kalkgroep door middel van ammoniumoxalaat en ammoniumsulfaat na te zien.

Het neerslag der carbonaten wordt uitgewasschen en opgelost in azijnzuur. Deze oplossing is ook voor de meeste microchemische reacties geschikt.

Reacties op Barium.

Van de bekende microscopische reacties op dit metaal is de vorming van *bariumfluosilikaat* wel de meest bruikbare, daar dit weinig oplosbare zout uit azijnzure oplossing met ammoniumfluosilikaat in constanten vorm te voorschijn komt. (Zie BEHRENS, Anleit., blz. 63).

Neutrale oplossingen van bariumacetaat geven, indien zij niet zeer verdund zijn, met het reagens complexe groepen van kristallen en zelfs kogelvormige aggregaten, die minder bruikbaar zijn voor de herkenning. De toevoeging van azijnzuur tot zwak zure reactie bevordert de afscheiding van losse, goed gevormde kristalnaalden, die regelmatig aan beide uiteinden toegespitst zijn. Toch wordt door deze toevoeging de gevoeligheid niet merkbaar verminderd. Ik vond onder deze omstandigheden de gevoeligheidsgrens bij $0,5 \mu\text{G Ba}$.

Men bedenke dat, evenals van andere fluosilikaten, de brekingsindex van deze kristallisatie klein is en daardoor het best waargenomen wordt met half gesloten diaphragma.

Hoewel *strontium* en *calcium* als nitraten niet neerslaan met ammoniumfluosilikaat, geven zij als acetaat in azijnzure oplossing, althans in niet zeer verdunden toestand, wel amorfe of zeer fijn kristallijne neerslagen, waardoor de reactie op Ba onduidelijk kan worden en bij ongunstige verhoudingen scheiding noodig is. Men ontkomt deze noodzakelijkheid niet door de zouten eerst in de neutrale nitraten om te zetten, alvorens met ammoniumfluosilikaat te reageeren, want, hoewel bij eene verhouding 1 : 1 de kristallisatie dan gemakkelijker waarneembaar is dan bij de acetaten het geval is, blijft toch reeds bij eene verhouding 1 : 5 van Ba naast Sr en Ca, ook bij het nitraat, de kristallisatie van bariumfluosilikaat achterwege.

b. *Bariumchromaat* kristalliseert weinig typisch en zeer klein, zoodat het voor het aantoonen van barium veel minder geschikt is.

¹⁾ Deze bedraagt voor het $\text{MgCO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (volgens DAMMER, blz. 445) zelfs 1 : 600 bij 7°C .

Daar het evenwel (in tegenstelling met de chromaten van Sr en Ca) in azijnzuur onoplosbaar is, is het de aangewezen vorm voor de afscheiding van Ba naast Sr en Ca (zie bij scheiding).

Het bariumchromaat kan dan omgezet worden — ten einde het door middel van reactie *a* te identificeren — door het in platina te verhitten tot helder-roodgloei-hitte in den Bunsen-gasvlam. Grootere hoeveelheden kunnen zoo in het platinakroesje, kleinere op het uiteinde van den platinaspattel behandeld worden. De kleur verandert dan van geel in groen door de omzetting tot $\text{BaO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Het laatste oxyde wordt door de gloeiing zeer weinig oplosbaar (zie bij de scheiding van Fe, Al, Cr), terwijl het BaO zich gemakkelijk met verdund azijnzuur onder zachte verwarming laat uittrekken. In deze oplossing kan dan, zoo noodig na indampen, de reactie met ammoniumfluosilikaat worden ingesteld.

c. Van het door BEHRENS (Anleit., blz. 62) op den voorgrond geplaatste *bariumsulfaat* vermeld ik alleen dat de voorgeschreven omkristallisatie uit sterk zwavelzuur eene niet zeer aangename manipulatie is, die na eenige oefening wel tot een goed resultaat leiden kan, maar niet tot een bruikbaar onderscheid van Ba en Sr. Het onderscheid tusschen bariumsulfaat en strontiumsulfaat zal menigeen minder groot toeschijnen dan men uit BEHRENS' beschrijving zou kunnen afleiden. Door B. wordt vooral den nadruk gelegd op het verschil in grootte (SrSO_4 4 maal grooter dan BaSO_4), doch wanneer men bedenkt dat de kristallen van een dier stoffen in een zelfde preparaat zeer verschillend groot kunnen zijn en ook wel kristallen van BaSO_4 kunnen worden aangetroffen, die vele malen grooter zijn dan bepaalde kristallen van SrSO_4 , dan is het duidelijk dat het al te gewaagd is hierop een reactie, hetzij op Ba of op Sr, te baseeren.

Reacties op Strontium.

a. Onder de kristalliseerende zouten van strontium is het *chromaat* wel het meest geschikt voor microscopische herkenning, daar het een genoegzaam kristallisatievermogen bezit naast een betrekkelijk geringe oplosbaarheid (1 : 840) in water en zich zoowel van calcium, welks chromaat in water gemakkelijk oplost, onderscheidt als van barium, doordien het in azijnzuur zeer gemakkelijk oplosbaar is. Het is evenwel niet te ontkennen dat er één bezwaar bestaat tegen deze reactie, dat is namelijk de groote veelvormigheid van dit zout. De verschillende door BEHRENS (Anleit., blz. 66) beschreven vormen

(prisma's, halters en kogels) zijn door AUTENRIETH (Ber. d. D. Chem. Ges. 37, 1904, 3882) met nog eenige (lange dunne naalden en korte hexagonale zuiltjes) vermeerderd. In het algemeen valt hiervan te zeggen dat de kristalvorm in hooge mate afhangt van de omgeving, waarin het strontiumchromaat kristalliseert, namelijk van de zouten (ionen), die naast het strontium en chroomzuur nog bovendien in de oplossing aanwezig zijn.

De grondvorm, waarin het SrCrO_4 kristalliseert, is waarschijnlijk die, welke door AUTENRIETH (l.c.) verkregen werd uit eene verdunde oplossing van strontiumnitraat, welke met kaliumchromaat eerst bij lang staan korte dikke zeszijdige prisma's oplevert, welke zoowel naar hun vorm als naar hun gedrag in gepolariseerd licht tot het hexagonale stelsel behooren. De veel langere en dunnere naalden, die bij snellere kristallisatie uit eene geconcentreerdere (3 p.Ct.) oplossing van strontiumnitraat ontstaan, en die tot schoven zijn gegroepeerd, behoeven niet noodzakelijk een tweede vorm van het strontiumchromaat te zijn, maar kunnen eenvoudig (zij vertoonen eveneens rechte uitdooving) veel smaller uitgegroeide hexagonale prisma's zijn, wat niet verwonderen kan bij de groote neiging tot vormverandering van het strontiumchromaat. De aanname van AUTENRIETH, dat twee modificaties (een labiele en een stabiele vorm) zouden bestaan, is niet noodzakelijk om hun kleurverschil (onder het microscoop) te verklaren, daar de dunnere kristallen door hunne geringere afmeting natuurlijk een veel lichter gele kleur moeten vertoonen. Bovendien pleit tegen deze aanname ook het feit dat ik bij bepaalde Sr-concentraties ook wel beide vormen naast elkaar zag optreden, zonder dat deze bij staan in elkaar overgingen.

Het samentreden van Sr-ionen en CrO_4 -ionen in eene oplossing is trouwens voor het ontstaan van deze fraaie kristallijne vormen niet voldoende. In de eerste plaats blijkt dat het strontiumnitraat en het chloride eenigszins anders dan het acetaat met eene kaliumchromaat-oplossing reageeren.

Bij het laatste ontstaan veel meer fijne en ineengedrongen vormen, die de door B. beschreven kogel- en haltervormige gedaante naderen.

Bovendien blijkt dat het ontstaan van goede kristallen (naalden) uitermate afhankelijk is van de concentratie zoowel van de neutrale strontiumoplossing als van de chromaatoplossing.

AUTENRIETH (l.c.) verkreeg dan ook de fraaie, door hem beschreven kristallisaties door bijeenvoeging van zeer bepaalde oplossingen der beide reagerende stoffen. Bij de toepassing als analytische reactie

heeft men deze concentraties evenwel niet in de hand. De gewone wijze van doen, door n.l. het vaste reagens (K_2CrO_4) plaatselijk te brengen in de oplossing van het neutrale strontiumzout, kan wel eene goede kristallisatie geven, voornamelijk in tamelijk geconcentreerde oplossingen van het nitraat of chloride, maar zoowel in sterkere als in verdundere oplossingen kunnen onbruikbaar fijne neerslagen van het strontiumchromaat ontstaan. Omgekeerd geeft de bevloeiing van het vaste strontiumzout met eene kaliumchromaatoplossing alleen een bruikbaar resultaat, wanneer deze laatste niet al te verdund (beneden 2 pCt.) en niet al te geconcentreerd (boven 5 pCt.) is, en in ieder geval wordt bij deze bewerking een groot gedeelte van het strontiumchromaat amorf neergeslagen.

Wegens deze verhoudingen krijgt men bij de analyse het beste resultaat door een residu van het vaste neutrale strontiumzout door weinig water, zoo noodig door beademing, te doen vervloeien en de aldus verkregen, tamelijk geconcentreerde oplossing van het strontiumzout te bedelen met een ongeveer gelijk volume van eene ongeveer 10 pCt. oplossing van kaliumchromaat. Er ontstaat dan binnen korten tijd eene kristallisatie van langere of kortere naalden, die zich dóór eene sterke anisotropie onderscheiden. Op deze wijze uitgevoerd is de reactie met het strontiumacetaat ook tamelijk gevoelig. Men kan van 1 μ G. Sr nog goede naalden verkrijgen. Van 0,1 μ G. Sr ontstaan slechts minder duidelijke kristallijne korreltjes. Het strontiumnitraat reageert minder snel en minder gevoelig, levert daarentegen veel fraaiere gevormde kristalnaalden op.

Naast *calcium* gaat helaas de fraaiheid der kristallisatie van strontiumchromaat spoedig verloren. Naast gelijke hoeveelheid Ca kan men nog een bruikbaar resultaat verkrijgen, maar naast eenigszins grootere hoeveelheden calcium gelukt de reactie niet meer en ontstaat hoogstens een fijn neerslag. Ook dit is weer een invloed van het milieu, want calciumzouten zelve geven in het geheel geen neerslag met kaliumchromaat. Evenwel maakt dit, dat — wil men zich niet tevreden stellen met eene gewone precipitatiereactie — scheiding van Sr en Ca in het algemeen moet voorafgaan aan deze reactie.

Eene andere wijze van reageeren is echter dat men uitgaat van de azijnzure, met kaliumbichromaat bedeelde oplossing (waardoor Ba is neergeslagen) en deze door geleidelijke neutralisatie met ammonia overvoert in eene neutrale oplossing. Beter dan door lokale oververzadiging met ammonia bereikt men hier een goed resultaat door den druppel van de azijnzure chromaatoplossing, midden op het

voorwerpglas, te overdekken met een klein horlogeglas (dat op het voorwerpglas sluit) waartegen aan de bovenkant een druppel ammonia hangt. Door verdamping van deze heeft de geleidelijke neutralisatie van de ammonia plaats, terwijl bovendien het horlogeglas beschut tegen aantrekking van koolzuur uit de lucht, waardoor anders in de ammoniakale omgeving het carbonaat 'zou kunnen neerslaan. Bij deze wijze van doen ziet men het strontiumchromaat zich nooit afscheiden in fraaie lange naalden. Hoogstens krijgt men de korte hexagonale zuiltjes, maar meestal ontstaan conglomeraten van deze, zich voordoende als gefacetteerde sphaerolieten, vooral aan den rand van den druppel, die volgens B., voor strontiumchromaat eveneens karakteristiek zijn. Daar de oplosbaarheid van dit zout in water niet verwaarloosbaar is, kan het bij geringe Sr-concentraties noodzakelijk zijn om na het geel worden van de chromaatoplossing door de neutralisatie deze verder aan de lucht te laten indrogen, en ten slotte het 'ingedroogde preparaat, liefst door beademen, weer met weinig water te bevochtigen, alvorens het onder het microscoop te bezien. Ook het aanstippen, na de neutralisatie, plaatselijk met een weinig vast kaliumchromaat, bleek onder deze omstandigheden bevorderlijk voor de afscheiding.

De groote oranjekleurige kristalplaten (ammoniumchromaat?), die daarbij kunnen optreden, kunnen met strontiumchromaat niet verward worden.

Op deze wijze uitgevoerd is de reactie ook naast calcium nog tamelijk bruikbaar, geeft evenwel reeds bij de verhouding 1:1 eene minder fraaie kristallisatie, doch laat althans toe om Sr in de verhouding 1:10 nog te herkennen, terwijl 1:100 geen reactie meer geeft, zoodat in ongunstige gevallen eene scheiding toch onvermijdelijk blijft.

b. Van de overige kristalreacties valt nog *strontiumoxalaat* te vermelden, dat, bij langzame afscheiding uit met salpeterzuur zwak aangezuurde oplossing, als zeer fraaie tetragonale dubbelpyramiden te voorschijn kan komen (zie BEHRENS Anleit. bl. 67). Het heeft echter het nadeel dat het zich van calciumoxalaat niet door vorm, maar alleen door grootte onderscheidt. Daardoor kan het evenwel al te gemakkelijk verwisseld worden om eene conclusie op de aanwezigheid van strontium te veroorloven (zie bij c op Ba).

c. *Strontiumjodaat* is als vorm, waarin Sr volledig kan worden afgescheiden, door STANLEY BENEDICT (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*,

1906, blz. 1596) aanbevolen. Het bleek mij als een reactieproduct van constanten kristalvorm ook voor de microchemische aantooning van Sr geschikt. Het vaste kaliumjodaat reageert evenwel in eene strontiumoplossing zeer slecht. Men moet zich vooraf eene verzadigde of bij kamertemperatuur bijna verzadigde oplossing van KIO_3 bereiden en het vaste strontiumzout met een kleinen druppel dezer oplossing in aanraking brengen. Het is daarbij onverschillig of men uitgaat van het strontiumnitraat, -chloride, of -acetaat. In alle drie gevallen ontstaat oogenblikkelijk een fijn, amorf precipitaat, dat zich evenwel snel omvormt in naaldvormige kristallen, die niet zelden enkelvoudig zijn, maar ook dikwijls gegroepeerd tot vertakte dendrieten, die aan de bekende groeivormen van magnesium-ammoniumphosphaat herinneren. Zij vertoonen zwakke anisotropie (iets sterker dan gips), tusschen gekruiste nicols meest wit van de 1e orde en scheeve uitdooving.

Het acetaat en chloride van strontium reageeren daarbij gevoeliger dan het nitraat. Een residu van $0,1 \mu G$ Sr is in den vorm van een der eerstgenoemde zouten, bij bevoeiing met weinig der kaliumjodaatoplossing, nog gemakkelijk aantoonbaar. Het nitraat geeft evenwel bij zulke kleine hoeveelheden een korrelig neerslag.

Terwijl *magnesium*zouten geen en *calcium*zouten met het reagens een amorf, geleiachtig neerslag geven, doen *barium*zouten eene kristallisatie ontstaan, die alleen kleiner is dan die van strontium, en sterkere anisotropie vertoont, evenwel in vorm niet van deze verschilt. Door voorafgaande toevoeging van zoutzuur (zie BENEDICT, l.c.) kan de kristallisatie zoodanig vertraagd worden, dat de kristallen van bariumjodaat veel grooter uitvallen en nog meer aan die van strontiumjodaat gelijk komen. De precipitatie van het strontium wordt evenwel door die bijvoeging niet geheel verhinderd wel alleen sterk vertraagd, zoodat ook langs dezen weg een algeheel onderscheid tusschen barium en strontium niet te bereiken is. Voor het aantoonen van Sr, ook met deze reactie, dient eventueel Ba dus vooraf verwijderd.

Door de gelijktijdige aanwezigheid van *calcium* wordt de reactie op strontium evenwel op zeer hinderlijke wijze beïnvloed. Reeds eene gelijke hoeveelheid Ca naast Sr geeft aanleiding tot een zeer gewijzigde kristallisatie. Het acetaat geeft dan eerst een zeer fijnkorrelig precipitaat, waaruit zich evenwel na eenig staan bolvormige aggregaten (geen sphaerolieten blijkens absentie van een zwart kruis tusschen gekruiste nicols) afzetten. Het chloride geeft aanvankelijk geen neerslag, maar na langeren tijd staan dezelfde bolvormige aggre-

gaten. Bij eene verhouding van Sr:Ca als 1:10 geeft ook evenwel het acetaat niet anders dan een zeer fijnkorrelig precipitaat, zoodat ook voor de toepassing van deze reactie eene voorafgaande afscheiding van Sr van het Ca in den regel noodig zijn zal.

Reacties op calcium.

a. Het gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) is wel de meest aanbevelenswaardige vorm voor het aantoonen van calcium. BEHRENS (Anleit. blz. 68) heeft van de vormen, waarin dit zout kan optreden, eene uitvoerige bedrijving gegeven. Ik heb hier voornamelijk twee punten aan toe te voegen.

In de eerste plaats is de vorm, waarin het calciumsulfaat uitkristalliseert, zeer afhankelijk van den zuurgraad van de oplossing. Indien men eene neutrale of zwak azijnzure oplossing van calciumacetaat bedeeft met natriumsulfaat,¹⁾ dan ontstaan korte dikke zuilen, die zich geheel anders voordoen dan de lange dunne naalden (dikwijls tot groepen vereenigd), die ontstaan bij kristallisatie uit verdund zoutzure oplossing.

Tusschenvormen kan men verkrijgen, indien men gips uit verdund azijnzuur (zonder dat natriumacetaat aanwezig is) omkristalliseert. Het maakt dus den indruk dat de vorm, waarin gips uitkristalliseert, afhankelijk is van de concentratie aan H-ionen in de oplossing, zoodanig dat de kristallen meer langgestrekt worden, naarmate die concentratie hooger is. Ook de oplosbaarheid van gips is van dien factor afhankelijk en in zoutzure oplossing zelfs zoo veel grooter, dat de gevoeligheid der calciumreactie daar zeer onder lijdt. In verdund azijnzure is dit niet merkbaar het geval, zoodat omkristallisatie uit dit oplosmiddel het meest aanbevelenswaardig is, daar bij kristallisatie uit volkomen neutrale oplossing de gipskristallen zeer onaanzienlijk kunnen uitvallen.

In de tweede plaats is te letten op de polarisatieverschijnselen, die de gipskristallen opleveren. In ieder geval is de anisotropie zoo gering, dat men deze tusschen gekruiste nicols aan kleine kristallen in het geheel niet, aan grootere door een wit licht van de 1e orde kan vaststellen. Evenwel bedenke men dat het monokline karakter volstrekt niet in ieder geval door een scheeve uitdooving kan worden vastge-

¹⁾ Plaatselijk schijnt rondom het ingebrachte natriumsulfaat aanvankelijk ook een dubbelzout ($\text{NaSO}_4, \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?) te kunnen ontstaan, dat zich voordoet als hexagonale kristalzuiltjes en dat na langer staan weer voor gipskristallen plaats maakt.

steld. In het meerendeel der gevallen dooven de naalden, die men van gips onder boven beschreven omstandigheden verkrijgt, recht uit, en schijnen dus volgens den orthodiagonaal gekristalliseerd te zijn.

Ook de invloed van andere zouten op den vorm, waarin gips kristalliseert, schijnt aanzienlijk te zijn. Bij den gewonen analysegang heeft men dezen van *barium* en *strontium* niet te verwachten, daar hunne sulfaten in water en ook in verdund azijnzuur zeer weinig oplosbaar zijn. Zij kunnen dus alleen door hunne aanwezigheid het preparaat ongeschikt maken voor microscopische beschouwingen; doch juist dit groote verschil in oplosbaarheid biedt een eenvoudig middel tot scheiding aan.

Onder invloed van *magnesiumzouten* ontstaan hoofdzakelijk breede gipskristallen (ook zwaluwstaart-tweelingen) met rechte uitdooving.

Het rhombisch kristalliseerende anhydriet (CaSO_4), dat bij kristallisatie uit sterk zwavelzuur (zie reactie c op Ba) kan optreden — en dat vooral optreedt aan den rand van de zwavelzure oplossing, dus dáár waar deze het eerst door wateraantrèkking eenigszins verdund wordt — doet zich voor als kleine vage kristalnaaldjes.

b. Het door BEHRENS (*Anleit.*, bl. 70) beschreven *calciumtartraat* is zeer fraai, doch als reactie op Ca in het algemeen minder geschikt, daar de tartraten van Sr en Ba daarmede in vorm geheel overeenkomen (zie ook HUYSSSE, Mikrochem. Atlas, plaat XI, fig. 6). Uit eene waterige gipsoplossing kristalliseert na toevoeging van wijnsteenzuur bij vrijwillige verdamping evenwel geen calciumtartraat, maar alleen weer gips zelve uit. Slechts door deze oplossing eenigen tijd met wijnsteenzuur tot kokens te verwarmen kristalliseeren na bekoeling, naast veel gips, na eenigen tijd enkele calciumtartraatkristallen. Daarentegen ondergaat eene waterige oplossing van gips door indroging met kaliumtartraat wel eene volledige omzetting tot fraaie calciumtartraatkristallen. Daar evenwel eene waterige oplossing van strontiumsulfaat, hoewel natuurlijk in veel geringere hoeveelheid, ook volkomen daarop gelijkende kristallen van strontiumtartraat geeft, kan de reactie evenmin dienen als bevestigingsreactie op calcium, indien de kristallisatie van gips aan duidelijkheid te wenschen mocht overlaten.

c. *Calciumkaliumferrocyanide* heeft althans het voordeel van wel als bevestigingsreactie op calcium te kunnen dienen, daar het corresponderende strontium- en bariumzout een veel grootere oplosbaarheid

bezitten en eene oplossing van gips nog na toevoeging van ferro-cyaankalium eene massa quadratische en ruitvormige, bijna kleurlooze, kristalletjes afzet.

De aanwezigheid van weinig azijnzuur is op deze reactie van geringen invloed. Wel moet men bedenken dat *magnesium* juist dezelfde kristallisatie geeft als calcium onder gelijke omstandigheden en met gelijken graad van gevoeligheid. De reactie kan dus alleen toegepast in verband met de gebruikelijke groepscheiding.

De groote verhooging der gevoeligheid dezer reactie door bijvoeging van een ammoniumzout schijnt te berusten ¹⁾ op de afscheiding van een tripelzout van de samenstelling $K_2Ca Fe(CN)_6 \cdot 4(NH_4)_2 Ca Fe(CN)_6$, dat nog veel minder oplosbaar is in water. Ik constateerde dat dit als microchemisch reactieproduct veel minder geschikt is, want dit neerslag is buitengewoon fijn en niet zichtbaar kristallijn. Trouwens, de gevoeligheid der reactie is ook groot genoeg zonder die bijvoeging. Immers geeft 0,1 μ G Ca na indroging der oplossing met ferro-cyaankalium nog eene zeer voldoende afscheiding.

Voeropproeven op Ba, Sr en Ca in een mengsel.

Op barium.

Van de azijnzure oplossing (bereid door oplossen der carbonaten) wordt een weinig in een klein reageerbuisje met kaliumbichromaat gedurende één minuut gekookt en opgelet of daardoor een neerslag ontstaat.

Indien dit niet het geval is, voegt men natriumacetaat toe ²⁾ en herhaalt de koking gedurende één minuut. Ontstaat ook daardoor geen troebeling, dan mag men tot de afwezigheid van barium besluiten.

Ontstaat wel een neerslag van chromaat, dan kan men de aanwezigheid van barium trachten te bevestigen door onmiddellijk een druppel van de azijnzure oplossing met ammoniumfluosilikaat (reactie a op Ba) te onderzoeken. Alleen het positief uitvallen dezer reactie maakt het nader onderzoek op Ba overbodig. Valt deze reactie evenwel negatief uit, dan wordt het chromaatneerslag nader verwerkt zooals bij de scheiding is aangegeven.

¹⁾ Zie FLANDERS, Journ. Am. Chem. Soc. 1906, bl. 1510 en DAINS (ibid. 1907, bl. 727).

²⁾ Bariumchromaat is namelijk in azijnzuur niet geheel onoplosbaar. Daarom gaf BAUBIGNY (*Bull. Soc. Chim.* [4], 1, bl. 55—61, naar *Chem. Centr.* 1907, I, 1221) aan een te grooten zuurgraad door de toevoeging van alkaliacetaat te corrigeeren. Op den langen duur of bij groote concentratie aan strontium kan evenwel daardoor ook de afscheiding van strontiumchromaat tot stand komen.

Op strontium.

Indien de afwezigheid van barium gebleken is, wordt een druppel van de azijnzure oplossing op den hoek van het voorwerpglas tot droog verdampt en op het residu de reactie met kaliumchromaat (a) of met kaliumjodaat (c) ingesteld.

Bij aanwezigheid van barium evenwel kan alleen de reactie a op Sr gebruikt worden, door na bezinking van het neerslag van bariumchromaat af te filtreren en een druppel van dit filtraat met een druppel ammonia onder een horlogeglas te plaatsen (zie verder bl. 37).

In beide gevallen is alleen een positief resultaat voor het onderzoek op Sr beslissend en maakt eene verdere scheiding van calcium overbodig. Doch in geval van een negatief resultaat moet men de bij de scheiding aangegeven weg inslaan.

Op calcium.

Een druppel van de azijnzure oplossing wordt met ferrocyaan kalium (reactie c op Ca) onderzocht. In geval men van de afwezigheid van magnesium zeker is, is onafhankelijk van de aanwezigheid van Ba en Sr, deze reactie voor Ca beslissend, indien zij positief uitvalt. Bij negatief resultaat is een nog gevoeliger onderzoek op Ca mogelijk (zie hierna).

Scheiding van Ba, Sr en Ca.

De mogelijkheid bestaat om de bekende scheidingsmethode door toepassing van absoluten alcohol als oplosmiddel op de droge chloriden en daarna op de droge nitraten ook te gebruiken voor de microchemische analyse, want de daarbij afgescheiden zouten zijn geschikt om de reacties daarop toe te passen. Evenwel zal men, indien door de voorproef de aanwezigheid van barium gebleken is, den voorkeur geven aan de meer gevoelige afscheiding van dit metaal als chromaat. Is de afwezigheid van dit metaal gebleken, dan kan men het eerste gedeelte der scheiding overslaan.

De azijnzure oplossing wordt met kaliumbichromaat in overmaat (het filtraat moet naderhand oranjerood van kleur blijken te zijn) gedurende één minuut gekookt¹⁾ en na bekoeling en bezinking afgefiltreerd of uitgecentrifugeerd.

¹⁾ Bij de precipitatie van barium uit azijnzure oplossing door kaliumbichromaat doet zich het merkwaardige verschijnsel voor dat deze zeer bevorderd wordt door de gelijktijdige aanwezigheid van strontium en calcium. Ik hoop dit verschijnsel nog nader te onderzoeken. Alleen in geval Sr of Ca aanwezig zijn kan men de precipitatie van Ba als chromaat na één minunt koken volledig achten; anders is toevoeging van alkaliacetaat noodig.

Het neerslag wordt afgewasschen en ter identificatie als bariumzout in het platinakroesje of op het uiteinde van den platinaspatel gegloeid in den BUNSEN-vlam, totdat kleursverandering van geel tot groen duidelijk is opgetreden. Uit het residu is dan met warm verdund azijnzuur het bariumoxyde uit te trekken en in deze oplossing met ammoniumfluosilikaat (reactie a op Ba) aan te toonen.

Het filtraat van het bariumchromaat behoeft alleen verder behandeld te worden, indien het voorloopig onderzoek op strontium een negatief resultaat opleverde. Het wordt dan opnieuw met ammonia en ammoniumcarbonaat behandeld en het neerslag der carbonaten verzameld en uitgewasschen. Nadat deze opgelost zijn in salpeterzuur of eventueel (n.l. bij afwezigheid van barium) de azijnzure oplossing bedeed is met salpeterzuur, wordt deze op het waterbad tot droog afgedampt. Om de volkomen stofdroge nitraten te verkrijgen, wordt het aanvankelijk stroopachtige residu met absoluten alcohol aangeroerd en nogmaals op het waterbad ¹⁾ tot droog afgedampt. Deze droge nitraten worden nog warm met absoluten alcohol aangewreven en in een gesloten buisje ter bezinking weggezet of, nog beter, het onoplosbare gedeelte uitgecentrifugeerd en op dezelfde wijze met absoluten alcohol gewasschen. Hetgeen nu onoplosbaar achterblijft is strontiumnitraat en kan op het voorwerpglas overgebracht, gemakkelijk met kaliumchromaat (reactie a) of kaliumjodaat (reactie c) geïdentificeerd worden. Op deze wijze was nog Sr naast Ca in de verhouding 1 : 10000 bij gebruikt van 0,1 mg. Sr en 1000 mg. Ca zeer goed aantoonbaar.

Speciaal onderzoek op Calcium.

Geheel onafhankelijk van de aanwezigheid van Ba of Sr kan op calcium afzonderlijk gereageerd worden door eenige druppels der azijnzure oplossing in het platinakroesje met een overmaat zwavelzuur tot droog te verdampen (trekkast!), het residu daarna te gloeien en na bekoeling met water uit te trekken door daarmede eenigen tijd te laten staan of zacht te verwarmen. De heldere waterige oplossing van het calciumsulfaat kon daarna gemakkelijk met een capillair buisje worden afgezogen en op het voorwerpglas, onder toevoeging van een weinig azijnzuur, ingedampt tot kristallisatie (reactie a op

¹⁾ Indien men de nitraten bij een hogere temperatuur droogt, loopt men kans dat basisch zout gevormd wordt en daardoor ook gedeeltelijk calcium als zoodanig onoplosbaar in absoluten alcohol achterblijft.

Ca). Dit onderzoek op calcium is zoo gevoelig dat strontium- en bariumzouten van den handel steeds calcium als verontreiniging vertoonen.

Het onderzoek van de niet in water opgeloste rest van strontium- en bariumsulfaat (zie BEHRENS, *Anleit.*, blz. 160) is niet aan te bevelen. Zie hierover later bij „onoplosbare stoffen”.

Pharm. Chem. Labor. der Universiteit.

Amsterdam, Dec. 1907.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-Leden:

Prof. Dr. E. C. VAN LEERSUM te Leiden,
voorgesteld door Prof. Dr. P. VAN ROMBURGH en Prof. Dr. E. COHEN.
Dr. C. J. ENKLAAR, Leeraar aan de H.B.S. en het Gymnasium te 's-Hertogenbosch,
voorgesteld door: L. R. SINNIGE en J. W. LE HEUX, beiden te Utrecht.

Adresveranderingen:

Dr. J. J. REYST, van Leiden naar Klaten (Java), Scheik. Bact. Afd. Tabak van het Algem. Proefstation.
F. FONTEYN, T., van Leiden naar Delft, Achterom 3b.
J. TH. HENRAARD, Ap., Waalwijk, Grootestraat 200.
Dr. G. C. A. VAN DORP, van Utrecht naar Katwijk aan Zee.

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

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Het Hoofdbestuur der Nederl. Maatschappij ter bevordering der Pharmacie bestaat voor 1908 uit de Heeren J. J. HOFMAN, te 's-Gravenhage, G. H. VAN DER WAL, te 's-Gravenhage, V. VAN ITALIE, te Amsterdam, L. A. BOUVY, te Amsterdam, G. BERGACKER, te Wageningen, B. J. BOERRIGTER, te Sneek, W. H. J. GANTVOORT, te Rotterdam, JACOBUS POLAK, te Amsterdam, R. SCHOEPP, te Maastricht, en A. H. TELJER, te Alkmaar.

Aan de Gemeentelijke Gasfabrieken te 's-Gravenhage is benoemd tot ingenieur-scheikundige de Heer J. F. P. SCHÖNFELD, te Enschedé.

Door Dr. COOLHAAS is de volgende circulaire verzonden:

's-Gravenhage, 1 Jan. 1908.

L. S.

Bij deze heb ik de eer U mede te deelen, dat door mij pogingen zijn aangewend om in de maand April weder, evenals voor twee jaar, een vacatiecursus te doen plaats hebben.

Noch te Leiden, noch te Groningen, noch te Amsterdam ben ik geslaagd. In Utrecht zijn wij nog te kort geleden geweest om daar weder aan te kloppen; bovendien zal daar het volgend jaar het natuur- en geneeskundig congres plaats hebben, reden waarom ik vermoed, dat ook daar mijne pogingen zouden falen.

Mocht ik in 1910 niet gelukkiger zijn, dan geloof ik, dat het beter is om de vacatiecursussen maar te beschouwen als tot het verledene te behooren.

Dr. COOLHAAS, Balistraat 9.

* *

Het „Geïllustreerd Weekblad voor Fotografie” bevat een portret, in heliogravure, van den onlangs afgetreden rector-magnificus der Technische Hoogeschool, Prof. Dr. S. HOOGWERFF. De opname is vervaardigd door den privaats-docent voor fotografie aan de Technische Hoogeschool, den Heer W. H. IDZERDA.

* *

Deuxième Congrès International de Sucrierie et de Distillerie, Paris, Mars 1908, organisé par l'Association des Chimistes de Sucrierie et de Distillerie de France et des Colonies. Het „Comité d'organisation” (président H. MANOURY, secrétaire général E. SILZ, 156 Boulevard de Magenta, Paris, 10^e) noodigt suikerfabrikanten, destillateurs, chemici en technici (tot deze branche behorende) tot het bijwonen van dit congres uit. De bijwoning is gratis. De prijs van de verslagen is 5 fr. (na het congres 10 fr.). Inlichtingen, teekensbiljetten enz. zijn verkrijgbaar bij bovengenoemden secretaris.

* *

Programma ter verkrijging van een diploma voor chemist bij de suikerindustrie op Java, af te nemen van wege het Algemeen Syndicaat van Suikerfabrikanten op Java. 1. Theoretische scheikunde.

A. Anorganische Scheikunde. Kennis van de bereiding en eigenschappen van de meest voorkomende elementen en verbindingen, voor zoover deze in verband staan met de suikerfabricatie of laboratorium-praktijk.

B. Organische Scheikunde. Kennis van de meest belangrijke koolhydraten, voor zoover deze verband houden met de suikerfabricatie of praktijk in het laboratorium.

2. Suikerfabricatie.

Kennis van riet en rietsap; overzicht van de machineriën in een fabriek; eenigszins grondige kennis van de scheikundige en natuurkundige werkingen bij de verschillende stations. Kennis van de meest gebruikelijke procédés hier op Java, met uitsluiting van de zoogenaamde geheime werkwijzen.

3. Analytische scheikunde.

De candidaat moet in staat zijn analyses te maken van rietsapen suikersappen, ampas, water, kalksteen, verschillende producten bij het bedrijf, zo mede eenvoudige bepalingen in meststoffen.

4. Fabricatie-contrôle.

Het opmaken en berekenen van dag- en tiendaagsche rapporten en eindstaten.

5. Stoomwerktuigkunde.

Eenige elementaire kennis van de stoomwerktuigen en toestellen, die in eene suikerfabriek aanwezig zijn.

6. Verbandleer en eerste hulp bij ongelukken.

Eenige elementaire kennis van de anatomie van het menschelijk lichaam. Bekendheid met het leggen van de meest voorkomende verbanden. Kennis van de eerste hulp, die verleend moet worden bij verwondingen, beenbreuken, bloedingen, beten van honden, slangen enz. en bij drenkelingen.

(Ind. Merc.)

* *

Bureau voor Handelsinlichtingen. Door het Koloniaal Museum zijn in het Bureau voor Handelsinlichtingen te Amsterdam gedurende het eerste kwartaal van het jaar 1908 ter bezichtiging gesteld de navolgende 12 artikelen, zijnde het 19e twaalfal sedert het begin dezer kwartaal-tentoonstellingen.

1. Java-suikerriet. Van buitengewone lengte (6½ Meter); kruising van Fidsji- met Cheribonriet. Geschenk van den Heer J. D. Kobus, Directeur van het Proefstation te Pasoeroean.

2. Boek en atlas over Indische geneeskrachtige planten. Door Mevr. J. KLOPPENBURGH-VERSTEEGH te Semarang.

3. Java-raméh. Oogst 1907; met de taxatie.

4. Zwavel van verschillende vulkanen op Java. Met een recent rapport over zwavelgewinning, door den mijnningenieur J. G. B. VAN HEEK.
 5. Vervalschte steranijs. (Vergiftig!). Met beschrijving en afbeelding der goede en der vergiftige soort. Inzending van den Heer P. VAN DER WIELEN, lector in de pharmacie te Amsterdam.
 6. Surinaamsche caoutchouc. Hevea-rubber, met de analyse in het laboratorium van het Koloniaal Museum. Inzending van den Heer A. H. BERKHOUT te Wageningen.
 7. Zg. Vanilla-leaf. De sterk cumarine-houdende welriekende bladen van *Liatris odoratissima*, o.a. als aroom in tabak verkocht.
 8. Eenige zeldzame tropische olieozaden als: *Trichilia*, *Telfairia*, *Fevillea*, *Guizotia*, enz.
 9. Owala-boonen. Het zaad van *Pentaclethra macrophylla*, geeft olie voor zeepziederijen.
 10. Afrikaansche kopals. Met beschrijving der kopals.
 11. Verzameling betreffende de verwerking van ivoornoten. Geschenk der firma WESCHER u. MÜHLINGHAUS te Barmen-Ritterhausen.
 12. Nieuwe proeven van batikwerk. Vervaardigd door den Heer J. DE WILDE in het laboratorium van het Koloniaal Museum. (Batik-vlugblad gratis verkrijgbaar).
- Het spreekuur van den Directeur van het Koloniaal Museum in het Bureau voor Handelsinlichtingen (Damrak hoek Oudebrugsteeg, Amsterdam) is iederen woensdag 11½ v.m. tot 1 u. n.m. Alle inlichtingen voor zoover zij geen analyses in het laboratorium behoeven, worden kosteloos verstrekt.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

- F. M. JAEGER, Een en ander over vloeierende en vloeibare kristallen; Over den invloed, welken lichtstraling heeft op 't geleidingsvermogen van het gekristalliseerde zwavelantimoon; overdruk uit het versl. v. h. verhandelde in de verg. v. h. Prov. Utr. Genootsch. v. Kunsten en Wetenschappen, 5 Juni 1907.
- B. SJOLLEMA en J. C. DE RUYTER DE WILDT, Proeven over omzettingen in en werking van stalmest, 's Gravenhage, Gebr. J. en H. van LANGEN-HUYSEN, 1907.
- Peru-Guano en hare samenstelling; Rijkslandbouwproefstation Goes.
- W. E. RINGER und Fr. I. M. P. KLINGEN, Ueber die Bestimmung von Stickstoff-Verbindungen im Meereswasser; overgedrukt uit: Verhandelingen v. h. Rijks-Inst. v. h. Onderzoek der Zee, II (1907).
- Chemiker-Zeitung und Handelsblatt, mit der Beilage: Chemisch-technisches Repertorium. Chef-Redakteur: Dr. v. VIETINGHOFF-SCHEEL, Cöthen; Verlag der Chemiker-Zeitung OTTO v. HALEM, Cöthen (Anhalt), XXXII, No. 1 (1908).
- HARPER & Brothers, New List of Books, Albemarle Street 45, London W.
- R. KENNEDY DUNCAN, The Chemistry of Commerce (A simple interpretation of some new chemistry in its relation to modern industry), London, HARPER & Brothers, 1907.

Chemisch Jaarboekje.

t. D. H. te H. en P. Gaarne nemen wij Uw aanbod aan, om de lijst van tijdschriften met de adressen der uitgevers te helpen completeeren.

Daar de *Tabellen* voor het Jaarboekje 1908-1909 reeds in de eerste maanden van 1908 worden gezet, zouden wij gaarne spoedig opgaven van gewenschte veranderingen ontvangen.

Red. Chem. Jaarb.