

# 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. 26. Amsterdam, 26 Juni 1909. 6<sup>e</sup> Jaargang.

---

INHOUD: Prof. Dr. ERNST COHEN, Chemisch-Historische Aanteekeningen, III. — Dr. W. E. RINGER, De waterstofionenconcentratie in verdunde oplossingen van phosphorzuur, mono- en dinatriumphosphaat. — Dr. A. VERWEY, De kalibepaling in „Kalisilikaat”. — Dr. G. L. VOERMAN, Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam. — Leidsche Chemische Kring. — Boekaankondigingen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalía, vacatures, industrieële mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Correspondentie. — Vraag en aanbod. — Ingekomen verhandelingen.

---

## Chemisch-Historische Aanteekeningen III,

DOOR

ERNST COHEN.

*Bijdrage tot de geschiedenis der uitvinding van den Luchtballon.*

Waar wij heden in het teeken der luchtscheepvaart staan, kan de beantwoording der vraag: „aan wien hebben wij de uitvinding van den luchtballon te danken?” wellicht op eenige belangstelling aanspraak maken.

Dat de papierfabrikanten JOSEPH MICHEL MONTGOLFIER (1740–1810) en zijn broeder JACQUES ETIENNE (1745–1799) de eersten zijn geweest, die een ballon in 't luchtruim deden opstijgen, is wel buiten kijf; minder zeker was het tot heden, aan wien zij de opwekking te danken hadden, die hen tot de bekende proefnemingen bracht, welke met zoo schitterenden uitslag werden bekroond.

Nadat de eerste geestdrift over de opstijgingen, die in den loop van het jaar 1783 onder leiding der gebroeders MONTGOLFIER hadden plaats gevonden, was geluwd, ontbrak het niet aan mannen, die trachtten de verdiensten der beide broeders te verkleinen, doordien zij de meening uitspraken, dat de papierfabrikanten van Annonnay slechts

de plannen van FRANCESCO DE LANA, LEIBNIZ, GIOVANNI BORELLI, resp. van JOSEPH GALIEN hadden ten uitvoer gelegd.

Onderzoekt men echter de feiten van meer nabij, dan blijkt, dat men hier weder te doen heeft met het bekende psychologisch verschijnsel, dat zich steeds bij belangrijke ontdekkingen of uitvindingen voordoet.

Dat er in de geschriften der genoemde natuuronderzoekers slechts sprake is van speculatie, dat er aan ernstig experimenteel onderzoek niet is gedacht, blijkt op treffende wijze uit een passage in het voorbericht van het boek, dat GALIEN in 1755 te Avignon bij FEZ deed verschijnen, en dat den titel draagt: *L'art de naviger dans les airs, amusement physique et géométrique, précédé d'un mémoire sur la nature et la formation de la grêle.*

De bedoelde passage luidt aldus:

„Quant à la conséquence ultérieure de pouvoir naviguer dans l'air, à la hauteur de la région de la grêle, je ne pense pas que cela expose jamais personne aux frais et aux dangers d'une telle navigation; il n'est question ici que d'une simple théorie sur la possibilité et je ne la propose cette théorie. que par manière de *récréation* physique et géométrique”.

Uit hetgeen volgt, zal blijken, dat niet deze oudere mededeelingen de gebroeders MONTGOLFIER er toe hebben gebracht het probleem langs experimenteelen weg aan te vatten, maar dat het de geschriften waren van JOSEPH BLACK (1728—1799), van den man, aan wien de Chemie zoo vele ingrijpende ontdekkingen heeft te danken.

De bewijzen hiervoor vond ik in „*The correspondence of the Right Honourable Sir John Sinclair, Bart.*”, een werk, dat in natuurwetenschappelijke kringen wel niet bekend is.

Ik wil dan ook niet nalaten er op te wijzen, dat dit werk <sup>1)</sup> veel materiaal bevat, dat in ruimeren zin voor de geschiedenis der natuurwetenschap van belang is. Dit kan ons niet verwonderen, wanneer wij weten, dat een der tijdgenooten van SINCLAIR hem het epitheton geeft „the man in Europe of the greatest acquaintance”.

Hier worde er slechts op gewezen, dat onder de vele ambten, die hij bekleedde, ook dat van president van den „Board of Agriculture” behoorde, dien PITT op zijne instigatie had opgericht. SINCLAIR rekende

<sup>1)</sup> De volledige titel is: *The Correspondence of the Right Honourable Sir JOHN SINCLAIR, Bart. with reminiscences of the most distinguished Characters who have appeared in Great Britain, and in foreign countries, during the last fifty years. Illustrated by Facsimiles of two hundred Autographs. In 2 vols. London, Henry Colborn and Richard Bently, 1831.*

de meest bekende natuuronderzoekers van zijnen tijd tot zijne vrienden, zooals: Sir JOSEPH BANKS, JOSEPH PRIESTLEY, HUMPHRY DAVY, Graaf RUMFORD, CHAPTAL, BUFFON, OERSTED, INGEN — HOUSZ, MARC AUGUSTE PICTET e. a.

In de Kerstvacantie van het jaar 1785 ondernam hij een reis naar Parijs, waarover hij ons het volgende verhaalt:

„During the Christmas holidays in 1785, after much severe parliamentary duty, I was induced, partly for the sake of a little relaxation and amusement, to take a short excursion to Paris. I had it likewise much at heart to collect useful information, but I found this attended with greater difficulties than I had expected. The Parisians then dined at 2 o' clock, so that little could be done before dinner. After dinner nothing but amusement was attended to. The streets were narrow and crowded, and from the want of pavements, there was no walking with safety, as in London. The horses were indifferent, and so ill fed that they were soon knocked up; and people of rank did not live together, but were scattered over the whole town. I do not recollect, however, having spent six weeks, on the whole, more pleasantly or more usefully. I was then in the prime of life, a member of the British House of Commons, and known as an author on financial and other political subjects. Hence my reception among the various interesting classes with which Paris then abounded, was in the highest degree gratifying.

My fellow travellers from London to Paris were very interesting characters:

1. MONTGOLFIER. The most distinguished was JOSEPH MONTGOLFIER the elder and the most ingenious of the two brothers who had originally thought of constructing a balloon. I found him possessed of a great fund of natural good sense, and of much acquired knowledge. He was a great chemist, an able arithmetician, and was conversant in many branches of belles lettres. On the whole, he was certainly one of the ablest and best informed men I had ever met with. He was thoroughly master of the Newtonian philosophy and always spoke of Newton with the profoundest respect. Like him, he was often so immersed in study, that he became totally abstracted in it; and I witnessed, on the road to Paris, many unaffected instances of absence of mind.

It was about the year 1767, that the two brothers first conceived the idea of constructing something that would float in the air. They had made, however, no attempt for that purpose, until Dr. BLACK had published his discoveries in regard to the different kinds of air, and the superior

lightness by which some of them were distinguished. The merit of the discovery, MONTGOLFIER always said, was principally owing to Dr. BLACK's writings. I pressed him to give the world an account of its origin and progress. His answer was: „My time must be otherwise employed. It is my business to make, and not to print on paper”<sup>1)</sup>.



JOSEPH BLACK (1728–1799).

I remarked to him: „In one respect you are more fortunate than even Columbus. *Vous avez decouvert Columbia, et elle ne pas nomme l'Amerique* <sup>2)</sup>. You have all the direct merit of the discovery, though others may have indirectly contributed to it”. What a disgrace to France, that it did not render such a man independent!

When we came to Dover, we amused ourselves with discussing the various modes of crossing from England to France. That by means of a balloon gave rise to some pleasantries. We afterwards discussed the idea of having a wooden floating bridge, ten feet wide, and ten feet high; the passage being 25 miles broad, MONTGOLFIER calculated that it would require 14.000.000 feet of oak, which at 2 s. 6 d. *per* cubical

<sup>1)</sup> Dit antwoord van MONTGOLFIER stemt niet overeen met het feit, dat hij (met zijn broeder) in 1783 zijn „Discours sur l'Aérostat” (Paris), en in het volgende jaar „Les Voyageurs aériens” (Paris) publiceerde.

<sup>2)</sup> Ik copieer *letterlijk* (COHEN).

foot (the price of oak in France at that time), would amount to L. 1.750.0000. MONTGOLFIER therefore contended, that for L. 3.000.000 Sterling at the utmost, a wooden floating bridge might be constructed from Dover to Calais, on a larger scale than the one originally proposed, which would defy any tempest that could arise. The interruption to navigation, however, was an insurmountable obstacle to such an attempt. It was amusing, after this discussion, to hear in a farce, acted in one of the Theaters at Paris, the following lines put into the mouth of a projector:

. . . . „Pour dompter les Anglois,  
Il faut battre un pont sur les Pas de Calais”.

We likewise discussed the idea of having a subterraneous passage under the Channel; but the procuring of air was a difficulty that could not easily be got the better of. The only means we could contrive for getting that obstacle surmounted, was, to *compress air* in barrels, and transmit it in that state, to be let out in the centre of the excavation. It was the discussion we had upon this subject, which has ever since made me extremely partial to the idea of trying excavations, and more especially the Tunnel under the Thames”.

SINCLAIR kwam op deze reis, die hij in gezelschap van MONTGOLFIER, ARGAND en REVEILLON maakte, nogmaals terug, toen hij over zijne correspondentie met JOSEPH BLACK bericht gaf.

*Dr. Black.*

I occasionally corresponded with this celebrated character, who was not only a distinguished philosopher, but a worthy man, as sufficiently appears from a correspondence I had with him, regarding a subscription in this country for relieving the widow of RASPE, a German, who had been employed in examining the mineral state of Scotland.

I am happy also, to embrace the opportunity of proving, from the most satisfactory evidence, that of M. MONTGOLFIER himself, that the invention of balloons was altogether owing to Dr. BLACK's discoveries.

*On the invention of Balloons.*

Towards the conclusion of the year 1785, some circumstances occurred, which induced me to take a short excursion from London to Paris, and accidentally I went in company with three distinguished foreigners, namely ARGAND <sup>1)</sup>, so well known for his improvements in the art of

<sup>1)</sup> AIMÉ ARGAND (1755—1803), technikus, vertoefde meestal in Frankrijk en Engeland. Hij is de uitvinder der lampen met dubbele luchtcirculatie.

makings lamps; REVEILLON <sup>1)</sup>, the greatest manufacturer of paper hangings then known, (having about five hundred workmen in his employment); and MONTGOLFIER so celebrated for his discovery of balloons. I was able to obtain much useful information from the conversation of these intelligent men; and I remember, in particular, that the *latter* (M. MONTGOLFIER), gave an account of the origin of his discovery, of which the following is the substance.

MONTGOLFIER said, that he and his brother were paper manufacturers



JOSEPH MICHEL MONTGOLFIER (1740—1810) en  
JACQUES ETIENNE MONTGOLFIER (1745—1799).

in Languedoc, but had always felt a strong attachment to chemical and mathematical inquiries. They were thence led to procure all the information they could regarding those subjects. It seems that Mont-

De eerste (met glas) vervaardigde hij in 1783 te Londen. Vergelijk POGENDORFF'S Biographisch-Literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften 1, 60 (1863).

<sup>1)</sup> Vergel. over REVEILLON ook SINCLAIR, l. c. 2, 87, (1831).

GOLFIER and his brother had talked over the possibility of being able to ascend themselves, or to send up large bodies from the earth, at a very early period, without, however, having ever made any experiment to prove whether the idea was practicable or not; but having accidentally read an account of some experiments made by Dr. BLACK, which explained the nature of the various kinds of airs or gases, and in particular, their difference in point of weight, he immediately said to his brother: „The possibility of effecting what we talked of some time ago, seems to be proved by this foreign chemist: Let us try some experiments to ascertain its practicability”.

The progress of the discovery afterwards is well known. It is doubtful whether the attempt would ever have been made, had not the brothers been paper manufacturers as well as chemists; but the point which should be generally known is this, that had it not been for Dr. BLACK's discoveries, no experiment would probably have been tried by the two MONTGOLFIERs. This I can assert upon the evidence of the elder MONTGOLFIER <sup>1)</sup> -who was one of the most candid and able men I have met with, and who always mentioned Dr. BLACK with that respect to which he was so peculiarly entitled.

Whether the invention of balloons will ever prove of any real service to mankind, is certainly a matter of doubt. Possibly they may answer more important purposes than hitherto have been discovered. Perhaps farther discoveries regarding the nature of the atmosphere, the powers of gravitation, etc. may be made, when balloons are tried by philosophic men, in the steady and regular climates of the East Indies, instead of the cold and stormy regions of Europe. But the invention is most assuredly curious, if it should never prove useful, and it was desirable to publish a fact regarding the invention of balloons, not hitherto known, and which may do some credit to the memory of Dr. BLACK, one of the ablest and most respectable philosophers that Europe has yet to boast of”.

Uit het bovenstaande mogen wij wel zonder meer afleiden, dat de eerste stoot tot experimenteetele behandeling van het probleem der luchtscheepvaart door de onderzoekingen van JOSEPH BLACK werd gegeven, van den man, wiens arbeid ook op chemisch gebied van zulke verstrekkende gevolgen is geweest.

UTRECHT, van 't Hoff-Laboratorium, April 1909.

<sup>1)</sup> JOSEPH MICHEL.

## De waterstofionenconcentratie in verdunde oplossingen van phosphorzuur, mono- en dinatriumphosphaat,

DOOR

W. E. RINGER.

Bij onze onderzoekingen over de waterstofionenconcentraties in lichaamsvloeistoffen bleek het wenschelijk, deze concentraties te leeren kennen in verdunde oplossingen van phosphorzuur en van de natriumphosphaten. Wij hebben deze metingen op dezelfde wijze verricht als bij het zeewater. <sup>1)</sup> De oplossingen werden dus gebracht in een gaselectrode, welke op dezelfde wijze gereinigd en geplatineerd was als vroeger; alleen kon nu door middel van een slijpstuk de electrode uit het vat genomen worden, wat voor de reiniging een voordeel is. Dit slijpstuk sloot geheel voldoende de waterstof af, de drukking in het electrodevat veranderde niet merkbaar in 24 uur, wanneer electrode en vloeistof met waterstof verzadigd waren. Ook nu hebben we telkens de waterstof 24 uur in contact met de vloeistof en de electrode gelaten vóór de meting.

Onze normaalelectroden hebben we een eenigzins anderen vorm gegeven, die voor langer gebruik geschikter scheen; een grootere hoeveelheid vloeistof maakte het mogelijk, de electroden zonder bijvullen gedurende een paar maanden te gebruiken en toch vóór iedere meting enkele druppels door de verbindingsbuis te laten afvloeien. Ze werden met op dezelfde wijze als vroeger gezuiverde praeparaten gevuld en wel zóó, dat alle bij de vulling te gebruiken stoffen  $\frac{1}{2}$  minuut geschud werden, waardoor men volgens SAUER bereikt, dat er evenwicht is ingetreden, zonder dat door te fijne verdeling van kwik of kalomel een merkbare verandering in de oplosbaarheid is te vreezen.

De verbinding werd weer door verzadigde KCl-oplossing gemaakt. Daar wij slechts met verdunde oplossingen werkten, waarin bovendien de concentraties van H- en OH-ionen klein waren, waren slechts kleine diffusiepotentiaalverschillen te verwachten, die door de verzadigde KCl-oplossing voldoende geëlimineerd worden. Daar overigens de ionenconcentraties in de oplossingen van de normaalelectrode, de verzadigde KCl-oplossing en de gaselectrode tamelijk bekend zijn, zou men met behulp van de PLANCKSche vergelijking nog nader kunnen

---

<sup>1)</sup> Zie Verhandelingen uit het Rijksinstituut voor het onderzoek der zee, Tweede deel 1908, Die Alkalinität des Meereswassers; dit Weekblad 1909, 113.



nagaan, welke fouten hierdoor gemaakt zijn, dat men aanneemt, dat de verzadigde KCl-oplossing de diffusiepotentiaalverschillen vernietigt. Dit was evenwel niet wel mogelijk bij de lichaamsvloeistoffen; het was ons ook vooral te doen om de uitkomsten bij deze te vergelijken met die van de zuivere phosphorzuuroplossingen en daarom hebben we van deze, zeker kleine fouten, afgezien.

Om nu een overzicht over de afname van de H-ionen te verkrijgen, wanneer men van het phosphorzuur overgaat op mononatriumphosphaat enz., hebben we aan een bepaalde concentratie van phosphorzuur toenemende hoeveelheden NaOH toegevoegd. Als uitgangspunt diende een oplossing van zuiver phosphorzuur, waarvan de concentratie gewichtsanalytisch en titrimetrisch bepaald werd.

10 c.c. van deze oplossing gaven a. 0.3244 gr.  $Mg_2P_7O_7 = 0.2069$  gr.  $P_2O_5$   
 b. 0.3266 " " = 0.2083 "

Een NaOH-oplossing (van MERCK's pro analysi e natrio en koolzuur-vrij „geleidbaarheidswater“) was 0,1131 normaal; 10 c.c. der phosphorzuur-oplossing gebruikten bij titratie met phenolphthaleïne als indicator 51.60 c.c. phosphorzuur. Hieruit zou voor de normaliteit der phosphorzuur-oplossing volgen 0.5837. De gewichtsanalysen geven gemiddeld 20.76 gr.  $P_2O_5$  per liter; beschouwt men  $H_3PO_4$  als een tweebasisch zuur, dan volgt hieruit voor de normaliteit 0.5849.

Wanneer we ons aan de gewichtsanalysen houden, zijn voor de vorming van het mononatriumphosphaat voor 10 c.c. der phosphorzuur-oplossing 25.85 c.c. noodig en voor het dinatriumphosphaat 51.70 c.c.

Telkens werd nu 10 c.c. der phosphorzuuroplossing genomen en met één bepaald volume der NaOH-oplossing vermengd, waarna het volume op 100 c.c. gebracht werd. Met deze oplossing werd dan de waterstofelectrode gevuld. De meting van de electromotorische kracht geschiedde op de gewone wijze, ter vergelijking dienden 3 Cadmiumnormaalelementen, die in denzelfden thermostaat op 18° gehouden werden. Om de kalomelectroden eenigszins te contröleeren, waren er 4 gemaakt, waarvan één met  $\frac{1}{10}$ n. KCl, de 3 andere met  $\frac{1}{1}$ n. KCl gevuld waren. De metingen van deze laatste tegen de eerste gaven b.v.:

I	0.05129 volt	0.05122 volt
II	0.05129 „ en na 4 weken	0.05160 „
III	0.05166 „	0.05141 „

Hierbij diende als tusschenvloeistof normaal KCl, het diffusiepoten-

tiaalverschil tusschen  $\frac{1}{1}$  en  $\frac{1}{10}$ n. KCl is op 0.3 millivolt geschat en bij het gemeten potentiaalverschil opgeteld. 1) Na nog 2 maanden waren de verschillen tot 0.7 millivolt aangegroeid. Daar de gaselectroden echter zeker geen grootere nauwkeurigheid opleveren, kan men de normaalelectroden dus zonder bezwaar gedurende een paar maanden gebruiken.

De berekening werd nu als volgt: Voor de gaselectrode kunnen we met VAN LAAR 2) de formule

$$\Delta = \frac{RT}{2\varepsilon} \log \frac{K_{P_{H_2}}}{C_H^2} \text{ gebruiken.}$$

Voor den druk 1 en de concentratie der H-ionen 1 kunnen we voor  $\Delta$ :  $-0.277$  volt stellen. 3)

We kunnen voor ons doel den geringen invloed van drukverschillen der waterstof verwaarloozen 4) en hebben dus:

$$\Delta = \frac{1.991 \times 291}{96530 \times 0.2396 \times \log_{10} e} \log_{10} \frac{K}{C_H} = 0.05768 \log_{10} \frac{K}{C_H}, \text{ als we}$$

R in calorieën 1.991 en 1 Joule = 0.2396 calorieën stellen; dus

$$-0.277 = 0.05768 \log_{10} \frac{K}{1}$$

$$\Delta = 0.05758 \log_{10} \frac{K}{C_H}$$

$$-0.277 - \Delta = +0.05768 \log_{10} C_H \text{ of } \log_{10} C_H = \frac{-\Delta - 0.277}{0.05768},$$

waarin dus  $\Delta$  het potentiaalverschil tusschen vloeistof en gaselectrode ( $\pi_{\text{vloeistof}} - \pi_{\text{electrode}}$ ).

De tabel geeft de uitkomsten der metingen. Bij deze uitkomsten is het volgende op te merken. De natronloog werd uit een buret toegevoegd; behalve de aflezingsfouten hebben we dus de kans door temperatuursverschillen (daar de buret niet op constante temperatuur gehouden werd) fouten te maken. Vooral op die gedeelten, waar de H-concentratie bij toevoeging van NaOH zeer sterk daalt, kan een betrekkelijk geringe fout in de aflezing van het NaOH-volume een

1) SAUER vond, de  $\frac{1}{1}$ n. KCl-electrode op 0.560 volt stellende, voor de  $\frac{1}{10}$ n. KCl-electrode 0.612 volt; VAN LAAR berekent 0.613 volt, OSTWALD vond 0.616 volt.

2) Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie (1907), blz. 146.

3) N.l. wanneer we de normaal Hg-electrode op 0.560 volt stellen.

4) Zie ook: Ueber den Einfluss des Druckes auf die elektromotorische Kraft der Gaselektroden von TH. WULF, Zeitschr. f. physik. Ch. Bd. XLVIII, blz. 87 (1904).

TABEL.

De Waterstofionenconcentraties in Phosphorzuur oplossingen.

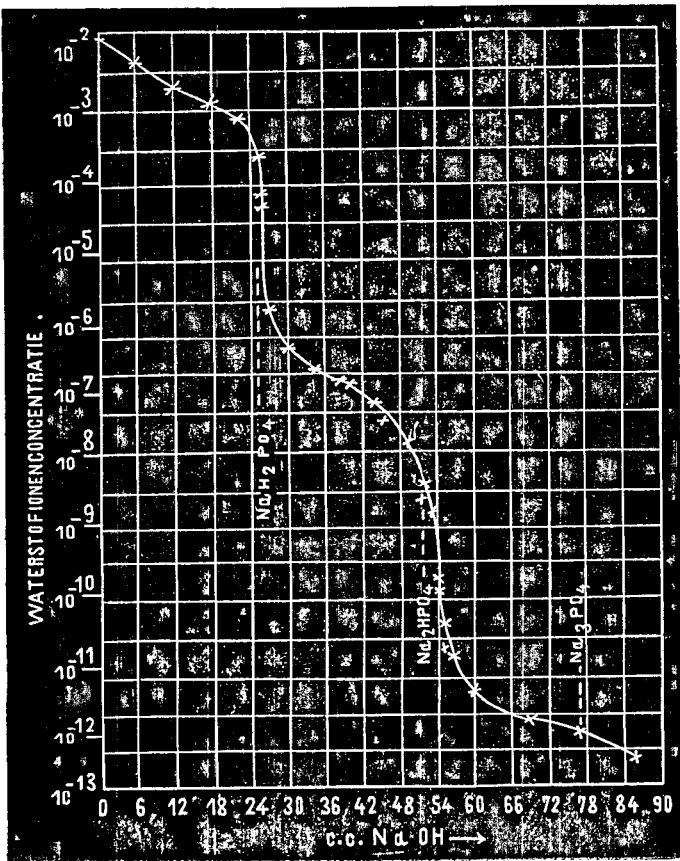
No.	ccm. Natronloog toegevoegd	Totale electromotorische kracht	Electromotor. Kracht der Gaselectrode $\pi_{\text{vloeistof}} - \pi_{\text{electrode}}$	Waterstof-ionen-concentraties	Datum
1	0	0.3965	- 0.1635	0.0108	30 Oktober
2	6	0.4055	- 0.1545	$7.55 \times 10^{-3}$	2 November
3	12.23	0.4185	- 0.1415	4.50 "	1 "
4	18	0.4351	- 0.1249	2.82 "	2 "
5	22.32	0.4566	- 0.1034	$9.83 \times 10^{-4}$	8 "
6	24.46	0.4784	- 0.0816	4.12 "	1 "
7	25.76 (Vorming van $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )	0.5191	- 0.0409	$8.15 \times 10^{-5}$	4 "
8	25.76	0.5235	- 0.0365	6.82 "	16 December
9	27.47	0.6164	+ 0.0564	$1.68 \times 10^{-6}$	7 November
10	30	0.6431	+ 0.0831	$5.78 \times 10^{-7}$	3 "
11	34.34	0.6660	+ 0.1060	2.32 "	7 "
12	38.63	0.6835	+ 0.1235	1.15 "	12 "
13	39	0.6840	+ 0.1240	1.13 "	5 "
14	42.93	0.6950	+ 0.1350	$7.30 \times 10^{-8}$	13 "
15	44.64	0.7056	+ 0.1456	4.78 "	8 "
16	48.92	0.7304	+ 0.1704	1.78 "	3 "
17	51.52	0.7578	+ 0.1978	$5.97 \times 10^{-9}$	4 "
18	51.52 (Vorming van $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )	0.7639	+ 0.2039	4.68 "	11 "
19	53.23	0.7891	+ 0.2291	1.71 "	9 "
20	54.08	0.8594	+ 0.2994	$1.04 \times 10^{-10}$	12 "
21	54.08	0.8651	+ 0.3051	$8.27 \times 10^{-11}$	13 "
22	54.94	0.9013	+ 0.3413	1.95 "	11 "
23	54.94	0.8788	+ 0.3188	4.78 "	12 "
24	54.94	0.9001	+ 0.3401	2.04 "	13 "
25	56.66	0.9161	+ 0.3561	1.08 "	10 "
26	60.09	0.9346	+ 0.3746	$5.61 \times 10^{-12}$	9 "
27	68.68	0.9627	+ 0.4027	1.69 "	10 "
28	77.29 ( $\text{Na}_2\text{PO}_4$ )	0.9792	+ 0.4192	$8.71 \times 10^{-13}$	5 "
29	85.85	0.9923	+ 0.4323	5.18 "	11 " 2)

grote fout in de  $C_H$  geven. Zoo kunnen de afwijkingen bij No. 5, 21 en 23 door temperatuursverschillen zeer goed verklaard worden, wat ons bij berekening bleek. Overigens zijn de resultaten bevredigend te noemen. Zelfs in de neutrale zone, waar toch de electroden de grootste afwijkingen kunnen worden verwacht te maken, zijn geen bijzondere storingen waar te nemen. De figuur geeft een duidelijk overzicht der

1) Hier werd de temperatuur der buret op  $15^\circ$  gehouden.

2) Bepalingen op denzelfden datum zijn gelijktijdig, dus bij gelijke temp. der buret uitgevoerd.

bepalingen; op de abscis is de hoeveelheid NaOH, op de ordinaat de  $C_H$  uitgezet.



De verkregen kurve vertoont overeenkomst met die, welke door BÖTTGER<sup>1)</sup> bij zijn onderzoek over het gebruik van den electrometer als indicator bij het titreeren van zuren en basen verkregen werd. Deze bracht in twee bekeerglazen hoeveelheden van een zuur, verbond de bekeerglazen met een hevel, waarin een oplossing van het betreffende zout, welke hevel dan aan de einden met stukjes blaas dichtgebonden werd. In de bekeerglazen werden dompeltaselectroden gebracht, bestaande uit gepalladineerd goud, welke zeer snel de veranderingen in de waterstofionenconcentratie schijnen te volgen. Dan voegde hij aan een der glazen loog toe en mat de potentiaalverschillen tusschen de water-

<sup>1)</sup> Die Anwendung des Elektrometers als Indikator beim Titrieren von Säuren und Basen, Zeitschr. f. physikal. Chemie Bd. XXIV, blz. 253 (1897).

stofelectroden. Bij de vorming van een zout werd dan een sterke daling van de waterstofionenconcentratie in het betreffende bekerglas waargenomen door de sterke toename van de elektromotorische kracht. Hij zag daarbij van de diffusiepotentiaalverschillen af, daar het hem niet om de absolute waarde van de H-ionenconcentratie te doen was. Hij vond voor phosphorzuur een lijn met twee knikken, welke correspondeerden met de vorming van  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  en  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . De vorming van  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  werd ook door hem niet waargenomen.

Hij besluit dan ook, evenals reeds vroeger OSTWALD <sup>1)</sup> en WALDEN <sup>2)</sup>, dat oplosbare ternaire phosphaten niet als zoodanig in oplossing bestaan.

Ook onze lijn vertoont twee knikken; de eerste ligt juist daar, waar de samenstelling  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  is geworden. De tweede ligt echter hoofdzakelijk iets voorbij de abscis van  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Het verschil is van dien aard, dat men, vooral ook het regelmatig beloop der kurve in aanmerking genomen, het wel niet aan fouten kan toeschrijven. Wanneer het werkelijk is, zou het willen zeggen, dat bij de oplossing van  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  door hydrolyse een aanmerkelijke hoeveelheid  $\text{H}_2\overline{\text{P}}\text{O}_4$ -ionen gevormd worden en dat eerst bij toevoeging van meer OH-ionen een sterke daling van  $\text{C}_\text{H}$  plaats vindt, waarbij dan de  $\text{H}_2\overline{\text{P}}\text{O}_4$ -ionen nu bijna geheel plaats maken voor  $\text{H}\overline{\text{P}}\text{O}_4$ -ionen. Men ziet ook duidelijk in de figuur een verschil in de daling bij de vorming van  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  en die bij  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; bij de laatste neemt de daling veel geleidelijker toe, hoewel toch ook hier een even steil stuk optreedt.

Op de abscis van  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  zien we niets bijzonders gebeuren. Het is evenwel niet onwaarschijnlijk, dat bij verdere toevoeging van NaOH nog een derde knik zal optreden, zij het ook ver voorbij de samenstelling van  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , waar de hydrolyse zoo sterk is, dat van eenige merkbare vorming van  $\text{P}\overline{\text{O}}_4$ -ionen nog geen sprake is.

LAWRENCE J. HENDERSON <sup>3)</sup>, die interessante beschouwingen heeft gegeven over de base- en zuurevenwichten in het lichaam, stelt voor het evenwicht tusschen  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  en  $\text{H}^+$  de volgende benaderende betrekking op:

$$\frac{+}{\text{H}} \frac{0.8 (\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{0.64 (\text{Na}_2\text{HPO}_4)} \times 2 \times 10^{-7} \quad \text{waarin dan } \frac{+}{\text{H}}, \text{NaH}_2\text{PO}_4 \text{ en } \text{Na}_2\text{HPO}_4$$

de concentraties der betreffende stoffen zijn. Hierbij neemt hij aan,

1) Grundlagen der analyt. Chem. S. 175.

2) Zeitschrift f. physik. Chem. Bd. I, blz. 545 (1887).

3) Das Gleichgewicht zwischen Basen und Säuren im tierischen Organismus, Ergebnisse der Physiologie, 8. Jahrgang, blz. 254 (1909); ook Biochem. Zeitschr. Bd. XV, blz. 105 (1908).

dat de ionen  $\text{H}_2\overline{\text{P}}\text{O}_4$  en  $\text{H}\overline{\text{P}}\text{O}_4$  alleen van de zouten afkomstig zijn en dat deze voor 80, respect. 64 % gedissocieerd zijn bij de concentraties, die hierbij optreden. Verder neemt hij voor de dissociatieconstante van  $\text{H}_2\overline{\text{P}}\text{O}_4$   $2 \times 10^{-7}$  aan.

Wanneer we deze constante uit onze waarnemingen benaderen, valt ze iets kleiner uit, ruim  $1 \times 10^{-7}$ .

Het is duidelijk, dat men, wanneer deze constante en de  $C_{\text{H}}$  bekend zijn benevens het totaal phosphorzuurgehalte, met behulp van deze betrekking althans benaderend de concentratie van mono- en dinatriumphosphaat kan aangeven in mengsels van deze beide zouten.

*Utrecht*, physiologisch laboratorium der  
Rijksuniversiteit, Mei 1909.

## De Kalibepaling in „Kalisilikaat”

DOOR

A. VERWEY.

Ter aanvulling van hetgeen in No. 21 van dit weekblad werd medegedeeld omtrent de bepaling van het totaal-kaligehalte in Kalisilikaat, willen wij er nog op wijzen, dat de door ons vermelde manier van werken meer in het bijzonder was bedoeld voor een volledig quantitatief onderzoek, resp. voor eene scheiding van kali en natron. In de gewone gevallen, waar het alleen om het kaligehalte te doen is, kan uit den aard der zaak de afscheiding van kalk- en magnesiumzouten overbodig worden geacht, daar bij eene voldoende toevoeging van platinachloride de aanwezige chloriden van groep I en II van geen invloed zijn. (De zich vormende dubbelzouten  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{CaPtCl}_6$  en  $\text{MgPtCl}_6$  worden door alcohol weer ontleed, waarin de chloriden oplosbaar zijn). Verder is de hoeveelheid der aanwezige sulfaten zóó gering, dat ook deze buiten beschouwing kunnen blijven. In het kort kan dus het totaal-kaligehalte in Kalisilikaat als volgt worden bepaald:

I. 1 Gram van het Silikaatpoeder in den mortier tot *volkomen fijnheid* brengen, innig samenwrijven met 1 gram chemisch zuiver (kalivrij) ammoniumchloride, dit mengsel verder samenwrijven met 5 gram chemisch zuiver (kalivrij) calciumcarbonaat, de massa hierna volledig in een platinakroes (hoog  $4\frac{1}{2}$  cM., breed  $3\frac{1}{2}$  cM.) overbrengen,

afdekken met 3 gram chemisch zuiver (kalivrij) calciumcarbonaat, de massa in den kroes aanvankelijk op kleine vlam verhitten tot alle ammoniak verdreven is (niveaus mogen hierbij niet waar te nemen zijn) en ten slotte den zorgvuldig gesloten kroes *één uur lang* op den TECLU-brander (event. op een zeer krachtigen BUNSEN-brander) gloeien.<sup>1)</sup>

II. Na bekoelen het gevormde koekje door middel van het pincet in een mortier brengen (de koek laat gemakkelijk los, in den kroes blijft nagenoeg niets achter), ook de kleine event. achterblijvende stukjes zooveel mogelijk verwijderen, den kroes herhaaldelijk met water omspoelen, de massa met water digereeren tot een volkomen verdeeling is verkregen, alles (volledig) in een 200 cc. maatkolf overspoelen (in het geheel circa 150 cc. water gebruiken), 15 minuten lang op eene kleine vlam koken, volledig afkoelen, tot 200 cc. met water aanvullen, flink mengen en filtreeren.

III. 50 cc. of 100 cc. van het filtraat in een vlak porceleinen schaalje, na zwak aanzuren met zoutzuur, onder toevoeging van 10 cc., resp. 15 cc. eener 10 %-ige platinachloride-oplossing tot bijna droog indampen en het op de gewone wijze, door middel van 80 %-igen alcohol af te scheiden  $K_2PtCl_6$  bij  $120^\circ C$ . drogen en wegen.

Op deze wijze vonden wij geregeld van 9 tot 10 %, gemiddeld 9.5 % Kali. Een blanco-proef geeft uitsluitel omtrent de zuiverheid van het aangewende ammoniumchloride en calciumcarbonaat.

Behalve de bovenvermelde wijze van „Aufschliessen”, en de reeds vroeger besproken behandeling met fluorwaterstofzuur zijn er nog andere smeltmethoden bekend. Zoo o.a. die met boorzuur, met ammoniumfluoride, met loodcarbonaat enz. Het komt ons echter voor, dat deze methoden voor de kalibepaling in Kalisilikaat omslachtiger en minder practisch zijn dan de door ons gewijzigde behandeling met ammoniumchloride en calciumcarbonaat.

*Rotterdam, Juni 1909.*

<sup>1)</sup> Door ons werd herhaaldelijk vastgesteld, dat bij eene langere of kortere verhitting iets minder kali resulteerde, hetgeen wij in het eerste geval toeschreven aan eene vervluchtiging van kali, in het tweede geval aan eene onvoldoende ontleding van het silikaat. De hier aangegeven verhouding der stoffen, vlamsterkte en tijd van gloeien gaf ons de meest constante cijfers. Een smalleren en hooger platinakroes achten wij voor het doel nog beter geschikt.

## N A S C H R I F T.

Bovenstaande mededeelingen omtrent de kalibepaling in Kalisilikaat waren juist aan de redactie verzonden, toen ik in No. 25 van het Chem. Weekblad kennis nam van eene verhandeling van den ver-tegenwoordiger van het Kalisyndicaat voor Nederland (den heer LINDEMAN).

Het ligt voor de hand, dat ik op dit partijdig schrijven niet kan ingaan.

Waar in Duitschland van het Kalisyndicaat een verbitterde en tegelijk vreesachtige toon uitgaat tegen de toepassing van Kalisilikaat en de proefnemingen van Prof. WEIN, overdrijven aan de andere zijde de voorstanders dezer nieuwe kalimeststof door te trachten op kinder-achtige wijze afbreuk te doen aan de alom bekende en voor den landbouw zoo onmisbare Stassfurter kalizouten.

Na informatie werd mij intusschen medegedeeld, dat de West-duitsche Spoorweg Maatschappij circa 50000 K.G. Kalisilikaat den Nederlandschen landbouwers *gratis voor proefneming* ter beschikking stelde, en ik zie bij eene afwezigheid van alle voor de planten schade-lijke bestanddeelen, zelfs van het dikwijls zoo ten onrechte gevreesde chloor, geen enkele reden de landbouwers voor proefnemingen met Kalisilikaat te moeten waarschuwen.

Dat een product met 9 à 10 % kali — niet te verwarren met steenmeel, veldspaatmeel en dergelijke gemalen silikaten met gering, of zonder kaligehalte — als meststof waardeloos zou zijn, wil er bij mij niet in, en wel op gronden in mijn eerste artikel over Kalisili-kaat medegedeeld. Bovendien mag het in Duitschland en Nederland, gevoerde partij-geschrijf geen aanleiding geven om te twijfelen aan de betrouwbaarheid van eene lange reeks goed geslaagde veldproeven op verschillenden bodem en met verschillende gewassen, van welke proeven Prof. WEIN eerst na driejarigen arbeid de resultaten heeft gepubliceerd.

De namen Phonolith, Kalisilikaat en Kalimeel zijn — evenals zoo vele benamingen in de kunstmestindustrie — foutief, doch dit is zonder eenig belang. De scheikundige kan geen onpartijdiger standpunt in-nemen, dan eenvoudig de volledige samenstelling vermelden en voor vervalschingen van het product waken. (Eene vermenging met silikaten met een zeer gering, of zonder kaligehalte is uitgesloten, daar ze voor den knoeier geen voordeel, doch nadeel zal opleveren). Mijne eerste mededeelingen in zake Kalisilikaat waren gericht op de nieuwhed dezer meststof, in het bijzonder op de techniek der kalibepaling. De



enorme beteekenis der Stassfurter kalizouten voor industrie en landbouw zijn te goed bekend, dan dat hierop in het Chemisch Weekblad nog zou moeten worden gewezen.

De Hoogere Land-, Tuin- en Boschbouwschool te Wageningen neemt proeven met Kalisilikaat, voor den landbouwer zeer zeker de beste voorlichting. Wij kunnen dus met groote gerustheid en zonder de minste spanning, de gunstige of ongunstige resultaten dezer proeven tegemoetzien.

Rotterdam, 21 Juni 1909.

A. VERWEIJ.

### Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

Vergadering van 29 Mei 1909.

ERNST COHEN en W. TOMBROCK. „*Het elektromotorische gedrag der zinkamalgamen.*”

Daar het elektromotorisch gedrag der zinkamalgamen met het oog op het CLARK-element van belang is, werden de elektromotorische krachten bepaald van elementen, bestaande uit twee zinkamalgamen van verschillende concentratie in een zinksulfaatoplossing. Het eene amalgaam was steeds 10 0/0-ig, van het andere varieerde de concentratie van 0.1 tot 60 0/0 zink. Amalgamen van zeer laag gehalte (tot 1.3 0/0 ongeveer) en die van een zeer hoog gehalte (60 0/0) vertoonden een potentiaalverschil tegenover het 10 0/0 amalgaam, en steeds in de goede richting; bij de tusschengelegene concentraties was de E.M.K. na eenigen tijd praktisch = 0.

Zink zelf bleek, tenzij in dendritischen vorm elektrolytisch neergeslagen, voor potentiaalmetingen onbruikbaar te zijn, daar twee helften van een zelfde staaf groote verschillen vertoonden.

C. J. ENKLAAR. „*Over de inwerking van actief koper op het linaloöl.*”

Door volgens SABATIER en SENDERENS linaloöl met actief koper (verkregen door reductie van koperoxyde bij 200°) te behandelen bij 135°, werd deze tertiaire aliphatische terpeenalcohol gesplitst in water en een koolwaterstof  $C_{10}H_{16}$ ; met zekerheid kon niet uitgemaakt worden wat voor koolwaterstof het was, waarschijnlijk een bicyclisch terpeen, misschien phellandreen.

Door verhitting van linaloöl met phenylisocynaat werd een koolwaterstof verkregen van laag soortelijk gewicht, die veel op myrceen gelijkt. Het onderzoek wordt voortgezet.

J. J. VAN LAAR. „Iets over den vasten toestand”. III.

Voor deze uitsluitend thermodynamische verhandeling zie men het origineel. G. L. V.

## Leidsche Chemische Kring.

Vergadering van 10 Juni 1909.

Dr. VAN DER GUCHT hield een voordracht over den invloed van scheikundige prikkels op het plantenorganisme, waarover een meer uitgebreide mededeeling in dit blad zal worden opgenomen.

Dr. MONTAGNE deed een kleine aanvullende mededeeling tot zijn vroeger gehouden voordracht over sterische hindernissen (reeds in dit Weekblad opgenomen), terwijl nog eenige discussie plaats vond over de oorzaken van het kleurloos worden en blijven van alcoholische kali onder den invloed van het licht.

Het aftredend bestuur werd herkozen, terwijl 4 nieuwe leden werden aangenomen.

### Boekaankondigingen.

DR. RICHARD KISSLING, Laboratoriumsbuch für die Erdöl-Industrie. Eine gedrängte Schilderung der wichtigeren, in der Praxis des Erdölchemikers vorkommenden Untersuchungsmethoden. Mit 22 in den Text gedruckten Abbildungen. VI u. 82 S. 1908. Halle a S. Verlag von WILHELM KNAPP. (Bd. V der Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrien). (Mk. 3.—)

Dit werkje onderscheidt zich daardoor van meer uitvoerige boeken op dit gebied, dat het zich nauw aan de practijk der petroleum-industrie aansluit. Nieuwelingen in het vak zullen zich met behulp daarvan spoedig thuis vinden en voor vaklieden geeft het menigen practischen wenk. Eerst bespreekt de schrijver de onderzoekingsmethoden in het algemeen, om dan over te gaan tot de behandeling van het onderzoek van de verschillende producten der petroleum-industrie. Verder zijn eenige bladzijden gewijd aan de onderzoekingen van de bedrijfscontrôle, terwijl het boek besluit met een beschrijving der stoffen, die in het bedrijf gebruikt worden. v. R.

\* \* \*

Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selens für die Elektrotechnik, von Dr. CHR. RIES, Berlin-Nikolassee, Administration der Fachzeitschrift „Der Mechaniker”, 1908, 82 S., mit Tab., f 2.60.

In dit werkje vinden we een overzicht van de voornaamste eigenschappen van dit merkwaardige element, van zijne verschillende modificaties en de omstandigheden, waaronder deze in elkaar overgaan.

Verder behelst het boekje het vervaardigen van seleniumcellen; den invloed van temperatuur en licht op de geleidbaarheid, abnormale verschijnselen; afhankelijkheid der lichtgevoeligheid van de lichtintensiteit, van de temperatuur, van de kleur van het licht; andere oorzaken voor de geleidbaarheidsverandering; photoelectromotorische werking; theorie der lichtgevoeligheid.

Daarna volgt een uitgebreid chronologisch overzicht der literatuur. Het laatste hoofdstuk behelst de praktische en technische toepassingen, zooals: photometrie (bij zonsverduisteringen), ontstekingsapparaat voor lichtbakens (JULIUS PINTSCH); lichttelephonie en telephotografie (KORN, e. a.).

H. W. W.

---

### Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Het Algemeen Bestuur heeft de eer, mede te deelen, dat de Algemeene Vergadering zal worden gehouden den 20<sup>en</sup> en 21<sup>en</sup> Juli 1909 te Gouda. Aan deze vergadering zal worden verbonden een excursie naar fabrieken te Gouda, Dordrecht en Leerdam. Een uitvoerige agenda zal in het volgende nummer van het Weekblad worden opgenomen.

\* \* \*

#### *Adresverandering:*

P. F. BLIEK naar Machamarea bij Oruzó (Bolivia).

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

---

### Personalialia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

*Technische Hoogeschool.* Zij, die wenschen deel te nemen aan een der propaedeutische examens na de aanstaande zomervacantie, kunnen zich vóór 4 Juli schriftelijk aanmelden bij den secretaris der afdeling der Algemeene Wetenschappen Dr. L. H. SIERTSEMA (natuurkundig laboratorium) te Delft.

Voor verdere bijzonderheden wordt verwezen naar de bekendmaking in de gebouwen der Technische Hoogeschool.

\* \* \*

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is geslaagd voor het candidaats-examen voor mijnningenieur de Heer F. T. MESDAG en voor dat voor scheikundig ingenieur de Heeren A. KOREVAAR, D. C. DE WAAL, A. J. KLUIJVER (met lof), L. EFFRINK, W. GROOTERS, A. L. J. JÜTEN, J. B. MENKÉ, I. J. F. REIJDEN, A. SCHWEIZER, J. G. W. SIEGER, D. A. WITTOP KONING en de dames J. E. VAN AMSTEL, M. W. FRUHRI SNETHLAGE, A. M. D. LANGEZAAL en J. PH. VAN REES.

\* \* \*

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd voor het propaedeutisch examen voor scheikundig ingenieur de Heeren R. DE LANGE, A. A. OBREEN en N. H. SIEWERTSZ VAN REESEMA, voor het ingenieursexamen voor scheikundig ingenieur Mej. J. P. ROMBACH en voor dat van mijnningenieur de Heeren K. A. BIEGMAN, C. M. DOZY, W. DE HAAN, C. D. KEEN, J. VELD-KAMP en E. H. TH. WICHERLINK.

\* \* \*

In het bijvoegsel „Verslagen en Rapporten” van de St.Ct. No. 142 is opgenomen het verslag der commissie voor het examen voor essaieurs, afgenomen in Mei.

### Ontvangen boeken, brochures, enz.

Empfehlenswerte Technische Werke aus dem Verlage von JULIUS SPRINGER in Berlin N., Monbijouplatz 3 (Vervolständigdt bis Oktober 1908).  
 Mededeelingen van het Deli-proefstation te Medan. 3<sup>e</sup> jaarg., 8<sup>e</sup> afl. (Mei 1909). Naaml. Venn. „De Deli-courant”, Medan, 1909.  
 Publications nouvelles et acquisitions récentes sur la chimie pure et appliquée de la Librairie Scientifique et Technique A. HERMANN et Fils, 6 Rue de la Sorbonne, Paris (Ve).  
 Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig: Neue Bücher.  
 Verslag van de werkzaamheden van den Keuringsdienst van eet- en drinkwaren te Leiden over het jaar 1908.

### Correspondentie.

N. te A. Ja, er bestaat hier te lande een „Vereeniging voor rookvrij en zuinig stoken”. Het adres is ons niet bekend, doch de Heer G. S. DE CLERCQ, Redacteur van het Tijdschr. der Maatsch. v. Nijverheid, Paviljoen, Haarlem, zal het U zeker kunnen mededeelen.

J. te L. Uw opmerking kwam ook indirect reeds tot ons. Gaarne zullen wij een grooter aantal verhandelingen van technischen (praktischen) aard opnemen, indien de chemici van de praktijk ons die slechts willen toezenden.

### Vraag en aanbod.

#### *Ter overname aangeboden:*

Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. van af 1900 tot heden. Tot en met het voorlaatste deel van 1906 ingebonden.

*Brieven met prijsopgave aan de Redactie te zenden.*

#### *Ter overname aangeboden:*

DAMMER, Handbuch der anorg. Chem. 4 deelen met Fortschritte 1892—1902, geb., en de 5 eerste deelen van de Chemische Zeitschrift.

*Brieven met prijsopgaven aan de Redactie te zenden.*

### Ingekomen verhandelingen.

Mej. ANNA GILTAY en J. J. BLANKSMA, Rapport van de Conferentie voor Voedingsmiddelchemie. De titrimetrische en polarimetrische methoden ter bepaling van zetmeel.

A. F. HOLLEMAN en H. C. PRINSEN GEERLIGS, Het Zevende Internationaal Congres voor Toegepaste Scheikunde, gehouden te Londen van 26 Mei tot 3 Juni 1909.

H. W. SALOMONSON, De Taak van den Staat in den strijd tegen Vervalsching.

A. P. H. TRIVELLI, De waterstofperoxydreactie op de zilversubbromiden.

H. W. WOUDESTRA, De werking van electrolyten op kolloïde oplossingen.