

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 32.

11 Augustus 1917.

14^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Referaten. — Dr. L. HAMBURGER, scheik. ing. en W. KOOPMAN, Analyse van zeer geringe hoeveelheden gas. — Dr. R. N. DE HAAS, Wat zijn complexe ionen. — Referaten. — Boekaankondiging. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Dr. A. J. C. DE WAAL, Octrooien. — Vraag en aanbod. — Ingekomen verhandeling. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als lid:

P. F. VAN DER WALLEN, T., Brielle.

Adresveranderingen:

H. L. BUNING, reserve-2e luitenant der artillerie, Willemstad.

G. E. VAN NES, scheik. ing. b. d. Kon. pharm. Handelsvereniging, Prinsengracht 545¹, Amsterdam.

J. MANSCHOT, T., onderadministrateur S. O. Tangarang, Bondowosso, (Java).

Dr. H. C. S. SNETHLAGE, Jozef Israëlsstraat 53, Groningen.

Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,

Schelpenkade 46, Leiden.

Referaten.

Te beginnen met Januari 1917, zijn in het Chemisch Weekblad de rubrieken „Koninkl. Akad. v. Wetenschappen” en „Nederl. Bibliografie” vervallen. Daarvoor is in de plaats getreden een nieuwe rubriek „Referaten van door Nederlanders op chemisch en verwant gebied geschreven verhandelingen”.

Gedurende een maand na het verschijnen eener verhandeling is de schrijver in de gelegenheid een autoreferaat (maximum-omvang $\frac{1}{2}$ blz. druks = $\pm$ 1200 letters) in te zenden. Daarna wordt door den Redacteur zorg gedragen, dat een referaat door een ander wordt geschreven.

Het zal zeer op prijs worden gesteld, indien schrijvers een afdruk van hun verhandelingen en een exemplaar van door hen geschreven boeken en brochures, spoedig na de verschijning, aan ondergeteekende zenden, onder mededeeling, of zij al dan niet zelf voor een referaat zorg zullen dragen.

W. P. JORISSEN:

ANALYSE VAN ZEER GERINGE HOEVEELHEDEN GAS

DOOR

L. HAMBURGER EN W. KOOPMAN.

Door A. KROGH¹⁾ zijn methoden ter analyse van kleine hoeveelheden gas aangegeven, welke in het algemeen aan biologische omstandigheden aangepast zijn. Soortgelijke methoden zijn uitgewerkt door T. G. BRODIE en W. C. CULLIES²⁾. Bij hun werkwijze worden absorptiemiddelen toegepast, waarbij het te onderzoeken gas met water, glycerine e.d. in contact komt, terwijl de aanwezigheid van (opgeloste) lucht niet afdoende uitgesloten wordt. Mogen deze bezwaren voor biochemische doeleinden al van geen overwegende beteekenis zijn, zoo dient men toch aan een exactere methode, welke ook tot algemeener toepassing de mogelijkheid biedt, andere eischen te stellen.

I. LANGMUIR³⁾ deelt mede een micro-gasanalysetoestel geconstrueerd te hebben, waarbij gedurende de geheele analyse het gas, zonder in contact te komen met kranen, slechts met glas, kwik of platina in aanraking kwam. Door hem konden in 1 mm³ gas H₂O, CO₂, CO, H₂, O₂ en N₂ (de laatste door verschil) bepaald worden, terwijl de analysefout minder dan 5 % bij 1 mm³ gas bedroeg en veel minder bij groote hoeveelheden). Helaas zijn door LANGMUIR geen nadere gegevens omtrent zijn toestel verstrekt⁴⁾, zoodat, daar hij zelfs geen teekening van het door hem gebruikte toestel geeft, elke nadere kennis van zijn micro-analyse-apparaat ontbreekt.

PH. A. GUYE en F. E. E. GERMANN zijn dan ook in 1914 tot de gedetailleerde publicatie van een door hen geconstrueerd analysetoestel overgegaan⁵⁾, waarbij het gas eveneens slechts met kwik, glas en platina in contact kwam, doch waarbij de aanwezigheid van kranen niet was vermeden. Bovendien beperken zij zich in sterke mate, door het toestel slechts op een bepaling van het zuurstofgehalte in lucht toe te passen.

1) A. KROGH, Skand. Arch. Phys. **20**, 279 (1908).

2) T. G. BRODIE en W. C. CULLIS, Journ. of Physiol. **36**, 405 (1908). Vergelijk ook ABDERHALDEN's Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden. III, 658, 664; VIII, 495-560.

3) I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1313 (1912).

4) Hij vermeldt slechts nog, dat het apparaat zoo gebouwd is, dat gassen, door de pomp afgeleverd, boven kwik opgevangen worden. Men moet het gas dan kunnen mengen met zuurstof of waterstof en in contact brengen met een gloeienden platina-draad.

5) Compt. rend. **159**, 154 (1914).

In het volgende doen wij mededeeling van een door ons geconstrueerd micro-gasanalysestoestel, waarbij de aanwezigheid van kranen vermeden werd, en waarvan wij de bruikbaarheid aan de hand van meerdere analyses zullen toonen. Het lijkt ons daarbij gewenscht ook iets nader stil te staan bij de in den aanvang ondervonden moeilijkheden, waardoor ook voor anderen duidelijk kan worden, hoe wij tot de keuze van de inrichting ten slotte gekomen zijn. De figuren mogen dan tevens den lezer een denkbeeld geven van de verhouding der afmetingen der verschillende onderdeelen van het toestel.

Bij de bespreking der toestellen zullen wij veronderstellen, dat het te onderzoeken gas CO_2 , CO , H_2 , CH_4 en N_2 kan bevatten. In het volgende gelden voorts de opgegeven hoeveelheden gas voor normale omstandigheden (0° en 760 mm.).

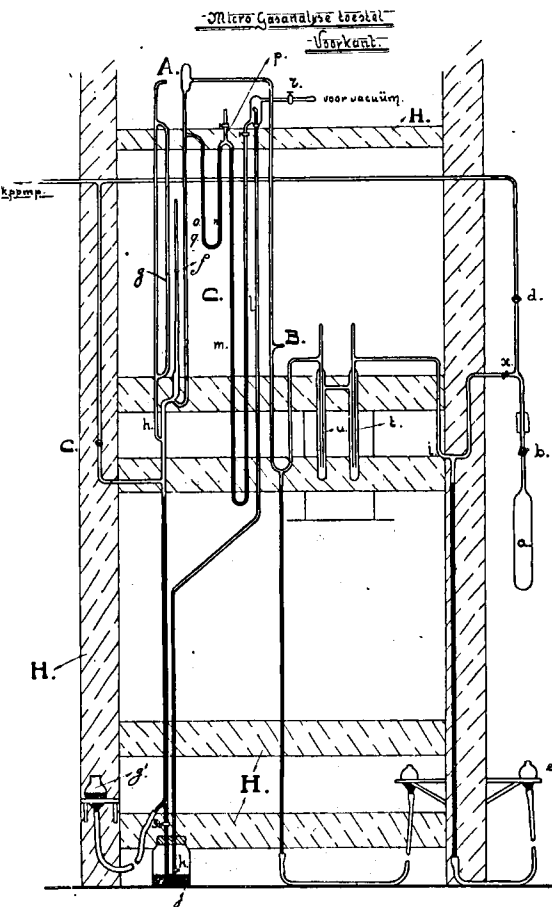


Fig. 1a.

Voorzijde van het analysestoestel, schaal 1: 20.

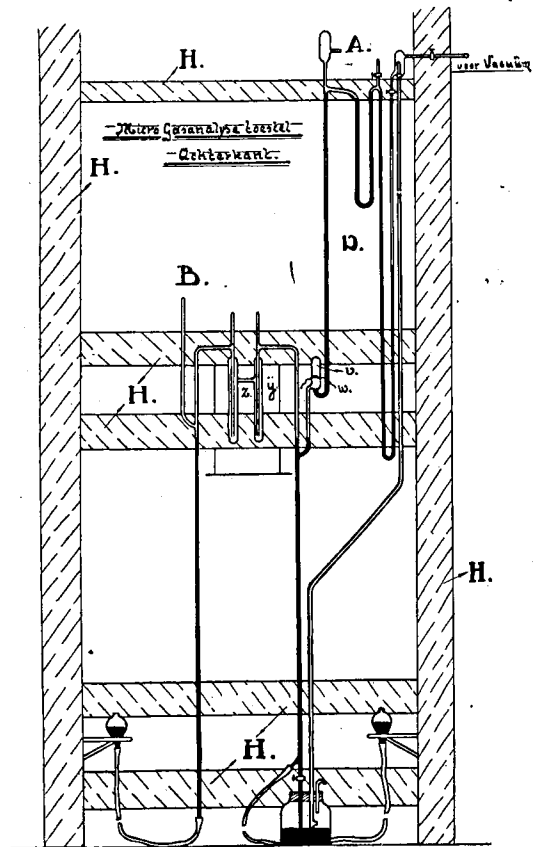


Fig. 1b.

Achterzijde van het analysestoestel, schaal 1: 20.

Bij onze eerste pogingen zijn wij uitgegaan van een toestel, dat men in fig. 1a en 1b afgebeeld vindt¹⁾. Het geheel was daarbij op een houten raam H gemonteerd, zoodanig, dat de in fig. 1a geteekende eerste helft van het toestel aan de voorzijde, de in fig. 1b geschetste tweede helft aan de achterzijde van het houtwerk H aangebracht was.

We veronderstellen nu, dat in het cylindervormige vat *a*, dat bijv. een gloeilamp kan zijn, een zeer verdunde gas-atmosfeer aanwezig is, waarvan wij de hoeveelheid en de samenstelling willen bepalen. Daartoe pompen we met behulp van de links boven aangesloten (niet geteekende) GAËDE-pomp (of nog beter met de snel werkende condensatie-pomp van I. LANGMUIR²⁾) het geheele analyse-toestel met de boven kraan *b* gelegen buisleidingen tot op een hoogen graad van luchtledigheid; daarna sluit men de kranen *c* en *d*, heft het kwik-reservoir *g'* op, zoodat het kwikniveau boven *h* staat, en pompt met behulp eener pomp C volgens KAHLBAUM het gas uit *a* naar den volumeter *f*. Zoodra dit geschied is, wordt, door de kwikpeer *e* (rechts onder fig. 1a) omhoog te tillen, ook bij *i* het kwikventiel³⁾ gesloten, zoodat van nu af, gedurende de geheele analyse het gas van contact met eenige kraan is afgesloten.

Bij het in de figuur aangegeven pompje C wordt het kwik uit het reservoir *j* over de totale hoogte van het toestel (pl.m. 250 cm.) automatisch omhoog gestuwd; dit geschiedt met behulp van een door een fijne opening *k* aangezogen luchtstroom, welke het kwik uit het voorraadvat tot boven meesleurt. Buizen *l*, *m*, *n*, en *o*, dienen ter scheiding van kwik en lucht; dit moet nog speciaal in de hand gewerkt worden door de geëvacueerde ruimte *p*. De eigenlijke valbuis is door *q* voorgesteld. Door instelling der kranen *r* (rechts boven) en *s* (links onder) kan men de circulatie snelheid regelen.

De volumeter *f* bestaat uit drie gecalibreerde deelen, met verschillende diameter, zoodat het mogelijk is, met uiteenlopende hoeveelheden gas te werken.

De druk van het in *f* opgevangen gas zal men bepalen, door het niveau-verschil vast te stellen tusschen het kwik in den volumeter en dat in de niveaubuis *g*, in welke laatste men het vloeistof-opervlak door opheffen van de kwikpeer *g'* zoo instelt, dat het zich op dezelfde hoogte bevindt als de top van den capillair *f*. Afgezien van een correctie voor de capillaire depressie, welke men echter vermijden kan door aan *f* en *g* denzelfden diameter te geven, leest men dan tegelijk met den druk van het gas ook de lengte van de gaskolom in *f* af, indien men

1) Wij stellen het op prijs, er de aandacht op te vestigen, dat dit eerste apparaat ontleend was aan een voorloopige constructie van Dr. S. T. H. WEBER, die echter door bijzondere omstandigheden verhinderd was eenigerlei waarneming of meting hiermede te verrichten.

2) Vergel. Phys. Rev. (2) 8, 48 (1916).

3) De barometerbuizen van alle kwik-„ventielen”, welke in verbinding staan met bewegelijke kwikpeeren en caoutchouc-slang, zijn onderaan van „lucht-vangers” voorzien.

er zorg voor draagt, dat boven de vloeistof in g een hoog vacuüm aanwezig is.

Om eenig denkbeeld te geven van de afmetingen van den volumeter f , diene, dat de diameter van het nauwste deel 0.87^6 mm bedroeg. Leest men een druk van 100 mm af, dan is de lengte van de gas-kolom dus ook 100 mm, zoodat de hoeveelheid gas in f onder normale omstandigheden ongeveer 7.4 min^3 bedraagt. Het blijkt dus, dat men op deze wijze kleine hoeveelheden gas kan blijven aflezen bij voldoende lengte der schaalverdeeling. Evenmin levert de bepaling van volume-veranderingen na bepaalde chemische omzettingen voor dergelijke, kleine hoeveelheden gas moeilijkheden op.

Bij het overpompen van het gas uit a naar f , passeerde het de koelers t en u , welke respectievelijk in koelbaden van vast koolzuur in alcohol en van vloeibare lucht gedompeld waren, zoodat men later het in t gecondenseerde water en in u gecondenseerde koolzuur kan bepalen.

Na vaststelling van de hoeveelheid gas, welke men in f opgevangen heeft, wordt a door een klein reservoir met zuurstof (of waterstof) vervangen (bij gesloten stand van d en x) en na opnieuw evacueeren der betreffende buisleidingen een afgemeten hoeveelheid zuurstof (resp. waterstof) bij het gas in den volumeter gevoegd.

Het in den volumeter aanwezige gas-mengsel wordt nu via de aansluiting A met behulp van de automatische pomp D (fig. 1b) naar de verbrandingspipet v met platina-spiraaltje w overgebracht en door het tot gloeiing brengen van het metaal draadje de verbranding ingeleid. Langs de koelers y en z (gedompeld resp. in vast koolzuur in alcohol en in vloeibare lucht¹⁾, en de aansluiting B (fig. 1b $\rightarrow$ fig. 1a) wordt dan met behulp van pomp C (fig. 1a) het gas in den volumeter teruggepompt. Men meet nu de contractie en bepaalt later afzonderlijk het in koeler z (fig. 1b) gecondenseerde koolzuur, door dit apart, na vervanging van het koelbad door vast koolzuur, naar f over te pompen en daar te meten.

Bij het gebruik van dit toestel deden zich verschillende bezwaren voor:

1. De beschreven automatische pompen, zijn wel zeer geschikt als circulatie-pompen, doch niet als duurzame pompen voor een hoog vacuüm. Laat men een dergelijk pompje in een circulatie-systeem functioneeren, dan blijft de gasdruk absoluut constant, hetgeen bewijst, dat het pompje geen vreemd gas introduceert, terwijl het op zulk een wijze werkt.

Geheel anders wordt de zaak echter bij het pompen op een hoog vacuüm gedurende langen tijd. Zoodra nl. in de valbuis de gasdruk zoo

¹⁾ Voor deze overbrenging moet het tusschen volumeter en verbrandingsvat gelegen ventiel geopend, het daarachter gelegen ventiel gesloten worden. We laten dergelijke bijzonderheden in het vervolg maar achterwege.

laag geworden is, dat de vallende kwik-druppels niet meer door een gas „kussen” geremd worden, doch met groote vaart op het onderaan aanwezige kwik slaan (tikken van het kwik), worden onder in de valbuis in het hooge vacuüm sporen van in het kwik besloten gassen losgeslagen, waardoor in den volumeter *f* vreemd gas gebracht wordt ¹⁾. Het was dus noodig deze pompen door TÖPLER-pompen te vervangen ²⁾.

2. Héeft men met een mengsel van stikstof, waterstof, kooloxyde en methaan in den volumeter te maken, dan dient men, nadat de verbranding met zuurstof afgeloopen is, de hoeveelheid zuurstof, die daarbij overschiet te bepalen, ten einde een viertal vergelijkingen ter beschikking te krijgen, om de vier onbekenden op te lossen.

Het eenvoudigste leek hiervoor, in navolging van GUYE en GERMANN (l.c.), de aanbrengring van een tweede spiraaltje, doch dan van ijzerdraad, in het verbrandings-pipetje, ten einde na meting der contractie (in den volumeter *f*) uit het opnieuw in *V* overgepompte gas de zuurstof door het gloeiende-ijzer te absorbeeren.

De volgende analyses leeren, dat zoowel daar, waar een functioneering van de ijzer-spiraal niet noodig was, als daar, waar wel de overschietende zuurstof bepaald moest worden, systematische afwijkingen optraden.

A. Men laat slechts de platina-spiraal functioneeren.

Voorbeeld 1. Een geringe hoeveelheid lucht, 3,68 mm³, wordt in de verbrandingspipet boven kwik aan gloeiend platina blootgesteld. Een absorptie van 19% zuurstof vindt plaats.

Voorbeeld 2. Bij een tweede proef met een ongeveer even groote hoeveelheid lucht, als onder 1 aangegeven is, vermindert onder invloed van de platina-spiraal het volume van het gas met 22,5%. Blijkbaar wordt een deel van de stikstof mee verbrand en het gevormde product in vloeibare lucht vastgelegd.

Voorbeeld 3. Evenzoo werd bij toepassing van 5.16 mm³ lucht nog een contractie van 22.8% waargenomen.

Voorbeeld 4. Bij de voorgaande proeven was het platina tot sterke gloeiing gebracht. Neemt men eenzelfde hoeveelheid gas als bij voorb. 3 is aangegeven, doch gloeit men het platina laag, zoo bleek het gasvolume na terugvoering van het residu in den volumeter

¹⁾ Het is wel haast overbodig, om op te merken, dat men met dergelijke automatische SPRENGEL-pompen natuurlijk wel een zekere ruimte tot een hoogen graad van luchtleidigheid kan evacueeren. Het bezwaar hier is echter, dat, indien men de gassen uit zulk een ruimte op gaat vangen, daaraan ten slotte andere gassen toegevoegd worden, welke, zooals gezegd is, onder in de valbuis vrijkomen; deze kunnen niet naar de te evacueeren ruimte terugkeeren, daar de vallende kwikdruppels deze afsluiten, en worden naar het „opvang-reservoir” overgepompt.

²⁾ Bij de door ons gebruikte exemplaren had de peer daarvan een inhoud van ongeveer 1/2 Liter.

(door de koelbaden heen) slechts met 3 % verminderd. Een hernieuwde invoering in het verbrandingsvat onder opvoering van de gloeitemperatuur van het platina verhoogde evenwel de contractie weer op 19.5 %.

B. Men laat alleen de ijzer-spiraal functioneeren.

Voorbeeld 5. Bij onderwerping van 5.42 mm³ lucht aan de inwerking van het ijzer, wordt slechts 19.6 % van het gas geabsorbeerd.

C. Men laat eerst de Pt-spiraal functioneeren en later, ter bepaling van de hoeveelheid overgebleven zuurstof de ijzer-spiraal.

Voorbeeld 6. Uitgegaan wordt van 4.68 mm³ van een mengsel, waarvan de samenstelling is: 22.0 % H₂, 22.7 % CO, 23.1 % CH₄, 32.2 % N₂.

Stelt men het aantal mm³ aan waterstof in het te analyseeren gasmonster gelijk x, evenzoo voor CO y, voor CH₄ z en voor N₂ s, zoo heeft men $x + y + z + s = 4.68$ mm³.

De contractie bij de verbranding is dan $1.5x + 1.5y + 3z$. Deze bleek 7.37 mm³ te bedragen. Theoretisch ware 6.40 mm³ te verwachten. Ten slotte wordt met behulp van het ijzer-spiraaltje de hoeveelheid onverbruikte zuurstof bepaald. Trekt men dit van de totaal toegevoegde hoeveelheid af, dan vindt men de verbruikte hoeveelheid zuurstof. Deze was $\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y + 2z = 4.58$ mm³ (theoretisch 3.21 mm³).

In de koelers wordt CO₂, dat bij de verbranding ontstaan is, geabsorbeerd. Daaruit kan men later het koolzuur weer „ontdooien”. De ontwikkelde hoeveelheid koolzuur bedraagt bij deze proef $y + z = 2.33$ mm³.

Uit de samenstelling van het mengsel volgt, dat slechts de ontwikkelde hoeveelheid koolzuur eenigermate met de te verwachten hoeveelheid (2.14 mm³) klopt. De waarden voor de contractie, alsmede die van de gebonden zuurstof is te hoog. De contractie is te hoog, omdat kwikdamp waarschijnlijk mede zuurstof bindt. De bepaling van de overtollige zuurstof is te laag, omdat de ijzerspiraal onvoldoende de resterende zuurstof heeft geabsorbeerd.

Voorbeeld 7. Van eenzelfde mengsel, als in voorb. 6 is aangegeven, wordt een analyse uitgevoerd, waarbij de platina-spiraal slechts zwak en kort tot gloeiing wordt gebracht. Ziehier de resultaten;

Gevonden.	Berekend.
$x + y + z + s = 7.22$ mm ³	
$1.5x + 1.5y + 3z = 6.84$	9.86
$y + z = 2.91$	3.31
$0.5x + 0.5y + 2z = 5.02$	4.96

Gelijk te verwachten was, is nu de contractie te gering; vooral het methaan zal onvoldoende verbrand zijn. Ook van deze analyse deugt dus niets.

De oorzaken der afwijkingen bleken door deze proeven tweeërlei te zijn:

- a) *De afmetingen van de verbrandings-pipet waren te groot tegenover de hoeveelheid te onderzoeken gas.*

Hierdoor was de druk van het te onderzoeken gas in den regel van de grootte-orde van een mm.

Klaarblijkelijk (voorb. 1-4) speelde bij deze drukken de diffusie-snelheid van den kwikdamp een niet onbelangrijke rol en werd op die wijze zuurstof onder medewerking van het kwik gebonden.

Met verschijnselen, die tot nog grootere fouten aanleiding geven, krijgt men te doen, indien men tusschen twee platina-spitsen op de bekende wijze met behulp van een inductorium gaat doorvonken. De lage gasdruk toch geeft aanleiding tot vorming van een glim-ontlading, waarbij ook nog snelle reactie tusschen stikstof en zuurstof blijkt plaats te grijpen.

Conclusie. De verbranding dient bij atmospherischen druk (of althans bij een druk van daarmede vergelijkbare grootte-orde) uitgevoerd te worden.

b) Tenzij men bijzondere voorzorgen neemt, is de verbranding met het ijzer-spiraaltje niet quantitatief. Dit blijkt bijv. uit de boven gegeven voorbeelden 5 en 6 (vergel. ook de later gegeven voorbeelden 12, 13 en 14).

Aan de hand van deze ervaringen werd het in fig. 2a en 2b aangegeven toestel, weergevende resp. voor- en achterzijde daarvan, geconstrueerd.

Hierin was nog de vereenvoudiging aangebracht, dat de volumeter f een buis van gelijkmatige doorsnede (1.145 mm^2) was, welke dezelfde wijdtte had als de vergelijkings-manometerbuis g. In fig. 2b ziet men op het vroegere verbrandingsvat een ongeveer 2 mm wijden en 55 mm langen capillair aangebracht, in het midden waarvan een aan de bovenzijde door het glas gevoerde platina-draad T zich bevindt. Deze kan aan de onderzijde bij het optillen van peer P door het opstijgende kwik in geleidende verbinding gebracht worden met de tweede sonde S. Boven in den capillair v bezit de platina-draad T een zeer dun gedeelte; bij doorzenden van den electrischen stroom komt dit dus tot gloeiing. Bij de toegepaste geringe hoeveelheden gas, was de verbranding in enkele seconden afgelopen. In den capillair v, welke nu het eigenlijke verbrandingsvat vormt, wordt dus onder relatief hoogen druk de gewenschte gas-reactie tot stand gebracht. De volgende analyses (voorbeelden 8-11), waarbij de verbranding bij relatief hoogen druk werd uitgevoerd, doen de bruikbaarheid van het toestel zien.

Voorbeeld 8. Een geringe hoeveelheid lucht wordt in het verbrandingspipetje onder relatief hoogen druk met gloeiend platina in contact gebracht. Men kan in den volumeter geen meetbare contractie aflezen.

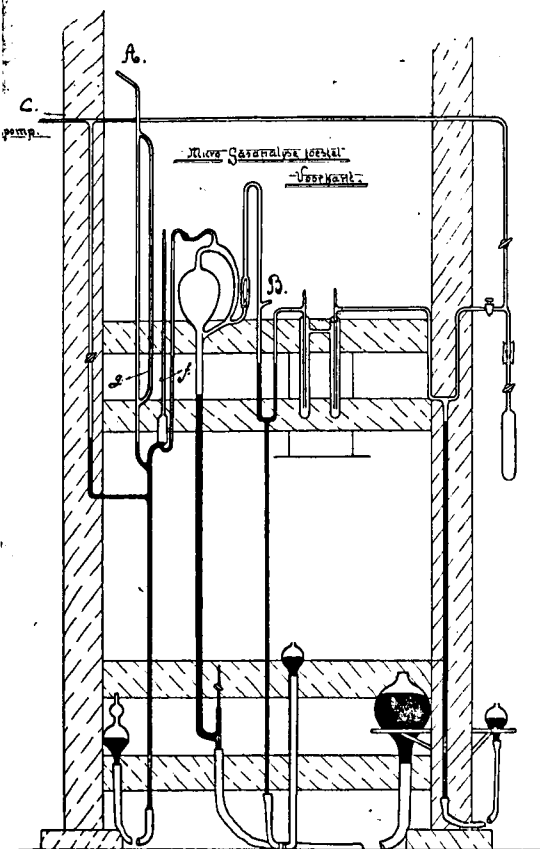


Fig. 2 a.

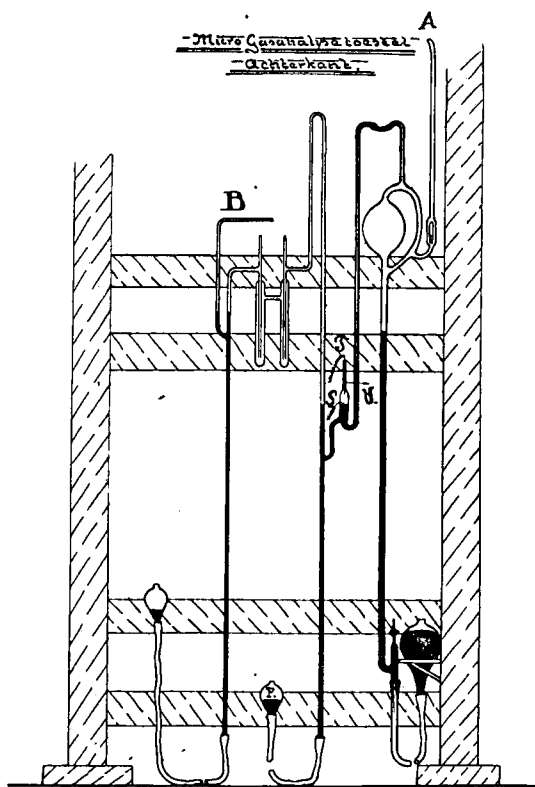


Fig. 2 b.

Voorbeeld 9. Mengsels van stikstof met 51 en 74 % zuurstof geven bij blootstelling aan zeer sterk gloeiend platina en leiden van het eindproduct door vloeibare lucht een geringe contractie (hoogstens 2 %).

Voorbeeld 10. Van zuiver CO wordt 7.76 mm³ gemengd met 17.95 mm³ lucht; de verbranding wordt met platina ingeleid. Resultaat 100.4 %.

Voorbeeld 11. Van methaan, dat enkele procenten stikstof bevat, worden 8.52 mm³ met 25.43 mm³ zuurstof gemengd. Uit de contractie vindt men 96.7 % CH₄. Men kan de uitkomst nog controleren door volumetrische bepaling van het in den achter de verbrandingspipet gelegen koeler vastgelegde CO₂. Men vindt daaruit 98.2 % CH₄.

Bij de eerste analyses van meer samengestelde mengsels werd nog een ijzer-spiraaltje gebruikt, om de overtollige zuurstof te bepalen. Daardoor zijn de resultaten niet in orde:

Voorbeeld 12. Er werd van 10.5 mm³ uitgegaan van een mengsel, dat 26.7% H₂, 22.7% CO, 22.9% CH₄ en 27.8% N₂ bevatte.

Tabel 1.

		Analyse	Theoret.	Gevonden samenstelling	Werkelijke samenstelling	Δ
Hoeveelh. gas	$x + y + z + s =$	10.50 mm ³		24.3% H ₂	26.7%	-2.4%
Contractie	$1\frac{1}{2}x + 1\frac{1}{2}y + 3z =$	14.82 "	14.97 mm ³	17.3 " CO	22.7 "	-5.4 "
Koolzuur	$y + z =$	4.58 "	4.78 "	26.2 " CH ₄	22.9 "	+3.3 "
Verbr. zuurstof	$\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y + 2z =$	7.69 "	7.89 "	32.2 " N ₂	27.8 "	+4.4 "

Voor de verbruikte zuurstof is hier de waarde aangegeven, gevonden door aftrekken van de door binding aan ijzer geïndiceerde, overgeschoten zuurstof van de tevoren aan het mengsel toegevoerde bekende hoeveelheid zuurstof.

Voorbeeld 13. Deze analyse is geheel analoog aan de vorige uitgevoerd.

Tabel 2.

		Analyse	Theoret.	Gevonden samenstelling	Werkelijke samenstelling	Δ
Hoeveelh. gas	$x + y + z + s =$	9.13 mm ³		18.1% H ₂	26.7%	-8.6%
Contractie	$1\frac{1}{2}x + 1\frac{1}{2}y + 3z =$	13.04 "	13.03 mm ³	8.7 " CO	22.7 "	-14.0 "
Verbr. zuurstof	$\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y + 2z =$	7.47 "	6.44 "	34.2 " CH ₄	22.9 "	+11.3 "
Koolzuur	$y + z =$	3.92 "	4.16 "	39.0 " N ₂	27.8 "	+11.2 "

Voorbeeld 14. In de beide voorafgaande voorbeelden is het gevonden stikstof-gehalte te groot. Men zou dit kunnen wijten aan een zeker stikstofgehalte der toegevoegde zuurstof. Het blijkt echter, dat het zuurstofgehalte bij verbranding met zuivere waterstof op 99.5% wordt vastgesteld. Met ijzer daarentegen wordt uit de zuivere zuurstof slechts 92.5% geabsorbeerd. Blijkbaar was het ijzeroppervlak reeds te veel geoxydeerd.

Neemt men aan, dat het teveel aan gevonden stikstof (in voorbeelden 12 en 13) te wijten is aan niet door het ijzer gebonden zuurstof, voor welke veronderstelling voorbeeld 14 alle aanleiding geeft, dan vindt men, indien men het werkelijke zuurstofgehalte in rekening brengt, de volgende, bruikbare resultaten:

Voorbeelden 12 en 13. Gecorrigeerd.

Tabel 3.

Voorb. 12.				Voorb. 13.	
Resultaten.	Δ	Theoretisch.	Δ	Resultaten.	
28.7 % H_2	+ 1.0 %	26.7 %	+ 2.5 %	29.2 % H_2	
21.8 " CO	- 0.9 "	22.7 "	- 2.7 "	20.0 " CO	
21.8 " CH_4	- 1.1 "	22.9 "	+ 0.1 "	23.0 " CH_4	
27.7 " N_2	- 0.1 "	27.8 "	0.0 "	27.8 " N_2	

We zijn, zooals reeds door ons opgemerkt is, later van de binding van zuurstof door ijzer afgestapt en hebben deze vervangen door eene met een bepaalde hoeveelheid nieuw toegevoegde waterstof. Bij zulk een werkwijze werden ook bij meer samengestelde gasmengels bevredigende resultaten bereikt. Wij willen ons beperken en geven ter staving hiervan slechts het volgende voorbeeld.

Voorbeeld 15.

Gevonden.	Theoretisch.	Δ
26.4 % H_2	26.7 %	- 0.3 %
21.1 " CO	22.7 "	+ 1.5 "
24.2 " CH_4	22.9 "	+ 1.3 "
28.3 " N_2	27.8 "	+ 0.5 "

We hebben bij deze latere analyses ter verbranding van methaan enz., in plaats van lucht, zuivere zuurstof aan het mengsel toegevoegd. In het algemeen zijn de resultaten, wanneer de reactie bij (ongeveer) atmosferischen druk wordt uitgevoerd, wel bevredigend; en aangezien men veel minder zuurstof aan het te onderzoeken mengsel behoeft toe te voegen, dan lucht, is het werken handiger en vaak ook nauwkeuriger.

Men moet er echter zorg voor dragen, dat de verhouding tusschen zuurstof en stikstof niet al te zeer ten gunste van de zuurstof genomen wordt, aangezien dan de stikstof voor een deel aan de verbranding kan deelnemen. Zoo vonden wij bij een monster waterstof, waarin enkele procenten stikstof voorkwamen, als resultaat voor het waterstofgehalte 101 %.

Bij deze proefneming waren na de verbranding van 10.33 mm³ waterstof met 11.34 mm³ zuurstof, 6.0 mm³ zuurstof overgebleven. Deze vormden ten opzichte van de te verwachten hoeveelheid stikstof, indien deze intact gebleven ware, (0.2 mm³) een 30-voudige overmaat.

Reeds W. HEMPEL¹⁾ waarschuwt voor deze bron van fouten. De invloed daarvan is ook bij onze in voorbeeld 2 en 3 aangegeven proeven bij lagen druk merkbaar!

¹⁾ W. HEMPEL, Gasanalytische Methoden, 3^e druk, p. 112, 124, 158 (1900).

Voorts mogen wij niet nalaten erop te wijzen, dat voor het bereiken van goede resultaten bij dergelijke analyses van geringe hoeveelheden gas, het noodig is, dat het apparaat van vocht bevrijd is.

Ten slotte willen wij met een enkel woord de aandacht vestigen op enkele toepassingen van de mogelijkheid, om kleine hoeveelheden gas te analyseeren. In het algemeen zal een micro-gasanalysetoestel een noode te missen hulpmiddel zijn, bij het nagaan van chemische reacties bij lage drukkingen, een gebied, dat zoowel in uitgebreiden theoretischen zin, alsook in technisch opzicht (in het bijzonder voor de gloeilampen, RÖNTGEN-buizen, MOORE-lichttechniek) van belang is. Maar ook zal het kunnen bijdragen tot een nadere kennis der in talloze verschillende materialen opgesloten gassen. Ook heeft reeds PH. A. GUYE (l.c.) opgemerkt, dat, vooral bij die atoomgewichts-bepalingen, waarbij van een weging van het metaal gebruik gemaakt wordt, de bepalingen eerst exact kunnen worden, wanneer men de door het element vastgehouden gassen kent.

Het kan zijn, dat men bij de atoomgewichtsbepalingen naar een grootere nauwkeurigheid en een verdere verfijning van werkwijze zal willen streven. Inderdaad is de in het voorgaande aangegeven analyse-methode nog wel voor nog geringere hoeveelheden gas bruikbaar, waartoe men slechts de capillairen van den volumeter en van het verbrandingspipetje behoeft te vernauwen. Bovendien kan men dan den volumeter-capillair met een bad van constante temperatuur omgeven.

Het is ons een aangename plicht, ook op deze plaats Dr. G. L. F. PHILIPS, w.i., hartelijk dank te zeggen voor den van zijn zijde ondervonden steun, waardoor ons de uitvoering van dit onderzoek is mogelijk gemaakt.

Eindhoven, Laboratorium der N. V. PHILIPS' Gloeilampenfabrleken.

WAT ZIJN COMPLEXE IONEN?

Op de vraag: wat zijn complexe zouten? luidt het antwoord: het zijn zouten met complexe ionen. Wat zijn dan complexe ionen?

Ik heb een dozijn chemische leerboeken voor hooger en middelbaar onderwijs op dit punt eens nagelezen. Ziehier het resultaat.

In een paar oudere leerboeken wordt het woord complex niet genoemd. In nr. 3 staat op blz. 475 bij de bespreking van geel

bloedloogzout: „de reacties op ijzer- en cyaan-ionen zijn verdwenen. Zulke zouten noemt men complexe zouten.” M.a.w. er wordt een voorbeeld, geen definitie gegeven. Hetzelfde voorbeeld (zonder definitie) vindt men in drie andere boeken. In nr. 4 (bl. 114) staat: „men noemt zulk een zout een complex zout.” Volgens nr. 5 (bl. 264) „zulke zouten als deze, die uit twee zouten gevormd kunnen worden en in oplossing blijven bestaan, noemt men complexe zouten. Ze ioniseeren in hun geheel”. Nr. 6 (bl. 123) zegt: „Onderzoek leert, dat het *metaal* ijzer een deel is gaan uitmaken van een negatief ion: er is een *complex zout* ontstaan”.

Leerboek nr. 7 (bl. 117) neemt als voorbeeld het chroom-zwavel-zuur-ion, dus een positief complex ion; de drie volgende kaliumkwikiodide. Van deze drie geeft nr. 8 (bl. 238) geen definitie maar wijst op het verschil met een dubbelzout, in welks oplossing *beide* metalen als *positieve* ionen voorkomen. Op bl. 78 van nr. 10 lezen we: „Complexe zouten blijven in oplossing bestaan; hunne oplossingen vertoonen de reacties van een positief ion, dat bij een der twee zouten voorkwam en van een meer samengesteld negatief ion, dat in een der twee oplossingen aanwezig was”. Zijn er dan geen positieve complexe ionen?

Eenvoudiger en consequenter schrijft nr. 11, (bl. 120): „Niet alleen enkelvoudige atomen maar ook samengestelde groepen kunnen in ion-toestand verkeerem, vele zijn alleen in dien toestand bestaanbaar. We kunnen dus dergelijke meer-atomige ionen in het algemeen *complexe* ionen noemen”. Inderdaad, eenvoudiger kan het niet; zoodra een ion uit twee of meer atomen bestaat, zooals bijv. OH' , is het complex. Ik meen echter dat het in strijd is met het gewone spraakgebruik; ook hier geldt het: *verba valent usu*.

Ten slotte (last not least) vinden we bij nr. 12 (bl. 40): „Er is nog een bepaald soort van dubbelzouten, die verkregen worden door vermenging van twee zoutoplossingen, waarbij echter de oplossing geheel nieuwe eigenschappen verkrijgt. In deze oplossing is een der metaalionen der oorspronkelijke stoffen nog wel kation, doch het andere metaalion is met de zuurrest tot een samengesteld anion verbonden”. Blijkbaar zweven den schrijver voorbeelden als geel bloedloogzout en kaliumkwikiodide voor den geest, aan cuprammonium denkt hij niet. „Men noemt zulke zouten, die zich in kristallijnen toestand als chemische verbindingen doen kennen, *complexe zouten*”. En in een ander werk van denzelfden schrijver: „Dit wegnemen van een der ionen kan dikwijls plaats vinden, doordat het

opgenomen wordt in andere ionen en daarmee een z.g. complex ion vormt."

Wat moeten wij nu uit die leerboeken destilleeren? En welke definitie van complexe ionen, en dus ook van complexe basen, zuren en zouten, kunnen en moeten wij voor onze leerlingen gebruiken? Ik meen dat het laatste citaat ons den weg wijst: ionen A worden opgenomen tot meer samengestelde ionen A_mB_n , zoodat de gewone reacties op A, althans gedeeltelijk, niet meer van toepassing zijn. Nu hebben we evenwel het bezwaar: als een sulfide wordt geoxydeerd tot een sulfaat, gaat het ion S'' over in het ion SO_4'' , welk ion voor zoover ik weet alleen de schrijver van leerboek nr. 11 een complex ion noemt.¹⁾ Het zou daarom beter zijn te zeggen: als ionen A met een of meer ionen B samen een ion vormen, heet dit laatste een complex ion. De meermalen genoemde voorbeelden zijn hier op hun plaats; bijv. men kan $Fe(CN)_6'''$ opgebouwd denken uit $Fe'' + 6 CN'$. Maar men moet afzien van ionen als $BaOH'$, HCO_3' enz., welke door trapsgewijze ionisatie ontstaan. Ionen OH' en H' kan men in complexe ionen niet gebruiken. Ook zou deze definitie niet gelden voor koper-, zilver- of zinkionen + ammoniak, want NH_3 is geen ion. Eindelijk hebben we organische complexe ionen, zooals in suikerproefvocht.

Een complex bestaat dus niet altijd uit twee soorten atomen of groepen van atomen, welke op zich zelf ion zouden kunnen zijn. Maar het ontstaat dikwijls uit moleculen + ionen, bijv. $Fe(CN)_6'''$ uit $Fe(CN)_2 + 4 CN'$. En het complex ion HgI_4'' wordt praktisch bereid uit $HgI_2 + 2 I'$, evenals $Ag(CN)_2'$ uit $AgCN + CN'$ en $Ag(NH_3)_2'$ uit $2 NH_3 + Ag'$.

Met ter zijde stelling van de organische complexe ionen zou ik de voorkeur geven aan deze definitie:

Een anorganisch complex ion is een ion, dat opgebouwd is uit een of meer moleculen met een of meer ionen.

Als lading heeft het de som van de ladingen der gebruikte ionen.

1) In eene monografie „Complex ions in aqueous solutions by ARTHUR JAKUES" (London 1914) wordt (p. 4) de vraag gesteld: Is SO_4'' a complex ion which could conceivably be formed from SO_3 and an oxygen ion? ABEGG [Zeitschrift anorg. Chem. 39, 333 (1904)] says Yes; oxy-acids are to be regarded as complex compounds yielding complex anions, which consist of a neutral part (the anhydride of the acid) and one or more oxygen ions. The oxygen ions are attached to the molecule of acid-forming oxide by the positive contra-valencies of the oxygen atom and the negative normal valencies of the element forming the oxide. Thus, such ions may be represented by the formulae $SO_3.O''$, $Cl_2O_7.O''$, $N_2O_5.O''$ etc. A similar argument applies to the thio-acids, such as H_3AsS_3 , etc. This suggestion is ingenious, but somewhat speculative.

Het verdient opmerking dat in een complex ion steeds een metaal aanwezig is. Maar kaliumpermanganaat, -stannaat, -chromaat, -aluminaat enz. zijn volgens de definitie niet tot de complexe zouten te rekenen.

Wageningen, 21 Juli 1917.

R. N. DE HAAS.

REFERATEN.

H. C. PRINSEN GEERLIGS, Eenige beschouwingen over de suikerindustrie in de middeleeuwen. *De Suikerindustrie* 17, 177—181 (1917).

Prof. VON LIPPMANN had te Halle een voordracht gehouden over de suikerindustrie in de Middeleeuwen naar aanleiding van een Arabisch handschrift over de suikercultuur in Egypte en Syrië, dat uit het begin der veertiende eeuw dagteekent en door de Universiteitsbibliotheek te Leiden ter bewerking gezonden was aan Prof. WIEDERMANN te Erlangen.

De beschrijving van de wijze, waarop het sap uit het riet werd geperst, komt volkomen overeen met de afbeelding, welke JOAN STRADANUS in het jaar 1570 van eene suikerfabriek op Sicilië gemaakt heeft, zoodat zeer waarschijnlijk de werkwijze in alle landen rondom de Middellandsche Zee gedurende eenige eeuwen dezelfde is gebleven.

Verder wordt thans nog in Britsch Indië op zeer groote schaal de ruwe suiker gezuiverd op geheel dezelfde wijze als in het Arabische manuscript van omstreeks 1300 wordt aangegeven. Men lost namelijk de ruwe suiker in kokend water op, voegt bij de kokende massa verdunde melk, schuimt het bovendrijvende vuil af en filtreert het heldere dikke vocht door wollen of linnen doeken. Ten slotte wordt het diksap uitgedampt en in aarden schotels te kristalliseeren gezet, waarna de inhoud tot een vaste massa stolt. Na twee dagen schraapt men de gladde oppervlakte af, bedekt de suiker met een laag vochtige waterplanten en steekt een gat, dat door de suikerlaag in den aarden schotel heen gaat. De schaal wordt nu op een raam boven een aarden vat geplaatst en de tusschen de suikerkristallen aanwezige stroop loopt daarin af. Wanneer de bovenste laag door het water uit de waterplanten wit is gewasschen, neemt men die weg en droogt haar in de zon op matten, waarna de achtergebleven bruine suiker weder op dezelfde wijze wordt behandeld, totdat alle suiker wit is geworden.

Uit de stroop maakt men op dezelfde wijze een tweede product, terwijl ten slotte de laatste stroop als lekkernij verkocht wordt.

Het is wel een bewijs voor het conservatisme der Britsch-Indische suikerfabrikanten, dat de vóór 400 jaren beschreven werkwijze nog onveranderd bij hen in zwang is-gebleven. (autoref.)

A. MASSINK, Doppelsalzbildung zwischen Nitrate und Sulfate in wässeriger Lösung. Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 351–380 (1917).

In deze verhandeling, welke een uittreksel is van schr.'s proefschrift (Leiden .1913), worden de resultaten verkort weergegeven van het onderzoek van eenige ternaire stelsels en een quaternair stelsel. Onderzocht werden de volgende ternaire stelsels:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (0° , 30° , 70°)¹⁾, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (35°), $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{LiNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (25° , 35°), $\text{CuSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (20° , 35°)²⁾, $\text{CuSO}_4 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (20°), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (20°), $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (10° , 20° , 25° , 30° , 34° , 35°); verder het quaternair stelsel $\text{CuSO}_4 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bij 20° .

De volgende nieuwe dubbelzouten werden gevonden:

$9 \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{LiNO}_3 \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$; $11 \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{LiNO}_3 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$; $3 \text{NaNO}_3 \cdot 4 \text{Na}_2\text{SO}_4$; $3 \text{NaNO}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$. In het stelsel $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ werd opnieuw het reeds bekende dubbelzout $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gevonden.

Eenige eigenschappen van de nieuwe verbindingen werden opgespoord en nagegaan, waardoor een schematische voorstelling gegeven kon worden van het verloop en de ligging der verzadigingslijnen resp. -velden.

In het quaternaire stelsel treden geen der gevonden nieuwe dubbelzouten op; wel de reeds bekende $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ en $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (autoref.)

H. R. KRUYT, Die Additivität des spezifischen Volums bei Solen. Kolloid-Zeitschr. **20**, 239–242 (1917).

ROBERT WINTGEN [Koll. Beih. **7**, 251 (1915)] heeft vastgesteld, dat zoowel bij lyophobe als bij lyophile solen het spec. vol. rechtlijnig met de gewichtsconcentratie samenhangt; men moet intusschen steeds rekening houden met de verhooging der dichtheid bij vergrooting van den dispersiteitsgraad. Deze conclusies worden getoetst aan de alge-

¹⁾ Dit stelsel is reeds vroeger onderzocht bij 30° door SCHREINEMAKERS en HOENEN, Chem. Weekbl. **6**, 51 (1909); bij 0° en 70° door DE WAAL, Proefschrift Leiden (1910).

²⁾ Dit stelsel is reeds vroeger onderzocht door J. KOPPEL, Zeitschr. f. physik. Chem. **42**, 1 (1903).

meene figuur voor het spec. vol. in een binair stelsel. Daarbij blijkt in hoeverre slechts overeenkomst met ware oplossingen te verwachten is. Een schijnbaar paradoxe gevolgtrekking dringt tot de onderscheiding, dat molekulair-disperse systemen en ware oplossingen niet identiek behoeven te zijn; de eerste naam geeft een morphologisch, de tweede een energetisch kenmerk aan, de wisselwerking der molekulen beheerscht het verschil. Deze is uiterst gering bij lyophobe; sterker bij lyophile systemen. Dat deze invloed nochtans niet opgemerkt wordt bij het spec. vol. der onderzochte solen, vindt zijn oorzaak in het feit, dat deze slechts uiterst geringe molekulconcentraties der gedispergeerde phase bevatten. (autoref.)

I. M. KOLTHOFF, Chemisch drinkwateronderzoek. I. Oxydeerbaarheid. Pharm. Weekbl. 54, 547—553 (1917).

Daar permanganaat bij koken zoowel in zure als in alkalische oplossing aan zelfontleding onderhevig is, maakt men bij de toepassing van de methoden van den codex steeds kleine fouten. Deze kan men vermijden, door de oxydeerbaarheid bij kamertemperatuur te bepalen. Schr. heeft de methoden van den codex vergeleken met de oxydatiemethode volgens WINKLER, en bovendien in zwavelzure oplossing een overmaat permanganaat toegevoegd en deze na 24 uur gesloten staan jodometrisch teruggetitreerd. Hij komt tot het resultaat, dat op de volgende manier goede resultaten worden verkregen. Bij 100 cm³. water voegt men in een goed gereinigde kolf 5 cm³. 4 N zwavelzuur en 25 cm³. $\frac{1}{100}$ N permanganaat en titreert na 24 uur gesloten staan de overmaat oxydans jodometrisch terug.

Op deze manier zijn de resultaten natuurlijk lager dan die volgens de codexmethoden, daar bij de „koude” methode geen zelfontleding van het permanganaat bemerkbaar is. (autoref.)

I. M. KOLTHOFF, II. De titratie van chloor volgens MOHR en haar toepassing bij het drinkwateronderzoek. Pharm. Weekbl. 54, 612—618 (1917).

De hoeveelheid kaliumchromaat, die als indicator gebruikt wordt bij de chloride-titratie volgens MOHR is, van beteekenis. Bepaald werd, dat per 100 cm³. vloeistof 0.7—1 cm³. N kaliumchromaatoplossing (= 6.5%) moet worden toegevoegd. Dit komt goed overeen met de berekende hoeveelheid uit de bekende ionenproducten van AgCl en Ag₂CrO₄. Van groote beteekenis is de reactie der vloeistof voor het waarnemen van den omslag. Bepaald werd, dat in een buffermengsel

de waterstofionenconcentratie niet grooter dan 5×10^{-7} mag zijn. De onderste grens ligt bij $p_H = \pm 11$ (dus bij een loogconcentratie van ongeveer 0.001 N). Verder werd nagegaan, welke stoffen storend werken bij de titratie. De storing door fosphaat kan men opheffen, door meer indicator te gebruiken. Hoeveelheden ammonia boven 50 mgr. per l. storen. Ferri- en ferrozouten storen ook; ze zijn evenwel eenvoudig te verwijderen door water met een overmaat bicarbonaat eenigen tijd onder af en toe omschudden aan de lucht te laten staan en daarna af te schenken. Zwavelwaterstof stoort ook en kan, evenals kleurstoffen, door $KMnO_4$ worden verwijderd. Verder werd aangetoond, dat de noodzakelijke overmaat zilvernitraat niet afhankelijk is van de totale hoeveelheid chloride. Wanneer men steeds tot eenzelfde volume titreert, kan men als correctie dezelfde hoeveelheid zilvernitraat in aftrek brengen. De proeven werden te zamen met Mej. HOLWERDA uitgevoerd. (autoref.)

I. M. KOLTHOFF, Ammonium, nitriet en nitraat in drinkwater. Pharm. Weekbl. 54, 633-646 (1917).

Ammonium: De reactie volgens NESSLER werd onderzocht en de stoffen worden vermeld, welke een storing uitoefenen; bovendien wordt aangegeven, hoe men deze stoffen onschadelijk kan maken.

Nitriet: De jodide-amylum-reactie heeft een zeer groote gevoeligheid, die afhankelijk is van den tijd. Dit komt hierdoor, dat N_2O_3 door HJ eerst gereduceerd wordt tot NO, en dit laatste door zuurstof van de lucht weer wordt geoxydeerd tot N_2O_3 . Deze laatste reactie verloopt langzaam. In verband hiermee worden de beide methoden volgens WINKLER besproken, die een bevredigend resultaat opleveren.

Ook worden de andere kwalitatieve reacties op nitriet besproken (Bismarckbruinreactie; reactie volgens GRIESZ) en de stoffen vermeld, die storen. Met resorcine kan men in zwak zure oplossing nitriet ook zeer gevoelig aantoonen (0.1 mgr. N_2O_3 p.l.)

Nitraat: De diphenylaminereactie wordt besproken, ook in verband met de stoffen, die storen. Verder wordt de reductie van nitraat tot nitriet behandeld. De uitvoering volgens ROMIJN verloopt niet quantitatief. Nitraat kan men ook gevoelig aantoonen met phenolen en sterk zwavelzuur. Voor het aantoonen van nitraat naast nitriet kan men nitriet 't beste verwijderen met natriumazide. Verder worden de quantitatieve methodes besproken. (autoref.)

I. M. KOLTHOFF en L. B. v. LOHUIZEN, Onderzoek van tinasch. Pharm. Weekbl. 54, 718-720 (1917).

De moeilijkheid is, om een homogeen monster te krijgen. Daarom wordt de volgende werkwijze aangeraden: 50 gr. gemiddeld monster wordt met salpeterzuur tot stofdroog uitgedampt en daarna weer gewogen. Dan wordt een afgewogen deel in een waterstofstroom gereduceerd, waardoor het tinoxide in tin overgaat. Na de reductie wordt in $\pm 20\%$ zoutzuur opgelost en, om volledig te reduceren, een weinig ijzerpoeder en enkele druppels antimoonchloride toegevoegd. Daarna wordt het stanno door titratie met joodoplossing bepaald. De resultaten waren zeer bevredigend. (autoref.)

H. J. LEMKES, Recherche du phosphore, selon la méthode de DUSART en BLONDLOT et son application en toxicologie. Journ. de pharm. et de chim. 15, 177-188 (1917).

Een onderzoek werd ingesteld naar het verloop van de reductie der lagere phosphorzuurstofverbindingen, zooals die gebruikt wordt bij de toxicologische opsporing van phosphorus volgens DUSART en BLONDLOT, terwijl in aansluiting hiermee eenige verdere onderzoeken over het aantoonen van phosphorus verricht werden. In de eerste plaats werden de reagentiën zuiver bereid met name het te gebruiken zink, dat volgens een door GUNNING beschreven methode met natrium werd gezuiverd. Met dit zink werd vervolgens het verloop van de reductie van phosphorigzuur en onderphosphorigzuur nagegaan. Deze bleek uiterst langzaam en, wat het phosphorigzuur betreft, ook zeer onvolledig tot ten hoogste 34.5% te verlopen. Tevergeefs werd getracht een snellere reductie te verkrijgen langs electrolytischen weg of door katalysatoren. Toch bleek de reactie zeer gevoelig. De kleinste aantoonbare hoeveelheden werden opgespoord. Ook bleek, dat bij de gewijzigde proef van DUSART en BLONDLOT het gevormde phosphorzilver door het verdunde salpeterzuur niet of zoo weinig geoxydeerd wordt, dat men voor de kwalitatieve opsporing van phosphorus zonder bezwaar een zilvernitraat-oplossing kan gebruiken. De spectroscopie bleek verder goede diensten te kunnen bewijzen ter nadere bevestiging der reactie, in 't bijzonder wanneer de kleur der vlam door bijmengselen voor het bloote oog minder duidelijk is.

In aansluiting met bovenstaand onderzoek werd nu nog de verspreiding van den phosphorus in het organisme nagegaan bij acute vergiftiging, terwijl tevens eenige proeven werden genomen in ver-

band met de vraag, hoe lang men phosphorus nog kan aantonen bij de normale ontleding van een lijk. In het lichaam van een konijn, dat met 20 mgr. phosphorus was vergiftigd, kon deze na 3 maanden nog worden aangetoond. Tenslotte werd een onderzoek verricht met het oog op de mogelijkheid, dat er vluchtige phosphorusverbindingen, die een positieve reactie van DUSART en BLONDLot geven, zouden kunnen ontstaan b.v. bij de rotting van phosphorhoudende eiwitstoffen. Hiertoe werden hersenen van den mensch in verschillende stadia van ontbinding onderzocht. De ontbinding had zoowel met als zonder toetreding der lucht plaats. In de gassen, die zich hierbij vormden, konden nooit vluchtige phosphorusverbindingen worden aangetoond. Ook niet als de hersenen met zink en zwavelzuur behandeld werden. De meening werd uitgesproken, dat het vertrouwen in de reactie van DUSART en BLONDLot ongeschokt is. (autoref.)

A. H. W. ATEN. Theorie der elektrolytischen Bestimmung der Halogene als Halogensilber. Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, (1917).

Schr. geeft, met behulp van de diffusie-theorie van NERNST, een theoretische behandeling van de afscheiding van halogenen als halogeenzilver op een zilveranode. Daarbij wordt afgeleid: het beloop van de diffusielijnen van de zilver- en halogeenenionen in het diffusielaagje; de hoeveelheid halogeenzilver die neerslaat, en de verdeeling daarvan over het diffusielaagje; de stroomspanningslijn van een zilveranode in een oplossing van een halogenide, en het gedeelte van de stroomdichtheid, dat gebruikt wordt om halogeenzilver op de anode, resp. in de vloeistof, neer te slaan.

Met behulp hiervan wordt de kleinste fout, bij de elektro-analytische bepaling der halogenen, berekend. Het blijkt, dat men bij deze bepaling een zeer groote nauwkeurigheid bereiken kan.

Het beloop van de stroomspanningslijn voor een zilveranode in oplossingen van KCl, KBr en KI werd experimenteel bepaald. Dit beloop stemt in hoofdzaken overeen met het theoretisch afgeleide.

(autoref.)

C. H. KETNER, Geestelijke stroomingen. II Het wijsgeerig materialisme. De socialistische Gids **2**, 466—479 (Juni 1917).

Met een eenvoudig voorbeeld wordt het verband tusschen fysische en psychische gebeurtenissen uiteengezet. De verklaringen van dit verband, gegeven door DESCARTES, GEULINCKX, MALEBRANGHE en LEIBNITZ worden kort aangeduid en daarna wordt besproken de

materialistische verklaring en de verhouding van het materialisme tot den godsdienst.

Tot bestrijding der materialistische opvatting wordt betoogd, dat het bewustzijn zich niet uit bewegende stofdeeltjes laat verklaren en dat ook onze ruimtelijke opvatting een product is van onzen eigen aanleg, zoodat de stoffelijkheid der wereld niet de oorzaak maar veeleer een product van ons bewustzijn genoemd moet worden.

Meer bevredigende opvattingen omtrent hetgeen de wereld dan wel onafhankelijk van ons bewustzijn zou kunnen zijn, zullen in volgende artikelen worden besproken. (autoref.)

Boekaankondiging.

Urologia, chimica e microscopica con criteri di apprezzamento diagnostico, ad uso dei medici, dei chimici e dei farmacisti, Dott. Prof. P. E. ALESSANDRI, Docente nella Scuola di Farmacia della R. Università di Pavia. Milano, ULRICO HOEPLI, 1917, 470 pp., Lire 7.50.

In de bekende serie „Manuali Hoepli” is thans bovengenoemd boek verschenen, dat, met zorg uitgevoerd, een volledig beeld tracht te geven van het scheikundig en microscopisch onderzoek der urine.

Voor degenen, die het Italiaansch voldoende machtig zijn, lijkt het ons een goede en goedkoope handleiding. De aandacht van belanghebbenden wordt dan ook op de verschijning ervan gevestigd. W. C. de G.

Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Bij Kon. besl. van 30 Juli 1917, met ingang van 1 Augustus, Prof. Dr. P. VAN ROMBURGH en Prof. Dr. H. R. KRUYT, hoogleeraren aan de Rijksuniversiteit te Utrecht, benoemd tot adviseurs voor het Nederlandsche Visscherij-Proefstation te Utrecht.

Bij Kon. besluit van 27 Juli, met ingang van 1 Augustus, bevordert tot scheikundige der marine, de adjunct-scheikundige der marine Dr. F. H. VAN LEENT; en is de titel van den scheikundige der marine Dr. J. C. A. SIMON THOMAS gewijzigd in adviseur-scheikundige der marine.

Octrooien. 1)

Bij het Bureau voor den Industrieelen Eigendom te 's Gravenhage zijn afschriften der aanvragen en blauwdrukken der teekeningen te verkrijgen à ± 20 cts. per bladzijde en à 25 ct. per oppervlakte van 21 × 33 cm.

Openbaarmakingen van 16 Juli 1917²⁾.

Klasse 4c, no. 8112 Ned., ingediend 27 April 1917. Werkwijze en toestel

¹⁾ Bewerkt door Dr. A. J. C. DE WAAL.

²⁾ Zie voor de vorige openbaarmakingen Chem. Weekbl. van 1913 tot 1916 en 1917, blz. 82, 133, 155, 238, 282, 333, 431, 462, 503, 539, 614, 634, 675.

om vloeibaar lichtgas onder hoogen druk over te voeren in gas onder gebruiksdruk. J. BLEULAND VAN OORDT JR., te Voorburg.

Uit den voorraadhouder wordt het gas geleid in een drukverminderingstoestel; daarin wordt de spanning dadelijk gereduceerd tot ongeveer den verbruiksdruk. Van hier gaat het naar een ruimte, waar het warmte absorbeert, en circuleert dan door een leiding, door het drukverminderingstoestel en gaat dan ten slotte naar de verbruiksleiding. $4\frac{1}{2}$ blz. 1 teek.

Klasse 8d, no. 6797 Ned., ingediend 30 Maart 1916. (Voorrang van 30 Maart 1916 af). Hand-waschtoestel. Stuco-Gesellschaft m. b. H., te Berlijn. $4\frac{1}{2}$ blz. 1 teek.

Klasse 12a, no. 7054 Ned., ingediend 24 Juni 1916. Werkwijze en inrichting voor het verdampen of indikken van vloeistoffen, oplossingen, emulsies, suspensies en derg. en voor het uitvoeren van scheikundige reacties. G. A. KRAUSE, te Munchen.

De vloeistof wordt verstoven tot een fijnen nevel, terwijl heete lucht of een ander gas in windingen geleid wordt in de zelfde richting als het verstoven product. Op die manier is de duur van aanraking van verwarmend medium en te drogen vloeistof veel langer, zoodat het warmteverbruik gunstiger wordt. $4\frac{1}{2}$ blz. 1 teek.

Klasse 12i, no. 7491 Ned., ingediend 28 October 1916. (Voorrang van 1 November 1915 af). Werkwijze voor de bereiding van titaanzuurstofverbindingen. Det Norske Aktieselskab for Electrokemisk Industri Norsk Industri-Hypotekbank, te Kristiania.

Titaanijzerertsen zooals ilmeniet worden trapsgewijze ontsloten met minder chemicaliën (b.v. zwavelzuur) dan theoretisch noodig geoordeeld werd. Uit de ontstaande loog kunnen titaanhydraatverbindingen met zeer goed rendement zonder bijzondere maatregelen neergeslagen worden. Het trapsgewijze werken is de sleutel tot het goede resultaat. Als verklaring worden twee mogelijkheden geopperd: 1. het ontstaan van basische sulfaten in plaats van normale. 2. colloïdale toestand van een groot deel van het opgeloste titaanzuurhydraat. $7\frac{1}{2}$ blz.

Klasse 21b, no. 7972 Ned., ingediend 21 Maart 1917. Inzetstuk voor galvanische elementen. R. SCHUSTER te Berlijn. $2\frac{1}{2}$ blz. 1 teek.

Klasse 26d, no. 6016 Ned., ingediend 28 Juni 1915. (Voorrang van 6 Juli 1914 af). Werkwijze voor het zuiveren van steenkolengas. E. CISELET en C. DEGUIDE, beiden te Brussel.

De werkwijze behoort tot de bekendste soort, die ammonia gebruiken en die regenereren. De ammoniak nu bevat kalk in suspensie. De ammonia vormt sulfiden, cyaanamiden en carbonaten, de kalk ontleedt die weer. De afscheiding en scheiding der kalkzouten is verder beschreven. $2\frac{1}{2}$ blz.

Klasse 36b, no. 7712 Ned., ingediend 30 December 1916. Gashaard. M. SCHOUTEN te 's-Gravenhage.

Er is boven de verbrandingsruimte en de warme-luchtkanalen een circulatie-inrichting aangebracht, die warmte aan de verbrandingsgassen toevoegt, om vorming van condenswater in den schoorsteen of slechten trek te voorkomen. $3\frac{1}{2}$ blz. 1 teek.

Klasse 42e, no. 5079 Ned., ingediend 22 Juli 1914. (Aanvulling bij hoofd-octrooi-aanvraag No. 1708 Ned. Zie D. I. E. No. 7 van 1 April 1916, A. rubriek I inmiddels verleend onder No. 2063, nog niet openbaar gemaakt onder rubriek V). (Voorrang van 22 Juli 1913 en 18 April 1914 af). Verbetering aan een inrichting tot het meten, regelen of afsluiten van vloeistoffen. Firma H. LIESE, te Hamburg. $27\frac{1}{2}$ blz. 1 dubb. teek.

Klasse 80a, no. 4993 Ned., ingediend 9 Juli 1914. (Voorrang van 10 Juli 1913 en 7 Januari 1914 af). Toestel voor het gladmaken van aarden buizen. KÄTHE MATZDORF, echtgenoot van J. K. JENSEN te Klützow.

Verleende Octrooien.

Klasse 4f, no. 1839, 4/1, '17. Verbetering aan een veerend tangvormig werktuig voor het inzetten en uitnemen van gloeikousjes voor hangend gaslicht. H. LÜDEMANN, te Hamburg.

Klasse 8n, no. 1880, 25/1, '17. Werkwijze voor het geven van een zijde-achtigen glans aan katoenen weefsels. H. DUTSCHKE te Elberfeld.

Klasse 10a, no. 2088, 22/6, '17. Werkwijze voor het nat-verkolen van veen. Wetcarbonizing Limited, te Londen.

Klasse 12h, no. 1901, 2/2, '17. Werkwijze voor het volvoeren van electro-osmotische processen. Elektro-Osmose-Aktiengesellschaft (Graf Schwerin-Gesellschaft), te Frankfurt.

Klasse 12i, no. 2065, 5/6, '17. Werkwijze voor de bereiding van stikstof-oxiden door katalytische oxydatie van ammoniak. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Aktiengesellschaft, te Ludwigshafen.

Klasse 12m, no. 2083, 15/6, '17. Werkwijze voor de verwerking van thallium- en zeldzame-metalen-houdende loodertsen opgesublimeerd loodwit en zouten van thallium en zeldzame metalen. Deutsche Felsen-Oel-Gesellschaft FRANZEN & Co. te Berlijn.

Klasse 22a, no. 2085, 15/6, '17. Werkwijze voor het bereiden van azokleurstoffen uit derivaten van de 2.3-oxynaphthoëzuuraryliden. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, te Frankfurt.

Klasse 23b, no. 2093, 29/6, '17. Werkwijze tot het verbeteren van de destillaten, welke bij de ontleedende destillatie van koolwaterstoffen verkregen worden. Allgemeine Gesellschaft für chemische Industrie m. b. H. te Berlijn.

Klasse 40a, no. 1900, 2/2, '17. Verbetering aan een gecombineerden reductie- en smeltoven. E. BUCHHOLTZ, te Marlborough Hill.

Klasse 40a, no. 2062, 29/5, '17. Werkwijze voor het verwerken van tintersten en andere tinhoudende materialen door omzetting van het tin in vluchtige chloortinverbindingen. A. RICHARDS te Londen.

Klasse 49f, no. 2086, 15/6, '17. Machine voor het soldeeren van blikken bussen. Asiatic Petroleum-Company Limited te Londen en H. AVERAY-JONES, te Townhope.

Klasse 53k, no. 2087, 16/6, '17. Werkwijze ter bereiding van diaetetische voedings-producten. Dr. M. FRANZIE, te 's-Gravenhage.

Vraag en aanbod (Gratis).

[Bij alle aanvragen en aanbiedingen — zoowel aan het Bureau voor Handelsinlichtingen als aan den Redacteur — behoort een postzegel voor antwoord of doorzending te worden ingesloten.]

Te koop gevraagd 1):

agar-agar †
aluminiumsilikaat †
ammonia (vloeib. in cylinders) †
amylalcohol †
borax †
boterzuur †
bijtende soda †
calciumglycerophosphaat †
calciumphosphaat †
chloor (vloeib., in cylinders) †
chloorcalcium (90—95 %, 75—80 %) †
chroomaluin †
chroomzuur †
dextrine (witte) †
hars †
houtskool †

isobutylalcohol †
kobaltnitraat (nikkelvrij) †
koperoxyde (zwart) †
kwik †
loodacetaat †
loodglid †
natriumphosphaat †
papaverolie †
phosphor (roode)
platina, zie adv.
rhodaanaluminium †
seignettezout †
steenkalk (zuivere witte) †
terpentijn †
terpentijn (Venetiaansche) †
tragacanthgom †

1) Bij aanbieding moet de herkomst van het artikel worden vermeld.

trichlooraethyleen †
uraanoxyde †
vaseline (ruwe) †

waterglas †
zwavelbloem †
zwavelzuur (chem. zuiver) †

Te koop aangeboden :

aether (techn.) †
aether (voor narcose) †
aether (Ph. N. IV) †
acetonvervangingsmiddel †
aluminiumpalmitaat †
ammoniumcarbonaat (poeder en
stukken) †
antimoonsulfide †
asbestine †
ammonia (vloeib., chem. en techn.
zuiver) †
antichloor †
arsenicum †
asphaltlak †
bismuth †
calciumacetaat (ruw) †
carborundum †
cadmium †
cadmiumjodide †
caseïne †
cerasine †
chemicaliën voor chemische, me-
dische en technische doeleinden,
zie adv.
chloorzwavel †
chromo-oxyde †
creoline †
dennennaaldenextract †
gasroet †
geel bloedloogzout †
ijzeroxyde †
infusoriënaarde †

kalisalpeter †
kaliumbichromaat †
koperammoniumchloride †
koperoxyde †
kopersulfaat †
kwikchloride †
lithopone †
lycopodium †
loodsulfaat †
mirbanolie †
natriumbisulfaat †
natriumsulfaat †
papaverzaad †
phosphorzuur †
platina, zie adv.
potasch †
salpeterzuur, zie adv.
saponiet †
schellak (oranje, poeder) †
sulfietloog †
talcum †
tannine †
thymol †
tinchloride †
uranylnitraat †
vaseline (techn. zuivere, gele) †
vloeispaat †
zinkwit †
zout (ruw) †
zoutzuur, zie adv.
zwavelzuur voor melkonderzoek †
zwavelzuur, zie adv.

De met † gemerkte stoffen aan te bieden aan of aan te vragen bij het Bureau voor Handelsinlichtingen, Oudebrugsteeg 16, Amsterdam (Dir. O. KAMERLINGH ONNES).

 Zie verder het register der producten onzer chemische fabrieken in Chem. Jaarb. 1915-16 en ook de advertenties in deze aflevering en de vorige.

Ingekomen verhandeling.

I. J. RINKES, Over Braun's reagens.

Correspondentie.

Tusschen 9 en 31 Augustus zullen aan den redacteur gezonden brieven niet zoo spoedig behandeld worden als anders.

V. te Z. Een onzer lezers raadt aan, i. p. v. platina-electroden draadnet-electroden van zuiver goud te gebruiken.