

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Het auteursrecht van den inhoud van dit blad wordt verzekerd volgens de Wet v. 28 Juni 1881, St. bl. N^o. 124

Nr. 32.

10 Augustus 1912.

9^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — D. P. ROSS VAN LENNEP, scheik. ing., en J. D. RUYS, scheik. ing., Bepaling van het vetgehalte van melk met behulp van trichlooraethyleen. — Dr. C. VAN ROSSEM, De oplosbaarheid in water van zilverchloride (voortzetting). — Personalía, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Lid:

W. A. EKERMAN, Ap., scheikundige a/d. Gasfabriek Oostzeedijk, Rotterdam,
P. VAN SLOOTEN, assistent aan het Handelslaboratorium van Dr. E. KELLER.
Neptunstrasse 44, Zürich V.

L. HAMBURGER, scheik. ing., Havenstraat 11, Delft.

Verandering in de ledenlijst: 1)

Naam.		Titel.	Adres.	Positie.
BAL	W.	T.	Delft, Haagweg 102.	Scheik. Ing. Ned. Co- caïnefabriek.
DAM	W. VAN	Dr. chem. Buitenl.	Hoorn, Groote Noord 62.	Afd.-Chef Rijksland- bouwproefstation.
DORSMAN	W.	Ap.	Rotterdam, Nieuwe Bin- nenweg 317b.	—
PANNENBORG . .	E.	Chem. cand.	Groningen, Hooge der Aa 10.	Ass. v.d. Scheikunde a. d. Universiteit.
JANSEN	J. D.	Chem. docts.	Utrecht, Wil- lem Barentsz. straat 88.	Ass. a. h. Patholo- gisch Instituut.
SENDEN	G. H. VAN	T.	's-Gravenhage, Nassau Zui- lensteinstr. 21.	—

J. RUTTEN, T., *Secretaris*,
1 Trekvlietplein, 's-Gravenhage.

1) Den leden wordt nogmaals dringend verzocht de ledenlijst na te zien en verbeteringen op te geven aan den Secretaris.

BEPALING VAN HET VETGEHALTE VAN MELK MET BEHULP VAN TRICHOLOORAETHYLEEN,

DOOR

D. P. ROSS VAN LENNEP en J. D. RUYS.

Het feit dat trichlooraethyleen, kortweg „Tri” genaamd, eene uitstekende extractievloeistof is voor vetten, en tot dat doel in de techniek meer en meer wordt gebruikt, bracht ons op de gedachte het „Tri” ook in het laboratorium in plaats van de gebruikelijke extractievloeistoffen toe te passen. Het bleek ons, dat het vetgehalte der melk met „Tri” zeer eenvoudig en vlug kan worden bepaald, terwijl voor de analyse geen bijzondere toestellen noodig zijn. Daar het voor laboratoria, waar vele melkanalyses worden verricht, wenschelijk is, om behalve over de praktische methode volgens GERBER, over eene analyse-methode te beschikken, die op eenvoudige wijze in korten tijd nauwkeurige resultaten geeft, schijnt het ons van belang onze methode in het kort weer te geven.

Voor de uitvoering der analyse gaat men als volgt te werk :

In een kolfje van 150 c. c. worden 9.7 c. c. melk (= 10 gr.) met 10 c. c. zoutzuur (S. G. 1.19) gedurende 2 minuten gekookt. Na afkoeling pipetteerd men 50 c. c. „Tri” erbij, sluit met een kurk en schudt het kolfje flink gedurende 10 minuten (eventueel in een schudtoestel). Door het schudden vormt zich dikwijls eene emulsie. In korten tijd ontmengenen zich de vloeistoffen echter volkomen. Door het hooge S. G. van „Tri” (1.47) zet zich de vetoplossing onder de waterlaag af. Met behulp van een pipet wordt zooveel mogelijk van de „Tri”-laag weggenomen en door een droog filter gegoten. Eventueel meegevoerde waterdruppels blijven op het filter achter. Van de heldere vloeistof worden met een pipet 25 c. c. in een getarreerd bekerglaasje overgebracht, hetwelk in een droogstoof bij een temperatuur van 100° C. wordt geplaatst. Na ongeveer $\frac{3}{4}$ uur is het „Tri” verdampt en wordt het bekerglaasje tot constant gewicht gedroogd, hetgeen zeer snel geschiedt.

Het gevonden gewicht aan vet in d. G. vermenigvuldigd met 2, geeft het procent-cijfer voor het vetgehalte der melk.

Strikt genomen moet nog eene correctie worden aangebracht voor de volumen-vermeerdering, welke de 50 c. c. „Tri” door het opnemen

van vet ondergaan. Voor kleine hoeveelheden vet (minder dan 1 gram) kunnen we de contractie buiten beschouwing laten en het volumen van het vet bij dat van het „Tri” optellen.

Het hierboven gevonden vetgehalte is dus te vermeerderen met eene correctie = C, waarbij:

$$C = \frac{P^2}{500 \cdot S - P}$$

hierin is P het ongecorrigeerde % cijfer, s = S. G. van het melkvet, waarvoor gemiddeld 0.983 in rekening kan worden gebracht.

Door voor P verschillende waarden in te voeren, kan men C berekenen en desgewenscht grafisch voorstellen.

In onderstaand tabelletje zijn voor C eenige waarden opgegeven, waaruit blijkt, dat de correctie voor een gemiddeld vetgehalte der melk zeer gering is.

P = % vet (ongecorr.).	C (correctie)
2.00	0.009 %
2.50	0.014
3.00	0.020
3.50	0.027
4.00	0.034

Is men niet in het bezit van een pipet van 9.7 c. c., dan kan men ook 10 c. c. melk afmeten en het S. G. der melk bepalen.

Teneinde het „Tri” terug te winnen, kan men de voor de bepaling dienende 25 c. c. overbrengen in een getarreerd kolfje en vervolgens het „Tri” op een zandbad afdestilleeren. De methode wordt hierdoor iets bewerkelijker, doch geschiedt sneller en goedkooper. De nu terug gewonnen hoeveelheid „Tri”, benevens het deel, dat niet verder voor de bepaling wordt gebruikt, verzamelt men in een restenflesch.

Door overstoomen met daaropvolgende gefractioneerde destillatie kan men het „Tri” weer voor gebruik geschikt maken.

Het kookpunt van „Tri” bedraagt 88° C.

Teneinde ons van de nauwkeurigheid der „Tri”-schudmethode te overtuigen, hebben we hare uitkomsten vergeleken met de acidbutyrometrische methode volgens GERBER, de zoutzuurmethode volgens SMETHAM en de methode van GOTTLIEB-RÖSE.

De resultaten, welke wij hebben verkregen, zijn in onderstaande tabel opgenomen.

	Melksoort.	GERBER.	SMETHAM.	GOTTLIEB RÖSE.	„Tri“-schud- methode.
1	volle	2.83	2.84	2.26	2.84—2.84
2	„	2.80	2.83—2.77	—	2.80—2.80
3	„	3.52	3.57—3.54	—	3.55—3.54
4	„	2.90	2.91	2.89	2.87—2.89
5	„	3.40	3.37—3.41	—	3.39—3.38
6	„	3.17	—	3.21—3.19	3.20—3.21
7	gepast.	2.91	2.91—2.87	—	2.93—2.90
8	„	3.23	3.27	3.22	3.23—3.24
9	„	2.88	2.92—2.95	—	2.89—2.91
10	gester.	2.85	2.96—2.94	—	2.93—2.94
11	„	—	2.77	—	2.76—2.78
12	„	—	3.07	3.04	3.05—3.01
13	gehomog.	2.85	2.94—2.91	—	2.90—2.90
14	„	3.40	3.57—3.53	—	3.56—3.54
15	tapte-	0.77	0.88—0.87	0.81	0.80—0.80
16	„	0.40	0.44	0.39	0.40—0.40
17	karne-	—	0.80	0.75	0.81—0.80

Uit bovenstaande cijfers blijkt voldoende, dat de uitkomsten met onze „Tri“-schudmethode verkregen zeer bevredigend overeenstemmen met die van de gebruikte contrôlemethoden. Duplobepalingen gaven steeds vrijwel hetzelfde cijfer. In vergelijking met de extractiemethode volgens SMETHAM is onze methode belangrijk sneller in de bewerking. Een voordeel boven de methode van GOTTLIEB-RÖSE is, dat geen speciale toestellen noodig zijn, waardoor men in staat is meerdere bepalingen tegelijkertijd uit te voeren.

Door CLEMENS GRIMME¹⁾ werden in katoenpittenmeel vergelijkende vetbepalingen gedaan, door uitschudden in de koude, met aether, chloroform, tetrachloorkoolstof, di- tri- en perchloraethyleen, tetra- en penta-chlooraethaan. Opbrengst, kleur, en constanten van het verkregen vet leerden, dat slechts tetrachloorkoolstof en „Tri“ met aether overeenstemmende resultaten gaven. Ook bleek dat de duur der extractie bij het gebruik van „Tri“ belangrijk korter kon worden genomen dan bij aether en chloroform.

¹⁾ Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19, 1—5.

Het komt ons dus voor, dat „Tri” uitstekend in de laboratoria als vet-extractiemiddel kan worden gebruikt. Een zeker niet gering te schatten voordeel is tevens, dat „Tri” onbrandbaar is en zijne dampen niet ontplofbaar zijn.

Het lijkt ons zeer wel uitvoerbaar, om met de „Tri”-schudmethode ook het vetgehalte van boter te bepalen. Door het hooge vetgehalte der boter verdient het aanbeveling om uit te gaan van niet meer dan 1 gram van het goed gemengde monster. Het aanbrengen van de correctie is hierbij natuurlijk zeer noodzakelijk. ¹⁾

Delft, Hygiënisch Laboratorium der Technische Hoogeschool, Juni 1912.

DE OPLOSBAARHEID IN WATER VAN ZILVERCHLORIDE.

(Voortzetting).

DOOR

C. VAN ROSSEM.

In aansluiting aan het vorige artikel moge worden medegedeeld, dat ook een invloed van NH_4NO_3 op de oplosbaarheid van AgCl in water niet duidelijk kon geconstateerd worden, zooals uit de volgende tabel blijkt. Evenals bij de proeven met het toegevoegde KNO_3 waren de oplossingen door passende verdunning uit die van 1 N. verkregen; ook waren de elektroden evenals toen (door middel van 1 cel van een accumulator met een tusschenweerstand van 6 ohms) ten slotte gedurende 1 minuut anodisch gepolariseerd; het oploswater had een specifiek geleidingsvermogen van $2.7 \cdot 10^{-6}$ bij kamertemperatuur; het KCl werd als vroeger gezuiverd, het NH_4NO_3 was 1 keer uit water omgekristalliseerd en was, na geruimen tijd bij ongeveer 140° gesmolten te zijn geweest, gestold tot een witte massa; de AgNO_3 -oplossing was

¹⁾ De correctie van het gevonden $\%$ -cijfer, welke voor de volumevermeerdering van het oplosmiddel worden aangebracht, is in het algemeen:

$$C = \frac{g \cdot p^2}{100 \cdot v \cdot s - g \cdot p},$$

hierin is

p = het ongecorrigeerde $\%$ -cijfer,

s = S. G. van het vet,

v = het volumen der extractievloeistof,

g = het gewicht van de geëxtraheerde stof.

0.09976 N. De constanten in de formule van NERNST voor de electromotorische kracht waren iets nauwkeuriger berekend ($\log. C_{18^\circ} = 0.76143 - 2$, $\log. C_{25^\circ} = 0.77176 - 2$), bovendien werd ditmaal uit $\log. E$ eensdeels E berekend en afgerond, anderdeels de daarmee corresponderende waarde van den vierkantswortel. Deze ietwat nauwkeuriger wijze van berekening zou ook bij de proeven met KNO_3 door te voeren zijn, bij de andere medegedeelde bepalingen kan zij dáárom overbodig worden geacht, omdat de daarbij gevolgde wijze van uitvoering toevallige fouten met zich brengt, die doorgaans belangrijk grooter zijn dan de bedoelde geringe correctie.

Bij de proeven namelijk met de nitraten (als opzettelijk ingevoerde verontreiniging) werden de elektroden vóór en na de gansche reeks der bepalingen getoetst en bleef dus het deel der keten met 0.1 N. $AgNO_3$ gedurende het geheele verloop der proef intact; toch is een waarnemingsfout van 1 millivolt ook daarbij mogelijk gebleken.

Op geheel dezelfde wijze werden met zuivere KCl -oplossingen in het gansche concentratietraject de bepalingen herhaald: het onderscheid was alleen, dat thans de $AgNO_3$ -oplossing 0.10006 N. was en dat de volgorde, waarin de proeven zijn uitgevoerd, ditmaal de omgekeerde was van haar rangschikking in de volgende tabel. De elektroden

Normaliteit van KCl en van NH_4NO_3 in de oplossing.	CCl'	E in volts		$10^5 \cdot \sqrt{C_0 \cdot CCl'}$	
		18°	25°	18°	25°
1	0.749	0.505	0.501	1.03	1.42
0.5	0.390	0.488	0.484	1.05	1.44
0.25	0.2029	0.472	0.467	1.05	1.45
0.1	0.0853	0.450	0.445	1.05	1.44
0.05	0.04415	0.434	0.428	1.05	1.44
0.025	0.02271	0.417	0.411	1.05	1.42
0.01	0.00934	0.396	0.388	1.03	1.43

waren evenlang electrolytisch gechloreerd als bij de voorafgaande proeven met NH_4NO_3 : de uitkomsten zijn echter onafhankelijk gebleken van den duur der laatste anodische polarisatie, onafhankelijk ook van het feit, of de oplossingen al of niet met koolzuur opzettelijk verontreinigd waren en of zij al of niet vooraf met electrolytisch gevormd $AgCl$ waren geschud.

Normaliteit KCl.	ccr	E in volts		$10^5 \cdot \sqrt{c_0 \cdot c_{Cl'}}$	
		18°	25°	18°	25°
3	2.019	0.538	0.535	0.89	1.22
2	1.412	0.526	0.522	0.95	1.30
1	0.749	0.507	0.503	1.00	1.38
0.5	0.390	0.490	0.485	1.01	1.40
0.25	0.2029	0.474	0.469	1.01	1.40
0.1	0.0853	0.452	0.446	1.02	1.40
0.05	0.04415	0.435	0.430	1.02	1.39
0.025	0.02271	0.418	0.413	1.03	1.39
0.01	0.00934	0.396	0.390	1.02	1.40
0.001	0.000973	0.338	0.332	1.05	1.39

Een vergelijking der beide laatste tabellen brengt aan het licht, dat het constant zijn van het ionenproduct $Ag \cdot Cl'$ in KCl-oplossingen van 0.001 N. tot 1 N. binnen de grenzen der nauwkeurigheid van de gevolgde methode van onderzoek niet kan betwijfeld worden, ook al blijkt de waarde dezer constante, zoowel bij 18° als bij 25°, bij de bepalingen met het NH_4NO_3 als toegevoegde verontreiniging iets hooger te zijn dan zij uit de tweede tabel zou volgen. De verklaring hiervan zal waarschijnlijk niet in een mogelijken invloed van het nitraat op de oplosbaarheid van $AgCl$ gevonden worden, daar in dat geval die invloed onafhankelijk van de concentratie van het nitraat zou zijn.

Dat het bedoelde verschil inderdaad van deze toevoeging afhankelijk is, is bij de bepalingen der tweede reeks gebleken, toen na een zeker aantal proeven een oplossing van [0.1 N. KCl, 0.1 N. NH_4NO_3] werd ingeschakeld en telkens daarmee de waarden gevonden werden, die in de eerste tabel voor dezelfde oplossing zijn vermeld. Het trekt de aandacht, dat na toevoeging van het nitraat aan de KCl oplossing het NO_3 -ion aan alle deelen der keten gemeenschappelijk is.

Men is geneigd, de waarden, die na toevoeging van NH_4NO_3 bepaald zijn, als de juiste te aanvaarden. ¹⁾

¹⁾ In deze beide laatste zinsneden ligt het vermoeden opgesloten, dat de

Overzicht.

Het is hier de plaats, de leidende gedachte van het voorafgaand onderzoek te releveeren. De beide eerste hoofdstukken hadden een gemeenschappelijk uitgangspunt: de electrolytische dissociatietheorie; in het tweede bleek bovendien de osmotische theorie van VAN 'T HOFF voor de afleiding der verschillende formules onmisbaar. De theoretische inhoud van elk hoofdstuk heeft daarna een practische toepassing gevonden in hetzelfde bijzondere geval en de overeenkomst der resultaten is bevredigend te noemen: van het geringe onderscheid kan althans worden gezegd, dat het binnen de waarnemingsfouten van de beide bepalingswijzen ligt.

Normaliteit van KCl en van KNO_3 in de oplossing.	ccr	E in volts		$10^5 \cdot \sqrt{c_o \cdot \text{ccr}}$	
		18°	25°	18°	25°
1	0.749	0.508	0.503	0.99	1.36
0.5	0.390	0.489	0.485	1.04	1.42
0.25	0.2029	0.471	0.467	1.06	1.44
0.1	0.0853	0.450	0.445	1.06	1.43
0.05	0.04415	0.434	0.428	1.04	1.43
0.025	0.02271	0.418	0.411	1.04	1.42
0.01	0.00934	0.395	0.388	1.04	1.44

Wat deze uitkomsten in het bijzonder betreft, gelde het volgende:

- I. de oplosbaarheid van alle onderzochte modificaties van AgCl werd dezelfde bevonden; de waarschijnlijke gemiddelde waarde bedraagt
 bij 18° : $1.04 \cdot 10^{-5}$ gr. aeq. per liter,
 bij 25° : $1.43 \cdot 10^{-5}$ gr. aeq. per liter, waarbij de laatste decimaal tot op 2 eenheden nauwkeurig kan geschat worden, indien men deze waarden door een afzonderlijke proef wil toetsen;

afwijking bij de zuivere KCl-oplossingen, wat de berekende waarden van den vierkantswortel betreft, wellicht zou kunnen verklaard worden, indien het reduceeren van den diffusiepotentiaal door den kunstgreep van Tower, welke werd toegepast, bevredigend zou kunnen worden opgehelderd. Met het oog hierop mogen de bepalingen, die aan gemengde oplossingen van KCl en KNO_3 verricht zijn en in het vorige artikel haar plaats gevonden hebben, hier aan het slot van het overzicht nogmaals worden vermeld, nadat ook zij op de genoemde wijze nauwkeuriger berekend zijn.

De drie tabellen zijn daardoor volkomen vergelijkbaar, o.a. ook, omdat bij al hare bepalingen een bij kamertemperatuur verzadigde oplossing van KNO_3 als tusschenelectrolyt gediend heeft.

- II. deze oplosbaarheid wordt niet door KNO_3 of NH_4NO_3 beïnvloed, als zij aanwezig zijn in concentraties van 0.01 tot 1 N.;
- III. slechts ééns kon een ietwat grootere oplosbaarheid van het recent gepraecipiteerde AgCl worden bepaald, toen het daglicht was uitgesloten: alleen de decimalen bleken verhoogd.

De directe bepaling van de oplosbaarheid in water van zilverchloride.

Als in een oplossing van AgNO_3 een oplossing van KCl gedruppeld wordt (tegen het eind neme men daartoe een oplossing van KCl , die „decime” is [d. i. 0.00926 N], waarvan 1 liter bij 25° een hoeveelheid KCl bevat aequivalent met 1 gram Ag), dan komt er ten slotte een moment (I), waarin men geen troebeling in de heldere vloeistof meer waarneemt; druppelt men er daarna „decime” AgNO_3 -oplossing bij, dan neemt met het aantal toegevoegde druppels de door elken druppel ontstaande troebeling af tot het moment (II), waarin geen troebeling door een volgenden druppel meer wordt waargenomen. Daarna geeft de KCl -oplossing wederom dezelfde verschijnselen te zien. Men passeert op deze wijze steeds het zoogenaamde „neutrale” punt, waarbij in de vloeistof de concentratie der Ag -ionen met die der Cl -ionen aequivalent is, en dat het eigenlijke eindpunt van deze titratie is. Indien men (1 gr. Ag als nitraat) in 100 c. c. m. heeft opgelost, dan blijkt dit punt bereikt, als men 0.5 c. c. m. „decime” AgNO_3 -oplossing na moment (I) bij de vloeistof heeft gedruppeld, of als men 0.5 c. c. m. „decime” KCl -oplossing na moment (II) er bij gedruppeld heeft; in dit „neutrale” punt geeft een druppel van elk der beide oplossingen een even sterk praecipitaat. In 1859 heeft G. J. MULDER het besproken verschijnsel beschreven, de bovenstaande cijfers medegedeeld en de beteekenis van dit „neutrale” punt als het eigenlijke eindpunt der titratie ingezien; HOITSEMA¹⁾ gaf er in het licht der dissociatietheorie de verklaring van: het product der ionenconcentraties (Ag^+ en Cl^-) is als „oplosbaarheidsproduct” constant en in moment (I), — resp. (II) —, is de concentratie der Ag -ionen, — resp. Cl -ionen —, zóó gering, dat de daarna nog verwekte troebeling van AgCl zich aan de waarneming onttrekt.

Het is duidelijk, dat deze grens van waarneembaarheid, d. i. het schijnbare eindpunt van deze titratie, onder overigens gelijke omstandigheden des te later ná het „neutrale” punt zal worden bereikt, naar mate de daarin aanwezige ionenconcentraties grooter waren,

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 272 (1896).

zoodat men de oplosbaarheid van het aldus gepraecipiteerde AgCl ¹⁾ moet kennen, om de grens van waarneembaarheid te kunnen berekenen. Daartoe heeft HORTSEMA gebruik gemaakt van de proeven van STAS ²⁾, die uit een oplossing van AgCl in water door een aangegeven hoeveelheid eener Ag - of Cl -verbinding het AgCl praecipiteerde, afzonderde en woog. In de formule, die HORTSEMA heeft opgesteld en waaraan het constant zijn van het oplosbaarheidsproduct ten grondslag ligt:

$$(A + 5 \cdot n \cdot 10^{-4} - x) = A^2,$$

is A het aantal millimol. AgCl in 100 c. c. m. der oplossing,

is n het aantal druppels 0.01 N NaCl (waarvan 1 druppel = 0.05 c. c. m. en dus $5 \cdot 10^{-4}$ milli-atoom Cl bevat) en

is x de hoeveelheid AgCl in millimol., die door de n druppels der NaCl -oplossing gepraecipiteerd is.

In deze formule substitueert hij voor x : de hoeveelheid AgCl , die door STAS gewogen werd; voor n : het door STAS aangeduide aantal druppels der „decime” oplossing.

Zoo geeft STAS aan, dat door toevoegen van 80 druppels „decime” oplossing bij 100 c. c. m. van een verzadigde waterige oplossing van het versch gepraecipiteerde (dus vlokkige), goed gewasschen AgCl een neerslag van $1000 \cdot 10^{-5}$ millimol. AgCl ontstond. Hieruit berekende HORTSEMA voor de oplosbaarheid van dat vlokkige AgCl bij kamertemperatuur: $1500 \cdot 10^{-5}$ millimol. AgCl in 100 c. c. m., dus: *15. 10^{-5} gramaeq. AgCl per liter*; uit een andere soortgelijke bepaling van STAS volgt: *12.57. 10^{-5} gramaeq. AgCl per liter*, terwijl uit een andere bepaling met AgCl , dat door aanraking met water volgens STAS den poedervorm aangenomen had en waarvan de oplosbaarheid constant geworden was, door HORTSEMA *2.53. 10^{-5} gramaeq. AgCl per liter* werd berekend.

Bij het eerste voorbeeld ontstond de laatst waarneembare neerslag tusschen den 57-sten en den 60-sten druppel: met de bovenstaande formule berekende HORTSEMA als grens der waarneembaarheid volgens deze methode: $23 \cdot 10^{-8}$ gramaeq. AgCl , verwekt in een volume van 100 c.c.m. Uit de beide andere voorbeelden volgde voor deze grens: $23 \cdot 10^{-8}$ en $19 \cdot 10^{-8}$; op dit moment is, volgens HORTSEMA, de NaCl -oplossing ongeveer 0.0003 N. geweest.

Aan de berekeningen van HORTSEMA liggen dus gewichtsanalytische

¹⁾ De oplosbaarheid van AgBr en van AgJ is te gering, dan dat het beschreven verschijnsel aan een oplossing dier zouten zou kunnen worden waargenomen.

²⁾ Ann. chim. et phys. (4) 25, 22 (1872).

bepalingen van STAS ten grondslag; het is bekend, dat bij zulke bepalingen met zoo geringe hoeveelheden stof (1.4 m.gr. AgCl b.v.) de kans op aanmerkelijke relatieve fouten groot is. Hoewel men wellicht daarom geneigd zou zijn, deze opgaven omtrent de oplosbaarheid van AgCl te wantrouwen, is het toch in te zien dat, kwalitatief althans, dit wantrouwen moeilijk te rechtvaardigen is.

Bij de genoemde voorbeelden was het aantal druppels der „decime” oplossing van het „neutrale” punt tot moment (I) of (II) resp. 60, 50 en 14: derhalve zou inderdaad de oplosbaarheid van het door STAS recent gepraecipiteerde AgCl aanmerkelijk grooter zijn geweest dan die van het door hem langdurig met water behandelde.

De proeven van STAS.

Ter beoordeeling van de door STAS medegedeelde kwalitatieve resultaten heeft men in het oog te houden, dat de gedachte, die zijn gansche onderzoek doortrekt, deze is, dat een eventueel verschil in de agglutinatie van een stof als zilverchloride een aanmerkelijk onderscheid in haar oplosbaarheid veroorzaakt: een langzame vermindering van het AgCl-gehalte van een zekere oplossing wordt door hem aan een langzame verandering van het gepraecipiteerde zilverchloride toegeschreven. Schematisch kan zijn methode als volgt worden weergegeven. Door afwegen van de vereischte hoeveelheden der zouten werden oplossingen van AgNO_3 en van NH_4NO_3 bereid, die elk 0.0926 N. waren, en vervolgens door 5 keer overschenken van het eene in het andere glas vermengd. Zodoende werd een oplossing verkregen van ongeveer 0.1 N. NH_4NO_3 , die aequivalente hoeveelheden Ag- en Cl-ionen bevatte en waarin het gepraecipiteerde zilverchloride als bodemlichaam zonk. Daar het aequivalent zijn van de Ag- en Cl-ionen bij deze methode een vereischte is, was het oploswater door destillatie over sterk alkalisch KMnO_4 van sporen organische stoffen en vervolgens door destillatie over aluin van sporen ammonia ontdaan. Ook oefende het daglicht een storenden invloed uit, zoodat STAS al deze bepalingen in een donkere kamer heeft uitgevoerd, en de intensiteit der opaliseeringen in licht heeft moeten beoordeelen, dat door een gele ruit werd doorgelaten: de storende invloed van dit licht was niet zoo groot, dat er aan de juistheid zijner beoordeelingen kan getwijfeld worden; toch, merkt STAS op, is een fout van 10% niet uitgesloten bij het bepalen van de hoeveelheden reagentia, die noodig zijn om van moment (I) tot moment (II) te komen, indien men werkt met een halven liter vloeistof, tenzij men door het ver-

richten van talrijke bepalingen een groote bekwaamheid in de uitvoering verkregen heeft.

Een deel nu der bovenbedoelde, heldere oplossing gaf een zeer sterke troebeling met „decime” NH_4Cl -oplossing, een ander deel een zeer sterke troebeling met „decime” AgNO_3 -oplossing. Het te voren gepraecipiteerde AgCl werd van de moederloog gescheiden en door 20 keeren decanteeren uitgewasschen, terwijl het steeds door een langzamen luchtstroom gesuspenderd gebleven is. Een deel van het waschwater werd telkens na iederè decantatie gefiltreerd door asbest, waarvan Stas de toebereiding aangeeft; van de 1^{ste} tot de 20^{ste} wassching werd de gefiltreerde vloeistof troebel zoowel door „decime” AgNO_3 als door „decime” NH_4Cl -oplossing, en wel met een intensiteit, die Stas toescheen, gelijk te zijn aan die welke de moederloog vertoonde. De op het asbestfilter achtergebleven hoeveelheid volkomen vlokkig AgCl werd daarna gedurende ongeveer 2 maanden met zuiver water behandeld, totdat het AgCl geheel geagglutineerd was: de doorgelopen vloeistof gedroeg zich als de moederloog, wat de reciproque praecipitatie betreft, behalve, dat de intensiteit der troebeling voortdurend scheen af te nemen. Door talrijke andere proeven, die in haar resultaat volkomen overeenstemmen, heeft Stas bewezen, dat door de aanwezigheid van NH_4NO_3 in geen enkel opzicht de oplosbaarheid van AgCl veranderd wordt. Men krijgt den indruk, alsof inderdaad de reciprociteit van het bereiken van het verzadigings-evenwicht van AgCl kwalitatief door Stas bewezen is, en dat alles, wat hij omtrent deze oplosbaarheid meedeelt, voorzoover het betrekking heeft op het AgCl -gehalte zijner nitraatoplossingen (waaruit de overmaat AgCl na de dubbele omzetting was gepraecipiteerd), ook kan gelden voor oplossingen van vlokkig AgCl , die met zuiver water verkregen zijn. Het kan van eenig belang zijn, op te merken, dat deze nitraatoplossingen zeer metastabiel gebleken zijn: een volkomen heldere oplossing, gefiltreerd, werd langs kwalitatieven weg, toen zij 6 weken in het duister had gestaan, door Stas dezelfde bevonden, terwijl het niet gefiltreerde deel reeds na 8 dagen slechts een te betwijfelen troebeling gaf; aldus konden 13 m.gr. per liter soms in twee uren tot den niet-opgelosten toestand overgaan, gesuspenderd blijvend. Verder bleek een heldere oplossing haar AgCl te verliezen, als zij opaliseerend gemaakt werd met een hoeveelheid vlokkig AgCl , die 0.1 deel was van de hoeveelheid AgCl in de oplossing: de tijdsduur der voortschrijdende vermindering bleek langer, naarmate het toegevoegde AgCl fijner was verdeeld en zijn hoeveelheid geringer was.

Ook vermeldt Stas, dat de oplossingen voorzichtig gefiltreerd moeten worden: de schok van druppels in het gefiltreerde deel der verzadigde oplossing bleek het opgeloste AgCl te kunnen laten neerslaan. Het schijnt niet duidelijk, hoe zich dit feit met de mogelijke modificatie-verandering van het vlokkege chloorzilver laat rijmen: terwijl de oplossingen, volgens Stas, stabiel zijn ten opzichte van het afgefiltreerde AgCl , zouden zij metastabiel gebleken zijn ten opzichte van het door een schok gepraecipiteerde zilverschloride, dat niet in meerdere mate geagglutineerd geweest kan zijn dan het reeds afgefiltreerde, dat langer met de oplossing in aanraking was.

In een volgende publicatie ¹⁾ heeft Stas colorimetrisch de verandering der opaliseering onderzocht en opgemerkt, dat zilverschloride, door dubbele omzetting ontstaan, soms aanmerkelijke, voortdurende veranderingen in zijn physischen toestand ondergaat, van het oogenblik zijner vorming af tot het moment, waarop het zich van de vloeistof heeft gescheiden. Het schudden der oplossingen, waarin AgCl gesuspendeerd was, bracht in enkele seconden een verandering te weeg, gelijk aan die, welke intreedt na een rust van meerdere uren. Verder vermeldt hij in dit stuk de détails van de in zijn vroegere publicatie gegeven resultaten, en die ontwijfelbaar een invloed van den toestand van het AgCl als bodemlichaam op de door hem bepaalde oplosbaarheid aantoonen.

Het kan niet betwijfeld worden, of Stas heeft volgens de door hem gevolgde methode inderdaad een vermindering van het AgCl -gehalte zijner oplossingen tot een limietwaarde geconstateerd; de tijd, tot die limiet doorloopen, bleek afhankelijk van verschillende omstandigheden, die op de verstoring van een metastabielen toestand berekend zijn.

Een herhaling van enkele proeven van Stas onder de door hem beschreven omstandigheden en volgens zijn kwalitatieve methode, tegelijk gesteund door een quantitatief onderzoek volgens den indirecten electromotorischen weg, schijnt na het voorafgaande wel gewenscht.

Delft, Mei 1912.

¹⁾ Ann. chim. et phys. (5) 3, 145 (1874).

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

De Directeur-Generaal van den Landbouw, brengt ter kennis van belanghebbenden, dat bij den dienst der Rijkslandbouwproefstations te vervullen is de betrekking van assistent, aanvankelijk met standplaats te Wageningen, op eene aanvangsjaarwedde van f1400.—.

Slechts zij, die met gunstigen uitslag de studie voor doctor in de artsenijsbereidkunde, die voor apotheker, die voor doctor in de botanie, die voor technoloog, of die voor Nederlandsch landbouwkundige hebben volbracht, kunnen voor deze betrekking in aanmerking komen, terwijl zij, die in planten-physiologische richting en op het gebied der toegepaste microscopie hebben gewerkt, de voorkeur zullen genieten.

Sollicitanten gelieven zich vóór 15 Augustus a.s. bij gezegd, tot voornoemden Directeur-Generaal gericht, adres onder overlegging hunner stukken en opgave van hunnen leeftijd te wenden tot den Directeur van het Rijksproefstation voor Zaadcontrole te Wageningen, bij wien nadere inlichtingen zijn te bekomen.

Mangaanerts op St. Martin. De „Curaçaosche Koerier” van 19 Juni bevat o.m. het volgende over het voorkomen van mangaanerts op St. Martin:

Naar aanleiding van een bericht voorkomende in Bulletin 427 van de „Geological Survey” van de Vereenigde Staten over „Manganese Deposits of the United States, with sections on Foreign Deposits, Chemistry and Uses”, omtrent de op het Hollandsche gedeelte van St. Martin voorkomende lagen van mangaanerts en van uitstekende qualiteit, deelt de Amerikaansche Consul van Basse Terre (Guadeloupe) aan zijne regeering mede, dat mijnbouwkundigen de volgende inlichtingen hebben genomen van den eigenaar.

De laag bevindt zich bij Cay Bay in het Hollandsche gedeelte van het eiland, dicht bij de hoofdplaats Philipsburg en nabij het zeestrand. Een 10 à 12-tal jaren geleden hadden er twee verzendingen plaats naar New-York, die onmiddellijk verkocht zijn geworden, de analyse wees 44 of 45 percent mangaan uit. Niet lang geleden werd de plaats bezocht door een Hollandschen ingenieur in dienst van het Gouvernement, wiens opinie omtrent het erts gunstig was. Ofschoon mangaanerts op verschillende plaatsen op het eiland gevonden wordt, is dat van Cay Bay het eenige, dat geschikt voor verschepping is.

Van belang is hetgeen de hierboven bedoelde mijn-ingenieur Duijffs in zijn rapport over de onderzoeken op St. Martin mededeelt. Aan dit rapport, voorkomende in het Koloniaal Verslag 1909, ontleenen wij het volgende:

„Het onderzoek naar het voorkomen van mangaanerts gaf gunstig resultaat.

„Op verschillende plaatsen van St. Martin wordt mangaanerts van uitstekende qualiteit voor metallurgische doeleinden aangetroffen.

„Het erts komt voor als onderste laag van eene sedimentaire formatie en rust onmiddellijk op een eruptief gesteente, dat als oudste bodemformatie van St. Martin beschouwd moet worden.

„Het meest onderzocht zijn de lagen bij „Cay Bay” ten Westen van Philipsburg en die bij „Experiment” ten Noord-Oosten van Philipsburg. Bij beide is het bestaan van de ertslaag over ongeveer 100 meter lengte aangetoond.” („N. R. Ct.”).

Correspondentie.

Het adres van den Redacteur is tot nadere aankondiging Heemstede, Bronsteeweg 49.

Men wordt echter vriendelijk verzocht, voor den Redacteur bestemde zendingen te laten liggen tot na 15 Augustus.



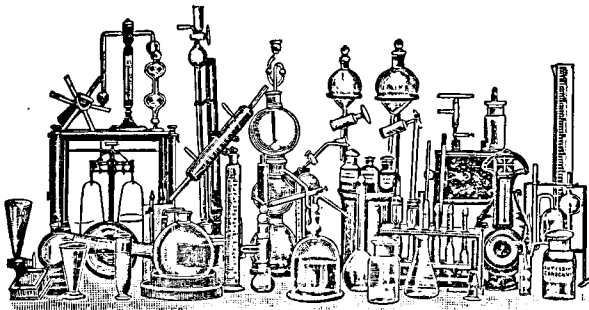
Gebruikt steeds voor Uwe scheikundige reeën
het Rheinische Laboratoriumglas, beter en goedkooper dan
 der Rheinische Glashütten Act. Gesellsch. te Köln, Ehrenfeld.

Monsters ten dienste!

Vraagt prijs!

Alléénverkoop voor NEDERLAND en KOLONIËN: **M. SANDWIJK.**

Fabriek van Natuurkundige Instrumenten - Jonker Fransstraat 122, ROTTERDAM.
 EN GROS. EN DETAIL.



Thermometers, areometers, glazen buizen, verdeelde glazen toestellen, demonstratie-toestellen voor universiteiten, onderzoekings-toestellen en laboratorium-benoodigheden voor wetenschappelijke en industriële laboratoria, dienende voor het onderzoek van suiker, melk, bier, wijn, oliën en vetten voederstoffen, meststoffen, cement, ijzer, goud, buskruit, explosiestoffen, zuren en chemische producten v. elken aard.

Toestellen op het gebied der chemie, bacteriologie en physica.

ADALBERT LANGGUTH, ILMENAU IN THUR. Duitschland.

FABRIEK VAN LABORATORIUM-BENOODIGDHEDEN.

Jena'sch Glas



Kolven Bekerglazen
Retorten Reageerbuizen
BUIZEN van

Verbonden glas - Durax glas

Zeer goed bestand tegen groote en plotse-
 linge temperatuursverandering en tegen de
 inwerking van chemicaliën.

Glaswerk Schott & Gen., Jena.

In Nederland verkrijgbaar:

In AMSTERDAM bij N. V. Glas- en Exporthandel v/h. J. B. DELIUS & Co.

- » » » Instrumenthandel v/h G. B. SALM, Keizersgracht 644.
- » DELFT » P. J. KIPP & ZONEN, J. W. GILTAY, opvolger, Voorstraat 73.
- » UTRECHT » N.V. Fabriek en Magazijn van Wetenschappelijke Instru-
 menten, v/h. J. C. Th. MARIUS.

PHARMACIA'S OPLOSSINGEN VOOR BACTERIOLOGISCH ONDERZOEK.

Koninklijke

Pharmaceutische Handelsvereniging

Fabriek van Chemische en Pharmaceutische Producten.

— AMSTERDAM

Zooeven verschenen:

Onze geïllustreerde Prijscourant van Refractometers.

Op aanvraag wordt gaarne een exemplaar toegezonden.

N.V. v/h. J. C. Th. MARIUS, te Utrecht.

E. DE HAËN, Chemische Fabrik „List”

Seelze bij Hannover,

G. m. b. H.

beveelt aan:

GEGARANDEERD ZUIVERE REAGENTIA, NORMAALOPLOSSINGEN
INDIKATOREN, KLEURSTOFFEN, ENZ., ENZ.

Speciale Prijscouranten ten dienste.

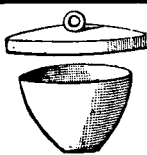


Fig. 79.
Berliński'sche vorm.

Men wordt verzocht
op het fabrieksmerk, een
blauwe pijl

W. Haldenwanger

Haldenwanger-Porcelainen

KROESJES

voor analytisch gebruik,
uitnemend, weerstand
biedend tegen sterke
temperatuurswisselingen.



Fig. M. F.
Meissen-
sche vorm.

onder het glazuur, te
letten.

Porceleinfabriek
SPANDAU.

Quarzschnmelze

Dr. Voelker & Comp. G.m.b.H

Beuel-Bonn a. Rhein

Muffenrohre f. Oefen, Recupe-
ratoren, Versatzrohre

Quarzbläserei