

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 23 Juni 1881, Staatsblad No. 124.

Nr. 39. Amsterdam, 25 September 1909. 6^e Jaargang.

INHOUD: M. J. VAN 'T KRUIJS, De bepaling van BaSO_4 bij aanwezigheid van stoffen, die invloed hebben op de uitkomst. — Laboratoriummededeeling. — Boekaankondigingen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Correspondentie.

De bepaling van BaSO_4 bij aanwezigheid van stoffen, die invloed hebben op de uitkomst.

DOOR

M. J. VAN 'T KRUIJS.

Hoe eenvoudig eene BaSO_4 -bepaling zich ook laat aanzien, toch blijkt dat in werkelijkheid deze analyse behept is met verschillende onnauwkeurigheden, die zelfs bij toepassing van alle mogelijke voorzorgen in den regel niet kunnen vermeden worden.

Nemen we b.v. het eenvoudigste geval: het precipiteeren van SO_4 uit H_2SO_4 met BaCl_2 .

De fout, die hierbij kan ontstaan, is alleen deze, dat het BaSO_4 ook BaCl_2 bevat, dat niet kan worden weggewassen. Er zijn echter voorzorgsmaatregelen, welke in acht kunnen worden genomen, om de verontreiniging van BaSO_4 door BaCl_2 te voorkomen.

In den regel zal BaCl_2 in het BaSO_4 -precipitaat voorkomen, wanneer de BaCl_2 -oplossing te vlug bij het sulfaat wordt gevoegd. Ook wanneer men met oplossingen werkt, die te veel HCl of HNO_3 bevatten, is de kans, dat het BaSO_4 door BaCl_2 is verontreinigd, groot. Bij de sulfaatbepaling moet men, om dit te vermijden, eene niet te sterke oplossing van BaCl_2 nemen en deze druppelsgewijze onder voortdurend omschudden bij de kokende vloeistof brengen.

Bij eene Ba-bepaling doet men het beste eene overmaat van verdund zwavelzuur te nemen en de te onderzoeken vloeistof langzaam hierin te druppelen. Men keert de werkwijze dus om.

Bevat de te onderzoeken vloeistof te veel HCl of HNO_3 , dan dampst men deze, ter verwijdering van het grootste deel van het zuur, tot bijna droog in en voegt daarna weer water toe.

Worden deze voorzorgen in acht genomen, dan is men zeker, dat in 't BaSO_4 geen BaCl_2 van eenige beteekenis voorkomt.

Moet een zwavelzuurzout met BaCl_2 worden geprecipiteerd, dan staat men voor een andere hinderpaal.

Er is misschien wel geen zout, dat zoo graag gezelschap meeneemt als BaSO_4 . Wordt het SO_4 geprecipiteerd uit eene oplossing, waarin kalium of natrium voorkomt, dan kan men zeker zijn, dat zich in 't BaSO_4 ook kalium of natrium bevindt.

Bij aanwezigheid van een magnesium- of calciumzout komt ook magnesium of calcium in 't BaSO_4 voor, terwijl bij aanwezigheid van ammoniumverbindingen ook NH_4 neergeslagen wordt. Is ijzer, kobalt of zink aanwezig, dan komen ook deze metalen in 't precipitaat voor.

Dat al deze stoffen in 't geprecipiteerde BaSO_4 voorkomen, zou per slot van rekening nog niet zoo erg zijn, maar ze worden zóó vastgehouden, dat 't niet doenlijk schijnt ze er uit te wasschen of op betrekkelijk eenvoudige wijze er uit te verwijderen.

Worden nu deze stoffen vóór 't precipiteeren eerst uit de oplossing verwijderd, dan brengt men er weer andere stoffen in, die storend werken; bovendien kan 't gevolg zijn, dat een gedeelte van 't sulfaat bij die bewerking is verdwenen. Zoo wordt b.v. aanbevolen om bij aanwezigheid van kalkzouten deze te verwijderen door ammoniumcarbonaat. Afgezien nog van de omstandigheid, dat het geprecipiteerde calciumcarbonaat vaak ook sulfaat meeneemt en dus uit dien hoofde een verlies ontstaat, brengt men nu ammoniumverbindingen in de vloeistof, die het bariumsulfaatprecipitaat ook verontreinigen.

Worden ijzerzouten met behulp van ammoniak verwijderd, dan geldt weer hetzelfde als zoo juist bij kalk is opgemerkt: ten eerste het verlies aan sulfaat, dat men te duchten heeft bij het precipiteeren van het ijzer, en vervolgens de hinderlijke aanwezigheid van ammoniakzouten.

Zijn vreemde sulfaten in 't bariumsulfaat aanwezig, dan vindt men als regel te weinig, daar het moleculairgewicht van BaSO_4 hooger is dan dat der meeste andere sulfaten.

Is ammoniumsulfaat in 't precipitaat voorhanden, dan verdwijnt dit

door het gloeien geheel of bijna geheel. Komen andere stoffen, dus geen sulfaten, in 't BaSO_4 voor, dan is het gevonden gewicht te hoog.

Wat men ook al geprobeerd heeft, om deze fouten te voorkomen, een afdoend resultaat is nog niet bereikt. Men schijnt op 't oogenblik nu zoo ver te zijn, dat voor enkele gevallen speciale voorschriften zijn opgesteld. Werkt men nu precies volgens deze voorschriften, dan is het resultaat, dat het gevonden gewicht heel dicht bij het werkelijke cijfer ligt. Het is dan geen zuiver BaSO_4 , wat men weegt, maar een mengsel van verschillende stoffen, wel in hoofdzaak BaSO_4 , doch verder onzuiverheden, die moeten zorgen, dat het theoretische gewicht ongeveer wordt bereikt.

Natuurlijk kan men zich bij gebrek aan eene betere werkwijze daarmede behelpen, doch het is heel gemakkelijk in te zien, dat, als men eigenlijk niet precies weet met welk speciaal geval men te doen heeft, men ook niet daarnaar kan handelen. Het beste zou natuurlijk zijn, de stof eerst verder te onderzoeken, om na te gaan welke verbindingen aanwezig zijn en in welke verhouding, en dan naar omstandigheden te handelen. Is dit op zichzelf al zeer tijdroovend, niet altijd zal ook stof genoeg aanwezig zijn om dit uit te voeren. Door LUNGE en STIERLIN ¹⁾ is eene methode voorgeschreven, om SO_4 in pyriet te bepalen. Erkend wordt, dat het een compensatiemethode is, die voor de gewone gevallen voldoende nauwkeurige resultaten geeft.

Deze onderzoekers komen dan ook tot de slotsom, na hunne ijverige pogingen om juiste resultaten te verkrijgen, dat ze voor wetenschappelijke doeleinden niet geschikt is. In dat geval zijn lastige en langdurige operaties noodig, die niet eens in alle deelen volkomen zeker zijn.

Het kwam mij nu zeer wenschelijk voor na te gaan, *of er geen algemeen toepasselijke methode ter bepaling van SO_4 of Ba te vinden was, eene methode, waarbij dus onder alle omstandigheden volkomen zuiver BaSO_4 verkregen wordt.*

Daartoe werd eerst nagegaan: onder welke omstandigheden komen verontreinigingen in 't BaSO_4 voor, en hoe groot zijn dan de fouten.

Ik begon daartoe aan nauwkeurig gesteld $\frac{N}{10} \text{H}_2\text{SO}_4$, dat vrij was van sulfaat, calciumchloride toe te voegen en het SO_4 in de kookhitte met $\frac{N}{10} \text{BaCl}_2$ te precipiteeren.

Genomen werd $25 \text{ cm}^3. \frac{N}{10} \text{H}_2\text{SO}_4 + 25 \text{ cm}^3. \frac{N}{10} \text{CaCl}_2$ en in de kook-

¹⁾ Bericht der Intern. anal. Kommission an den VI Intern. Kongress in Rom. S. 381.

Zie de tabel analyse hitte onder omschudden druppelsgewijze 25 cM³. $\frac{N}{10}$ BaCl₂ toegevoegd.

- No. Theoretisch moet gevonden worden 0.2918 gr. BaSO₄.
- 1-3 Door mij werd gevonden gemiddeld 0.2807 gram.
- 4 Zonder CaCl₂ kreeg ik 0.2915 gram.
- 5 Zonder CaCl₂, doch 50 cM³. $\frac{N}{10}$ BaCl₂, werd gewogen 0.2917 gram.
- 6-9 Werd inplaats van 25 cM³. $\frac{N}{10}$ BaCl₂, de dubbele hoeveelheid toegevoegd bij aanwezigheid van CaCl₂, dan woog het gegloeide sulfaat gemiddeld 0.2722 gr.

De overmaat BaCl₂ heeft dus de uitkomst beïnvloed en wel in dien zin, dat nu minder wordt gevonden.

De reden van deze eigenaardigheid werd later nader onderzocht; het resultaat hiervan zal zoo straks medegedeeld worden.

Deze proeven waren verricht, zonder dat zoutzuur was toegevoegd. Waren 8 druppels geconcentreerd HCl bij de sulfaatooplossing gebracht, dan werd gevonden 0.2803 gr.

Nu werd door mij nagegaan wat het resultaat was wanneer, in plaats van H₂SO₄, K₂SO₄ werd genomen.

Het zuiverste kaliumsulfaat (pro analysi van МЕРСК) werd zacht verhit boven een kleine vlam, om zodoende zeker te zijn, dat al het vocht verdwenen was.

10-12 25 cM³. $\frac{N}{10}$ K₂SO₄ + 25 cM³. $\frac{N}{10}$ BaCl₂ gaven gemiddeld 0.2886 gr.

13-15 Werd eene dubbele hoeveelheid BaCl₂ toegevoegd, dan woog ik gemiddeld 0.2882 gram.

Bij aanwezigheid van magnesiumchloride werd het volgende resultaat verkregen:

19 25 cM³. $\frac{N}{10}$ H₂SO₄ + 2.5 gr. MgCl₂ + 50 cM³. $\frac{N}{10}$ BaCl₂ gaven 0.2896 gr., dus ruim 2 milligram te weinig.

Was natriumchloride aanwezig, dan kreeg ik het volgende resultaat:

20 25 cM³. $\frac{N}{10}$ H₂SO₄ + 2.5 gr. NaCl + 50 cM³. $\frac{N}{10}$ BaCl₂ leverden 0.2848 gr., hier was dus een tekort van 7 milligram.

Bij toevoeging van een ammoniumzout werd de volgende uitkomst verkregen:

21 25 cM³. $\frac{N}{10}$ H₂SO₄ + 2.5 gr. NH₄Cl + 50 cM³. $\frac{N}{10}$ BaCl₂ gaven een precipitaat, dat na gloeiing 0.2867 gram woog, een tekort dus van 5 milligram.

Zooals men ziet, is bij het precipiteeren van BaSO_4 uit eene oplossing, waarin andere stoffen voorkomen, bij de gewone werkwijze wel steeds een foutieve uitkomst te verwachten. Is deze uitkomst bij de meeste stoffen van dien aard, dat de fout, die men maakt, tamelijk groot is, bij aanwezigheid van veel kalk is ze bijzonder groot.

Steeds was met gedestilleerd water uitgewasschen, tot geen Cl-reactie in 't afloopende water kon worden waargenomen. Werd na 't gloeien de inhoud van het kroesje in koud gedestilleerd water gebracht en fijngewreven, dan bleek na filtrereen, dat er een sulfaat was opgelost. Vooral was dit het geval bij precipitatie in tegenwoordigheid van een kalkzout. Behalve SO_4 kon dan ook tevens Ca worden aangetoond, terwijl eveneens bij de andere verbindingen het kation dier verbindingen kon worden aangetoond.

Het was me opgevallen, dat, wanneer het gegloeide BaSO_4 , waarin CaSO_4 voorkwam, met water was uitgewasschen, tot geen CaSO_4 meer oploste, na opnieuw gloeien weer CaSO_4 met water kon worden opgelost. Nadat deze behandeling 10 maal was herhaald, bleek dat geen CaSO_4 van beteekenis meer oploste.

Teneinde aan te toonen, dat het BaSO_4 werkelijk door zooveel CaSO_4 was verontreinigd, werd eene quantitative scheiding toegepast van eene portie wegende 1.1069 gram, verkregen door $100 \text{ cm}^3 \frac{\text{N}}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4$ + $2\frac{1}{2}$ gr. CaCl_2 te precipiteeren met eene groote overmaat van BaCl_2 .

Deze scheiding geschiedde door smelten met Na_2CO_3 en de carbonaten met HNO_3 in nitraten om te zetten. De scheiding van de gedroogde zouten werd daarna met alcohol-ether bewerkstelligd.

Verkregen werd 0.0370 gram CaO, hetgeen beantwoordt aan 0.0899 gram CaSO_4 , terwijl dit weer overeenkomt met 0.1542 gram BaSO_4 . Deze 0.0899 gram CaSO_4 is bij de bepaling als BaSO_4 in rekening gebracht, terwijl, ingeval het hierin aanwezige SO_4 ook als BaSO_4 geprecipiteerd was, dit BaSO_4 0.1542 gr. zou gewogen hebben. Door deze omstandigheid is dus $0.1542 - 0.0899 = 0.0643$ gr. te weinig gevonden. Voegen we dit getal bij het vroeger gevondene, 1.1069 gr. + 0.0643 gr. = 1.1712 gr., dan hebben we dus de hoeveelheid BaSO_4 , die totaal kon worden gevormd. Daar $100 \text{ cm}^3 \frac{\text{N}}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4$ theoretisch 1.1672 gr. BaSO_4 kan vormen, blijkt dus dat het aldus verkregen gewicht, de omslachtige werkwijze en omrekening in aanmerking genomen, zeer goed met de theoretische hoeveelheid overeenkomt.

Wordt, in plaats van CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bij H_2SO_4 gevoegd, dan komt

eveneens CaSO_4 in 't precipitaat voor. Wanneer CaSO_4 met BaCl_2 wordt geprecipiteerd, treedt, wat trouwens ook te verwachten is, hetzelfde verschijnsel op. Ook wanneer met Ba(OH)_2 wordt geprecipiteerd, komt, bij aanwezigheid van een kalkzout, CaSO_4 in het precipitaat voor. Uit de volgende analyses blijkt hoe groot de afwijking in die gevallen was.

$$22 \quad 25 \text{ cM}^3. \frac{N}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2.5 \text{ gr. Ca(NO}_3)_2 + 50 \text{ cM}^3. \frac{N}{10} \text{ BaCl}_2 = 0.2731 \text{ gr.}$$

$$23 \quad 25 \text{ cM}^3. \frac{N}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2.5 \text{ gr. CaCl}_2 + 50 \text{ cM}^3. \frac{N}{10} \text{ Ba(OH)}_2 = 0.2762 \text{ gr.}$$

In beide gevallen konden in het gegloeide BaSO_4 heel duidelijk Ca en SO_4 worden aangetoond.

Dat de hoeveelheid Ca, die in de vloeistof aanwezig is, tot zekere grenzen kan vermeerderd worden, zonder dat de hoeveelheid CaSO_4 , die in het BaSO_4 voorkomt, van beteekenis verandert, blijkt uit de volgende resultaten:

$$24-27 \quad 25 \text{ cM}^3. \frac{N}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ met } \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4} \text{ en } 1 \text{ gr. CaCl}_2 \text{ door } 50 \text{ cM}^3. \frac{N}{10} \text{ BaCl}_2 \text{ geprecipiteerd gaf respect. } 0.2742 \text{ gr., } 0.2740 \text{ gr., } 0.2735 \text{ gr. en } 0.2736 \text{ gr.}$$

28-31 Nu hetzelfde doch met overmaat BaCl_2 van 10% geprecipiteerd leverde 0.2807 gr., 0.2805 gr., 0.2807 gr., 0.2820 gr.

Hieruit blijkt tevens, dat verdunde BaCl_2 -oplossing meer CaSO_4 precipiteert dan BaCl_2 van 10%.

Zooals bekend is, lost CaSO_4 nogal gemakkelijk op in eene sterke oplossing van natriumthiosulfaat. Behandelt men evenwel het neerslag van BaSO_4 en CaSO_4 , zooals het verkregen wordt door precipiteeren van SO_4 bij aanwezigheid van Ca, dan lost eene geconcentreerde $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oplossing het aanwezige CaSO_4 niet op.

Hetzelfde resultaat was ook verkregen door R. FRESSENIUS. ¹⁾

Bij mijne analyses was mij eene bijzonderheid opgevallen en wel deze: laat men na het precipiteeren eenige dagen staan, dan ondergaat het neerslag van BaSO_4 en CaSO_4 geene verandering, ook niet als de concentratie veranderd wordt, door b.v. meer water toe te voegen. Wordt echter gefiltreerd en uitgewasschen tot geen CaSO_4 -reactie meer optreedt en daarna het neerslag in het kolfje teruggebracht en met gedestilleerd water overgoten, dan is na 24 uur CaSO_4 in de vloeistof opgelost en wel zooveel, dat eene zeer duidelijke reactie zoowel op Ca als op SO_4 is waar te nemen.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 30, 460.

Het is dus als of het $\text{BaSO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ -precipitaat door water wordt ontleed, waardoor CaSO_4 in oplossing gaat en ook blijft. Wanneer het eene ontleding is, wat zeer goed mogelijk is, dan kan men het zich zoo voorstellen, dat een gedeelte van het Ca als dubbelsulfaat met Ba precipiteert. In de vloeistof zijn stoffen aanwezig, die het ontleden van $\text{BaSO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ verhinderen; filtreert men echter het neerslag af en voegt men water toe, dan gaat het CaSO_4 in oplossing. Er lost evenwel veel minder op dan de oplosbaarheid van CaSO_4 bedraagt. Zoodra de CaSO_4 -houdende vloeistof weer wordt verwijderd en opnieuw water toegevoegd, gaat ook weer nieuw CaSO_4 in oplossing.

Ik trachtte nu de volgende vragen te beantwoorden:

- 1^o. Kan door zuiver water het CaSO_4 volledig worden verwijderd?
- 2^o. Is het ook mogelijk, door verdunning van de vloeistof en flink schudden, op den langen duur CaSO_4 in oplossing te brengen?

Om deze vragen te beantwoorden werden door mij de volgende proeven aangezet:

25 cM³. $\frac{N}{10}$ CaCl_2 + 50 cM³. $\frac{N}{10}$ K_2SO_4 + 25 cM³. $\frac{N}{10}$ BaCl_2 werden op de gebruikelijke wijze bij elkaar gebracht, dus CaCl_2 + K_2SO_4 en in de kookhitte langzaam BaCl_2 toegevoegd.

Proef a. In 2 Erlenmeyerkolfjes kwamen de genoemde hoeveelheden en in een derde kolfje de helft dus 12.5 cM³. $\frac{N}{10}$ CaCl_2 + 25 cM³. $\frac{N}{10}$ K_2SO_4 + 12.5 cM³. $\frac{N}{10}$ BaCl_2 .

Proef b. In 3 andere kolfjes werd precies hetzelfde gedaan, doch na 't precipiteeren water toegevoegd, totdat het volume van de vloeistof \pm 250 cM³. bedroeg. Na ongeveer 24 uur werden de 3 bepalingen van proef a gefiltreerd, het neerslag op het filter gebracht en uitgewasschen, tot geen SO_4 -of Ca-reactie meer was waar te nemen en ook de chloorreactie was verdwenen. De steeltjes der trechters werden vervolgens door kurkjes afgesloten en op het filter gedestilleerd water gebracht. Gedurende 8 dagen werd 2 à 3 maal daags het kurkje verwijderd, zoodat de vloeistof kon afloopen, en met gedestilleerd water uitgewasschen tot geen SO_4 meer kon worden aangetoond. Was in het water, dat eerst afliep, dus geruimen tijd met het precipitaat in aanraking was geweest, de SO_4 -reactie duidelijk waar te nemen, na de 3^e uitwassching was deze reactie steeds verdwenen.

Het kurkje werd dan weer opnieuw aangebracht en de trechter met gedestilleerd water gevuld.

De 3 bepalingen van proef *b* werden de 4 eerste dagen vaak flink geschud en daarna nog 4 dagen 3 à 5 uur per dag in een schudtoestel machinaal geschud.

Nadat beide proeven 8 dagen hadden geduurd, werd zoowel bij proef *a* als proef *b* uit één der kolfjes het neerslag uitgewasschen, gegloeid en gewogen. Theoretisch kan gevormd worden uit $50 \text{ cM}^3 \cdot \frac{N}{10} \text{ K}_2\text{SO}_4 + 25 \text{ cM}^3 \cdot \frac{N}{10} \text{ BaCl}_2$ 0.2918 gram BaSO_4 .

Proef *a* gaf 0.2956 gram, proef *b* 0.3092 gram. (De bepaling *zonder* toevoeging van CaCl_2 had vroeger 0.2916 gr. BaSO_4 , de bepaling *met* CaCl_2 0.3090 gr. gegeven).

Daar al het bariumchloride BaSO_4 was geworden en bovendien nog CaSO_4 was neergeslagen, werd meer gevonden dan theoretisch uit die hoeveelheid BaCl_2 kan worden gevormd.

Uit beide proeven bleek dat door behandeling telkens met versch water proef *a*) na 8 dagen het grootste deel van het CaSO_4 was uitgewasschen, terwijl bij de proef door verdunnen en schudden (proef *b*) geen CaSO_4 was opgelost.

Dus niettegenstaande bij proef *b* de hoeveelheid vloeistof groot genoeg was, om meer dan de dubbele portie CaSO_4 op te lossen, kon niet geconstateerd worden dat er iets van beteekenis was opgelost.

Bij de nog overgebleven analyses van beide proeven werd nog 3 dagen de behandeling, op de vorige bladzijde beschreven, voortgezet. Daarna bleek, dat bij proef *a* door verdere behandeling met versch water telkens op het filter weer wat CaSO_4 was opgelost. Ten eerste bleek dit uit de Ca- en SO_4 -reactie, die weer optrad als de vloeistof een tijd met het neerslag in aanraking was geweest, en ook uit het gewicht van het neerslag. De beide bepalingen van proef *a* gaven n.l. een gloei-residu resp. van 0.2933 gram en 0.1470 gram. Deze getallen moesten theoretisch zijn 0.2918 gr. en 0.1459 gram als geen CaSO_4 meer aanwezig was. Er was dus blijkbaar nog onopgelost CaSO_4 aanwezig. Dat dit ook werkelijk het geval was, bleek mij, toen ik het gegloeide sulfaat met water behandelde; er loste weer SO_4 op, doch zeer weinig.

De beide analyses van proef *b*, die gedurende de 3 dagen weer flink waren geschud in een schudtoestel, leverden resp. 0.3085 gram en 0.1546 gram.

Niettegenstaande in het laatste geval, waar 0.1546 gram werd verkregen, de hoeveelheid vloeistof (250 cM^3) voldoende was, om ruim 0.5 gram CaSO_4 op te lossen, bleek toch dat van de toegevoegde

12.5 cM³. $\frac{N}{10}$ CaCl₂, welke hoogstens 0.085 gram CaSO₄ kunnen vormen, een gedeelte als CaSO₄ was neergeslagen, en dat zelfs na 11 dagen, waarin zeker 20 uur aanhoudend is geschud, van het niet uit te wasschen CaSO₄ niet meer was opgelost dan bij de proeven, die 24 uur hadden gestaan. Niet zoodra was echter de vloeistof afgefiltereerd en CaSO₄-vrij uitgewasschen en de trechter na afsluiting van den steel met water gevuld, of na 6 uur was reeds eene duidelijke oplossing van Ca en SO₄ aan te toonen in het aflopende water.

Uit een en ander blijkt dus, dat zoolang de oplossing aanwezig was, het CaSO₄ in het precipitaat niet in oplossing ging. Met zuiver water gaat het neergeslagen CaSO₄ wel in oplossing, zij het dan ook zeer langzaam, veel langzamer b.v. dan bij het natuurlijke anhydrid.

Het vermoeden, dat BaSO₄ en CaSO₄ als dubbelsulfaat wordt neergeslagen, is al eerder door onderzoekers geuit en wordt door deze resultaten waarschijnlijker.

Zooals reeds door mij is medegedeeld wordt, bij aanwezigheid van Ca, met eene overmaat BaCl₂ minder sulfaat gevonden, dan wanneer met de aequivalente hoeveelheid BaCl₂ is geprecipiteerd. Ten einde dit verder na te gaan en er zoo mogelijk de oorzaak van op te sporen, werden weer verschillende analyses verricht.

32-35	25 cM ³ .	$\frac{N}{10}$	H ₂ SO ₄	+	0.5 gram	CaCl ₂	+	24 cM ³ .	$\frac{N}{10}$	BaCl ₂	gaf	0.2827 gr.
	"	"	"	"	"	"	+	25 cM ³ .	"	"	0.2801 "	
	"	"	"	"	"	"	+	40 cM ³ .	"	"	0.2751 "	
	"	"	"	"	"	"	+	60 cM ³ .	"	"	0.2725 "	

Niettegenstaande bij de eerste analyse 24 cM³. $\frac{N}{10}$ BaCl₂, dus 1 cM³.

minder was toegevoegd dan de aequivalente hoeveelheid, werd hier toch het hoogste gewicht gevonden, en naarmate meer BaCl₂ was toegevoegd, werd ook een lager gewicht verkregen. Het schijnt dus dat bij overmaat BaCl₂ zich meer CaSO₄ bij het BaSO₄ bevindt.

Wanneer CaSO₄ met het BaSO₄, neerslaat, is 25 cM³. $\frac{N}{10}$ BaCl₂ al eene overmaat. Men kan dit heel goed waarnemen, want in het filtraat krijgt men een precipitaat van BaSO₄, als wat H₂SO₄ wordt toegevoegd.

De overmaat bij toevoeging van 25 cM³. $\frac{N}{10}$ BaCl₂ is grooter dan het te kort bij 24 cM³, want brengt men in het laatste geval bij het filtraat wat BaCl₂, dan ontstaat een veel geringer neerslag dan dat,

hetwelk ontstaat met H_2SO_4 in het filtraat, na gebruikmaking van 25 cM^3 . BaCl_2 .

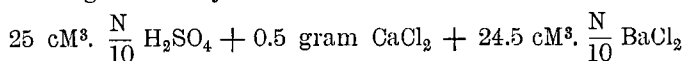
Het meest voor de hand ligt de veronderstelling dat op het oogenblik, als het SO_4 is geprecipiteerd, eene zekere hoeveelheid CaSO_4 zich bij het precipitaat bevindt, die bij verdere toevoeging van BaCl_2 geene verandering ondergaat.

Wordt geen overmaat BaCl_2 van beteekenis toegevoegd, dus wanneer b.v. 24.5 cM^3 . $\frac{\text{N}}{10} \text{ BaCl}_2$ is gebruikt, dan is toch nog iets BaCl_2

in oplossing, zoodat eene omzetting van CaSO_4 in BaSO_4 kan plaats vinden. In dit geval moet CaSO_4 uit het precipitaat in oplossing gaan, hetzij direct, hetzij indirect door ontleding van $\text{BaSO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$.

Doch ook is mogelijk, dat op 't oogenblik als de aequivalente hoeveelheid BaCl_2 is toegevoegd, al het SO_4 nog niet is neergeslagen, een gedeelte als BaSO_4 of als $\text{BaSO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ nog in oplossing is en eerst bij langer staan volledig neerslaat.

Om na te gaan of er werkelijk nog eene reactie plaats vindt, nadat de aequivalente hoeveelheid BaCl_2 is toegevoegd, werd onmiddellijk, nadat BaCl_2 was bijgedruppeld, even weer aan den kook gebracht en zoo vlug mogelijk gefiltreerd en met water uitgewasschen. Ik hoopte de reactie op die manier te kunnen voorkomen. Het resultaat daarvan ligt in de volgende analyse:



dadelijk gefiltreerd gaf 0.2724 gram . Het filtraat zonder waschwasser toonde na 3 dagen niet de minste troebeling, zelfs niet toen het tot kleiner volume was ingedampt. En toch vond ik nu 8 mgr . minder. Uit deze analyse bleek me dat er na afloop der precipitatie bij toevoeging van de aequivalente hoeveelheid BaCl_2 nog opnieuw neerslag gevormd wordt, doch dat dit neerslag niet afkomstig is van een sulfaat, dat nog in oplossing is, maar ontstaat tengevolge van eene reactie van het neergeslagen sulfaat en de oplossing. Daar de reactie als gevolg heeft eene verhooging van het gewicht van het precipitaat, kan niet anders verondersteld worden dan oplossing van CaSO_4 en neerslaan van BaSO_4 , hetzij dat het CaSO_4 onmiddellijk als zoodanig uit het neerslag oplost, of dat een dubbelsulfaat $\text{BaSO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ ontleed wordt en zoodoende CaSO_4 in oplossing komt. Een feit is evenwel, dat, wanneer overmaat BaCl_2 is aangewend, het oplossen van CaSO_4 , gevolgd door weer neerslaan als BaSO_4 , niet plaats vindt.

Men moet niet uit het oog verliezen, dat het slechts een gedeelte

van het neergeslagen CaSO_4 is, hetwelk in oplossing gaat, want men vindt na toevoeging van de aequivalente hoeveelheid 0.2724 gram of 0.2806 gram, naar gelang dadelijk dan wel den volgenden dag wordt afgefiltreerd, terwijl uit $24.5 \text{ cM}^3 \cdot \frac{N}{10} \text{ BaCl}_2$ en $25 \text{ cM}^3 \cdot \frac{N}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4$ kan gevormd worden 0.2860 gram BaSO_4 .

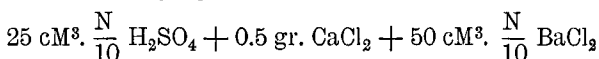
Wat gebeurt er, wanneer eerst met $24.5 \text{ cM}^3 \cdot \frac{N}{10} \text{ BaCl}_2$ wordt geprecipiteerd en den volgenden dag nog 25.5 cM^3 wordt toegevoegd en den daaropvolgenden dag gefiltreerd, wanneer dus de overmaat pas den volgenden dag wordt gegeven? Het antwoord blijkt uit de volgende analyse:

$25 \text{ cM}^3 \cdot \frac{N}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ gram CaCl}_2 + 24.5 \text{ cM}^3 \cdot \frac{N}{10} \text{ BaCl}_2 +$ den volgenden dag $25.5 \text{ cM}^3 \cdot \frac{N}{10} \text{ BaCl}_2$ gaf 0.2809 gram.

Nu krijgt men dus evenveel als bij precipitatie met eene aequivalente hoeveelheid BaCl_2 .

Dit resultaat beantwoordde precies aan wat ik had verwacht. Het oplossen van CaSO_4 gevolgd door het precipiteeren van BaSO_4 was reeds geschied, toen den volgenden dag de overmaat BaCl_2 werd toegevoegd. Deze bijvoeging had dus absoluut geen verandering teweeggebracht.

Nu werd ook nog het SO_4 met de gewone overmaat BaCl_2 geprecipiteerd en onmiddellijk gefiltreerd enz.



dadelijk gefiltreerd, gaf een precipitaat wegende 0.2721 gram. Dus vrijwel hetzelfde gewicht, dat verkregen wordt, wanneer onder overigens dezelfde omstandigheden eenige uren wordt gewacht alvorens te filtreren.

Worden de laatste analyses nu saamgevat dan krijgt men dus:

36	$25 \text{ cM}^3 \cdot \frac{N}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ gr. CaCl}_2 + 24.5 \text{ cM}^3 \cdot \frac{N}{10} \text{ BaCl}_2$	24^u laten staan	0.2806 gr.
37	id.	id.	id. dadelijk gefiltr. 0.2724 „
38	id.	id. + $50 \text{ cM}^3 \cdot \frac{N}{10} \text{ BaCl}_2$	24^u laten staan 0.2725 „
39	id.	id.	id. dadelijk gefiltr. 0.2721 „
40	$25 \text{ cM}^3 \cdot \frac{N}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ gr. CaCl}_2 + 24.5 \text{ cM}^3 \cdot \frac{N}{10} \text{ BaCl}_2$		
	en den volgenden dag nog $25 \text{ cM}^3 \cdot \frac{N}{10} \text{ BaCl}_2$		0.2809 gr.

Wanneer na toevoeging van de aequivalente hoeveelheid BaCl_2 dadelijk wordt gefiltreerd kan dus de reactie worden voorkomen.

Verloopt de omzetting langzaam of gaat ze vlug?

Om dit te weten te komen werden de volgende analyses uitgevoerd:

41	$25 \text{ cM}^3 \cdot \frac{\text{N}}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ gr. CaCl}_2 + 24.5 \text{ cM}^3 \cdot \frac{\text{N}}{10} \text{ BaCl}_2$	dadelijk gefiltr.	0.2721 gr.
42	id.	id.	na $\frac{1}{2}$ uur „ 0.2765 „
42	id.	id.	„ 2 „ „ 0.2812 „

Na $\frac{1}{2}$ uur zou volgens deze uitkomsten dus de helft zijn omgezet en na 2 uur schijnt de reactie geheel afgelopen, daar bij affiltreeren na 2 uur een zelfde gewicht gevonden wordt, als na 24 uur.

Nadat door mij nog was vastgesteld dat het precipitaat in geen der gevallen BaCl_2 bevatte, doch alleen bestond uit BaSO_4 en CaSO_4 , kwam mij als het eenig mogelijke voor, dat de kleine hoeveelheid

BaCl_2 , die bij toevoeging van $24.5 \frac{\text{N}}{10} \text{ BaCl}_2$ nog aanwezig is, eene omzetting bewerkt van CaSO_4 in BaSO_4 en wel CaSO_4 , dat met het BaSO_4 gelijktijdig is geprecipiteerd, en dat die omzetting niet plaats vindt, wanneer eene grootere hoeveelheid BaCl_2 aanwezig is. Dat er bij toevoeging van $24.5 \text{ cM}^3 \cdot \frac{\text{N}}{10} \text{ BaCl}_2$ werkelijk nog BaCl_2 in oplossing blijft om eene omzetting in BaSO_4 te bewerkstelligen, kan waargenomen worden, wanneer men na precipitatie onmiddellijk filtreert. Het filtraat geeft dan eene duidelijke Ba-reactie.

Ook werd nog door mij het precipitaat, dat men krijgt na toevoeging van $24.5 \text{ cM}^3 \cdot \frac{\text{N}}{10} \text{ BaCl}_2$, dadelijk afgefiltreerd, 2 maal met water uitgewasschen en toen weer in het kolfje teruggebracht, met $\pm 200 \text{ cM}^3$ water overgoten en in de kookhitte $1\frac{1}{2} \text{ cM}^3 \cdot \frac{\text{N}}{10} \text{ BaCl}_2$ toegevoegd; na 24 uur staan kreeg ik toen 0.2785 gram, dus ruim 6 milligram meer dan ik zou gekregen hebben, wanneer niet opnieuw wat BaCl_2 was toegevoegd.

Deze resultaten kunnen niet anders dan mijne meening versterken, dat het meenemen van CaSO_4 door BaSO_4 niet berust op een physisch, doch op een chemisch verschijnsel.

Wordt in plaats van water verdund zoutzuur op het neerslag gebracht, dan lost eveneens CaSO_4 op, terwijl, wanneer men zeer verdund BaCl_2 gebruikt, BaSO_4 wordt gevormd en CaCl_2 in oplossing gaat. Zelfs eene zeer verdunde CaSO_4 -oplossing kan CaSO_4 uit het BaSO_4 precipitaat oplossen.

Dit laatste kon ik gemakkelijk aantonen, doordat de verdunde CaSO_4 -oplossing, die een tijd met het precipitaat in aanraking was geweest, eene aanmerkelijk sterkere SO_4 -reactie gaf.

Dat eene groote overmaat BaCl_2 geene omzetting van beteekenis teweegbrengt, werd nog op de volgende wijze aangetoond.

25 cM³. $\frac{N}{10} \text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.5 gr. CaCl_2 met 24.5 cM³. $\frac{N}{10} \text{BaCl}_2$ geprecipiteerd en onmiddellijk gefiltreerd, tweemaal met gedestilleerd water uitgewasschen en daarna filter + neerslag in het kolfje teruggebracht, met 25 cM³. water overgoten, vervolgens 25 cM³. BaCl_2 van 10 % toegevoegd, nadat even was opgekookt. Den volgenden dag werd gefiltreerd en verder afgewerkt. Het gegloeide sulfaat woog 0.2728 gram. Ik kreeg nu dus slechts enkele tienden milligrammen meer dan vroeger, toen niet opnieuw BaCl_2 was toegevoegd. Waar na 't affiltreren $1\frac{1}{2}$ cM³. $\frac{N}{10} \text{BaCl}_2$ was toegevoegd, werd 0.2785 gr. gewogen.

Zonder twijfel is het dus de groote hoeveelheid BaCl_2 , die verhindert, dat er nog eene omzetting van CaSO_4 in BaSO_4 plaats vindt.

Bij mijne vroegere proeven was gebleken, dat uit het gegloeide bariumsulfaat steeds met water sulfaat kon worden opgelost, als de precipitatie geschiedde uit eene oplossing, waarin ook zouten voorkwamen. Voor kalkzouten was het mogelijk calciumsulfaat uit het precipitaat op te lossen, zonder dat dit eerst werd gegloeid; dit geschiedde dan door het een tijdje met water te laten staan. Mij bleek dat ook de andere sulfaten, als Magnesium-, Kalium-, Natrium- en Ammoniumsulfaat, op die wijze in oplossing gingen.

Mijn streven was nu te onderzoeken, of het meenemen van de verschillende sulfaten door BaSO_4 ook kon worden voorkomen.

Vershillende pogingen werden daartoe door mij in 't werk gesteld, doch alle tevergeefs.

Nadat ik al had opgegeven op die wijze tot het doel te geraken, werd door Dr. E. RUPIN ¹⁾ een voorschrift meegedeeld, volgens welk men goede resultaten zou krijgen. Genoemde onderzoeker precipiteert in zwak alkalische vloeistof (door toevoeging van een weinig NaHCO_3) en maakt na precipiteeren weer zuur met zoutzuur.

Ik heb zeer nauwkeurig volgens deze methode gewerkt, doch het is me niet gelukt zuivere precipitaten te krijgen.

Bij aanwezigheid van een kalkzout kwam in 't neerslag steeds calciumsulfaat voor.

¹⁾ Chemiker Zeitung 7 Jan. 1909, blz. 17.

Het idee om te voorkomen, dat vreemde stoffen met het BaSO_4 meeprecipiteeren, liet ik dus varen en werden door mij pogingen in het werk gesteld om op eenvoudige wijze het precipitaat te zuiveren. Na eenige vergeefsche pogingen werd een resultaat verkregen, dat nog wel niet geheel aan het doel beantwoordde, doch er op wees, dat op die manier iets zou kunnen worden bereikt.

Door mij werd $25 \text{ cM}^3 \cdot \frac{\text{N}}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ gram CaCl}_2$ geprecipiteerd met overmaat BaCl_2 van 10% in de kookhitte. Na het precipiteeren werd $70 \text{ cM}^3 \text{ HCl}$ van 25% toegevoegd en toen 2 uur boven kleine vlam gekookt. Na afkoelen werd geneutraliseerd met NH_3 en eenige uren daarna gefiltreerd.

44 Gaven $25 \text{ cM}^3 \cdot \frac{\text{N}}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ gram CaCl}_2$ met overmaat BaCl_2 geprecipiteerd anders gemiddeld 0.2722 gram , nu kreeg ik 0.2909 gr.

Theoretisch kan gevorind worden $0.2918 \text{ gr. BaSO}_4$. Dus slechts 0.0009 gr. te weinig. Ik meende dit tekort wel aan de oplosbaarheid van BaSO_4 in zooveel ammoniumchloride te mogen toeschrijven.

Dit oplossen moest natuurlijk worden voorkomen.

Werd niet geneutraliseerd, dan was de oplosbaarheid in zooveel zoutzuur al even groot.

Het eenvoudigst en het meest doeltreffend was, het zoutzuur op een waterbad te verdampen. Na 't koken met zoutzuur liet ik één of twee minuten staan om het neerslag te laten bezinken, — het Erlenmeyerkolfje, waarin geprecipiteerd was, in een schuinen stand brengende — en kon dan zeer gemakkelijk de vloeistof geheel afgieten in een dunwandig glazen schaalteje. Daarna werd op een waterbad tot droog ingedampt, het residu in warm water opgenomen, roerenderwijze zooveel mogelijk opgelost en daarna alles in 't Erlenmeyerkolfje, waarin het precipitaat was achtergebleven, teruggebracht, zoodat al het BaSO_4 weer was vereenigd. Daarna werd even opgekookt ('t volume bedroeg $\pm 100 \text{ M}^3$.) en dadelijk door een fijn filter gefiltreerd. Uiterst gemakkelijk liet het neerslag, dat grof kristallijn was geworden, zich nu affiltreren en uitwasschen. Opmerkelijk vlug was geen spoor van chloor meer in 't waschwasser aan te toonen.

De resultaten van deze wijze van werken vergeleken met de gewone werkwijze laat ik hier volgen:

45	$25 \text{ cM}^3 \cdot \frac{\text{N}}{10} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ gr. CaCl}_2 + \text{overmaat BaCl}_2$	10%	Gemiddeld
	idem	met HCl gekookt, enz.	0.2917 „

Dus gemiddeld slechts 0.1 milligram afwijkende van 't theoretische cijfer.

Dit laatste BaSO_4 met water of verdund zoutzuur gekookt gaf geen SO_4 -reactie. Met salpeterzuur gekookt, kon slechts een uiterst geringe chloorreactie worden aangetoond.

Het BaSO_4 was dus zoo zuiver als men maar wenschen kon.

Dezelfde werkwijze werd door mij nu ook voor K_2SO_4 beproefd.

		Gemiddeld
46	25 cM ³ . $\frac{N}{10}$ K_2SO_4 + overmaat BaCl_2 10 %	0.2882 gr.
	idem met HCl gekookt, enz.	0.2917 „

Dit laatste BaSO_4 bleek vrij te zijn van K_2SO_4 en BaCl_2 .

Daarna voor K_2SO_4 + CaCl_2 .

		Gemiddeld
47	25 cM ³ . $\frac{N}{10}$ K_2SO_4 + 0.5 gr. CaCl_2 + overmaat BaCl_2 10 %	0.2826 gr.
	idem met HCl gekookt, enz.	0.2916 „

Dit laatste BaSO_4 was vrij van CaSO_4 , K_2SO_4 en BaCl_2 .

Hetzelfde werd nu gedaan met dubbele hoeveelheden.

48	50 cM ³ . $\frac{N}{10}$ H_2SO_4 + 1 gr. CaCl_2 + overmaat BaCl_2 10 %	0.5836 gr.
	na koken met 140 cM ³ . HCl 25 % enz.	

Dus juist de theoretische hoeveelheid.

49	50 cM ³ . $\frac{N}{10}$ K_2SO_4 + 1 gr. CaCl_2 + overmaat BaCl_2 10 %	0.5837 gr.
	na koken met 140 cM ³ . HCl 25 %	

Slechts 0.1 mgr. meer dan theoretisch moet gevonden worden.

Het koken van het onzuivere BaSO_4 met die hoeveelheid HCl schijnt bij aanwezigheid van K_2SO_4 en CaSO_4 dus werkelijk een zuiver produkt te geven, want ook in de beide laatste gevallen kon in het gogloeide BaSO_4 geen oplosbaar SO_4 of BaCl_2 van eenige beteekenis worden aangetoond.

Van belang was het nu ook na te gaan of de verontreinigingen, Na_2SO_4 , MgSO_4 en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, op dezelfde wijze konden worden verwijderd.

53	50 cM ³ . $\frac{N}{10}$ H_2SO_4 + 4 gr. NaCl + overmaat BaCl_2 10 %	0.5696 gr.
50	idem na koken met HCl enz.	0.5786 „

In dit geval was wel een gedeelte van 't Na_2SO_4 ontleed en had met het aanwezige BaCl_2 BaSO_4 gevormd, maar een klein deel liet zich

op die wijze niet ontleden, want men moest vinden ± 0.5836 gram.

Bij de volgende proef werd hetzelfde verricht bij aanwezigheid van NH_4Cl .

54	$50 \text{ cM}^3. \frac{\text{N}}{10} \text{H}_2\text{SO}_4 + 4 \text{ gr. NH}_4\text{Cl} + \text{overm. BaCl}_2 \text{ 10 \%}$		0.5738 gr.
51	idem na koken met HCl, enz.		0.5787 „

Hier was dus evenals bij aanwezigheid van NaCl een deel van het $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ niet ontleed door koken met HCl.

Daar echter $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bij gloeien voor 't grootste deel was ver-vluchtigd, konden in 't gegloeide BaSO_4 slechts sporen oplosbaar SO_4 worden aangetoond.

En nu na toevoeging van MgCl_2

55	$50 \text{ cM}^3. \frac{\text{N}}{10} \text{H}_2\text{SO}_4 + 4 \text{ gr. MgCl}_2 + \text{overmaat BaCl}_2 \text{ 10 \%}$		0.5770 gr.
52	idem na koken met HCl, enz.		0.5808 „

Ook thans was na koken met zoutzuur een gedeelte van 't MgSO_4 nog in 't BaSO_4 achtergebleven. Het gegloeide BaSO_4 bevatte dan ook een oplosbaar sulfaat, dat met water in oplossing kon worden gebracht.

Terwijl dus CaSO_4 en K_2SO_4 door koken met veel HCl geheel uit het precipitaat kunnen worden opgelost, biedt een klein deel van 't Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en MgSO_4 daaraan hardnekkig weerstand.

Het was me opgevallen, dat als b.v. Na of NH_4 in oplossing was en bovendien veel Ca, het BaSO_4 -precipitaat alleen verontreinigd was door CaSO_4 en niet door Na_2SO_4 of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, althans niet van eenige beteekenis. Van deze omstandigheid dacht ik wellicht gebruik te kunnen maken, teneinde door koken met veel HCl een zuiver precipitaat te krijgen. M. a. w. bij de oplossingen, waarin NaCl of NH_4Cl voorkwam, werd CaCl_2 gevoegd. Het resultaat kwam geheel met mijne verwachtingen overeen, hetgeen blijkt uit de volgende analyses.

56	$50 \text{ cM}^3. \frac{\text{N}}{10} \text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ gr. NaCl} + 5 \text{ gr. CaCl}_2$ met overmaat BaCl_2 van 10 % geprecipiteerd en daarna gedurende 2 uur met 140 cM^3 . HCl van 25 % zacht gekookt (zooals vroeger, na 't koken met HCl de vloeistof afgeschonken en in glazen schaalje drooggedampt) leverde 0.5833 gram, dus slechts 0.3 mgr. minder dan de theoretische hoeveelheid.
----	---

57	$50 \text{ cM}^3. \frac{\text{N}}{10} \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ gr. NH}_4\text{Cl} + 5 \text{ gr. CaCl}_2$ op dezelfde wijze behandeld, gaf 0.5835 gr. BaSO_4 , d. i. slechts 0.1 mgr. minder dan zich theoretisch kan vormen.
----	--

Op die wijze werd dus een zuiver precipitaat verkregen, wat niet alleen aan het gevonden gewicht merkbaar was, maar ook bleek het gegloeide BaSO_4 bij onderzoek inderdaad geen vreemde stoffen te bevatten.

Vervolgens werd nagegaan, of het koken met zoutzuur op de wijze, zooals door mij is aangegeven, ook bij grootere hoeveelheden BaSO_4 goede uitkomsten gaf.

58 1.3077 gram K_2SO_4 (opgelost in 75 cm^3 water) + 5 gr. NaCl + 5 gr. CaCl_2 geprecipiteerd door overmaat BaCl_2 van 10 % daarna 2 uur gekookt met 160 cm^3 HCl van 25 % enz. gaf 1.7345 gram.

Uit 1.3077 gr. K_2SO_4 kan gevormd worden 1.7508 gram BaSO_4 . Er was een tekort dus van 16.3 mgr.

Langer koken en iets meer zoutzuur toevoegen veranderde het resultaat een weinig, eene kleine stijging van het gewicht was merkbaar.

Getracht werd nu, door in nog sterker zuur te koken en ook den kookduur wat te verlengen, betere resultaten te krijgen, wat ook werkelijk gebeurde.

59 1.3077 gr. K_2SO_4 + 75 cm^3 water + 5 gr. NaCl + 5 gr. CaCl_2 met overmaat BaCl_2 geprecipiteerd, daarna 160 cm^3 HCl van 38 % toegevoegd en 3 uur op kleine vlam aan de kook gehouden; vloeistof afgegoten en 150 cm^3 HCl van 25 % + 5 cm^3 BaCl_2 toegevoegd en 4 uur gekookt; daarna weer de vloeistof afgegoten en de laatste behandeling met HCl en BaCl_2 herhaald. Verkregen werd 1.7499 gram, dus slecht 0.9 milligram beneden het theoretische gewicht.

Daar het in den regel wel niet zal voorkomen, dat zoo'n groote hoeveelheid BaSO_4 wordt geprecipiteerd, zou het nog mogelijk zijn, dat b.v. bij hoeveelheden van ongeveer 1 gram BaSO_4 de eerste werkwijze nog voldoende was. Daarom werd nu nagegaan, bij welke hoeveelheid H_2SO_4 ongeveer te weinig wordt gevonden.

60	25 cm^3 .	$\frac{\text{N}}{10}$ H_2SO_4	+ 2.5 gr. NaCl	+ 2.5 gr. CaCl_2	gaf 0.2920 gram
61	50 cm^3 .	id.	id.	id.	" 0.5836 "
62	75 cm^3 .	id.	id.	id.	" 0.8693 "
63	100 cm^3 .	id.	id.	id.	" 1.1568 "

Bij 75 cm^3 . $\frac{\text{N}}{10}$ H_2SO_4 werd dus reeds te weinig gevonden; theoretisch moest gevonden worden 0.8754 gr. BaSO_4 , een tekort alzoo van 6.1 milligram.

Wil men dus zeker zijn goede resultaten te krijgen, dan doet men

goed met het sterkere zoutzuur te nemen en langer te koken, en wel zóó, als door mij 't laatst was gedaan.

Hoewel volgens mijne meening deze wijze van werken geen bijzondere bezwaren heeft, werd toch nagegaan, of het koken met zulk sterk zoutzuur kan worden vermeden. Ik deed daarom dezelfde analyse, doch kookte na 't precipiteeren met zoutzuur + salpeterzuur en wel 80 cM³. HCl van 25 % + 30 cM³. HNO₃ van 50 %, de vloeistof tweemaal na 3 uur telkens ververschende onder bijvoeging van 1 cM³. BaCl₂ van 10 %. De afgeschonken vloeistof werd dan in een glazen schaalte ingedampt, terwijl de volgende portie kookte, zoodat daarna in hetzelfde schaalte weer kon worden afgegoten.

De analyseresultaten leerden, dat de inwerking van het mengsel zoutzuur en salpeterzuur even goede uitkomsten geeft.

64 100 cM³. $\frac{N}{10}$ H₂SO₄ + 2½ gr. NaCl + 5 gr. CaCl₂ gaven 1.1674 gr.

65 100 cM³. $\frac{N}{10}$ H₂SO₄ + 5 gr. NH₄Cl + 5 gr. CaCl₂ „ 1.1675 „

Dit had moeten zijn 1.1672 gr. BaSO₄.

Dat ook bij het koken met HCl + HNO₃, het noodzakelijk is te zorgen, dat alleen CaSO₄ in 't BaSO₄ aanwezig is, blijkt uit de volgende analyse.

66 100 cM³. $\frac{N}{10}$ H₂SO₄ + 5 gr. NH₄Cl met overmaat BaCl₂ geprecipiteerd en daarna op de reeds beschreven wijze met HCl en HNO₃ gekookt enz., gaf 1.1509 gram, dus een tekort van 16.3 milligram.

Bij de pyrietanalyse wordt, zooals reeds is medegedeeld, het ijzer verwijderd door ammoniak, want steeds zal het BaSO₄ verontreinigd zijn door ijzer, als dit van te voren niet is weggenomen. Wordt het precipitaat met sterk zoutzuur langen tijd gekookt, dan wordt het ijzer toch niet volledig verwijderd.

Ik onderzocht nu, of, als mijne werkwijze wordt gevolgd, dus na toevoeging van veel CaCl₂ aan de oplossing, ook alleen CaSO₄ in het precipitaat voorkomt. Inderdaad bleek dit ook het geval te zijn. Als men maar zorgt, dat eene groote overmaat CaCl₂ aanwezig is, slaat geen ijzer doch alleen Ca met het BaSO₄ neer.

67 100 cM³. $\frac{N}{10}$ H₂SO₄ + 1 gr. Fe₂Cl₆ + 10 gr. CaCl₂ met overmaat

BaCl₂ geprecipiteerd en daarna met sterk zoutzuur gekookt enz.

Gevonden werd 1.1667 gram, dus 0.5 mgr. te kort.

68 Met het mengsel HCl en HNO₃ werd verkregen:

1.1169 gram dus 0.3 mgr. te kort.

Het gewogen BaSO_4 was vrij van Fe en Ca. Wanneer men SO_4 precipiteert bij aanwezigheid van een ijzerverbinding, valt reeds dadelijk bij 't affiltreeren de lichtbruine kleur van 't neerslag op. Uren koken met het sterkste zoutzuur zijn niet in staat de oorzaak van deze lichtbruine kleur, dus de ijzerverbindingen, te verwijderen. Heeft men bij 't precipiteeren van 't BaSO_4 eene overmaat Ca in de vloeistof, dan is na 't affiltreeren het neerslag sneeuwwit, zonder het geringste spoor ijzer.

Treedt dit verschil in kleur bij aanwezigheid of afwezigheid van ijzer zoo duidelijk op, minstens even mooi is het verschil, als in de vloeistof een kobaltzout aanwezig is.

Heeft men in de vloeistof niet voldoende Ca in oplossing; dan is het precipitaat prachtig blauw violet gekleurd, terwijl de aanwezigheid van voldoende Ca het BaSO_4 weer zuiver wit doet te voorschijn komen.

Wanneer door mij in 't algemeen gesproken wordt van overmaat Ca in de vloeistof, dan wordt daarmee bedoeld, dat er meer Ca in moet voorkomen, dan beantwoordt aan de hoeveelheid SO_4 . Heel vaak zal zich dan reeds CaSO_4 afscheiden, vóór dat geprecipiteerd wordt met BaCl_2 , doch dat schaadt niet, integendeel.

Worden nu de resultaten van mijne onderzoekingen tezamen gevat, dan blijkt daaruit:

1^e. De aanwezigheid van kalium, natrium, ammonium, calcium, magnesium, ijzer en kobalt werken storend op het quantitatief bepalen van SO_4 als BaSO_4 , doordat genoemde elementen mede in 't precipitaat voorkomen, zonder dat ze op de gewone wijze kunnen worden uitgewasschen.

2^e. Deze verontreiniging van 't BaSO_4 bestaat uit het sulfaat van genoemde elementen.

3^e. Deze verontreinigingen worden reeds door koud water hetzij geheel, hetzij gedeeltelijk opgelost.

4^e. Het oplossen van deze stoffen door koud water verloopt zóó langzaam, dat eerst nadat het neerslag uren met de vloeistof in aanraking is geweest eene kleine hoeveelheid is opgelost, zoodat het niet doenlijk is op deze wijze het BaSO_4 te zuiveren.

5^e. Het zout, dat de grootste verontreiniging teweeg brengt, is calciumsulfaat.

6^e. Wanneer, behalve een der andere stoffen, eene voldoende hoe-

veelheid Ca aanwezig is, zal de verontreiniging *alleen* uit calciumsulfaat bestaan. M. a. w. Ca kan verhinderen dat door BaSO_4 een der andere stoffen wordt meegenomen.

7^e. Wordt het onzuivere BaSO_4 verscheidene uren met sterk zoutzuur gekookt, dan zal bij aanwezigheid van calciumsulfaat dit in oplossing gaan.

8^e. Bevat het BaSO_4 een van de andere stoffen dan kunnen deze, door verscheidene uren met sterk zoutzuur te koken, niet geheel worden opgelost.

9^e. Men kan zeer goede uitkomsten krijgen bij eene SO_4 -bepaling in eene vloeistof, die ook een der andere stoffen bevat, als men maar zorgt dat vóór 't precipiteeren eene voldoende hoeveelheid Ca in de vloeistof aanwezig is; hetzij dat dit reeds van te voren aanwezig is, of dat het extra wordt toegevoegd in de vorm van CaCl_2 . Na 't precipiteeren moet dan geruimen tijd met zooveel zoutzuur worden gekookt, dat de vloeistof zeker 20 % van dit zuur bevat. Het CaSO_4 gaat dan in oplossing en vormt, met het aanwezige BaCl_2 , BaSO_4 .

10^e. In plaats van sterk HCl kan men ook een mengsel van HCl en HNO_3 (3:1) nemen; in dit geval kan met de halve sterkte worden volstaan.

11^e. Is BaSO_4 verontreinigd door BaCl_2 , dan kan dit laatste door koken met HCl niet worden opgelost.

12^e. Het z.g. meenemen van BaCl_2 door BaSO_4 heeft niet plaats, als eene 10 %-ige (of meer verdunde) BaCl_2 -oplossing druppelsgewijze en onder goed omschudden bij de kokende vloeistof wordt gebracht. De oplossing mag dan echter niet te veel zoutzuur of salpeterzuur bevatten.

13^e. Is de oplossing te sterk zuur (HCl of HNO_3), dan doet men goed dit zuur eerst door indamping te verwijderen.

14^e. Voor eene Ba-bepaling verdient het aanbeveling om de te onderzoeken oplossing langzaam in eene overmaat van kokend verdund zwavelzuur te brengen. Men krijgt dan dezelfde goede uitkomsten als bij de SO_4 -bepaling, wanneer ook overigens dezelfde werkwijze wordt toegepast.

15^e. Het z.g. meenemen van de meergenoemde sulfaten door BaSO_4 lijkt meer op een chemisch dan een fysisch verschijnsel,

a. omdat het steeds sulfaten zijn die worden meegenomen (met uitzondering van BaCl_2 , doch dit meenemen kan worden voorkomen) niettegenstaande ook veel chloriden aanwezig zijn.

b. daar door de aanwezigheid van Ca kan voorkomen worden, dat ook andere sulfaten met het BaSO_4 worden geprecipiteerd.

c. omdat bij aanwezigheid van een groote overmaat BaCl_2 geen CaSO_4 uit het precipitaat oplost. Is slechts weinig BaCl_2 in overmaat, dan gaat een gedeelte van het CaSO_4 in oplossing en vormt BaSO_4 .

Als algemeen voorschrift voor eene SO_4 -bepaling in eene vloeistof, die ook kalium, natrium, magnesium, calcium, ijzer of kobalt bevat, kan de volgende werkwijze worden aanbevolen:

Aan de vloeistof, die niet te veel vrij zoutzuur of salpeterzuur mag bevatten, wordt eene hoeveelheid zuiver CaCl_2 toegevoegd, die minstens 2 maal zoo groot is als de hoeveelheid, welke overeenkomt met het aanwezige SO_4 . In sommige gevallen krijgt men dan reeds CaSO_4 -afscheiding, doch dit hindert niet.

Bevat de oplossing veel zoutzuur of salpeterzuur, dan kan men dit 't beste door indamping op een waterbad verwijderen.

In de kookhitte wordt bij de te onderzoeken vloeistof druppelsgewijze en onder omschudden eene hoeveelheid BaCl_2 -oplossing (niet sterker dan 10 %) gebracht, die ruw genomen het dubbele bedraagt van hetgeen voor precipitatie noodig is.

Na het precipiteeren wordt even opgekookt en zooveel zoutzuur van $\pm 38\%$ toegevoegd, dat de vloeistof minstens 20 % van dit zuur bevat, of men voegt zooveel van een mengsel van $\text{HCl } 25\% + \text{HNO}_3 50\%$ (3:1) toe, dat de sterkte van het zuur minstens 10 % bedraagt. Daarna wordt 3 uur op een kleine vlam zeer zacht gekookt. Is een mengsel van HCl en HNO_3 gebruikt, dan moeten in dien tijd nog een paar maal enkele cm^3 HNO_3 worden toegevoegd.

Men laat na 't koken even bezinken, giet de vloeistof voorzichtig en zooveel doenlijk af en dampt deze in een glazen schaalteje op een waterbad tot bijna droog in. Onderwijl heeft men opnieuw HCl ($\pm 150 \text{ cm}^3$) van minstens 20 % (of $\text{HCl} + \text{HNO}_3$) en een paar cm^3 BaCl_2 bij het neerslag gevoegd en kookt dan weer 3 uur. Daarna wordt weer in het glazen schaalteje afgegoten en de behandeling nog éénmaal herhaald. Het indampingsresidu van de afgeschonken vloeistof wordt in water opgenomen, nog even verhit ter oplossing en daarna worden precipitaat en oplossing zorgvuldig met water weer bij het BaSO_4 in bekerglas of kolfje (liefst Erlenmeyerkolf) teruggebracht.

Het geheel wordt nu weer een paar minuten opgekookt en kan dan onmiddellijk worden gefiltreerd.

Bevat de te onderzoeken vloeistof ijzerverbindingen, dan moet het

Omschrijving der analyse.

Nummer van de analyse.	Gevonden gewicht in grammen.	Meest z'n in grammen.	Afw'king in %.
1	0.2809	0.2818	- 3.7
2	0.2805	"	" 3.9
3	0.2806	"	" 3.8
4	0.2815	"	" 0.1
5	0.2817	"	" 0.08
6	0.2726	"	" 6.6
7	0.2724	"	" 6.6
8	0.2716	"	" 6.9
9	0.2722	"	" 6.7
10	0.2800	"	" 1.0
11	0.2888	"	" 1.1
12	0.2888	"	" 1.2
13	0.2876	"	" 1.5
14	0.2889	"	" 1.0
15	0.2892	"	" 1.2
16	0.2884	"	" 1.1
17	0.2810	"	" 3.7
18	0.2831	"	" 3.0
19	0.2896	"	" 0.8
20	0.2848	"	" 2.4
21	0.2867	"	" 1.7
22	0.2781	"	" 6.4
23	0.2762	"	" 5.3
24	0.2742	"	" 6.0
25	0.2740	"	" 6.0
26	0.2785	"	" 6.3
27	0.2786	"	" 6.3
28	0.2807	"	" 3.8
29	0.2805	"	" 3.9
30	0.2807	"	" 3.8
31	0.2820	"	" 3.4
32	0.2827	0.2801	+ 1.0

25 cM³. H₂SO₄ + 25 cM³. CaCl₂ + 25 cM³. BaCl₂

idem idem idem

idem idem idem

idem idem +

idem idem + 50 cM³. BaCl₂

idem idem +

idem idem + 25 cM³. CaCl₂ +

idem idem idem

idem idem idem

idem idem + 25 cM³. BaCl₂

idem idem idem

idem idem idem

25 cM³. K₂SO₄

idem idem idem

idem idem idem

idem idem + 50 cM³. BaCl₂

idem idem idem

idem idem idem

idem na 't precipiteeren 0.5 gr. CaCl₂ toegevoegdidem en daarin 50 cM³. BaCl₂ + 0.5 gr. CaCl₂ gedruppeldidem + 0.5 gr. CaCl₂ + 50 cM³. BaCl₂ in de koude25 cM³. H₂SO₄ + 2.5 gr. MgCl₂ + 50 cM³. BaCl₂

idem idem + 2.5 gr. NaCl + idem

idem idem + 2.5 gr. NH₄Cl + idemidem idem + 2.5 gr. Ca(NO₃)₂ + idemidem idem + 0.5 gr. CaCl₂ + 50 cM³. Ba(OH)₂idem idem + 1/4 gr. CaCl₂ + 50 cM³. BaCl₂

idem idem + 1/2 gr. " + idem

idem idem + 3/4 gr. " + idem

idem idem + 1 gr. " + idem

idem idem + 1/4 gr. " + overmaat BaCl₂ van 10%

idem idem + 1/2 gr. " + idem

idem idem + 3/4 gr. " + idem

idem idem + 1 gr. " + idem

idem idem + 0.5 gr. CaCl₂ + 24 cM³. BaCl₂

33	0.2801	- 4.0	25 c.M ³ . H ₂ SO ₄ + 0.5 gr. CaCl ₂ + 25 c.M ³ . idem	
34	0.2751	" 5.7	idem + 40 c.M ³ . idem	
35	0.2725	" 6.6	idem + 60 c.M ³ . idem	
36	0.2806	0.2860	idem + 24.5 c.M ³ . BaCl ₂ 24 uur laten staan	
37	0.2724	" 4.8	idem idem	dadelijk gefiltreerd
38	0.2725	0.2918	idem + 50 c.M ³ . BaCl ₂ 24 uur laten staan	
39	0.2721	" 6.8	idem idem	dadelijk gefiltreerd
40	0.2800	" 3.7	idem + 25 c.M ³ . BaCl ₂ den volgenden dag weer 25 c.M ³ . BaCl ₂	
41	0.2721	0.2860	idem + 24.5 c.M ³ . BaCl ₂ dadelijk gefiltreerd	
42	0.2765	" 3.3	idem idem	na ½ uur gefiltreerd
43	0.2812	" 1.7	idem idem	na 2 uur gefiltreerd
44	0.2909	0.2918	idem + overmaat BaCl ₂ van 10% gekookt met 70 c.M ³ . HCl van 25%, neutr. met NH ₃	
45	0.2917	" 0.08	idem idem	HCl verdampt
46	0.2917	" 0.08	25 c.M ³ . K ₂ SO ₄ + idem	idem
47	0.2916	" 0.07	idem + 0.5 gr. CaCl ₂ idem	idem
48	0.5836	0.5836	50 c.M ³ . H ₂ SO ₄ + 1 gr. CaCl ₂ + idem	gekookt met 140 c.M ³ . HCl van 25%, idem
49	0.5837	" + 0.02	50 c.M ³ . K ₂ SO ₄ idem	idem
50	0.5786	" - 0.9	50 c.M ³ . H ₂ SO ₄ + 4 gr. NaCl idem	idem
51	0.5787	" 0.9	idem + 4 gr. NH ₄ Cl idem	idem
52	0.5808	" 0.5	idem + 4 gr. MgCl ₂ idem	idem
53	0.5696	" 2.4	idem + 4 gr. NaCl idem	idem
54	0.5738	" 1.7	idem + 4 gr. NH ₄ Cl idem	idem
55	0.5770	" 1.1	idem + 4 gr. MgCl ₂ idem	idem
56	0.5838	" 0.05	idem + 5 gr. NaCl + 5 gr. CaCl ₂ idem	gekookt met 140 c.M ³ . HCl van 25%, HCl verdampt
57	0.5835	" 0.02	50 c.M ³ . K ₂ SO ₄ + 5 gr. NH ₄ Cl + idem idem	idem
58	1.7345	1.7508	1.3077 gr. K ₂ SO ₄ + 75 c.M ³ . H ₂ O + 5 gr. NaCl + 5 gr. CaCl ₂ + overm. BaCl ₂ van 10% gekookt met 160 c.M ³ . HCl van 25%, HCl verdampt	HCl van 85% ² × opnieuw [HCl toegevo., HCl verdampt
59	1.7499	" 0.05	idem idem	idem
60	0.2920	+ 0.07	25 c.M ³ . H ₂ SO ₄ + 2.5 gr. NaCl + 2.5 gr. CaCl ₂ idem	idem 70 c.M ³ . HCl van 25%, HCl verdampt
61	0.5836	0.5836	idem idem	idem 140 c.M ³ . idem
62	0.8698	0.8764	75 c.M ³ . H ₂ SO ₄ idem	idem 160 c.M ³ . idem
63	1.1568	1.1672	100 c.M ³ . H ₂ SO ₄ idem	idem idem
64	1.1674	" + 0.02	idem idem + 5 gr. CaCl ₂ idem	idem gekookt m. 80 c.M ³ . HCl v. 25% + 80 c.M ³ . HNO ₃ 50% zuur verdampt
65	1.1675	" 0.03	idem + 5 gr. NH ₄ Cl idem	idem idem
66	1.1509	" - 1.4	idem idem	idem idem
67	1.1669	" 0.02	idem + 1 gr. Fe ₂ Cl ₆ + 10 gr. CaCl ₂ idem	idem idem
68	1.1667	" 0.04	idem idem	idem gekookt met 160 c.M ³ . HCl 38% ² × opnieuw HCl toegevo., HCl [verdamppt

N.B. Als bij een oplossing geen sterkte is opgegeven, is ze steeds $\frac{N}{10}$ geweest.

indampingsresidu, nadat wat water is toegevoegd, aangezuurd worden met ongeveer 0.5 cM³. HCl-conc. en eenige druppels HNO₃-conc. en een paar minuten gekookt, om eventueel neergeslagen ijzerverbindingen op te lossen. Dit laatste zal in hoofdzaak alleen dan strikt noodig zijn, als door te ver indampen het ijzerchloride is ontleed.

Wordt geheel volgens dit voorschrift gewerkt, dan vindt men niet alleen eene hoeveelheid BaSO₄, die overeenkomt met de hoeveelheid SO₄, die de te onderzoeken vloeistof bevatte; men krijgt echter ook een precipitaat, dat geen onzuiverheden van eenige beteekenis bevat. Het behoeft wel geen verder betoog, dat men zich overtuigt of de te gebruiken ingrediënten vrij zijn van SO₄. Vooral bij calciumchloride komt vaak voor, dat het SO₄ bevat. Zoonoodig kan dan eene blinde proef worden verricht om eene correctie in rekening te kunnen brengen.

Deze onderzoekingen zijn gedeeltelijk verricht, toen Dr. B. SJOLLEMA directeur van het Rijkslandbouwproefstation was.

Gaarne wilde ik den heer SJOLLEMA, alsmede den tegenwoordigen directeur, den heer MASCHHAUPT, bij deze mijn dank betuigen, dat ik in de gelegenheid ben gesteld, deze onderzoekingen te kunnen verrichten.

Groningen, Rijkslandbouwproefstation, Juli 1909.

Laboratoriummededeeling.

In de noodzakelijkheid verkeerende een praeparaat wegens zijn uiterst gemakkelijke oxydatie aan de lucht in het luchtledige te bewaren, stuitte ik bij het verder onderzoek der stof op het bezwaar, dat de tijd noodig voor openen van het buisje, waarin ik de stof in het luchtledige ingesmolten bewaarde, op den duur voldoende was om een aanzienlijke hoeveelheid van het praeparaat gelegenheid te geven zich toch nog te oxydeeren.

Ik besloot daarom de firma MARIUS te verzoeken het volgende toestel-letje voor mij te vervaardigen, waaraan zij zeer bereidwillig voldeed.

't Toestel bestaat uit een gewoon praeparatenfleschje B, voorzien van kraan *b* met wijde doorboring. Hierop past het gedeelte A, dat bestaat uit een bol voorzien van twee kranen *a* en *c*, waarvan de eerste een wijde doorboring en een kanaal *e* (fig. II) heeft.

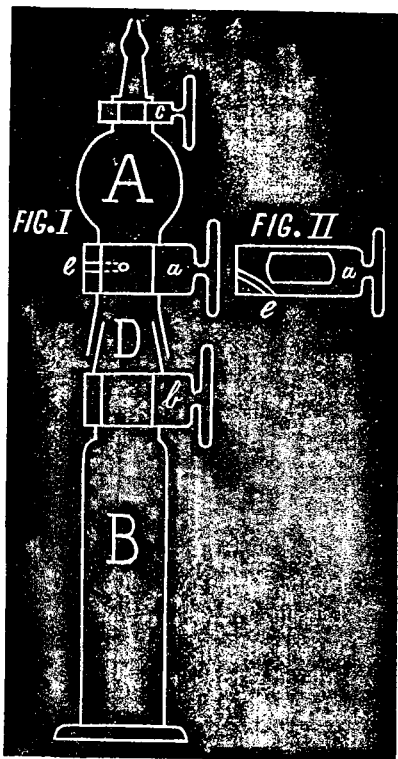
Men gebruikt het toestel als volgt.

In B doet men de stof, plaatst A op B en laat alle kranen open staan. Verbindt men nu A met een zuigpompje, dan wordt alles

luchtledig. Men sluit daarna kraan *b* en kan de stof in het luchtledige bewaren en A verwijderen. Heeft men een gedeelte van de stof noodig, dan zet men A op B, zuigt de ruimten D en A luchtledig, sluit *c*, opent *b* en laat zooveel stof als noodig is in A vallen, door alles even onderste boven te houden. Daarna sluit men *b* en *a* en draait *a* zoodanig, dat de lucht door *e* (fig. II) in B kan komen, waarna men A van B kan afnemen.

A is bovendien op mijn verzoek passend geslepen op 3 andere fleschjes, zoodat men voor een willekeurig aantal fleschjes slechts één gedeelte A noodig heeft.

De hoeveelheid stof, welke men uit B neemt, is tevens in het luchtledige op deze wijze te wegen.



Winschoten, Aug. '09.

E. M. VAN DER ZIJL.

Boekaankondigingen.

Chemisch Jaarboekje voor Nederland, België en Nederl.-Indië, 1909—1910. Tevens Jaarboekje der Nederlandsche Chemische Vereeniging. Onder redactie van Dr. W. P. JORISSEN (Leiden), B. A. VAN KETEL (Amsterdam), H. C. PRINSEN GEERLIGS (Amsterdam), Dr. L. Th. REICHER (Amsterdam), J. RUTTEN ('s Gravenhage) en Dr. A. J. J. VANDEVELDE (Gent). Tiende jaargang, Amsterdam, D. B. CENTEN; 378 blz., 2 portretten; in linnen band f 2.25.

De voornaamste verschillen met den vorigen jaargang zijn de volgende: De tabellen beslaan 8 blz. meer; een zestal nieuwe werd opgenomen, terwijl op een 30 tal bladzijden aanvullingen en verbeteringen werden aangebracht. De tabellen, aangevende van een aantal tijdschriften de jaren van oprichting en de nummers der deelen overeenkomende met de jaargangen (vanaf 1860 of later), zijn aangevuld tot en met 1908.

Inplaats van de Tijdschriftenlijst, die weder in den jaargang 1910—1911

zal verschijnen, werd de Boekenlijst der Bibliotheekcommissie opgenomen, welke 24 blz. meer inneemt dan in den jaargang 1907-'08, hetgeen een beeld geeft van de toename van het *aantal* boeken. Talrijke toevoegingen vonden echter ook plaats, wat betreft de aanduiding van de 25 bibliotheeken, ¹⁾ waarin zij worden aangetroffen. „Mededeelingen van verschillenden aard” werden ditmaal niet opgenomen en wel wegens plaatsgebrek (de omvang van dezen jaargang is toch nog 29 blz. meer dan die van den voorgaanden), de „voorschriften” werden echter hier en daar verbeterd.

De mededeelingen, betrekking hebbende op de Nederlandsche Chemische Vereeniging, werden uitgebreid, de adreslijsten werden met zorg herzien.

(Zoo werd weder aan iederen chemicus, voorkomende in de lijst der niet-leden, een circulaire gezonden met verzoek om verbetering van de oude opgaaf).

Een herziening van de lijst van Chemische Fabrieken, waarvan nu alleen een aanvullingslijst werd opgenomen, wordt voorbereid.

Opgenomen zijn portretten van Prof. SVANTE ARRHENIUS en van wijlen Dr. W. F. KOPPESCHAAR.

• •

Die edlen und die radioaktiven Gase von Sir WILLIAM RAMSAY, K. C. B., Nobel Laur., Professor an der Universität London. Vortrag, gehalten im Oesterreichischen Ingenieur- u. Architekten-Verein zu Wien. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., 1908, 39 p.p., 16 fig.

Ook al is hetgeen medegedeeld wordt in hoofdzaak algemeen bekend, toch zal hij, die een overzicht van zijn onderzoekingen geeft, op de wijze als RAMSAY het doet in deze voordracht, een aandachtig gehoor vinden. Bovendien is het altijd interessant een ontdekker als hij te hooren vertellen, hoe hij van stap tot stap te werk is gegaan, hoe telkens nieuwe denkbeelden opkwamen en welke rol zijn medewerkers bij zijn ontdekkings-tochten door het rijk der elementen hebben gespeeld.

Daar RAMSAY thans, dank zij de „Kaiserlich österreichische Akademie der Wissenschaften”, zooveel radiumbromide heeft, dat hij in 4 dagen $1\frac{1}{2}$ mM³ emanatie kan verkrijgen, is nog veel van zijn proeven met radium-emanatie te verwachten.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Adresveranderingen:

J. G. ROEST, Emmaplein 12, Leeuwarden.

Dr. O. DE VRIES, scheikundige aan de afd. „Onderzoekingen over Vorsten-landsche tabak”, Departement van Landbouw, Buitenzorg.

J. L. HOVING, leeraar R. H. B. S., Coevorden, Bentheimerstraat.

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

¹⁾ In de vorige lijst was dit aantal 20.

Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Met ingang van 20 dezer is, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend aan Dr. O. DE VRIES als assistent voor de scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden. Als zoodanig benoemd is, voor het tijdvak van 20 dezer tot en met 31 December 1909, de Heer S. A. KOOPAL, chem. docts., te Leiden.

Met ingang van 1 October is benoemd tot tijdelijk leeraar aan de Rijkslandbouwwinterschool te Leeuwarden, Dr. H. J. SLIJPER, te Bolsward.

Dr. H. W. R. RAKEN, te Dordrecht, is voor het tijdvak van 1 October 1909 tot en met 31 Maart 1910 wederom benoemd tot leeraar aan de Rijkslandbouwwinterschool aldaar.

Aan de H. B. S. te Semarang is benoemd tot leeraar in de scheikunde de Heer G. E. HOFFELMAN, thans tijdelijk belast met het waarnemen dier betrekking.

B. en W. van Rotterdam stellen den raad voor, tijdens de afwezigheid van Dr. J. REIDING, leeraar voor natuur- en scheikunde aan de H. B. S. voor jongens met 3-j. c. en aan de beide H. B. Scholen met 5-j. c., tijdelijk met de waarneming zijner betrekking te belasten den Heer C. EUWEN, chem. docts. te Amsterdam.

Op de Staatsbegrooting 1910 komen in Hoofdstuk III (Binnenlandsche Zaken) o. a. voor de kosten voor een derden assistent bij de anorganische scheikunde aan de Universiteit te Leiden en voor een vijfden assistent bij de scheikunde aan de Universiteit te Utrecht.

Den 21^{sten} September herdacht de Heer D. P. VERMAAS, gemeente-apotheker en hoofd van de apotheek van het Ziekenfonds De Hulp der Menschheid, te Leiden, onder veel belangstelling den dag waarop hij voor 50 jaar het diploma van apotheker verwierf.

De Heer W. G. C. GREELINK, civ. ing. te Assen, geeft in „de Ingenieur” een beschouwing (met terreinschets) over „de Twickelzaak”, de procedure, gevoerd door Dr. R. F. baron VAN HECKEREN VAN WASSENAER, eigenaar van het landgoed „Twickel” te Delden, contra den Heer E. BERGSMa, burgemeester der gemeente Enschedé, als zoodanig die gemeente in rechten vertegenwoordigende, ter zake van de vervuiling der beek, die bovengenoemd landgoed doorstroomt.

Bestrijding van waterverontreiniging. Te Amsterdam is den 15^{den} September een vergadering gehouden ter bespreking van de oprichting eener vereeniging tot bestrijding van waterverontreiniging. De Heer B. J. GELDER, redacteur van de Visscherij-Courant, had met Mr. J. E. HILLESUM de vergadering uitgeschreven.

Dr. G. ROMIJN, inspecteur van de volksgezondheid te 's-Hertogenbosch, wees er op, dat het in de allereerste plaats noodig is kennis te verspreiden omtrent het leven in het water.

De voorzitter wees o. a. op het belang voor de visscherij, terwijl anderen den nadruk legden op het groote belang voor de volkshygiëne in het algemeen.

Ten slotte werd in beginsel tot oprichting van een vereeniging tegen waterverontreiniging besloten en een commissie benoemd, die plannen zal uitwerken omtrent doel en middelen dier vereeniging. Tot leden van deze commissie werden benoemd de Heeren J. C. FISCHER, gep. majoor der genie O.-I. leger, te Apeldoorn; B. J. GELDER, te Amsterdam; Mr. J. E. HILLESUM, advocaat te Amsterdam; Dr. A. KROVELD, arts te Amsterdam; A. J. VAN LAAR, bestuurslid der Vereeniging tot veredeling van den Nederlandschen vischstand te Amsterdam en Dr. G. ROMIJN, inspecteur van de volksgezondheid te 's-Hertogenbosch. Wij hopen spoedig meer over deze vereeniging te kunnen mededeelen.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

- W. HEFFER & Sons, New and Second-Hand Booksellers, Cambridge, England. Catalogue of Second-Hand Books (Chemistry etc.), 1909-10, Nr. 53.
- W. HEFFER & Sons' Annual Catalogue of New and Standard Books (offered at greatly reduced prices for cash), No. 55; Cambridge, England.
- Les fils d'ÉMILE DEYROLLE, 46 rue du Bac, Paris. Catalogue raisonné (micrographie, microbiologie, bactériologie): Microscopes composés, loupes montées, chambre microphotographique, polariscopes, préparations de roches et minéraux, microtomes, préparations microscopiques, meubles, étuves, autoclaves; Juin 1909.
- Instrumenthandel v/h. G. B. SALM, Amsterdam, *Keizersgracht 644*: Beknopte prijscourant voor Chemische apparaten en Prijscourant voor centrifugen.

Correspondentie.

Lid Ned. Chem. Ver. „Of de omvang van het Weekblad niet evenredig behoort te zijn aan het aantal leden” is een vraag, die voor beantwoording niet ligt op den weg der Redactie. De jaargangen II en III hadden den normalen omvang (52 × 16 blz.) n.l. 836 en 824 blz., de jaargangen IV en V omvatten resp. 876 en 892 blz., dus resp. 40 en 56 blz. „extra”.

In laatstgenoemden jaargang vindt men bovendien 3 bijlagen, te zamen 87 blz. (betrekking hebbende op de „Voedingsmiddelscheikundeconferentie”). In het vervolg, te beginnen met den loopenden jaargang, worden deze in den tekst opgenomen. Tot nu toe waren het er twee, te zamen 52 blz. Deze komen dus al buiten den gewonen omvang.

„Anonymos”. Gaarne zullen wij Uwe beoordeeling van bedoeld boek opnemen. Lang niet alle boekaan kondigingen hebben betrekking op bij de redactie ter recensie ingekomen boeken. Van die, welke in den loopenden jaargang werden besproken, kwam slechts *de helft* in bij de redactie. Indien het voor het afronden van bepaalde afleveringen noodig is, worden wel recensies opgenomen van boeken, die door een lid der redactie zijn gekocht.

S. te R. Waarschijnlijk vindt U in BOLTON's „History of the Thermometer”, 96 p.p., 1 dollar (Chem. Publishing Co., Easton, Pa.) het gewenschte. Over *areometers* (121 soorten) publiceerde Dr. A. J. J. VANDEVELDE een studie met literatuuropgaven in de „Handel. v. h. vierde Vlaamsche Natuur- en Geneesk. Congres”, 30 Sept. 1900. Mocht U wenschen, dat wij over een bepaalden areometer in de correspondentierubriek een en ander mededeelen, dan vernemen wij dat nog wel van U.

K. te H. Over Jena-glas vindt U heel wat in „Jena-Glass and its Scientific and Industrial Applications” by Dr. H. HOVESTADT, translated and edited by J. D. EVERETT, M. A., F. R. S. and ALICE EVERETT, M. A., London, MACMILLAN and Co., Ltd., 1902.

R. te 's-G. *Permonit* bestaat uit 42,5% ammoniumnitraat, 32,5% kaliumperchloraat, 10% trinitrotoluol, 10,5% zetmeel, 3% fijn zaagsel en bevat 1,5% vocht. Voor de samenstelling van *Donarit* wordt opgegeven: 80% ammoniumnitraat, 3,8% nitro-glycerine, 0,2% colloidiumwol, 12% trinitrotoluol en 4% meel.

B. te W. Over bibliotheekwezen en hun catalogi vindt U een en ander in de interessante „Geschiedenis der Universiteits-Bibliotheek te Leiden” door Dr. P. C. MOLHUYSEN, Conservator van handschriften bij die Bibliotheek; Leiden, A. W. SIJTHOFF, 1905, 71 blz., 21 afb.

R. te 's-G. De „Instrumenthandel v/h. G. B. SALM, Amsterdam” deelt ons mede, dat hij de kwikluchtpomp van Dr. U. VON REDEN tegen fabrieksprijs levert.