

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

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

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

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

Nr. 8. Amsterdam, 20 Februari 1909. 6^e Jaargang.

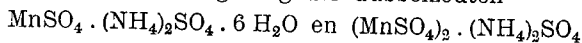
INHOUD: Prof. Dr. F. A. H. SCHREINEMAKERS, Over de dubbelzouten van ammoniumsulfaat en mangaansulfaat. — Prof. Dr. F. A. H. SCHREINEMAKERS, De oplosbaarheid van mangaansulfaat in water-alkoholmengels. — FELIX DRIESSEN, Electriche analyse. — Leidsche Chemische Kring. — Boekaankondiging. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Correspondentie. — Vraag en aanbod. — Erratum.

Over de dubbelzouten van Ammoniumsulfaat en Mangaansulfaat,

DOOR

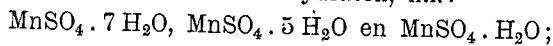
F. A. H. SCHREINEMAKERS.

Tot goed begrip van het gedrag der dubbelzouten



zullen wij eerst in het kort het binaire stelsel: water—mangaansulfaat bespreken, dat reeds vroeger door F. G. COTTRELL¹⁾ is onderzocht.

Het MnSO_4 vormt verschillende hydraten, n.l.:



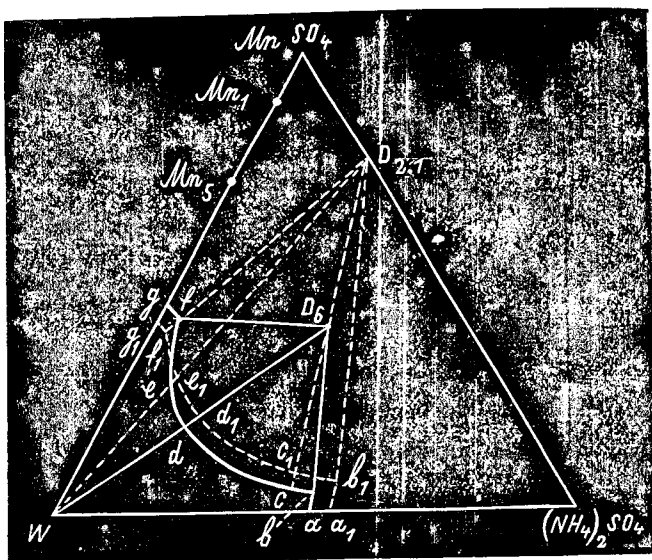
tevens bestaat nog $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, dat echter alleen in metastabielen toestand optreedt.

Het $\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zet zich naast oplossing bij $\pm 8^\circ$ in het $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ om en dit bij $\pm 27^\circ$ in het $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; de overgangstemperatuur van dit laatste hydraat in het anhydrische zout is onbekend. De oplosbaarheid der hydraten $\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ en $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ neemt bij hogere temperatuur toe; die van het $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ echter af, tenminste voor zoover de oplosbaarheid bepaald is, n.l. tot 100° .

Om het gedrag der in het ternaire stelsel optredende dubbelzouten

1) Journ. Phys. Chem. IV, 637 (1900).

te bespreken, zullen wij de ternaire evenwichten weer met behulp van een driehoek voorstellen; de hoekpunten geven de drie componenten: water, mangaansulfaat en ammoniumsulfaat aan. De hydraten $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ worden natuurlijk door punten op de zijde $\text{W}-\text{MnSO}_4$ voorgesteld; het zijn de punten Mn_1 en Mn_5 . Het



dubbelzout $(\text{MnSO}_4)_2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is door $\text{D}_{2.1}$ voorgesteld; het is natuurlijk dat dit punt op de zijde $\text{MnSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ moet liggen. Het dubbelzout $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dat uit de drie componenten is opgebouwd, moet natuurlijk door een punt D_6 binnen den driehoek worden voorgesteld.

De bij 25° optredende evenwichten zijn in de figuur door de getrokken isotherme: $abcdefg$ voorgesteld; deze bestaat uit de drie takken: ab , $bcdef$ en fg . Tak ab is de verzadigingslijn van het ammoniumsulfaat; $bcdef$ die van het dubbelzout D_6 en fg die van het $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; punt a stelt dus de oplosbaarheid van het $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, en punt g die van het $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in water voor; b is de met $\text{D}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en f de met $\text{D}_6 + \text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ verzadigde oplossing. Daar de lijn WD_6 de verzadigingslijn $bcdef$ van het dubbelzout D_6 in d snijdt, is D_6 in water zonder ontleding oplosbaar; deze verzadigde oplossing wordt door punt d voorgesteld.

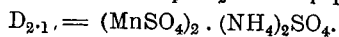
TABEL 1.

SAMENSTELLING IN GEWICHTSPROCENTEN BIJ 25°.

No.	der oplossing		der rest		Vaste stof.
	$\frac{\circ}{\circ}$ (NH ₄) ₂ SO ₄	$\frac{\circ}{\circ}$ MnSO ₄	$\frac{\circ}{\circ}$ (NH ₄) ₂ SO ₄	$\frac{\circ}{\circ}$ MnSO ₄	
1	0	39.3	—	—	MnSO ₄ · 5 H ₂ O
2	3.64	38.49	19.48	45.05	D ₆ + MnSO ₄ · 5 H ₂ O
3	4.91	33.44	9.99	34.81	D ₆
4	6.18	30.27	14.94	32.89	"
6	7.82	25.63	28.84	36.49	"
6	9.65	22.06	18.01*	27.85*	"
7	12.66	16.59	—	—	"
8	13.67	15.65	20.53*	23.56*	"
9	20.36	9.02	25.05*	19.23*	"
10	24.94	6.47	32.37	35.63	"
11	37.42	2.91	35.12*	16.65*	"
12	42.58	1.75	38.09	30.82	"
13	43.24	1.77	49.92*	9.60*	D ₆ + (NH ₄) ₂ SO ₄
14	43.4	0	—	—	D ₆ + (NH ₄) ₂ SO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄

Met behulp van de in tabel 1 medegedeelde bepalingen kan men gemakkelijk de isotherme van 25° in teekening brengen; zet men de bij de oplossingen behorende resten of complexen uit, welke laatste in dé tabel met een kruisje zijn aangegeven, dan gaan de bij tak b f behorende konjugatielijnen door punt D₆, zoodat deze oplossingen alle met MnSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6 H₂O verzadigd zijn; het dubbelzout (MnSO₄)₂ · (NH₄)₂SO₄ blijkt bij deze temperatuur, n.l. 25°, dus niet te bestaan; wat er gebeurt, als men het bij deze temperatuur in water brengt, zullen wij verder bespreken.

De bij 50° optredende evenwichten zijn door de gestippelde isotherme a₁ b₁ c₁ d₁ e₁ f₁ g₁ voorgesteld; a₁ b₁ is de verzadigingslijn van het (NH₄)₂SO₄, g₁ f₁ die van het MnSO₄ · H₂O en b₁ f₁ die van het



Vergelijkt men de isothermen van 20° en 50°, dan ziet men dat a b en a₁ b₁ overeenkomstige takken zijn; zij zijn beide n.l. de verzadigingslijnen van het (NH₄)₂SO₄. De takken b f en b₁ f₁, die elkaar in een punt snijden, zijn geheel verschillend; de eerste geeft n.l. de met MnSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6 H₂O, de tweede de met (MnSO₄)₂ · (NH₄)₂SO₄ verzadigde oplossingen aan; ook de takken g f en g₁ f₁ verschillen in zóóver van elkaar, dat de eerste de met MnSO₄ · 5 H₂O en de tweede de met MnSO₄ · H₂O verzadigde oplossingen voorstelt. Daar, zooals

hiervoor reeds gezegd, de oplosbaarheid van het $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bij hogere temperatuur afneemt, is de oplosbaarheid van het $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bij 50° (punt g_1) kleiner dan die van het $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bij 25° (punt g).

De isotherme is met behulp der in tabel 2 medegedeelde bepalingen gemakkelijk in teekening te brengen.

TABEL 2.
SAMENSTELLING IN GEWICHTSPROCENTEN BIJ 50° .

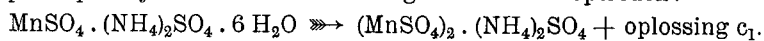
No.	der oplossing		der rest		Vaste stof.
	$\frac{0}{0}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\frac{0}{0}$ MnSO_4	$\frac{0}{0}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\frac{0}{0}$ MnSO_4	
1	0	36.26	—	—	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2	2.95	35.35	10.55	51.54	$\text{D}_{2-1} + \text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3	5.14	30.57	14.87	44.10	D_{2-1}
4	10.27	22.97	15.84	35.90	"
5	17.62	16.86	24.98	46.45	"
6	35.04	7.42	32.08	47.33	"
7	35.98	6.92	—	—	"
8	37.72	6.17	32.76	52.79	"
9	39.71	6.29	33.45	48.92	"
10	43.24	5.70	10*	50*	$\text{D}_{2-1} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
11	44.02	3.49	—	—	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
12	45.7	0	—	—	"

De hiervoor besproken evenwichten stellen zich alle zéér langzaam in; dit is niet alleen het geval met de oplossingen, die MnSO_4 en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bevatten, maar, zooals COTTBELL mededeelt (l.c.), ook met die, welke alleen MnSO_4 bevatten. Bij mijn onderzoek bleek het dan ook noodig de oplossingen dagen lang met de vaste stoffen te schudden, eer er evenwicht optrad; in de meeste gevallen werden de fleschjes gedurende twee tot vier weken in een thermostaat geschud.

Met behulp der besproken evenwichten kan men nu enkele punten, het gedrag der dubbelzouten betreffende, afleiden. Het blijkt n.l. dat van de dubbelzouten D_6 en D_{2-1} bij 25° slechts het eerste en bij 50° slechts het tweede naast oplossing kan bestaan. Daar WD_6 de verzadigingslijn van D_6 bij 25° en WD_{2-1} de verzadigingslijn van D_{2-1} bij 50° snijdt, zoo is D_6 bij 25° en D_{2-1} bij 50° in water zonder ontleding oplosbaar. Wij hebben hierin dus een middel om de beide dubbelzouten te bereiden. Wil men $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bereiden, dan kan men mangaansulfaat en ammoniumsulfaat in zoodanige verhouding bij elkaar brengen, dat de oplossing van beide evenveel moleculen bevat; de oplossing wordt dan door een punt van WD_6 voorgesteld; laat

men deze nu bij 25° uitkristalliseeren, dan onstaan D_6 en oplossing d. Zou men deze oplossing bij 50° doen kristalliseeren, dan zou men natuurlijk niet D_6 maar $D_{2,1}$ naast eene oplossing van tak $f_1 b_1$ krijgen; het complex ligt dan n.l. binnen den sector $f_1 b_1 D_{1,2}$.

Wil men daarentegen het dubbelzout $(MnSO_4)_2 \cdot (NH_4)_2 SO_4$ bereiden, dan mag men de temperatuur niet tot 25° laten dalen; uit het onderzoek volgt dat men dit dubbelzout wel bij 50° kan verkrijgen; men kan zich dus eene oplossing bereiden, die twee moleculen mangaansulfaat tegen één molecuul ammoniumsulfaat bevat en deze bij 50° laten uitkristalliseeren; men is dan zeker het $D_{1,2}$ te krijgen naast oplossing e_1 , die gemakkelijk van het zout is af te zuigen. Heeft men beide dubbelzouten bereid, dan zijn ze bij de gewone temperatuur te bewaren; het $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6 H_2O$ ontleedt echter, zoodra het boven eene bepaalde temperatuur wordt verwarmd; deze ligt evenwel, zooals uit het onderzoek blijkt, hooger dan 25° en lager dan 50°; de juiste temperatuur, waarbij deze omzetting plaats grijpt, is niet bekend. Dat deze omzetting bij 50° plaats moet hebben, is uit de figuur gemakkelijk af te leiden. Het punt D_6 ligt immers binnen den sector $D_{2,1} f_1 e_1 d_1 c_1 b_1$. Brengt men dus het dubbelzout $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6 H_2O$ op 50°, dan begint het langzaam te ontleden; trekt men in de figuur de lijn $D_{2,1} D_6$, dan snijdt deze de verzadigingslijn van het dubbelzout $D_{2,1}$ in c_1 . Bij 50° moet dus de volgende reactie optreden:



De proef heeft deze redeneering dan ook bevestigd; ik nam eene hoeveelheid $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6 H_2O$, dat echter een weinig vochtig was, en bracht dat in een thermostaat op 50°. Na verloop van enkele dagen begonnen de kristallen troebel te worden en vielen tot poeder uit elkaar, terwijl zich tevens vloeistof vormde. Na 21 dagen waren op het oog alle kristallen van het D_6 verdwenen en omgezet in een poeder, n.l. $D_{2,1}$, en oplossing. Waren de oorspronkelijke kristallen volkomen droog geweest, dan had de oplossing de door punt c_1 aangegeven samenstelling moeten hebben; nu echter moet zij door een punt van $f_1 b_1$ een weinig links van c_1 worden voorgesteld. Dit bleek inderdaad ook het geval te zijn; de oplossing had n.l. de in tabel 2 onder No. 7 aangegeven samenstelling; zet men deze in de figuur uit, dan blijkt ze een weinig links van c_1 te liggen.

Eenige punten van de isotherme van 50° zijn bepaald door water, ammoniumsulfaat en mangaansulfaat in wisselende verhouding bij elkaar te brengen en bij konstante temperatuur te schudden; het zijn de in tabel 2 onder Nos. 4, 6, 10 en 11 opgegeven bepalingen; de

Nos. 2, 3, 5, 7, 8 en 9 zijn verkregen door water, D_6 en ammonium- of mangaansulfaat bij elkaar te voegen. De kristallen van het D_6 verdwenen dan langzamerhand en, zooals uit de resten is af te leiden, vormde zich het dubbelzout $(MnSO_4)_2 \cdot (NH_4)_2SO_4$. Deze omzettingen vereischten gewoonlijk twee tot vier weken.

Leiden, Anorg. Chem. Lab., Jan. 1909.

De oplosbaarheid van mangaansulfaat in water-alkoholmengsels,

DOOR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

In aansluiting met het hiervoor behandelde stelsel wil ik in het kort de oplosbaarheid van het mangaansulfaat in mengsels van water en alcohol bespreken; deze is bij 25° en 50° bepaald.

Bij 50° kan alleen het hydraat $MnSO_4 \cdot H_2O$ met verzadigde waterige oplossing in evenwicht zijn; neemt men nu in plaats van water mengsels van water en alcohol, dan zal, behalve het hydraat $MnSO_4 \cdot H_2O$, ook het anhydrische zout moeten optreden; bij lager alcoholgehalte der oplossingen zal dus het $MnSO_4 \cdot H_2O$, bij hooger gehalte het $MnSO_4$ optreden.

Als men de isotherme van 50° dus in een driehoek met de hoekpunten $W =$ water, $A =$ alcohol en $Mn =$ mangaansulfaat voorstelt, dan moet deze eenerzijds op de zijde $W Mn$, anderzijds op $A Mn$ eindigen. Het eene eindpunt geeft dan ook de met $MnSO_4 \cdot H_2O$ verzadigde waterige oplossing aan, het andere de met $MnSO_4$ verzadigde alcoholische. Deze laatste zal praktisch geen $MnSO_4$ in oplossing bevatten.

Verder moet deze isotherme uit twee takken bestaan; de eene is de verzadigingslijn van het $MnSO_4 \cdot H_2O$, de andere die van het $MnSO_4$; hun snijpunt stelt de tegelijk met de beide zouten verzadigde oplossing voor.

Er is van deze isotherme slechts een gedeelte van de verzadigingslijn van het $MnSO_4 \cdot H_2O$ bepaald; in tabel 1 zijn deze bepalingen opgegeven.

TABEL 1.

Samenstelling der oplossingen bij 50° verzadigd met $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

No.	% W	% Alk.	% MnSO_4
1	63.74	0	36.26
2	65.21	6.67	28.12
3	65.23	16.02	18.75
4	64.83	22.63	12.54
5	59.41	36.47	4.12

Zooals uit de bepalingen is te zien, neemt bij toenemend alcoholgehalte de oplosbaarheid van het $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ af; tevens ziet men, dat het watergehalte der oplossingen eerst toe-, en daarna afneemt, zoodat het door een maximum gaat.

Voegt men bij 50° het mangaansulfaat bij een water-alkoholmengsel, dan treedt gewoonlijk geene ontmenging op; voegt men echter alcohol bij eene mangaansulfaatoplossing, dan is dit gewoonlijk wel het geval.

Op deze wijze kreeg ik verschillende geconjugeerde vloeistoffen; deze werden gedurende ongeveer een uur krachtig door elkaar geschud, daarna bleven zij eenigen tijd staan om zich van elkaar te scheiden, waarna zij geanalyseerd werden. In tabel 2 zijn deze bepalingen aangegeven.

TABEL 2.

Samenstelling der geconjugeerde oplossingen bij 50°.

No.	Waterige laag.			Alkoholische laag.		
	% W	% Alk.	% MnSO_4	% W	% Alk.	% MnSO_4
1	59.37	5.68	34.95	45.39	53.64	0.97
2	61.32	7.69	30.99	51.98	45.83	2.19
3	62.10	8.70	29.20	54.96	41.93	3.11
4	63.31	11.85	24.84	58.90	35.15	5.95

De kritische oplossing, n.l. die, welke ontstaat door het identisch worden van twee geconjugeerde vloeistoffen, zal dus tusschen de beide lagen No. 4 moeten liggen.

Zet men nu in een driehoek de door tabel 1 bepaalde verzadigingslijn en de door tabel 2 bepaalde binodale lijn uit, dan ziet men dat de binodale lijn in het oververzadigde gebied ligt; hieruit volgt dus, dat een geconjugeerd vloeistofpaar bij 50° slechts in metastabielen toestand kan optreden, en dat zij, onder afscheiding van $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in eene enkele vloeistof van de verzadigingslijn moeten overgaan.

Evenals in het vorige treden ook in dit stelsel de evenwichten eerst zeer langzaam in; daardoor was het mogelijk de door tabel 2 bepaalde

vloeistofparen te bepalen, alvorens zij zich onder afscheiding van $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in eene vloeistof omzetten.

Dat deze omzetting echter werkelijk plaats vindt, kon ik proefondervindelijk aantonen. Bij eene waterige mangaansulfaatoplossing voegde ik bij 50° alcohol; er ontstonden twee vloeistoffen, waarin ik een weinig $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zaaide. Na 4 dagen waren de beide lagen nog aanwezig; ik analyseerde een deel der benedenlaag en vond dat deze 19.07% MnSO_4 bevatte. Enkele dagen later waren de beide lagen onder afscheiding van $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verdwenen; 6 dagen later bevatte de oplossing 12.52% MnSO_4 en nog 10 dagen later 12.54% MnSO_4 . Het is de in tabel 1 onder No. 4 geplaatste oplossing, die op deze wijze verkregen is.

Bij 25° worden de evenwichten geheel anders, daar bij deze temperatuur ook ontmenging in stabielen toestand kan optreden. Daar bij 25° het hydraat $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ naast zijne verzadigde waterige oplossing optreedt, zoo moet de isotherme voor deze temperatuur uit de verzadigingslijn van $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en MnSO_4 bestaan en verder uit de binodale lijn, die nu echter in het stabiele gedeelte der isotherme ligt. Met behulp van tabel 3 zijn deze lijnen gemakkelijk in teekening te brengen.

TABEL 3.

Samenstelling der oplossingen bij 25° .

No.	% W	% Alk.	% MnSO_4	Vaste stof
1	60.7	0	39.3	$\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
2 ^w	59.47	6.81	33.72	$\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
3 ^w	60.01	8.48	31.51	
4 ^w	62.37	15.02	22.61	
4 ^a	59.15	32.75	8.01	
3 ^a	48.41	49.76	1.83	
2 ^a	45.68	53.09	1.23	$\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
5	42.05	57.39	0.56	$\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
6	23.30	76.70	0.0	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Beschouwen wij eerst de oplossingen Nos. 2^w en 2^a; zij stellen een paar geconjugeerde vloeistoffen voor, die echter dit bijzonders hebben, dat zij met $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zijn verzadigd; 2^w geeft de samenstelling der waterige, 2^a die der alcoholische laag aan. De oplossingen 3^w, 3^a en 4^w, 4^a zijn eveneens geconjugeerde oplossingen.

De binodale lijn is dus bepaald door de Nos. 2^w, 3^w, 4^w, 4^a, 3^a en 2^a; het kritische punt ligt tusschen 4^w en 4^a, de experimenteele eind-

punten liggen in 2^w en 2^a . De verzadigingslijn van het $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bestaat experimenteel uit twee van elkaar gescheiden stukken; op het eene liggen de oplossingen 1 en 2^w , op het andere 2^a en 5.

Dat No. 5 eene met $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ verzadigde oplossing voorstelt, volgt uit de analyse van de rest; deze bevatte: 11.70 % Alk. en 51.32 % MnSO_4 ; brengt men door No. 5 en de rest een konjugatielij, dan gaat deze ongeveer door het punt $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Oplossing No. 6 stelt een punt van de verzadigingslijn van $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ voor; de rest bevat n.l. 35.9 % Alk. en 47.0 % MnSO_4 .

Verder moet er natuurlijk nog eene verzadigingslijn van het anhydri sche zout MnSO_4 zijn; deze is echter niet bepaald.

In de *Annalen der Physik* ¹⁾ deelt E. CUNO eenige bepalingen mede over de lagen vorming van mangaansulfaat in water-alkohol bij 25° . Uit zijne bepalingen berekende ik de in tabel 4 medegedeelde bepalingen.

TABEL 4.

Samenstelling der geconjugeerde oplossingen bij 25° .

No.	Waterige laag.		Alkoholische laag.	
	% Alk.	% MnSO_4	% Alk.	% MnSO_4
1	5.7	35.0	47.2	0.9
2	7.3	31.7	40.8	2.0
3	8.9	29.1	36.6	3.3
4	14.2	22.6	27.5	8.7

Zet men deze waarden in een driehoek uit, dan ziet men dat de door CUNO bepaalde binodale lijn gedeeltelijk beneden en gedeeltelijk boven de door mij bepaalde ligt.

Eigenaardig is dat CUNO beweert, dat men door oplossen van mangaansulfaat in water-alkoholmengsels nooit ontmenging kan krijgen, maar alleen als men alcohol voegt bij eene oplossing van mangaansulfaat in water. Dit nu is volgens mijn onderzoek wel het geval bij 50° , waar de binodale lijn slechts metastabele vloeistofparen voorstelt, echter niet bij 25° . Gaat men van water-alkohol uit en voegt men mangaansulfaat toe [het praeparaat van MERCK bevat gemiddeld 4–5 moleculen kristalwater], dan vormen zich, zooals ik verschillende keeren waarnam, wel degelijk bij 25° twee vloeistoflagen; en dit behoort ook, daar de binodale lijn bij 25° stabiele toestanden voorstelt.

Leiden, Anorg. Chem. Lab., Jan. 1909.

¹⁾ *Annalen der Physik* (4) 25, 346 (1908).

Electrische analyse.

Kort verslag van een voordracht, gehouden in de vergadering van het „Natuurkundig Gezelschap” te Leiden van 21 Januari 1909,

DOOR

FELIX DRIESSEN.

In zijn inleiding wees spreker op de „Beiträge zu einer neuen Theorie der Electricität und Chemie” von R. T. BÜRGI, Berlin 1904. Deze theorie werd door hem bij het bespreken van de resultaten zijner proeven telkens toegepast; korthedshalve worden hier echter alleen de waarnemingen van den heer DRIESSEN medegedeeld.

In de tweede plaats vestigde hij de aandacht er op, dat van de verschillende zintuigen tot nu toe het gehoor een ondergeschikte rol speelt bij het waarnemen van chemische verschijnselen. De bekende weerstandsbeplating met den brug van WHEATSTONE en een telefoon is echter een niet te versmaden hulpmiddel bij chemisch onderzoek, hetgeen spreker bij de hier te beschrijven proeven herhaaldelijk ondervond.

Dat het door hem gebruikte handige toestel ¹⁾ zeer geschikt is voor het controleeren van condenswater, duinwater en grachtwater in de fabriek, werd door hem terloops aangestipt. ²⁾ Dat tal van stoffen, in kleine hoeveelheid aan gedestilleerd water toegevoegd, den electrischen weerstand daarvan aanzienlijk doen verminderen, lichte hij tevens door eenige proeven toe.

Tot zijn eigenlijk onderwerp overgaande, behandelde hij in hoofdzaak de volgende waarnemingen, die hij ten deele ter vergadering herhaalde.

Hangt men in een bekerglas met gedestilleerd water twee zilveren platen op en gebruikt men deze als electroden, dan zal, bij het doorgaan van den stroom, de anode langzamerhand in gewicht afnemen, terwijl zich aan de kathode grijze draden vormen. Raakt de kathode den glaswand aan, dan vormt zich op het glas een zilver-spiegel, die zich hoe langer hoe meer uitbreidt. Met een spanning van 4 volt werden de beste resultaten verkregen. In het begin van de proef is de stroomsterkte zeer gering, bijv. $\frac{1}{2}$ milliampère; zij neemt in den loop van de proef toe en wel des te sneller, naarmate de spanning grooter is. (Verhoogt men bij de bovenbeschreven

¹⁾ Vervaardigd door HARTMANN & BRAUN, Frankfurt a. M., (zie KOHLRAUSCH und HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 1898, 41).

²⁾ Zie ook VAN DER PLAATS, Versl. Gezondh. Comm. Utrecht 1900; Chem. Jaarb. 1903.

proef plotseling de spanning tot 300 volts, dan buigen de draden zich om naar de anode en vallen ten slotte af).

Brengt men de anode, die aan de kanten zwart wordt, na afloop van de proef in gedestilleerd water, dan blijkt de geleidbaarheid van dit water toe te nemen. Dompeling van de aangegroeide kathode in gedestilleerd water brengt echter geen merkbare verandering in de geleidbaarheid daarvan teweeg.

Voegt men aan de vloeistof in het bekglas, na afloop van de proef, druppelsgewijs $\frac{1}{50}$ -normaal zoutzuur toe, dan wordt de weerstand groter en ontstaat een bezinksel van chloorzilver. Eindelijk bereikt de weerstand een maximum; dan is al het zilver neergeslagen. Verdere zoutzuurtoevoeging bewerkt dan een weerstandsafname.

Plaatst men in de nog niet met zoutzuur behandelde zilveroplossing een paar platina-electroden, dan zullen, als de spanning gering is, bijv. 1 volt, op de kathode zich zilverkristalletjes afscheiden. Is zij 4 volt, dan ontstaan kleine grijze draden. Bij grotere spanning worden deze donkerder en bij 300 volts zijn zij zwart. Al het zilver verdwijnt op deze wijze uit de vloeistof. Toevoeging van een druppel zoutzuur geeft dan dadelijk een vermindering van den weerstand. Ook schudden met kwik verwijdert het zilver uit de vloeistof.

Toevoeging van hydrochinon, pyrocatechine en pyrogallol doet de vloeistof overgaan in een zilverzol; resorcine en phloroglucine doen dit niet dadelijk, wel op den langen duur.

Een dergelijke sol blijft maanden lang goed.

Ademt men wat koolzuur in de vloeistof, dan treedt de solvorming door hydrochinon eerst veel later op. Bij het oorspronkelijk bereiden der zilvervloeistof merkt men op, dat, zoolang de stroom doorgaat, weinig of geen koolzuur wordt opgenomen. Zoodra de stroom wordt verbroken, neemt de hoeveelheid opgelost zilver toe.

De verschillende snelheid, waarmede het hydrochinon na het al of niet inblazen van koolzuur, werkt, kan weder worden nagegaan door bepaling van de elektrische geleidbaarheid. Nog kan worden vermeld, dat verhooging van de temperatuur de werking van het hydrochinon in sterke mate versnelt, en dat pyrogallol spoediger werkt dan pyrocatechine en dit weer sneller dan hydrochinon. Ook alizarine geeft bij verwarming met de zilvervloeistof een sol, bij opvallend licht purperblauw. Deze sol ontstaat echter vermoedelijk alleen onder medewerking van alkali van het glas; in een platinakroes ontstaat de sol niet. Ook formaldehyd doet een sol ontstaan, acetaldehyd echter niet. Laatstgenoemde stof vertraagt zelfs de solvorming door hydro-

chinon. Terpentijn en ook een spoor vetzuur van de huid verhinderen eveneens de solvorming.

Dampt men de zilvertloeistof aan de lucht in, dus bij aanwezigheid van koolzuur, dan blijft de vloeistof helder. Bij zekere concentratie werd waargenomen, dat bij het inplaatsen van elektroden, en het toepassen van een spanning van ± 14 volt, op de kathode snel dradenvorming (gelvorming) plaats vond; tevens werd gasontwikkeling waargenomen. Bij het onderbreken van den stroom loste de gel weer op en vormde zich weer een heldere vloeistof.

Dampt men de vloeistof in bij uitsluiting van koolzuur, dan wordt zij hoe langer hoe meer gekleurd, door bruin heen tot zwart.

Spreeker wees ten slotte op de zilversols van BREDIG, en demonstreerde de door BREDIG waargenomen pulsaties, door waterstofsuperoxyde veroorzaakt, die ter lezing verkregen werden door indompeling van platinaelektroden in formaldehyde, onder toepassing van verschillende spanningen.

Leidsche Chemische Kring.

Vergadering op 4 Februari 1909. Aanwezig waren 17 leden en 2 introducés. Dr. W. STORTENBEKER demonstreerde een paar kleine ozon-apparaten, waarvan één meer in 't bijzonder diende om de volumevermindering bij de ozonisatie aan te toonen. Dr. W. P. JORISSEN deed een drietal mededeelingen, waarvan eene sedert werd opgenomen in dit Weekblad (blz. 123).

De daarop volgende mededeeling van Dr. H. E. TH. VAN SILLEVOLDT, uit de practijk van het boteronderzoek, die tot een levendige discussie aanleiding gaf, wordt wellicht ook in dit Weekblad opgenomen.

De aangekondigde voordrachten van de H. H. VAN DORP en VOERMAN moesten worden uitgesteld.

Door een drietal leden werden vragen gesteld, die, voor zoover mogelijk, door eenige andere leden werden beantwoord.

De eerstvolgende vergadering zal plaats vinden op Donderdag 11 Maart.

Boekaankondiging.

Laboratory Exercises in Physical Chemistry by F. H. GETMAN, Ph. D., Lecturer in Physics, Columbia University. Second Edition, Revised. First Thousand. New-York: JOHN WILEY & SONS, London: CHAPMAN & HALL, Ltd., 1908, 285 p.p., 115 figures; cloth 2 dollars net (8/6 net).

In deze verbeterde uitgaaf is een hoofdstuk over thermostaten ingevoegd

en zijn o.a. de hoofdstukken, waarin electromotorische kracht, oplosbaarheid en chem. dynamica worden behandeld, uitgebreid. Vermeldenswaard is zeker, dat ook een tiental bladzijden aan radioactiviteitsmetingen is gewijd, waarin de micro-electroscoop van C. T. R. WILSON en de electrometer van DOLEZALEK met bijbehorende toestellen worden behandeld.

In laboratoria, waarvan de bibliotheek OSTWALD-LUTHER'S „Physiko-chem. Messungen" en TRAUBE'S „Physik-chem. Meth." bevat, kan deze beknopte handleiding den praktikanten uitstekende diensten bewijzen. Zij geeft niet dadelijk te veel.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

VERBETERING.

Op blz. 83 staat:

Aangenomen als Lid:

„F. VAN DER LINDEN", enz., lees: „T. VAN DER LINDEN, chem. doct., van Woustraat 68I, Amsterdam".

Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

In het laboratorium van het Koloniaal Museum te Haarlem is van nu tot 1 Augustus a.s. een plaats open voor een volontair (met toelage van fl. 30 per maand) bij het voedingsmiddelen-onderzoek.

Verschenen is „Bericht über eine Studienreise von Nahrungsmittelchemikern nach Holland, 4—9 Oktober 1908", uitgegeven door het Ministerie van landbouw, nijverheid en handel 1). Dergelijke publicaties, blijkbaar voor het buitenland bestemd, kunnen niet anders dan toegejuicht worden.

Deze brochure, die veel belangrijke gegevens bevat, is zeer aantrekkelijk gemaakt door een 40-tal fraaie illustraties, betrekking hebbende op de zuivelindustrie hier te lande en de daarop uitgeoefende controle.

Seventh International Congress of Applied Chemistry. Verschenen is het voorloopig programma. Eere-voorzitter is Sir HENRY ROSCOE, F. R. S., voorzitter Sir WILLIAM RAMSAY, K. C. B., F. R. S., alg. eere-secretaris Wm. MACNAB, 10 Cromwel Crescent, London, S.W. Bij laatstgenoemde en bij den secretaris van het comité voor Nederland, den Heer H. BAUCKE, Ch. I., 104 Da Costakade Amsterdam, kan men zich als lid opgeven (contributie p.st. 1.). Tevens kan men aan een van beiden opgeven, in welke secties men wenscht te worden ingeschreven en welke mededeeling(en) men wenscht te doen. Ook is het veroorloofd vraagstukken ter discussie voor te stellen. Opgaven voor deelname aan den officieelen maaltijd (kosten, wijn inbegrepen, p.st. 1.1.0.—) worden ook bij een van hen ingewacht.

Het congres wordt 27 Mei geopend in den Royal Albert Hall, South Kensington; dien zelfden dag worden de verschillende secties geïnstalleerd, die 28, 29 en 31 Mei en 1 Juni vergaderen. Ook zullen nog voordrachten over algemeene onderwerpen worden gehouden door de professoren HALLER, PATRNO en WITT en door Sir BOVERTON REDWOOD. De sluitingsvergadering vindt op 2 Juni plaats; dien dag wordt ook een excursie gehouden naar Windsor Castle. Eenige spoorwegmaatschappijen geven reductie op de prijzen.

Voor verdere bijzonderheden wende men zich tot den Heer H. BAUCKE.

1) Den Haag, Gebr. J. en H. VAN LANGENHUIJSEN, 1909, 125 p.p.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

- Verslagen van den scheikundige bij den Keuringsdienst van Voedingsmid-
delen te Rotterdam, over het 3^e en 4^e kwartaal 1908.
- MAX PLANCK, Die Einheit des physikalischen Weltbildes; Vortrag gehalten
am 9. Dezember 1908 in der naturwissenschaftlichen Fakultät des Stu-
dentenkörpers an der Universität Leiden; Leipzig, S. HIRZEL, 1909.
- Over keuring van olie door Dr. S. S. COHEN; overgedrukt uit „De Inge-
nieur” van 30 Januari 1909, No. 5.
- Een theorie van de Zon; voordracht gehouden door Dr. A. BRESTER JR., op
13 Maart 1908 (overdruk uit het 17^e Jaarverslag van het Technologisch
Gezelschap).
- Catalogus eener fraaie verzameling boeken o.a. over natuurwetenschappen,
verkrijgbaar bij de firma A. J. VAN HUFFEL, Utrecht, Trans 13.
- Ministerium für Landwirtschaft, Gewerbe und Handel. General-Direktion
für Landwirtschaft. Bericht über eine Studienreise von Nahrungsmittel-
chemikern nach Holland, 4-9 Oktober 1908; den Haag, Gebr. J. & H.
VAN LANGENHUIJSEN, 1909.
- Ergänzungsliste No. 129; R. FUSS, mechanisch-optische Werkstätten, Ab-
teilung 1, Steglitz bei Berlin. Dünther-Strasse 8 (Neuer grosser Mono-
chromatof. Verbessertes Krystallisations-Mikroskop mit Erhitzungs- und
Kühlvorrichtung für Projektion. Sphärometer-Okular zur Erkennung und
Messung geringster Doppelbrechung. Kompensator).
- NIJHOFF's mededeelingen omtrent zijn uitgaven gedurende Januari 1909.
- Over het gebruik van Radium tegen den kanker. Verslag over de werk-
zaamheden van Prof. Dr. BAYER (Brussel), door A. MEIME, praeparator aan
aan de Gentsche Hoogeschool. Verslag van het Vlaamsch Natuur- en
Geneeskundig Congres te St. Niklaas, 1908. Brugge, Drukkerij A. J.
WITTERLIJCK, Nieuwe Wandeling 4, 1908.
- Nieuw verschenen boeken voorhanden bij MARTINUS NIJHOFF, Nobelstraat
18, den Haag, Februari 1909.
- Eene keuze uit de uitgaven van MARTINUS NIJHOFF, uitgever te 's-Gravenhage.
Uitgaven van J. B. WOLTERS te Groningen. December 1908.

Correspondentie.

- B. t. B. te H. Omtrent het hydrologisch onderzoek van den bodem in
Nederland is een en ander te vinden in het „Tijdschrift voor Sociale hy-
giëne”, Jaarg. VII, 397 (1905) en VIII, 496 (1906).
- Op de vergadering van het 11^e Ned. Congres voor openbare gezondheids-
regeling in laatstgenoemd jaar werd besloten het uitvoerige rapport van
de „Commissie voor het verzamelen van gegevens omtrent de hydrologische
gesteldheid van den Nederlandschen bodem”, dat in 1905 gereed is gekomen,
en dat sedert tot een verkorte editie was omgewerkt, in den vorm van een
nog korter uittreksel te publiceeren. Dit uittreksel is echter, voor zoover
wij weten, nog niet verschenen.

Vraag en aanbod.

- Ter overname aangeboden: 4 Jaarg. Zeitschr. f. anal. Chemie (gebonden) en
wel de jaarg. 1901, 1902, 1903 en 1904. Brieven aan de Redactie te zenden.

Erratum.

- In de inhoudsopgave van No. 6 staat: Dr. J. G. ROEST, lees: J. G. ROEST, T.