

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nr. 22.

31 Mei 1913.

10^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Lijst van Chem. Fabrieken in Chem. Jaarboekje 1913—'14. — Adreslijst van niet-leden der Ned. Chem. Ver. in Chem. Jaarb. 1913—'14. — Mededeelingen van den Redacteur. — Dr. J. J. VAN ECK, Over het gebruik van seignettezout bij de zuurstofbepaling in water. — Dr. CH. M. VAN DEVENTER, Lichtgas zonder kooloxyd. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Ingekomen verhandeling. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-Lid:

S. TIJMSTRA, FZN., T., scheik. bij den Bond v. Oöp. Zuivelfabr. v. Friesland, Leeuwarden,
voorgedragen door Prof. Dr. S. HOOGWERFF en Dr. P. A. MEERBURG.

Adresveranderingen:

J. D. RUIJS, Jan van Nassaustraat 20, 's-Gravenhage.
M. CH. BASTET, T., Gartenstrasse 78, Benrath bei Düsseldorf.
W. J. P. PELLE, T., schoik. aan „Hollandia”, Fabrik van Melkproducten en Voedingsmiddelen, Parallelweg 4, Vlaardingen.

Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,
Drift 14, Utrecht.

Lijst van Chemische Fabrieken in Chem. Jaarboekje 1913—'14.

De volgende aanvullingen werden nog ontvangen ¹⁾:

- *Nieuwe Nederlandsche Maatschappij tot vervaardigen van spiegelglas, glazen voorwerpen en chemische producten, Sas van Gent.
Deze maatsch. omvat 2 afd.: glasfabriek en chem. productenfabriek. Laatstgenoemde fabriek komt eerst in het volgend jaar in werking en zal hoofdzakelijk zwavelzuur en superphosphaat vervaardigen. Dir. JOS. JACOBS.
- *Firma S. J. Visser, Uitgeest. Firmanten: J. VISSER JZN. en W. SCHIPPER JZN.
Producten: kaasstremsel, kaaskleursel en boterkleursel.
- *N.V. Nieuw-Buiner Glasfabrieken, Nieuw-Buinen. Verkoopbureau voor den detailhandel: 's-Gravenhage, Huygenspark 37a en b. Dir. C. WORP.

Verdere aanvullingen en verbeteringen worden gaarne verwacht (opgaven, afkomstig van de directies der betrokken fabrieken, zijn met een * gemerkt).

¹⁾ Zie ook blz. 359, 360, 378, 429 en de rubriek „Personalialia, industriële mededeelingen, enz.” vanaf Januari 1913.

Adreslijst van niet-leden der Ned. Chem. Ver. in Chem. Jaarb. 1913-'14.

Ontvangen werden nog de volgende opgaven (zie ook blz. 198, 257, 298 en 430):

Dr. S. WOLFF, chem. ing. (Dresden), Dr. Sc. (Newcastle on Tyne), Scheik. a. d. Salford Iron Works der firma MATHER en PLATT, Ltd., Manchester; 337 Moss Lane East Manchester.

Dr. S. VAN DORSSEN is leeraar aan de Middelb. Kolon. Landbouwschool, Deventer.

J. ALINGH PRINS, Roermond, is naast chem. docts. doctor juris.

D. A. WITTOP KONING, scheik. ing., is leeraar aan de Handelsdagschool te Alkmaar.

Toezending van nog noodig blijkende veranderingen wordt dringend verzocht door de Redactie.

Bewerken, dat de namen der betrokken chemici in de adreslijst der leden kunnen worden opgenomen, verdient echter de voorkeur. Een adreslijst van ongeveer 350 niet-leden is toch wel wat te omvangrijk.

Mededeelingen van den Redacteur.

Ter vermindering van strafport, wordt men verzocht op drukproeven geen mededeeling te doen nopens aantal afdrukjes, enz.

Den leden der Nederl. Chem. Vereeniging wordt verzocht adresveranderingen niet aan den Redacteur te zenden, doch aan den Secretaris dier Vereeniging, Dr. P. A. MEERBURG, Utrecht.

Den abonné's wordt verzocht adresveranderingen te zenden aan den uitgever, den Heer D. B. CENTEN, O. Z. Voorburgwal 115, Amsterdam.

OVER HET GEBRUIK VAN SEIGNETTEZOUT BIJ DE ZUURSTOFBEPALING IN WATER,

DOOR

J. J. VAN ECK.

De bekende, van WINKLER ¹⁾ afkomstige methode tot bepaling der in water opgeloste zuurstof, is door ROMIJN ²⁾ gewijzigd in die voege, dat hij, door bijvoeging van seignettezout, het ontstaan van een neerslag in het met mangaanzout en alkali bedeelde water tegen gaat. Hierdoor kan de bepaling geschieden met behulp van de door hem geconstrueerde waterpipet, welke voor de monsternamen buiten gewoon geschikt is en door welke gebruik-toetreding van de zuurstof van de lucht tijdens de bepaling ten eenenmale wordt buitengesloten.

Voor eenige jaren echter werd door JORISSEN en RINGER ³⁾ opgemerkt, dat wanneer véél seignettezout wordt toegevoegd, zooals bij zeewater en brak water noodig blijkt om een heldere vloeistof te behouden, in het water minder zuurstof wordt gevonden dan in werkelijkheid er in opgelost is.

Bij gedestilleerd water veroorzaakte de toevoeging van een hoeveelheid seignettezout, driemaal grooter dan de door ROMIJN voorgeschreven hoeveelheid, geen storing; bij duinwater was de storing in dat geval zeer gering. Toevoeging van meer mangaanzout bleek geen verbetering te brengen; evenmin werden betere uitkomsten verkregen wanneer (op aanraden van ROMIJN) meer alkali werd toegevoegd. Zelfs met het drievoudige van de voorgeschreven hoeveelheid natron verkreeg JORISSEN ⁴⁾ geen betere uitkomsten.

Behalve dat bij gebruik van veel seignettezout te lage zuurstofcijfers werden gevonden, deed zich daarbij bovendien nog het onaangename verschijnsel voor, dat de eindtitratie niet glad verliep. Door het „nablauwen” van de, in plaats van kleurloos, bruinrood gekleurde vloeistof, was het eindpunt der titratie niet scherp waar te nemen.

In een der publicaties van JORISSEN en RINGER ⁵⁾ wordt aangetoond, dat het voornamelijk de magnesiumzouten in het zee- (en brak) water zijn, welke de zuurstofbepaling, bij gebruik van seignettezout, in de war sturen.

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. **21**, 2843 (1888).

2) Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**, 76 (1896).

3) Chem. Weekbl. **1**, 768 (1904), **2**, 781 (1905).

4) Ibid. **6**, 124 (1909); Zeitschr. f. anal. Chem. 1910, 424.

5) Chem. Weekbl. **2**, 781 (1905).

Bij het nawerken der door JORISSEN en RINGER beschreven proeven verkreeg ik volkomen dezelfde resultaten. Bovendien echter bleek mij, dat ook de zuurstofbepaling in gedestilleerd water kan worden gestoord, wanneer een zéér groote overmaat seignettezout wordt gebruikt en dat zich ook dan zeer sterk het verschijnsel van het „nablauwen” der vloeistof vertoonde. Daar hieruit volgde, dat bij de storingen der zuurstofbepaling door seignettezout nog iets anders in het spel moest zijn dan de (nog onopgehelderde) werking der magnesiumzouten alléén, vond ik in dit feit aanleiding den rol, dien het seignettezout bij de zuurstofbepaling speelt, nader te beschouwen.

Het seignettezout heeft de eigenschap om met metaalhydroxyden zeer gemakkelijk complexe verbindingen aan te gaan, waarbij men aanneemt, dat de hydroxylgroepen van het wijnsteenzuurmolecuul met die van het metaalhydroxyd in reactie treden. Deze complexe verbindingen zijn o.a. door hun veel grootere oplosbaarheid in water van de metaalhydroxyden onderscheiden. Ook bij de zuurstofbepaling volgens ROMIJN ¹⁾, waar achtereenvolgens manganozout, seignettezout en alkali aan het water worden toegevoegd, zullen dergelijke verbindingen zich vormen; het scheen mij toe dat in de eigenschappen dezer complexe verbindingen de verklaring der door JORISSEN gevonden storingen moest worden gezocht.

Wanneer men in waterige oplossing bij elkaar voegt aequivalente hoeveelheden van een manganozout en van natriumhydroxyde, vormt zich het bekende neerslag van mangaanhydroxyde, dat zich door de zuurstof van de lucht snel bruinkleurt. De van het gevormde mangaanhydroxyde afgefilterde vloeistof reageert tegenover phenolphthaleïne zoo goed als neutraal.

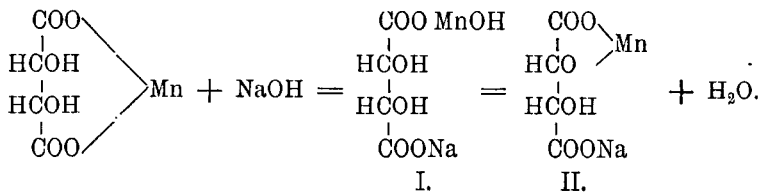
Wordt een manganochlorideoplossing (1 mgr. mol. per c.c.) vermengd met een seignettezoutoplossing, die eveneens 1 mgr. mol. per c.c. bevat, dan neemt men geen enkele verandering waar. Voegt men echter bij dit mengsel geleidelijk natronloog (N), dan ontstaat al zeer spoedig een nagenoeg wit colloïdaal neerslag: de hoeveelheid daarvan neemt niet meer toe, wanneer is toegevoegd de helft van de hoeveelheid natron, die noodig zou zijn om al het mangaan in hydroxyd om te zetten.

Dit neerslag is geen mangaanhydroxyd, daar het zich bij schudden met lucht niet bruin kleurt; ook manganotartraat kan het niet zijn daar in dat geval de vloeistof alkalisch zou moeten reageeren door

¹⁾ Zie ook Codex alimentarius, No. 3 (Water).

vrijgekomen kali of natron, terwijl zij zich in werkelijkheid met phenolphtaleïne niet kleurt.

Ik meende te mogen aannemen, dat de zich afscheidende stof is een basisch mangaantartraat, waarvan wij ons de vorming het eenvoudigst kunnen voorstellen, als te geschieden uit het mangaanotartraat, dat in de mangaanchloruur en seignettezout bevattende vloeistof aanwezig mag worden geacht..



Door de eigenschap van de hydroxylgroepen van het wijnsteenzuurmolecuul om met de OH-groepen van de metaalhydroxyden in reactie te treden onder afscheiding van water, zal uit het basisch mangaanatriumtartaat de verbinding II kunnen ontstaan.

Voor deze opvatting spreekt allereerst de samenstelling van het neerslag, dat ik op de aangegeven wijze uit mangaanchloride deed ontstaan en door afzuigen en uitwasschen met 50-proc. alcohol tot verdwijnende chloorreactie zuiverde. Werden door verasschen en afrooken met zwavelzuur de daarin aanwezige metalen omgezet in sulfaten, dan bleek het percentage daarvan met de voor de formule II berekende hoeveelheid zeer goed te kloppen (Gev. 98.63 %, berekend 98.66 %).

In de tweede plaats zijn soortgelijke verbindingen van wijnsteenzuur met andere metalen herhaaldelijk beschreven. ¹⁾

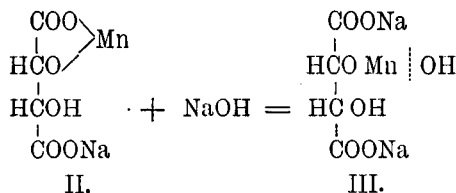
Eindelijk pleit nog de zeer geringe oxydeerbaarheid van het neerslag voor de formule II. Het feit, dat in deze verbinding geen aan mangaan gebonden OH-groep voorkomt, zou ik als verklaring van deze geringe oxydeerbaarheid willen aannemen (verg. mangaanarbonaat). Dat de waterige oplossing van deze verbinding zich, zij het dan ook niet zeer snel, wèl oxydeert, kan men door gedeeltelijke hydrolytische omzetting van II in I op aannemelijke wijze verklaren.

Gaat men, nadat het meerbedoelde neerslag is gevormd, voort met geleidelijk natron toe te voegen, dan ziet men het praecipitaat langzamerhand oplossen, terwijl de aanvankelijk neutrale reactie van het mengsel tegenover phenolphtaleïne eerst voor een zeer zwakke en daarna sterkere alkalische reactie plaats maakt. Nog voordat zooveel alkali is toegevoegd, als met de aanwezige hoeveelheid mangaan

¹⁾ Zie bijv. Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**, 205 (1908) en **63**, 306 (1909).

overeenstemt, kleurt zich de helder geworden vloeistof met phenol-phtaleïne krachtig rood.

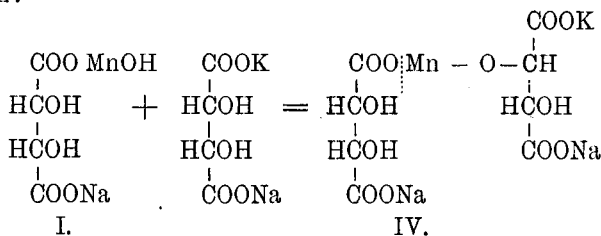
Wat hier plaats grijpt kan men door de volgende formule weergeven.



Aangezien de oplossing alkalisch reageert, nog voordat er overmaat alkali is toegevoegd ¹⁾, moet men aannemen, dat de verbinding III in waterige oplossing op de aangegeven wijze is gedissocieerd. Naar het mij toeschijnt, behoeft dit geen bezwaar te zijn tegen de gegeven voorstelling, daar mangaanhydroxyd in oplossing met andere organische OH-groepen bevattende stoffen, eveneens een alkalisch reactie vertoont (met rietsuiker b.v).

Daar de alkalische reactie van de verbinding III zelfs door toevoeging van een zeer groote hoeveelheden seignettezoutoplossing niet verdwijnt, moeten wij aannemen, dat de tweede aan mangaan gebonden hydroxylgroep zich moeilijk of niet met een OH-groep van het wijnsteenzuurmolecuul verbindt, wanneer reeds één OH-groep van het mangaan met een OH-groep van het wijnsteenzuur heeft gereageerd. Op de oxydeerbaarheid van deze verbinding kom ik later terug.

Behalve door natron kunnen wij het onder II genoemde neerslag ook in oplossing brengen door bijvoeging van meer seignettezout. Dit oplossen gaat geleidelijk, terwijl de vloeistof tegenover phenol-phtaleïne neutraal blijft reageeren. Men kan zich dit verschijnsel zoo voorstellen, dat het gedeelte van de verbinding II, dat tot de verbinding I is gehydrolyseerd met de MnOH-groep reageert met een OH-groep van een tweede wijnsteenzuurmolecuul, evengoed als deze groep met de nabijgelegen OH-groep in hetzelfde molecuul kan reageeren:



¹⁾ Natuurlijk afziende van de dissociatie aan de beide COONa-groepen.

Daar het mangaan in deze (oplosbare) verbinding op dezelfde wijze is gebonden als in II, is het begrijpelijk, dat ook hier weinig of geen zuurstofopname plaats heeft.

Op volkomen analoge wijze als de verbinding II zal de stof IV door natron worden ontleed en wel zoodanig, dat gevormd wordt natriumtartraat en een verbinding die (behoudens het eene kalium-atoom) aan III gelijk is. Ook deze oplossing reageert tegen phenolphthaleïne alkalisch, nog voordat een met de aanwezige hoeveelheid mangaan corresponderend quantum loog is toegevoegd, en blijft dat doen na bijvoeging van een groote overmaat seignettezout.

Zal echter uit II of IV de oxydabele verbinding III gevormd worden, dan is daarvoor een voldoende hoeveelheid alkali noodig. Ontbreekt deze, dan blijven de verbindingen II of IV voortbestaan en blijft de oxydatie uit. Hier ligt, naar ik meen, de verklaring voor een der storingen door JORISSEN waargenomen. Ik bedoel nml. dit, dat bij aanwezigheid van magnesiumzouten de zuurstofbepaling (op de gewone wijze verricht, doch met meer seignettezout) in de war loopt.

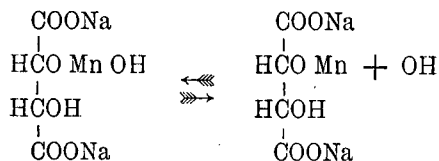
JORISSEN werkte volgens het oorspronkelijke voorschrift van ROMIJN en gebruikte 120 mgr. $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ en 100 mgr. NaOH bij elke bepaling, terwijl 3 cc. seignettezoutoplossing (2,5 gram seignettezout) noodig bleken, om de vloeistof helder te houden. Nu mag men aannemen, dat het watervolume bij zijn bepaling ongeveer 200 cc. bedroeg, zoodat bij een magnesiumgehalte van 1,32 ‰ in de vloeistof 264 mgr. magnesium aanwezig waren. Deze vereischen voor omzetting in hydroxyd 880 mgr. NaOH. Daar slechts 100 mgr. natron waren toegevoegd, was de vloeistof dus alkalisch van $\text{Mg}(\text{OH})_2$ of liever zij bevatte enkel de verbinding van magnesiumhydroxyd met seignettezout, analoog aan de als I (of II) aangeduide mangaanverbinding en welke niet in staat is uit deze laatste de oxydabele verbinding III te doen ontstaan. Dat zelfs de drievoudige hoeveelheid natron geen afdoende verbetering kan brengen is ook begrijpelijk. Eerst met meer dan 880 mgr. natron zou men een behoorlijke zuurstofopname kunnen verwachten.

Het lag natuurlijk voor de hand deze veronderstelling aan de praktijk te toetsen.

Wel bleek bij gebruik van de berekende hoeveelheid natron de zuurstofopname bij zeewater zeer krachtig te zijn, doch van een nauwkeurige bepaling kon om later te noemen redenen toch nog geen sprake zijn.

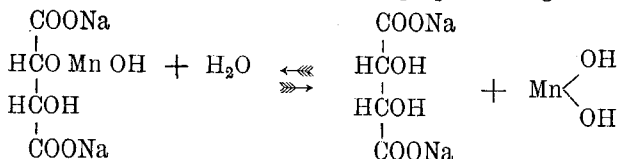
Is in de vloeistof een voldoende hoeveelheid alkali aanwezig, dan ontstaat, onafhankelijk van de aanwezige hoeveelheid seignettezout, steeds dezelfde oxydabele verbinding III.

Ik merkte reeds op, dat wij moeten aannemen, dat de verbinding III op deze wijze is geïoniseerd (weer afziende van de dissociatie der COONa-groepen):



Volgens de gegeven voorstelling zal de ongedissocieerde verbinding oxydabel zijn en direct zuurstof uit het water kunnen opnemen, terwijl er daarentegen geen reden bestaat om te veronderstellen, dat het complexe kation op zichzelf daartoe eveneens in staat zal zijn: ook het Mn-ion neemt niet zoo gemakkelijk zuurstof op. Wanneer wij dus de verbinding III in oplossing hebben, zal het opnemen van zuurstof worden vergemakkelijkt, wanneer wij de ionisatie tegengaan: hiermede in overeenstemming is het feit, dat de zuurstofopname sneller gaat, wanneer er overmaat alkali wordt gebruikt.

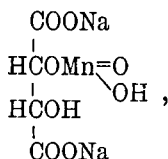
Seignettezout zelf heeft op deze ionisatie geen invloed, hetgeen ook door de praktijk wordt bevestigd: de zuurstofopname wordt zelfs door een zeer groote overmaat van dit zout niet belet, mits men zorg draagt voor een voldoende concentratie van OH-ionen. Toch neemt men een verschil waar, wanneer men twee bepalingen verricht met gelijke hoeveelheden der verschillende reagentia, doch met verschillende quantiteiten seignettezout en wel dit, dat de vloeistof zich tijdens de zuurstofopname te sterker bruin kleurt, naarmate minder seignettezout is gebruikt. Een verklaring hiervoor is gemakkelijk te geven, wanneer men aanneemt, dat de verbinding III behalve electrolytisch ook hydrolitisch is gesplitst volgens:



Is weinig seignettezout aanwezig, dan zal het aanwezige Mn(OH)₂ de zuurstof opnemen en aanleiding geven tot het ontstaan van mangaanigzuur, dat in de alkalische vloeistof als mangaaniet (colloïdaal) in oplossing blijft en deze sterk kleurt.

Door veel seignettezout is deze hydrolyse tegen te gaan en is de

verbinding III zelf de zuurstofopnemende stof; er vormen zich complexe verbindingen van het type:



stoffen, die een zuur karakter hebben en in alkalische oplossing betrekkelijk weinig gekleurde zouten vormen. (Men kan dergelijke oplossingen ook bereiden door uit te gaan van het manganigzuur zelf, dat met een wijnsteenzuuroplossing vrij gemakkelijk een zeer donker gekleurde vloeistof levert, waarvan de kleur door alkali zeer sterk in intensiteit vermindert).

Al naarmate men dus werkt met veel of weinig seignettezout, bevat de vloeistof een andere verbinding, waarin de zuurstof, die in het water was opgelost, is gebonden. Bezigt men veel seignettezout, dan is het het zoeven genoemde complexe zuur, gebruikt men weinig seignettezout, dan is het manganigzuur zelf. Vandaar het kleurverschil.

Hiermede in verband staat ook nog het feit, dat de hoeveelheden alkali en seignettezout, die men bij de zuurstofbepaling gebruikt, niet geheel willekeurig kunnen zijn, wil men de oplossing helder houden. Gebruikt men veel alkali, dan is ook veel seignettezout nodig en omgekeerd. Ook dit is gemakkelijk verklaarbaar. Brengt men veel OH-ionen in de vloeistof, dan stijgt de concentratie der ongedissocieerde verbinding III, welke echter in evenwicht moet blijven met de stoffen, die daaruit door hydrolytische splitsing ontstaan. Door meer natron stijgt dus ook de concentratie van het $\text{Mn}(\text{OH})_2$, waarvan slechts een geringe hoeveelheid in oplossing blijven kan. Zorgt men dus niet om, behalve meer NaOH , ook meer seignettezout toe te voegen, ten einde tevens de hydrolyse tegen te gaan, dan krijgt men in de vloeistof een neerslag.

Een tweede verschijnsel, dat met het bovenstaande verband houdt, is het door JORISSEN en RINGER gesignaleerde verschijnsel van het „nablauwen”, hierin bestaande, dat men, na het aanzuren der vloeistof met zoutzuur, het afgescheiden jodium met thiosulfaat titreerende, ten slotte niet een kleurloze, doch een bruinachtige vloeistof verkrijgt, waarin voortdurend langzaam joodafscheiding plaats grijpt. JORISSEN en RINGER namen dit waar bij de zuurstofbepaling in zeewater, doch ook bij gedestilleerd water treedt het verschijnsel op, wanneer men maar veel seignettezout gebruikt.

Bij de zuurstofbepaling pleegt men, na afloop der O-opname door het mangaan, de vloeistof met één of hoogstens enkele c.c. zoutzuur aan te zuren. Een deel van dit zoutzuur wordt onmiddellijk gebruikt voor de neutralisatie van het aanwezige alkali, de rest echter zal ook inwerken op het aanwezige seignettezout en aanleiding geven tot de vorming van vrij wijnsteenzuur. Is weinig seignettezout en een voldoende hoeveelheid alkali gebezigd, dan is de vorm, waarin de opgeloste zuurstof is overgegaan, in hoofdzaak manganigzuur. Voegt men 1 c.c. sterk zoutzuur toe, dan wordt daarvan wel een deel verbruikt voor het binden van het alkali en voor de vorming van wijnsteenzuur, doch er blijft nog voldoende HCl over om, met het aanwezige KI, al het aanwezige manganigzuur onmiddellijk om te zetten in mangaan-chloruur en vrij jodium. Is echter veel seignettezout gebruikt, dan bevat de vloeistof mangaan-seignettezoutverbindingen als dragers der in het water opgeloste zuurstof. Bovendien heeft in dat geval toevoeging van weinig zoutzuur hetzelfde effect, alsof de vloeistof met wijnsteenzuur was aangezuurd. Dientengevolge zal de mangaanwijnsteen-zuurverbinding, die reeds gepreformeerd aanwezig is, onveranderd kunnen blijven voortbestaan, daar dergelijke verbindingen zich zelfs direct uit manganigzuur en wijnsteenzuur vormen kunnen.

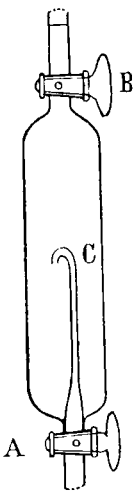
Het is juist de aanwezigheid van deze verbindingen, die de zuurstofbepaling in de war sturen. Het blijkt n.l. dat zulke verbindingen met KI en zuur wel jodium afscheiden, doch dat deze reactie tamelijk langzaam verloopt, zelfs wanneer er een anorganisch zuur in eenige overmaat aanwezig is. Bij gebruik van veel seignettezout en weinig zoutzuur is dit allerminst het geval, zoodat men, direct na het aanzuren titreerende, het jodium sneller wegtitreert, dan het wordt afgescheiden; vandaar het nablauwen der bruin gekleurde vloeistof.

In de tweede plaats zijn deze verbindingen zelf niet indifferent tegenover thiosulfaat. Dit wordt geoxydeerd, terwijl ik meen te hebben opgemerkt, dat deze directe oxydatie op andere wijze verloopt dan via jodium. Titreert men dus een vloeistof, waarin en jodium en dergelijke verbindingen tegelijk aanwezig zijn, dan werken zij beide op het toegevoegde thiosulfaat in en, daar bij de directe oxydatie van het thiosulfaat per molecuul van deze stof een andere hoeveelheid zuurstof wordt verbruikt, dan met 2 at. I. equivalent is, vindt men foutieve uitkomsten.

Doch in de derde, maar voornaamste plaats doet zich nog dit groote bezwaar voor, dat de meer bedoelde wijnsteenzuur-manganigzuur-verbindingen vrij snel uiteenvallen en wel onder reductie van het

manganigzuur en oxydatie van 't wijnsteenzuur. Verricht men een zuurstofbepaling zonder bijvoeging van KI onder zoodanige condities, dat véél van deze verbindingen ontstaat (dus met veel seignettezout en geringe overmaat alkali), dan wordt de na het aanzuren (met weinig HCl) donkerbruine vloeistof in betrekkelijk korten tijd totaal kleurloos en scheidt dan bij toevoeging van KI en meer HCl absoluut geen I meer af.

Stuit men dus bij het gebruik van seignettezout bij de O-bepaling op dit bezwaar, dat onder omstandigheden de zuurstofopname kan worden belemmerd (magnesiumzouten), men zou dit bezwaar vermoedelijk gemakkelijk kunnen ondervangen door geschikte keuze van de hoeveelheden der verschillende reagentia al naar den aard van het te onderzoeken water. De laatstgenoemde bezwaren, die zich opdoen, wanneer men veel seignettezout gebruikt, acht ik van ernstigeren aard. Zeer zeker zouden middelen te vinden zijn om eraan te ontkomen, doch voor zoover ik heb kunnen nagaan, zouden die de bepaling veel minder handig en zeker maken. Beter schijnt het mij toe het gebruik van seignettezout bij de O-bepaling slechts tot geringe hoeveelheden te beperken en, waar dit niet mogelijk blijkt, het liever geheel weg te laten. Dan doet zich echter het bezwaar voor, dat de bepaling in vele gevallen niet wel kan worden verricht met de waterpipet van ROMIJN en men zijn toevlucht zou moeten nemen tot de fleschmethode van WINKLER, die meer en breekbaar instrumentarium vereischt en in



tal van gevallen voor de monstername uiterst bezwaarlijk is. Ik heb daarom getracht de pipet van ROMIJN in zooverre te wijzigen, dat zij voor de oorspronkelijke WINKLERSche bepaling geschikt wordt. Ik meen daarin op eenvoudige wijze te zijn geslaagd door de benedenste opening A, van de pipet zich te doen voortzetten in een vrij nauw buisje C, dat ongeveer tot de helft van de pipet reikt en waarvan het einde naar beneden is omgebogen. De monstername kan op de gewone wijze plaats vinden; doordat het einde van C is omgebogen, vindt er tijdens het vullen en door stroomen ook in 't onderste deel der pipet voldoende menging plaats, zoodat voor onnauwkeurige monstername geen vrees behoeft te bestaan. Men brengt de door WINKLER aangegeven reagentia successievelijk in B, waarop een deelstreep, aangevende 1 cc, is aangebracht.

Het neerslag van $Mn(OH)_2$, dat zich vormt, verzamelt zich, wanneer men de pipet verticaal zet, snel in het onderste gedeelte, zoodat men

bij het aanzuren niet voor verlies van een deel van het gevormde mangaaniet bevreesd behoeft te zijn. Alleen dient men er voor te zorgen, dat het zoutzuur snel wordt toegevoegd, daar anders het onder in de pipet verzamelde neerslag gemakkelijk in beweging geraakt.

Uit den aard der zaak wordt ook de correctie van den inhoud der pipet voor de volumina der toegevoegde reagentia eenigszins anders dan bij de methode van ROMIJN, daar het volume van het laatst toegevoegde zoutzuur niet in mindering behoeft te worden gebracht. De inhoud van het buisje C dient niet bij den inhoud van de pipet te worden gerekend, wanneer men zorgt dat hij minder dan 1 cM³. bedraagt.

Leiden, Maart 1913.

LICHTGAS ZONDER KOOLOXYD.

door

CH. M. VAN DEVENTER.

Vergiftiging met lichtgas blijft voorkomen, en naar de pers te oordeelen, stijgt het aantal ongelukken. En door het groeiend verbruik van lichtgas, en door de menging met watergas, klijnt het gevaar in sociale beteekenis, en het schijnt niet overbodig er ernstig over te denken, of men dit gevaar niet bestrijden kan.

Het *kooloxyd* is de vijand; *ontgiftiging* van het lichtgas moet dus gevonden worden in verwijdering van het CO, en het is énkél de vraag, of de techniek daartoe geschikte middelen heeft.

1. Ook lichtgas uit kolen alleen bereid bevat reeds kooloxyd. Het gehalte kan gesteld worden op een gemiddeld bedrag van ongeveer 7 volumprocenten ¹⁾. Ook dit bedrag is reeds hoog, en het wordt vaak overschreden. Bij hooge stookhitte komt er méér CO ²⁾, en waar hooge stookhitte tevens meer waterstof geeft, is te vermoeden dat de gasfabriekatie steeds meer tot hooge stookhitte overgaat: verlies van zware koolwaterstoffen toch kan altijd door carburatie vergoed worden.

In vele fabrieken echter wordt het kolengas vermengd met *oliegas* en met *watergas*. Het eerste is betrekkelijk arm aan CO; het

1) Verg. DAMMER, Chem. Technologie IV, 274 (1898).

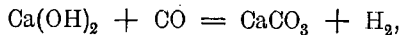
2) Ibid. 239.

watergas bestaat er voor een zéér groot deel uit. Doch watergas is van groot nut voor den geregelden gang van het bedrijf in de fabriek, en alleen om zeer dwingende redenen zou men het willen afschaffen.

2. De vraag is nu, kent de techniek middelen om het CO uit het lichtgas te verwijderen?

In zijn voordracht over *ballongas* berichtte Dr. JORISSEN twee jaar geleden ¹⁾ over tal van reacties, technisch onderzocht op hun vermogen om CO vast te leggen, en daaronder is er één, die in 't bijzonder de aandacht van de gasfabriekanten schijnt te verdienen, en te meer, *wijl zij niet alleen het CO bindt, doch er een even groot volume waterstof voor in de plaats geeft.*

De reactie, in 1880 reeds als laboratoriumproef beschreven, ²⁾ heeft tot vergelijking:



zij verloopt bij 450 à 500 graden. De fabriek Griesheim-Elektron onderzocht ze in het groot, en bevond ze bruikbaar, mits men met het gas tevens waterdamp over de kalk voert. De werking wordt versneld, zoo men eenige procenten ijzervijzel onder de kalk mengt.

3. Schrijver dezes is geen technicus. Nu hij echter ziet, hoe een fabrieksmiddel tot vastlegging van CO bestudeerd en proefhoudend bevonden is, meent hij het een plicht van de gasfabriek te mogen noemen om aan dit ontgiftigingsmiddel veel aandacht te schenken.

Of zou de reactie van MERZ en WEITH te duur zijn?

Nemen wij ter bespreking van dit punt, het Utrechtsche lichtgas tot voorbeeld.

Dit lichtgas is een mengsel van kolengas, watergas en oliegas, en bevatte in 1911 ± 15 % CO, benevens 4 % CO₂.

Met ronde cijfers werkend vindt men gemakkelijk, dat één M³ van dit lichtgas tot ontgiftiging (waarbij tevens het CO₂ wordt vastgelegd) één kilo Ca(OH)₂ eischt. Dit Ca(OH)₂ wordt verkregen door blussching van CaO, en CaO van de soort die de gasfabriek toch reeds gebruikt, kost nog geen cent per kilo. Wat verbruik aangaat, zou de gasprijs dus hoogstens een cent per M³ moeten stijgen.

Deze verhooging, evenwel, kan aanzienlijk beknot worden, zoo men het CaO *regeneraert*, wat theoretisch althans, door sterke verhitting, onder ventilatie, van het gevormde CaCO₃ geschieden kan, en dus schijnt het mogelijk, om met zeer gering verbruik van materiaal het lichtgas te ontgiftigen.

¹⁾ Chem. Weekbl. 1911, No. 33.

²⁾ Door MERZ en WEITH, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 718.

4. Schrijver dezes herhaalt dat hij geen technicus is. Hij waagt het niettemin tot de gasfabrikanten de vraag te richten of het niet gaan zou *om het watergas geheel te laten vervallen*.

Een lichtgas toch, dat enkel uit kolen- en oliegas bestaat, heeft een veel lager CO-gehalte, en, zoo het gehalte aan CO₂ hetzelfde is, zou het verbruik aan Ca(OH)₂ zeker wel met de helft verminderd worden, zoo men de menging met watergas ophief.

Ook schijnt deze maatregel het gas in zoover te zullen verbeteren dat het *stikstofgehalte* er door daalt. Dit gehalte is, in Utrecht althans, niet minder dan 10 à 20 %, en wellicht is de menging met watergas daaraan mede schuldig.

5. Men geeft derhalve hier aan de lichtgastechnici twee punten in overweging:

- 1° om de ontgiftiging volgens de reactie van MERZ en WEITII toe te passen,
- 2° om, desnoods, de menging met watergas te laten vervallen.

Utrecht, Mei 1913.

Boekaankondigingen.

Repetitorium der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen sowie des Deutschen Arzneibuches und anderer Pharmakopöen namentlich zum Gebrauche für Mediziner und Pharmazeuten bearbeitet von Dr. CARL ARNOLD; 14e, verbesserte und ergänzte Auflage, 1913. LEOPOLD Voss, Leipzig und Hamburg, 574 p.p.

Een scheikunde-boek, dat in minder dan 30 jaar 14 oplagen beleeft en in 50000 exemplaren is verspreid, moet wel bijzondere kwaliteiten hebben. De verwachting wordt in dit opzicht niet beschaamd.

Kort en klaar wordt op elementaire wijze de algemeene chemie behandeld; vervolgens vindt men in de speciale anorganiese en organiese delen systematies de belangrijkste bereidingsmethoden en eigenschappen der stoffen vermeld. Hierbij is het meeste gewicht gelegd op datgene wat voor de medicus of pharmaceut en wat in de techniek van gewicht is.

Wie iets verder op de zaken wil ingaan vindt in met kleinere letters gedrukte stukken gewoonlijk wel wat hij zocht. Het opzoeken wordt verder gemakkelijk gemaakt door een goede systematische inhoud en een met zorg gemaakt alfabeties register met meer dan 8500 woorden.

Voor al hierdoor kan de jonge chemicus veel voordeel van dit boek hebben, voornamelijk voor het speciale deel. Het algemene n.l. gaat niet hoger dan nodig is voor mediese voorstudie. Zelfs is het goedgeschreven hoofdstuk toepassing der ionentheorie klein gedrukt, dus niet bestemd voor medici.

T. S.

CHR. RIES, Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selens für die Electrotechnik. 2. Auflage, 189 pag. „Der Mechaniker“, Berlin—Nikolassee, 1913; M. 4.—, geb. M. 5.—.

Sinds de vorige uitgave van 1908 heeft dit nuttige boekje een belangrijke uitbreiding ondergaan, zoodat zijn omvang met bijna 100 pag. vermeerderd is. Geen wonder, waar zooveel onderzoek in de laatste jaren aan de interessante eigenschappen van dit merkwaardige element is gewijd en de techniek der lichtgevoelige cellen in volle ontwikkeling is. Literaturopgaven en kritische refereering der nieuwere literatuur nemen dan ook een grootere plaats in. Hoewel de referent het niet steeds met de beschouwing van den auteur eens kan zijn, moet hij de behandelingswijze in verschillend opzicht roemen, vooral de combinatie van het physisch-wetenschappelijke met het technische gedeelte. Hij betreurt, dat de verschijnsels wat eenzijdig uit „physisch” oogpunt beschouwd zijn, dat met algemeen physisch-chemische gezichtspunten te weinig rekening is gehouden. Zoo was het toch gewenscht de analoge eigenschappen bij zwavel en telluur te bespreken, en vooral het onvermeld blijven van de toch zoo frappante analogie met het zwavelantimoon geeft het werk iets onmiskenbaar eenzijdigs. Nochtans zij ieder, die van theorie en practijk der seleencil en van de photo-telegraphie op de hoogte wil komen, de lectuur dezer monographie aanbevelen. H. R. K.

Dipl.-Ing. FRITZ HOFFMANN, Atomprocente und Gewichtsprocente sowie die Methoden zu ihrer gegenseitigen Umwandlung. 20 pag. WILH. KNAPP, Halle a. S., 1912. M. 1.80.

Deze verhandeling, verleden jaar in Metallurgie verschenen en thans afzonderlijk verkrijgbaar¹⁾, gaat van de juiste gedachte uit, dat toestandsdiagrammen in gewichtsprocenten niet aan hun doel beantwoorden, wanneer zij het chemisme van het systeem tot uitdrukking willen brengen, noch geschikt zijn bij vergelijkende studie van verschillende systemen. In de plaats van omrekening stelt de Schr. graphische methoden voor. Of deze werkelijk eenvoudiger zijn, durft de referent niet te bevestigen. Voor binaire stelsels is toch ongetwijfeld een diagram, normaal in atoomprocenten geteekend en met een hulp-abcissenas in gewichtsprocenten het eenvoudigst en overzichtelijkst. En of voor ternaire systemen eenvoudige omrekening niet te verkiezen is boven de niet bepaald eenvoudige constructies, schijnt minstens problematisch. Het desideratum, om in alle verhandelingen aan de figuren een tweede coördinatensysteem op doorzichtig papier toe te voegen, lijkt op typographische gronden wel een onvervulbare wensch, een tweede afzonderlijke figuur in de andere eenheden uitgedrukt daarentegen bereikbaarder. — Ten slotte schijnt het den ref. niet zeker of iemand, die in deze zaken niet zeer goed thuis is (en tot dezulken richt zich het boekje), den gedachtengang van den auteur steeds gemakkelijk zal kunnen volgen.

H. R. K.

1) Zie ook Chem. Weekbl. 1913, 330.

Prof. Dr. WOLFGANG PAULI, Kolloidchemie der Muskelkontraktion.
24 pag. Dresden und Leipzig, Th. STEINKOPFF, 1912; 1 M.

In deze brochure vindt men een voordracht, verleden jaar in de Morphologisch-Physiologische Gesellschaft te Weenen gehouden door dezen belangrijke chemico-physioloog. Achtereenvolgens wordt besproken: I. het elektrische proces der spieractie, met een overzicht der onderzoekingen van PAULI met zijn leerlingen e.a. omtrent de proteïne-zuur-concentratieketens; II. het mechanische in dat proces, waarbij natuurlijk bijzonderlijk aansluiting gezocht wordt met de verworven kennis omtrent de Quellung der gelen en III. de beteekenis van chemische veranderingen als verklaringsprincipe in deze materie. Het boekje is aangenaam geschreven en zal ook door hen, die niet geregeld chemisch-physiologische lectuur bestudeeren, met genoegen gelezen worden.

H. R. K.

Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Te Oss is overleden de Heer J. A. JURGENS, directeur der Anton Jurgens' Margarinefabrieken aldaar.

Te 's-Gravenhage is in den ouderdom van 63 jaar overleden de Heer H. NANNING, stichter van Dr. H. Nanning's Pharmaceutisch-Chemische Fabriek aldaar.

H. M. de Koningin heeft bekrachtigd de benoeming van Prof. Dr. ERNST COHEN, hoogleeraar te Utrecht, tot gewoon lid en o.a. van Mevrouw Prof. MARIE S. CURIE, te Parijs, tot buitenlandsch lid der Kon. Akademie van Wetenschappen (afdeeling voor de wis- en natuurkundige wetenschappen).

Prof. ERNST COHEN is eveneens benoemd tot lid van de Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen te Haarlem.

Met ingang van 1 Juni is aan den Heer S. TIJMSTRA Fzn., technoloog, op zijn verzoek eervol ontslag verleend als assistent voor de technische hygiëne aan de Technische Hoogeschool te Delft, en is, voor het tijdvak van 1 Juni tot en met 31 Augustus 1913, als zoodanig benoemd de Heer J. D. RUYSS, cand. scheik. ing., aldaar.

Aan Mej. C. JANSSEN VAN RAAIJ, scheik. ing., is, te rekenen van 8 Mei 1913, op haar verzoek, eervol ontslag verleend als assistente voor de organische scheikunde aan de Technische Hoogeschool te Delft; voor het tijdvak van 1 Juni tot en met 31 Augustus 1912 is in hare plaats benoemd de Heer W. STURM, cand. scheik. ing., aldaar.

De Heer W. J. P. PELLE, scheik. ing., assistent-scheikundige bij den Keuringsdienst van eet- en drinkwaren te Groningen, is met ingang van 1 Juni benoemd tot scheikundige van „Hollandia", Hollandsche Fabriek van Melkproducten en Voedingsmiddelen te Vlaardingen.

De Regeering heeft een wetsontwerp ingediend tot regeling van het landbouw- en het veeartsenijkundig hooger onderwijs. De landbouwhoogeschool zal gevestigd zijn te Wageningen, de veeartsenijhoogeschool te Utrecht, onder een gemeenschappelijk college van curatoren.

Van 14 tot 28 Juni a. s. zal te Londen in de Royal Agricultural Hall de tweede internationale „Chemical Industry and Engineering Exhibition"

plaats vinden. Voor het gemak van eventueele Nederlandsche inzenders geven wij hier een afdruk van de verschillende secties, voor elk van welke een commissie is benoemd:

No. 1. Colouring Matters and Dye-Staffs; Preparing, Bleaching, Dyeing, Printing and Finishing Textiles; Yarns and Fibres; Colouring Wood, Paper, Leather &c.

No. 2. Pigments and Paints; Resins and Varnishes; India-rubber, Tanning, Leather, Glue, Size, Bone, Ivory and Substitutes; Colouring of Leather; Celluloid.

No. 3. Sugar, Starch, Gum, Brewing, Wines and Spirits, &c.

No. 4. Foods, Sanitation; Water Purification and Disinfectants.

No. 5. Acids, Alkalies, Salts and Non-Metallic Elements; Glass Pottery, and Enamels; Building Materials, Clays, Mortars and Cements, and Refractory Materials generally; Electro-Chemistry; Manures, Fine Chemicals, Alkaloids, Essences, Extracts, &c.

No. 6. Fats, Fatty Oils, Waxes, and Soap Manufacture, Blacking, &c.

No. 7. Fuel, Gas and Light; Destructive Destillation; Tar Products, Petroleum, &c.

No. 8. Metallurgy and Mining; Electro-Metallurgy, Explosives, Matches, etc.

No. 9. Chemical Engineering.

No. 10. Educational, Historical, Lectures; Laboratory Apparatus and Appliances; Scientific and Technical Books; Analytical Chemistry, Photographic Materials, Processes, &c.

„Organizing Manager” is FREDERIC W. BRIDGES, 124 Holborn, London E.C.

De Rapporten der Nederlandsche Commissies voor anorganische en organische nomenclatuur zijn, in het Engelsch, afgedrukt en in handen van de Engelsche Commissie. Zij zullen eerst worden gepubliceerd, nadat, in September, de vergadering van de afgevaardigden der verschillende chemische vereenigingen heeft plaats gevonden.

Op Dinsdag 3 Juni zal in het Gebouw voor Kunsten en Wetenschappen te Utrecht plaats vinden de jaarijksche algemeene vergadering van het Provinciaal Utrechts Genootschap van Kunsten en Wetenschappen. Den vorigen avond vergaderen de secties.

In die van de natuur- en geneeskundige wetenschappen zal Dr. S. L. SCHOUTEN spreken over Mutaties bij Micro-organismen en H. R. KRUIJT over de moderne opvattingen aangaande de Stabiliteit van kolloidale oplossingen.

Het Soer. Handelsblad meldt, dat niet alleen Dr. DE JONG te Buitenzorg, maar ook de Heeren PRUIS te Kalisari en MAC GILLAVRY te Oengaran proeven nemen met het uittrekken van coca. In het begin van deze maand zou de fabriek ervoor gereed zijn. („N. R. Ct.”)

Het bestuur der Indische Universiteitsvereeniging heeft met een aantal personen van verschillende richtingen een financiële commissie gevormd voor het stichten van een Technische Hoogeschool in Indië.

In bedoelde commissie heeft o. a. zitting Dr. P. N. DEGENS, scheik. ing.

In „Teysmannia” (jaarg. 24, afl. 2 en 3) bespreekt Dr. M. KERBOSCH de onderzoekingen van den Heer A. VAN ROSSEM, scheik. ing. en van Dr. K. GORTER nopens het pekkig worden van caoutchouc.

Van 15—19 Juni a.s. zal te Gent en Brussel de tweede zitting plaats vinden van het wereldcongres der internationale vereenigingen. Een uittreksel te geven van de 46 blz. tellende „documents préliminaires” is hier niet mogelijk. Belangstellenden zij aangeraden deze brochure aan te vragen aan het Office Central des Associations Internationales, 3bis Rue de la Régence, Brussel. De internationale vereenigingen, die reeds lid zijn van de „Union” betalen geen contributie voor het congres; voor andere vereenigingen bedraagt deze 50 francs, voor individueele leden 20 francs. Afgevaardigden van de verschillende staten betalen geen contributie.

Over de „Union” vindt men nadere gegevens in het werk „L'Union des Associations Internationales”, dat in 1912 is verschenen en 168 blz. telt.

In de daarin voorkomende lijst van internationale associaties ontbreekt in de rubriek „Sciences mathématiques, physiques et naturelles” die van de chemische vereenigingen, die in het een jaar vroeger verschenen werk van Dr. P. H. EYKMAN, L'Internationalisme Scientifique, wel voorkomt.

Aan de „Javabode” ontleenen wij — via de „N. R. Ct.” — het volgende:

Het Syndicaat van planters voor een kininefabriek heeft op een vergadering besloten om, naar aanleiding van het traineeren der onderhandelingen met de kininefabrikanten in Europa, aan het bestuur der Vereeniging tot behartiging van de belangen der Kinacultuur te Buitenzorg mee te deelen, dat, indien ultimo Juni de overeenkomst met de fabrikanten niet gesloten is, er gelegenheid zal bestaan om door tusschenkomst van het syndicaat kininefabrieken op ondernemingen te doen bouwen, waarvoor het syndicaat voor zich alleen een royalty van 25 cent per kilo kinine-sulfaat zal rekenen.

Tevens zullen maatregelen worden getroffen om op dien datum de installatie voor de eerste fabriek op telegrafische order te doen uitkomen. Eenige planters besloten bij niet-teekening van de overeenkomst met de fabrikanten de verleende volmachten op hun gedelegeerden, om namens hen de overeenkomst te teekenen, op dien datum in te trekken.

De algemeene vergadering van aandeelhouders der Nederlandsche Kaenoliet- en Koolzuur-Maatschappij te Rotterdam heeft besloten over het afge-loopen jaar geen dividend uit te keeren.

Aan aandeelhouders in de Hollandsche Maatschappij tot Zout-exploitatie in Rusland zal worden voorgesteld over 1912 een dividend van 12% (v. j. 12%) uit te keeren.

De algemeene vergadering van aandeelhouders in de N. V. Chemische Fabriek „Naarden”, te Naarden, heeft de balans en de winst- en verlies-rekening over 1912 goedgekeurd en het dividend op 5% (v. j. 10%) bepaald.

Aan een in „De Telegraaf” voorkomende mededeeling aangaande het jaarverslag over 1912 van de N. V. Lijm- en Gelatinefabriek „Delft” te Delft, ontleenen wij het volgende:

De uitkomsten, vergeloken met die van het vorige jaar, waren iets beter. De bruto-winst toch in het geheele bedrijf steeg van f 34.019 tot f 74.612. Daarentegen vragen de renterekening, onderhoud fabriek te Lochem en de debiteuren een hooger bedrag en wel te zamen f 48.140, zoodat, de afschrijvingen buiten beschouwing latend, een winst werd verkregen van f 26.741. Aannemende, dat de oude lijmfabriek is afgeschreven tot een waarde, waarop verdere afschrijvingen, althans voorloopig, kunnen achterwege blijven, blijft er toch in een afschrijving van f 45.821 te voorzien, zoodat in verband met het bovengenoemde winstcijfer, een verliessaldo van f 19.390 overblijft, te dekken door overboeking van een gelijk bedrag der reserverekening.

Ingekomen verhandeling.

CH. M. VAN DEVENTER, De storende invloed van lucht bij waarnemingen over de concentratiecel.

Correspondentie.

Het adres van den Redacteur is tot nadere aankondiging: **Zandvoort, Poststraat 6.**