

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 34.

25 Augustus 1917.

14e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Tijdschriftenlijst en boekenlijst. — Referaten. — I. M. KOLTHOFF, ap., De titratie van koolzuur en zijn zouten. — Boek-aankondiging. — Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-lid:

Dr. N. GOSLINGS, bacterioloog-scheikundige aan Jurgens Vereenigde Fabrieken te Nijmegen, Berg en Dalsche weg 104, Nijmegen,
voorgedragen door H. C. JACOBSEN en A. H. KERSTJENS.

Adresveranderingen:

P. H. BEYER, Nieuwe Prinsengracht 126, Amsterdam.
J. J. BENEDICTUS, van den Eyndestraat 5, 's-Gravenhage.

Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,
Schelpenkade 46, Leiden.

Tijdschriftenlijst en boekenlijst.

Hun, die fouten hebben gevonden in de tijdschriftenlijst en de boekenlijst, voorkomend in het Chem. Jaarboekje, wordt dringend verzocht deze mede te deelen aan den Heer A. SLINGERVOET RAMONDT, scheik. ing., secretaris der Bibliotheekcommissie, Keizerstraat 100, te Helder.

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.

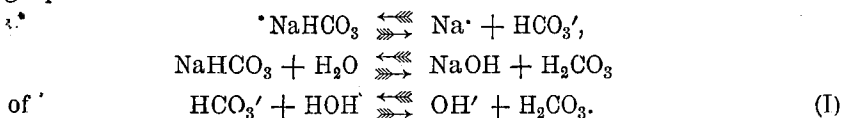
W. P. JORISSEN.

DE TITRATIE VAN KOOLZUUR EN ZIJN ZOUTEN

DOOR

I. M. KOLTHOFF.

Door WARDER¹⁾ is voor 't eerst aangegeven, dat men koolzuur als éénbasisch zuur kan titreeren: zoowel koolzuur tot bicarbonaat als carbonaat tot bicarbonaat. Op deze methode is later zeer terecht veel kritiek verschenen. Alvorens hierop in te gaan, willen we de questie eerst theoretisch nader bekijken en nagaan, of een scherpe omslag op phenolphtaleïne is te verwachten. Het ontstane eindtiterproduct is NaHCO_3 . Dit is in waterige oplossing electrolytisch en hydrolytisch gesplitst:



Hieruit volgt, dat

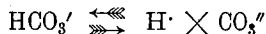
$$[\text{OH}'] \times [\text{H}_2\text{CO}_3] = K_1 \times [\text{HCO}_3'], \quad (\text{II})$$

welke constante der hydrolytische dissociatie K_1 nu te berekenen is in verband met de bekende dissociatieconstante van koolzuur als éénbasisch zuur, waarvoor geldt:

$$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3' \text{ met } K_2 = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3']}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 3.04 \times 10^{-7} \quad (\text{III})$$

$$\text{Nu is } K_1 = \frac{[\text{OH}'] \times [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3']} = \frac{[\text{OH}'] + [\text{H}^+]}{K_2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_2} = 3.94 \times 10^{-8} \text{ (bij } 18^\circ) \quad (\text{IV})$$

Zou men nu op grond van deze evenwichtsvergelijking de OH^- ionenconcentratie in een bicarbonaatoplossing gaan berekenen, dan zou de uitkomst der berekening niet met de ervaring overeenstemmen. Dit is het gevolg van het feit, dat koolzuur bovendien nog een weinig als tweebasisch zuur gedissocieerd is, volgens



met een dissociatieconstante

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = 6 \times 10^{-11} \quad (\text{V})$$

Doordat op deze wijze weer OH^- ionen optreden, alhoewel zeer gering

1) WARDER, Americ. Chem. Journ. 3, 55 (1881).

2) WALKER en CORWACK, Journ. Chem. Soc. 77, 8 (1900).

3) AUERBACH en PICK, Arbeiten Kais. Gesundh.-Amt 38, II (1911).

in absolute concentratie, zal bij de bijzonder kleine H-ionenconcentratie, die in de hier beschouwde oplossing heerscht, deze toch relatief sterk toenemen en dus de OH-ionenconcentratie relatief sterk doen dalen. Terwijl volgens (I) de OH-ionenconcentratie gelijk moest zijn aan $[H_2CO_3]$, zal nu de $[OH]$ ver beneden $[H_2CO_3]$ dalen.

Dit is inderdaad proefondervindelijk bevestigd door Mc. Coy¹⁾, die in 0.1 N natriumbicarbonaatoplossing een OH-ionenconcentratie vond van 3×10^{-6} (overeenkomende met een H-ionenconcentratie van 0.4×10^{-8} bij 25°). De aanwezigheid van CO_3 -ionen in een bicarbonaatoplossing kan men eenvoudig aantoonen, doordat b.v. 0.1 N-oplossing van het zout met barium- en calciumchloride een neerslag geeft.

Nu de OH-ionenconcentratie in een bicarbonaatoplossing bekend is, kan men uit (III) de H_2CO_3 -concentratie afleiden:

$$[H_2CO_3] = \frac{[H'] \times [HCO_3']}{K_2}$$

Rekenen we voor eene 0.1 N-oplossing den gemiddelden ionisatiegraad van 0.9, dan wordt $[HCO_3'] = 9 \times 10^{-2}$ en

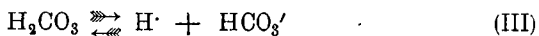
$$[H_2CO_3] = \frac{0.4 \times 10^{-8} \times 9 \times 10^{-2}}{3.04 \times 10^{-7}} = 1.18 \times 10^{-3},$$

dus veel grooter dan $[OH']$.

Hieruit volgt, dat eene 0.1 N natriumbicarbonaatoplossing nog juist even alkalisch zal reageeren op phenolphthaleïne. Het omslaginterval van phenolphthaleïne ligt n.l. volgens Mac•Coy (l.c.) bij 8–10 (H-ionen exponent), d.w.z. dat de even waarneembaar rose kleur optreedt bij $[OH'] = 10^{-6}$, terwijl die in de 0.1 N natriumbicarbonaatoplossing is 3×10^{-6} , dus drie maal hoger.

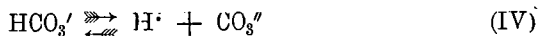
Bij de titratie van carbonaat tot bicarbonaat met zoutzuur tot kleurloos op phenolphthaleïne, maakt men dus een fout, welke berekend kan worden door na te gaan, hoeveel H-ionen in den vorm van een sterk geïoniseerd zuur (b.v. HCl) weer aan eene (b.v. 0.1 N) natriumbicarbonaatoplossing moet worden toegevoegd om juist tot kleurloos op phenolphthaleïne te komen.

Even goed als dat daartoe de $[OH']$ 3 maal moet dalen, kan men ook zeggen dat de $[H']$ 3 maal moet stijgen, dus van 0.4×10^{-8} tot 1.2×10^{-8} . Dit nu kan niet tot stand komen door toevoeging van eene hoeveelheid H-ionen (dus b.v. HCl) overeenkomende met het verschil (0.8×10^{-8}) omdat de toegevoegde H-ionen door het evenwicht



¹⁾ Mc. Coy, Americ. Chem. Journ. **31**, 512 (1904).

met de kleine dissociatieconstante K_2 direct worden weggenomen, m.a.w. het toegevoegde HCl koolzuur in vrijheid zal stellen. Omdat nu in dit evenwicht de HCO_3' -concentratie vrij wel constant geacht kan worden en omdat de invloed, dien de secundaire ionisatie volgens



op de $[\text{H}^+]$ heeft door de nog veel kleinere dissociatie-constante K_3 verwaarloosd kan worden, kan men ook rekenen, dat (zie III), de H_2CO_3 -concentratie evenredig aan de $[\text{H}^+]$ verhoogd wordt en dus ook tot het drievoudige moet gestegen zijn eer dat $[\text{H}^+]$ 3 maal groter is geworden.

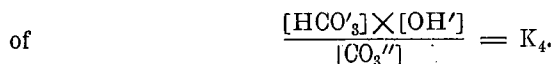
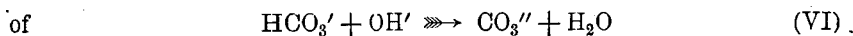
Maar wanneer de H_2CO_3 -concentratie van 1.18×10^{-3} tot het drievoudige moet stijgen, kan dit slechts door ook het verschil in concentratie van 2.36×10^{-3} als H-ionen toe te voeren, die volgens III met HCO_3' -ionen H_2CO_3 opleveren. De daarvoor vereischte hoeveelheid HCl is dus 2.36 ccm. N per 1000 cm^3 . 0.1 N natriumbicarbonaat.

Practisch is dit niet geheel juist en wel omdat:

- 1°. de kleur van phenolphthaleïne ook afhankelijk is van de concentratie van den indicator;
- 2°. bij het titreeren van carbonaat de kleur van phenolphthaleïne langzaam doorloopt, hetgeen door de langzame evenwichtsinstelling wordt veroorzaakt;
- 3°. bij een titratie van natriumcarbonaat tevens natriumchloride ontstaat, dat de dissociatie van bicarbonaat terugdringt.

Aan den anderen kant kan men aan 0.1 N NaHCO_3 vrij wat loog toevoegen, vóórdat de maximale intensiteit de kleur van phenolphthaleïne is bereikt. Nemen we aan, dat deze ligt bij $[\text{H}^+] = 10^{-10}$, dan is $[\text{OH}'] = 1.2 \times 10^{-4}$.

Wanneer men nu loog aan een bicarbonaat-oplossing toevoegt, verloopt de volgende reactie:



Deze K_4 stelt niets anders voor dan de hydrolyse-constante van carbonaat-oplossingen en is gelijk aan

$$K_4 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_3} = \frac{1.2 \times 10^{-14}}{6 \times 10^{-11}} = 2 \times 10^{-4}. \quad (\text{VII})$$

Uit de vergelijking (VI) volgt nu, dat

$$[\text{OH}'] = \frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} \times K_4.$$

Wanneer $[\text{OH}'] = 1.2 \times 10^{-4}$, is

$$\frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = \frac{1.2 \times 10^{-4}}{2 \times 10^{-4}} = 0.6.$$

De CO_3 -ionen-concentratie bedraagt dan dus 0.6 van de HCO_3 -ionen-concentratie.

Stel nu, dat we uitgaan van 1 liter van 0.1 molair-oplossing van natrium-bicarbonaat en dat we hieraan geconcentreerde loog toevoegen, zonder dat het volume verandert. We kunnen nu eenigszins benaderd berekenen hoeveel carbonaat ontstaan is naast natriumbicarbonaat, als de hydroxyl-ionen-concentratie gelijk geworden is aan 1.2×10^{-4} .

Immers, voor ieder molecuul natrium-bicarbonaat, dat verdwijnt, wordt 1 molecuul natrium-carbonaat gevormd, dus de totale concentratie van NaHCO_3 (d.i. het gesplitste plus ongesplitste deel) en Na_2CO_3 blijft 0.1.

Bovendien is
$$\frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = 0.6.$$

Onderstellen we nu, dat de totale concentratie van het natrium-bicarbonaat na de loogtoevoeging gelijk geworden is aan x en dat de dissociatiegraad 0.9 is (wat we, zonder groote fout te maken, kunnen aannemen), dan wordt

$$[\text{HCO}_3'] = 0.9 x$$

en volgens bovenstaande vergelijking wordt

$$[\text{CO}_3''] = 0.54 x.$$

Stel nu, dat de concentratie van het natrium-carbonaat gelijk is aan y , en dat de dissociatiegraad α is, dan is

$$[\text{CO}_3''] = \alpha y.$$

Ook in zeer verdunde oplossingen is natriumcarbonaat verre van volledig gedissocieerd. FRARY en NIETZ¹⁾ hebben den dissociatiegraad van verschillend geconcentreerde natriumcarbonaat-oplossingen bepaald. Zij vonden o.a.

voor 0.1-molair-oplossing	$\alpha = 0.54,$
" 0.05 "	$\alpha = 0.6,$
" 0.02 "	$\alpha = 0.673.$

De gevraagde natriumcarbonaat-concentratie y is in elk geval kleiner dan 0.1 en groter dan 0.02. Zonder groote fout te maken kunnen we nu de stijging van den dissociatiegraad tusschen deze concentraties

¹⁾ FRARY en NIETZ, Journ. Americ. Chem. Soc. 37, 2268 (1915).

omgekeerd evenredig stellen aan de concentratie en vinden dan, dat

$$\alpha_1 = \alpha_0 \left(1 + \alpha \times \frac{C_0}{C_1} \right)$$

α is dan benaderd gelijk aan 0.05.

Rekenen we $C_0 = 0.1$, dan is $\alpha_0 = 0.54$, en wordt:

$$\alpha_1 = 0.54 \left(1 + 0.05 \times \frac{0.1}{C_1} \right)$$

Voor een natriumcarbonaat-concentratie y wordt

$$\alpha_1 = 0.54 \left(1 + \frac{0.005}{y} \right)$$

en dus is

$$[CO_3''] = y \left[0.54 \left(1 + \frac{0.005}{y} \right) \right] = 0.54y + 0.54 \times 0.005 = 0.54x \text{ of}$$

$$y + 0.005 = x.$$

Bovendien is de som van $NaHCO_3 + Na_2CO_3 = 0.1$, dus

$$x + y = 0.1.$$

Door substitueeren van x of y vinden we dan, dat

$$x = 0.05025$$

$$y = 0.049725.$$

We vinden dus, dat in een mengsel van natrium-bicarbonaat en natrium-carbonaat, waarvan de totale concentratie 0.1 molair is, de concentratie van het natrium-bicarbonaat ongeveer gelijk is aan die van het natrium-carbonaat en wel 5×10^{-2} molair, wanneer de hydroxyl-ionen-concentratie gelijk is aan 1.2×10^{-4} .

AUERBACH en PICK (l.c.) vinden, dat een mengsel van gelijke deelen 0.2 molair oplossingen der zouten een waterstof-exponent van ± 10 heeft.

Eenvoudiger wordt bovenstaande afleiding, als men aanneemt, dat de bicarbonaat-oplossing 0.1 molair blijft; en dat nu moet worden berekend hoe groot de natrium-carbonaat-concentratie is, als $[OH'] = 1.2 \times 10^{-4}$.

De dissociatiegraad van 0.1 mol. $NaHCO_3$ is ± 0.9 .

Zooals we boven gezien hebben, is bij $[OH'] = 1.2 \times 10^{-4}$:

$$\frac{[CO_3'']}{[HCO_3']} = 0.6,$$

dus $[CO_3''] = 0.54$.

Volgens FRARY en NIETZ (l.c.) komt nu een sodaoplossing, waarin $\alpha = 0.54$, juist overeen met 0.1 molair oplossing. Hieruit volgt dus, dat een mengsel van gelijke hoeveelheden molair bicarbonaat en carbonaat een $[OH']$ heeft van $\pm 1.2 \times 10^{-4}$.

Uit bovenstaande berekening volgt tevens, dat men aan een natrium-bicarbonaat-oplossing ongeveer de helft loog van denzelfden titer als

de bicarbonaat-oplossing moet toevoegen voor de kleur van phenol-phtaleïne maximaal is.

Bovendien verandert ook de carbonaat-ionen-concentratie slechts weinig bij het alkalisch maken van een natrium-bicarbonaat-oplossing. Hierdoor wordt o.a. verklaard, waarom calcium en magnesium niet praecipiteeren, wanneer men volgens SCHOORL¹⁾ bij de koolzuurtitratie in drinkwater eerst overmaat loog toevoegt en dan met zuur terugtitreert.

Tot nu toe hebben we besproken de titratie van vrij koolzuur, omgekeerd kan men ook het alkali, gebonden aan koolzuur titreeren, zonder dat het koolzuur meetitreert. Door LUNGE²⁾ is reeds aangegeven, voor dit doel methyloranje te gebruiken, later merkte THOMSON³⁾ op, dat zulk eene titratie niet scherp is, hetgeen door KÜSTER⁴⁾ werd opgehelderd. Hij raadde daarom aan, bij een titratie als vergelijkingsvloeistof een verzadigde koolzuur-oplossing te nemen, gekleurd met den indicator. Daar het tijdens de titratie ontstane neutrale zout ook invloed uitoefent op de kleur van den indicator, en wel de kleur naar den zuren kant bevordert, moet men voor nauwkeurige titratien bovendien aan de vergelijkingsvloeistof zooveel neutraal zout toevoegen, als bij de titratie van het carbonaat ontstaat. Hiermede houdt KÜSTER geen rekening. Dat de omslag op methyloranje niet scherp is, komt hierdoor, dat een verzadigde oplossing van koolzuur reeds zoo'n groote waterstof-ionen-concentratie heeft, dat de indicator op een tusschentint gekleurd wordt.

De molaire concentratie van een verzadigde koolzuuroplossing bedraagt bij gewone temperatuur en druk $\pm 1/20$. De eerste dissociatieconstante van koolzuur is $K_1 = 3.04 \times 10^{-7}$, dus in een verzadigde koolzuuroplossing is

$$H^2 = 1/20 \times 3.04 \times 10^{-7}$$

$$H = 1.23 \times 10^{-4}.$$

$$P_H = 3.912.$$

Nu ligt het omslaginterval van methyloranje tusschen $P_H = 3.1$ en 4.4, dus wordt door een verzadigde koolzuuroplossing op tusschentint gekleurd.

Het omslaginterval van dimethylgeel ligt tusschen $P_H = 2.9$ en 4; het is dus te verwachten, dat laatstgenoemde indicator beter bruikbaar is voor de titratie van carbonaten, dan methyloranje. Het blijkt dan ook, dat de omslag op dimethylgeel wel beter waar te nemen is, dan op methyloranje.

De indicatoren, die een omslaginterval hebben, dat tusschen phenol-

1) SCHOORL, Commentaar Watercodex p. 33.

2) LUNGE, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 11, 1944 (1878).

3) THOMSON, Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 224 (1885).

4) KÜSTER, Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 127 (1897).

phtaleïne en dimethylgeel (of methyloranje) inligt, zijn onbruikbaar voor de titratie van alkaliën naast koolzuur. Dit volgt uit de neutralisatiecurve van koolzuur met loog. De waterstof-ionen-concentratie van mengsels van koolzuur en bicarbonaat van bekende samenstelling, is eenvoudig te berekenen, daar

$$C_H = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3]} \times 3 \times 10^{-7}.$$

Experimenteel gedeelte.

De waterstof-ionen-concentratie van mengsels van 0.1 N $NaHCO_3$ en 0.1 N HCl werd colorimetrisch bepaald, en wel met behulp van azolithmine en methylrood. Aan 50 cm^3 bicarbonaat werden verschillende hoeveelheden 0.1 N zoutzuur toegevoegd en direct na het mengen gecolorimeterd. De resultaten zijn in de volgende tabel weergegeven; bovendien is aangegeven, hoe groot de waterstofexponent is, wanneer men hem volgens bovengenoemde formule berekent. Voor den dissociatiegraad van natrium-bicarbonaat is 0.9 aangenomen. Verder dient opgemerkt te worden, dat een verzadigde oplossing van koolzuur in water $1/22$ molair is $= \pm 0.045$ N.

Wanneer dus zooveel zoutzuur toegevoegd is, tot deze concentratie bereikt is, moet bij verdere zuurtoevoeging de H_2CO_3 -concentratie constant gerekend worden.

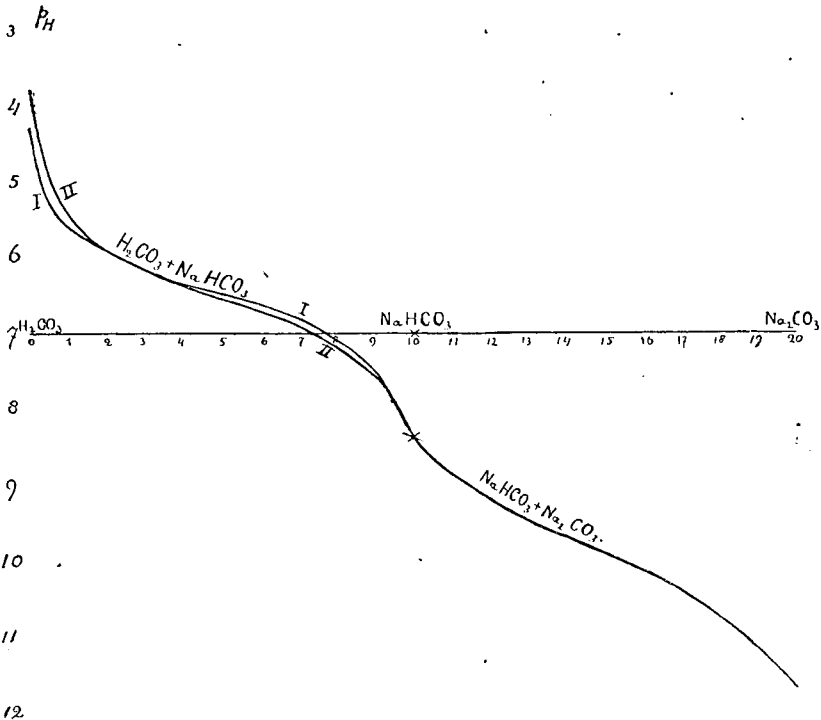
Mengsels bicarbonaat = a + HCl = b	P_H berekend	P_H bepaald
50 a + 1 b	8.48	8
50 a + 2.5 b	7.8	7.7
50 a + 5 b	7.43	7.3
50 a + 10 b	7.08	7.0
50 a + 15 b	6.84	6.7
50 a + 20 b	6.66	6.4
50 a + 25 b	6.52	—
50 a + 30 b	6.43 (6.3)	6.2
50 a + 35 b	6.3 (6.16)	6
50 a + 40 b	6.1 (5.93)	5.8
50 a + 45 b	5.37 (5.56)	

De cijfers tusschen haakjes stellen den berekenden P_H voor, wanneer aangenomen wordt, dat het koolzuur in die mengsels in oververzadigde oplossing blijft.

In de volgende tabel zijn weergegeven de berekende en bepaalde exponenten van mengsels van 0.0057 N bicarbonaat en 0.0057 N koolzuur. De sterkte van deze laatste oplossing was door titratie met loog op phenolphthaleïne (onder de later te noemen voorzorgen) bepaald.

Mengsels van bicarbonaat (a) met koolzuur (b)	P _H berekend	P _H bepaald
10 a + 1 b	7.53	7.6
10 a + 2 b	7.22	7.3
10 a + 3 b	7.05	7.17
10 a + 4 b	6.93	7.0
10 a + 5 b	6.82	6.92
10 a + 10 b	6.52	6.65
10 a + 20 b	6.22	6.4
10 a + 50 b	5.83	5.9
10 a + 100 b	5.52	5.6

In onderstaande curve zijn de verschillende waarden nog eens



overzichtelijk voorgesteld. Op de ordinatenas zijn de verschillende p_H 's uitgezet, op de abscissenas van 0—10 mengsels van koolzuur en bicarbonaat, en wel is alleen aangeduid, hoeveel bicarbonaat aanwezig is naast koolzuur, wanneer ze samen een volume 10 hebben. Rechts van 10 stellen de cijfers voor mengsels van natrium-bicarbonaat en carbonaat.

Curve I geeft de mengsels van 0.0057 N oplossingen, curve II mengsels van koolzuur en 0.1 N *bicarbonaat*, welke men dus bij titratie van bicarbonaat met HCl krijgt. De curve $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$ geldt voor 0.1 molair oplossing.

Uit de tabellen volgt dus, dat methylrood o.a. onbruikbaar is voor de titratie van totaal alkali in bicarbonaat, daar men op deze manier wel meer dan 10% fout kan maken.

Evenzoo zijn p-nitrophenol en alizarinesulfonzuurnatrium niet te gebruiken. Dit is onlangs ook nog bevestigd door een onderzoek van NORTON en KNOWLESS¹⁾.

Voor het practisch drinkwateronderzoek is het bovenstaande ook van groot belang. De waterstof-ionen-concentratie in drinkwater wordt beheerscht door de verschillende vormen, waarin het koolzuur voorkomt, en wel komen de volgende combinaties voor:

- 1°. koolzuur naast bicarbonaat;
- 2°. bicarbonaat naast carbonaat.

Gewoonlijk komt de eerste combinatie voor, daar drinkwater meestal zuur op phenolphthaleïne reageert. De kennis van de waterstof-ionen-concentratie is nu van belang, daar deze het oplossend vermogen van water tegenover verschillende metalen en ten opzichte van calciumcarbonaat (agressief vermogen) beheerscht. (Zie o.a. SCHOORL i.c.).

De Codex (2^e druk N^o. III p. 108) laat niet meer kwalitatief op vrij koolzuur reageeren. In den eersten druk geschiedde dit nog wel met een oplossing van rosolzuur (reactie van PETTENKOFER). In den nieuwen Codex is deze reactie verplaatst naar hoofdstuk I, „de reactie”. Het omslaginterval van rosolzuur ligt tusschen 6.9 en 8.0; het is evenwel geen aangename indicator, daar de kleur sterk afhangt van de concentratie in de oplossing. Veel beter geschikt is neutraalrood, dat een omslaginterval heeft tusschen 6.8 en 8.0 en tevens zeer geschikt is, om tusschen de genoemde exponenten den waterstof-exponent te bepalen. Zoo geeft Utrechtsch leidingwater met neutraalrood een rood-gele tint, die overeenkomt met $P_H = 7.2$. Wanneer men dezen indicator gebruikt, moet men bedenken, dat hij niet bruikbaar is om

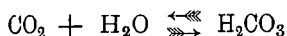
1) NORTON en KNOWLESS, Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 877 (1916).

na te gaan of gedestilleerd water-koolzuur vrij is, daar dit steeds zuur reageert op dezen indicator.

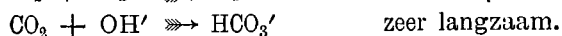
Slechts in mengsels van bicarbonaat en koolzuur zijn de resultaten betrouwbaar. Door WINKLER¹⁾ is aangeraden het gebruik van alizarine-sulfonzuur, dat een groot omslaginterval heeft. Evenwel is de reactie op vrij koolzuur met dezen indicator iets minder gevoelig dan met neutraalrood. In 't algemeen zal men reeds tot de aanwezigheid van vrij koolzuur kunnen besluiten, als de reactie op phenolphtaleïne zuur is.

De Codex laat zoowel vrij koolzuur als bicarbonaat in drinkwater bepalen. Wanneer men nu het bicarbonaatgehalte door titratie op dimethylgeel bepaald heeft en men kent tevens P_H , dan kan men reeds vrij benaderd het vrije koolzuurgehalte berekenen. (Zie de vroeger gegeven tabellen en curven.) De quantitatieve bepaling van het vrije koolzuur is n.l. aan een precies voorschrift gebonden.

De reactie tusschen koolzuur en basen heeft niet direct plaats, maar is een tijdreactie²⁾. Hierdoor wordt dan ook het terugloopen van de kleur van phenolphtaleïne tijdens de titratie verklaard. De neutralisatie van H_2CO_3 met loog gaat wel direct, evenwel is het grootste deel van het koolzuur in waterige oplossing aanwezig als CO_2 en verlopen de reacties



en ook



THIEL en STROHECKER³⁾ toonden aan, dat bij 4° C. slechts 0.67 % van de totale hoeveelheid koolzuur in waterige oplossing aanwezig is als H_2CO_3 , en dat dit laatste bij de door hen gebruikte concentratie voor 91 % in de ionen was gesplitst. De op de gewone manier bepaalde dissociatie-constante van koolzuur is dus de *schijnbare* dissociatie-constante, want bij de berekening wordt de totale hoeveelheid H_2CO_3 gelijk gesteld aan de CO_2 -concentratie; de *ware* dissociatie-constante is veel grooter en is gelijk aan 5×10^{-4} . Koolzuur is dus een betrekkelijk sterk zuur, en wel sterker dan mierenzuur, hetgeen ook te verwachten is, daar het oxymierenzuur is. De titratie van vrij-koolzuur geschiedt volgens den Codex met 0.1 N natronloog op phenolphtaleïne tot het optreden van een rood-violetle kleur. Op deze manier zou men dus te ver titreeren, daar bicarbonaat slechts zeer zwak alkalisch reageert op phenolphtaleïne. Aan den anderen kant

¹⁾ WINKLER, Chem. Ztg. 1914.

²⁾ MC. BAIN, Journ. Chem. Soc. 101, 814, (1912). VORLÄNDER en STRÜBE, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 46, 172 (1913). THIEL, Ibid. 46, 241, 867, (1913).

³⁾ THIEL en STROHECKER, Ibid. 47, 945 (1914).

houdt de Codex geen rekening met het terugloopen van de kleur van phenolphthaleïne, waardoor men een groote fout kan maken.

Volgens Mc. BAIN (l.c.) moet men wel 15 minuten wachten, vóór het neutralisatie-proces volledig is verlopen. Het grootste deel van de langzame neutralisatie is evenwel reeds binnen 1 minuut afgeloopen.

Om de neutralisatie van koolzuur met loog na te gaan, werd uitgegaan van een ± 0.009 N natrium-carbonaat-oplossing. 50 cm³. van deze oplossing verbruikten op dimethylgeel bij 3 titraties 4.50 cm³. 0.1 N zuur. Om nu het geval in drinkwater na te bootsen, waar men zeer verdunde oplossingen van koolzuur en bicarbonaat naast elkaar heeft, werden aan 50 cm³. carbonaatoplossing 3 dr. 1 % phenolphthaleïne-oplossing en 3 cm³. 0.1 N zuur toegevoegd. Na even schudden (in een gesloten kolf) was de vloeistof kleurloos. Nu werd met 0.1 N loog teruggetitreerd. Na toevoeging van 0.1 cm³. was de kleur reeds rose, en verdween pas na 1 minuut staan. Vervolgens werd nog zoolang loog toegevoegd, tot de rose kleur na 2 minuten staan niet meer verdween; dit was het geval, nadat 0.6 cm³. waren toegevoegd. Wanneer men precies tot NaHCO₃ zou titreeren, zouden hiervoor 0.75 cm³. 0.1 N loog noodig zijn geweest. Het bleek, dat na 10 minuten de kleur weer was verdwenen, nu werd nog 0.1 cm³. loog gebonden, in 't geheel dus 0.7 cm³.

Nagegaan werd nu nog met oplossingen van natrium-carbonaat van verschillende sterkte, bij welke concentratie van phenolphthaleïne de meest juiste resultaten werden verkregen. Uit verscheidene titratien bleek, dat vrij koolzuur in drinkwater getitreerd kan worden met 0.1 N loog, wanneer men aan 100 cm³. water 0.1 cm³. van een 1 % phenolphthaleïne-oplossing toevoegt, en zoolang loog toevoegt, tot de rose kleur na 5 minuten staan in een gesloten kolf niet meer verdwijnt.

Ook bij aanwezigheid van calciumzouten werden zoo vrij goede resultaten verkregen.

Titratie van alkali-carbonaat.

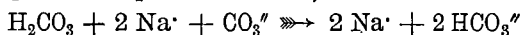
KÜSTER¹⁾ constateerde het eerst, dat men natrium-carbonaat in de koude niet op phenolphthaleïne kan titreeren, daar men niet weet, waar men den omslag moet waarnemen. Voor de bepaling van carbonaat in loog verdient de methode WINKLER dan ook de voorkeur boven de methode LUNGE.

Wanneer men alkali-carbonaat met zuur op phenolphthaleïne titreert, vindt men behalve verkeerde uitkomsten ook nog sterk wisselende

¹⁾ KÜSTER, Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 127 (1897).

resultaten, daar de omslag van phenolphthaleïne, die zeer vaag is, bovendien sterken invloed ondervindt van de hoeveelheid indicator en de snelheid van de titratie. Des te sneller men titreert, des te meer zuur toegevoegd moet worden, voordat de kleur van phenolphthaleïne verdwenen is, dus hoe grooter fout men ook maakt. Dit is eenvoudig a.v. te verklaren:

Het invallende zuur reageert door plaatselijke overmaat met het ontstane bicarbonaat onder vorming van koolzuur en natriumchloride. Zooals vroeger reeds besproken is, reageert koolzuur zeer langzaam met alkaliën, dus ook met carbonaat. Daar dus een deel van het toegevoegde zuur omgezet wordt in het langzamer neutraliseerende koolzuur, zal de reactie op phenolphthaleïne ook langer alkalisch blijven. Deze verklaring werd bovendien bewezen, door aan een natriumcarbonaat-oplossing een weinig meer zuur toe te voegen, dan noodig was, om het om te zetten in bicarbonaat. Direct er op werd het geleidingsvermogen gemeten, wat na verschillende tijden herhaald werd. Het geleidingsvermogen werd de eerste 5 minuten een weinig grooter, daarna daalde het weer, om na ± 15 minuten constant te worden. Dit klopt met het bevenstaande. Direct na het toevoegen van het zuur waren in de vloeistof koolzuur naast carbonaat aanwezig. Het koolzuur werkt nu langzaam in op het carbonaat, waardoor meer ionen ontstaan



Dat het geleidingsvermogen na het stijgen weer een weinig daalt, zal wel komen door het vervluchtigen van een kleine overmaat koolzuur.

Om de titratie van carbonaat op phenolphthaleïne bij gewone temperatuur mogelijk te maken, stelden LUNGE en LOHÖFER ¹⁾ voor, om op ieder mol. Na_2CO_3 3.5 mol. natriumchloride toe te voegen. Volgens hen wordt de titratie hierdoor voldoende scherp. Ik heb dit niet kunnen bevestigen, zelfs niet wanneer grotere hoeveelheden chloride of ander neutraal zout werden toegevoegd.

Beter resultaat leverde de toevoeging van glycerine op. Waarschijnlijk dringt deze stof zoowel de dissociatie van bicarbonaat als van phenolphthaleïne terug.

In de volgende tabel zijn de resultaten weergegeven, welke op verschillende manieren werden verkregen.

In kolom A zijn vermeld de titercijfers, welke verkregen werden door titratie van 10 cm³. 0.306 N natriumcarbonaat-oplossing op phenolphthaleïne onder verschillende omstandigheden. 10 cm³. dezer

¹⁾ LUNGE en LOHÖFER, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901.

oplossing bonden op dimethylgeel 30.6 cm^3 . 0.1 N zuur, zoodat op phenolphtaleïne theoretisch 15.3 cm^3 , moesten gebonden worden. In kolom B zijn vermeld de titercijfers verkregen met 25 cm^3 . eener $\pm 0.1 \text{ N}$ carbonaat-oplossing, welke 24.70 cm^3 . 0.1 N zuur op dimethylgeel bonden en dus theoretisch 12.35 cm^3 . op phenolphtaleïne moesten binden.

	A titercijfer moet zijn 15.3 c.m^3	B titercijfer moet zijn 12.35 c.m^3
1. Met 3 dr. phenolphtaleïne snel getitreerd tot kleurloos met 0.1 N HCl	16.8; 17; 17.8	13.55; 14.02
2. Als 1, maar met $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$. . .	16.8; 17.3	
3. Als 1, maar zeer langzaam getitreerd		13.15
4. Met 1 dr. phenolphtaleïne, langzaam getitreerd		13.07
5. Met 3 dr. phenolphtaleïne + 10 c.m^3 verzadigde NaCl -oplossing, langzame titratie	16.5	13.1
6. Als 5, maar met 3.5 mol. NaCl op $1 \text{ mol. Na}_2\text{CO}_3$:	16.6	13.14
7. Als 5, maar met 10 c.m^3 verzadigd NaHO_3 oplossing	16.5	
8. Als 5, maar met 3 gr. natriumsulfaat	17.5 c.m^3	
9. Als 5, maar met 10 c.m^3 neutrale glycerine	15.42; 15.55	12.69
10. Als 9, maar met 1 dr. 1 phenolphtaleïne	15.45	12.60

Het voordeel van glycerine is bovendien, dat men na de titratie op phenolphtaleïne vervolgen kan op dimethylgeel. Men vindt op deze manier hetzelfde titercijfer als zonder glycerine, terwijl dit bij aanwezigheid van neutrale zouten niet mogelijk is, daar deze stoffen de dissociatie-constante van koolzuur sterk vergrooten (te oordeelen naar de kleur op indicatoren), waardoor de omslag veel te vroeg komt.

Wanneer men langzaam titreert, krijgt men bij toevoeging van glycerine nog de beste resultaten. De invloed van glycerine is ook aantoonbaar aan een 0.1 N natrium-bicarbonaat-oplossing. Door toe-

voeging van $\frac{1}{4}$ volume neutrale glycerine verdwijnt de kleur op phenolphtaleïne, zoodat dit tevens een middel zou zijn, om carbonaat in bicarbonaat aan te toonen. Evenwel verandert de hydronyl-ionen-concentratie door de toevoeging van carbonaat zeer weinig, waardoor de omslag op phenolphtaleïne ook zeer vaag is.

Samenvatting der resultaten.

1. Uit den colorimetrisch bepaalden waterstof-exponent en het bicarbonaat-gehalte kan men het vrije-koolzuur-gehalte in drinkwater eenvoudig berekenen.
2. De gevoeligste indicator voor het aantoonen van vrij koolzuur naast bicarbonaat is phenolphtaleïne. Daarnaast levert neutraalrood zeer goed bereikbare resultaten.
3. Vrij koolzuur kan in drinkwater bepaald worden door 100 cm³. te titreeren met 0.1 N loog met 2 druppels phenolphtaleïne-oplossing (1 %) als indicator, tot de rose kleur na 5 minuten niet meer verdwijnt.
4. Alkali-carbonaat kan vrij nauwkeurig getitreerd worden tot bicarbonaat, wanneer men aan 25 cm³. vloeistof 10 cm³. neutrale glycerine en 1 druppel phenolphtaleïne-oplossing toevoegt en langzaam tot kleurloos titreert.

Utrecht, Pharm. Lab. der Rijks-Univ., Februari 1917.

Boekaankondiging.

Von Biene, Honig und Wachs und ihrer kulturhistorischen und medizinischen Bedeutung von FR. BERGER. Art. Institut ORELL FÜSSL, Zürich; 1 Mark.

Dit boekje geeft geheel wat de titel aanduidt. De chemicus met historischen aanleg vindt er aardige bijzonderheden in, zooals möge blijken uit den volgende korten inhoud.

Eerst wordt de geschiedenis der bijenteelt behandeld: hoe Grieken, Romeinen en zelfs de oude Egyptenaren reeds bijen hielden, terwijl men thans in Afrika nog alle trappen van parasiteeren op wilde bijen, tot werkelijke imkerij op primitieve wijze bij de wilde volkstammen vindt. Dan wordt de groote invloed besproken, dien de bijen moeten gehad hebben op de ontwikkeling der phanerogamen; „Man kann also sagen dasz unsere Gartenpflanzen überhaupt erst durch die Bienen geschaffen worden sind.” Er wordt op gewezen, hoe thans tegelijk met de imkerij, die sterk afneemt door gebrek aan goede weideplaatsen, ook de opbrengst van vele boom-

gaarden en vooral van aalbessenweezerijen merkbaar vermindert. De bijenhouders brengen nu hun korven naar de suikerfabrieken, die ze natuurlijk trachten uit te roeien (Cuba).

De bekende genezende kracht van den bijensteek voor jicht wordt besproken evenals de groote rol, die het bijgeloof aan de bijen toekent.

Van de honig wordt vooral het gebruik als levensmiddel en als artsennij nagegaan; ook wordt vermeld, hoe honig bij menige godsdienstige ceremonie gebruikt werd en in den ouden tijd diende voor het conserveren van lijken.

De giftige honig wordt door de bijen verzameld op *Datura*, *Digitalis*, enz., maar ontleent zijn giftige eigenschappen waarschijnlijk aan het stuifmeel.

Kunsthonig wordt slechts aangestipt en bij den honigdrank, de meet, is de geschiedkundige weer aan het woord. De was wordt voor kaarsen, offergaven (symbolische gaven in Katholieke bedevaartsplaatsen), voor zalven enz. gebruikt.

Zooals men ziet, veel interessants, maar voor den chemicus weinig practisch bruikbaar.

W. G. N. v. D. S.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Voor het tijdvak van 1 Augustus 1917 tot 1 Augustus 1918 is aan de opleidingsschool voor onderwijzeressen bij het landbouwhuishoudonderwijs op het landgoed „De Rollecate”, bij het station Dedemsvaart, wederom benoemd tot leeraar Dr. W. P. A. JONKER, te Zwolle.

Archief voor de rubbercultuur in Nederlandsch-Indië. Van dit nieuwe rubbertijdschrift, onder redactie van Dr. K. GORTER, J. G. FOL, Jhr. F. C. VAN HEURN, H. C. PRATT, Dr. W. ROEPKE, Dr. A. A. L. RUTGERS, Dr. A. J. ULTÉE, Dr. O. DE VRIES, Dr. TH. WURTH en H. I. HELLENDORF (secretaris-redacteur), verscheen in Februari 1917 de eerste aflevering.

In de inleiding wordt door de commissie van redactie medegedeeld, dat de proefstations in Nederlandsch-Indië, welke zich met rubber bezighouden, hebben besloten om hunne mededeelingen over deze cultuur samen te voegen tot één publicatie, het „Archief voor de Rubbercultuur in Nederlandsch-Indië”. Het Archief zal op die wijze de tot nu toe verspreide publicaties over rubber tot een meer overzichtelijk geheel bijeenbrengen.

Dr. H. J. LOVINK, Directeur van Landbouw, Nijverheid en Handel, schreef een kort voorwoord bij het eerste nummer.

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 †	Arabische gom †
aluminiumsilikaat †	borax †
ammonia (vloei. in cylinders 990/0) †	boterzuur †

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

bijtende soda †
 calciumglycerophosphaat †
 calciumphosphaat †
 campêchehoutextract †
 ceresine (oranje) †
 chloor (vloeib., in cylinders) †
 chloorcalcium (90–95 %, 75–80 %) †
 chroomaluin †
 chroomzuur †
 hars †
 iridium †
 isobutylalcohol †
 koperoxyde (zwart) †
 lijn (watervaste voor drijfriemen) †

Te koop aangeboden:

acetonvervangingsmiddel †
 albastgips †
 aluminiumpalmiataat †
 ammonia liquida (chem. en
 tech. zuiver) †
 aniline-olie †
 antimoonsulfide †
 asphalt †
 asfaltlak †
 asfaltpoeder †
 bruinsteen †
 carnaubawas †
 cadmium †
 caseïne †
 ceresine †
 chemicaliën voor chemische, me-
 dische en technische doeleinden,
 zie adv.
 chloorzwavel †
 cocosolie †
 formaline (40 vol. %) †
 gasroet †
 geel bloedloogzout †
 kaliumbichromaat †
 kopersulfaat †
 kwik †
 kwikchloride †

matex †
 moutextract (Ned. Fabr.) †
 natriumphosphaat †
 natronwaterglas (38° B.) †
 papaverolie †
 phosphor (roode)
 platina, zie adv.
 rhodaanaluminium †
 terpentijn †
 terpentijn (Venetiaansche) †
 trichlooraethyleen †
 uraanoxys †
 waterglas †
 zwavelzuur (chem. zuiver) †

lithopone †
 lycopodium †
 loodglid †
 loodsuiker †
 loodsulfaat †
 mirbanolie †
 natriumbisulfaat †
 natriumchloraat †
 natriumsulfaat †
 phosphorzuur †
 platina, zie adv.
 potasch †
 salpeterzuur, zie adv.
 schellak (oranje, poeder) †
 sulfietloog †
 talcum †
 tannine †
 thymol †
 vaseline (techn. zuivere, gele) †
 viscose †
 vloeispaat †
 zinkvitriool †
 zoutzuur, zie adv.
 zwavel (gesublimeerde) †
 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).

15 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 verhandelingen.

- J. J. VAN LAAR, Nog eens z.g. overeenstemmende temperaturen.
 I. M. KOLTHOFF, Wat zijn complexe ionen?
 I. J. RINKES en J. F. B. VAN HASSELT, Bijdrage tot de kennis van het
 bixine (4^{de} mededeeling).

Ontvangen boeken, brochures, enz.

Verslag van den gemeentelijken keuringsdienst te Hilversum over het jaar 1916.

Verslag van de bevindingen en verrichtingen van den provincialen keuringsdienst over het jaar 1916, uitgebracht aan het College van Gedeputeerde Staten van Friesland.

J. B. VAN HEUTZ JR., De invloed van den oorlog op onze koloniën; Purmerend, J. MUUSSES.

Correspondentie.

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

Een onzer lezers zendt nog (vergelijk blz. 678, 679 en 738) eenige titels van aanbevelenswaardige Fransche boeken op het gebied van physiologische en pathologische chemie, bacteriologie en pharmacognosie:

A. RONCHÈSE, Guide pratique pour l'analyse des urines.

GAULTIER, Coprologie clinique.

GILBERT et WEISSBERG, Traité du sang.

BESANÇON et DE JONG, Traité de l'examen des crachats.

ARTHUS, Précis de chimie physiologique.

BERTRAND et THOMAS, Guide pour les manipulations de chimie biologique.

CH. DOPTER et SACQUÉEPE, Précis de bactériologie.

DUCLAUX, Traité de microbiologie.

A. SARTORY, Guide pratique des principales manipulations bactériologiques.

A. SARTORY, Guide pratique des manipulations de mycologie parasitaire.

BEILLE, Botanique pharmaceutique.

PLANCHON, Précis de matière médicale.

COLLIN, Précis de matière médicale.

PLANCHON et COLLIN, Les drogues simples d'origine végétale.

EUG. PROST, Analyse chimique minérale qualitative et quantitative, Paris et Liege, 1905.

Hun, die een boek ter bespreking ontvingen, wordt vriendelijk verzocht de bespreking zoo speedig mogelijk te zenden.

Men ontvangt 25 overdrukjes van geplaatste verhandelingen gratis; grooter aantal, bedrukt omslag, beter papier (na opgaaf aan den drukker) op eigen kosten.

Van laboratoriummededeelingen worden, tenzij op verzoek, geen overdrukjes gemaakt.

De post laat mededeelingen (behalve verzoek om revisie en toestemming tot afdrukken) op de drukproef niet toe, tenzij deze als brief is gefrankeerd.

Het Chemisch Weekblad wordt steeds des Donderdags afgedrukt. Opgaven voor de rubriek „Personalia”, die men in de eerstvolgende aflevering geplaatst wenscht te zien, behooren uiterlijk des Woensdag in het bezit van den Redacteur te zijn.