

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 36.

6 September 1919.

16^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Dr. I. M. KOLTHOFF, ap., De neutralisatiecurve van zwaveligzuur. — Dr. J. PINKHOF, ap., Over de toepassing der electrometrische titraties. — Dr. J. PINKHOF, ap., De bepaling van den waterstof-exponent. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als lid:

E. D. WERMUTH, scheik. ing., Prins Hendrikkade 36, Amsterdam.

Adresveranderingen:

J. ROMP, scheik. ing., Laan van Overvest 48, Hof van Delft.

M. J. WEIDEMA, scheik. ing., Weesperzijde 851, Amsterdam.

JOH. KETJEN, Amaliaaan 12, Baarn.

A. E. LACOMBLÉ, Oegstgeesterlaan 49, Leiden.

Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,
Schelpenkade 46, Leiden.
Telefoon 1790.

DE NEUTRALISATIECURVE VAN ZWAVELIGZUUR

DOOR

I. M. KOLTHOFF.

Volgens BECKURTZ ¹⁾ kan men zwaveligzuur acidimetrisch bepalen als éénbasisch zuur met methyloranje als indicator en als tweebasisch zuur met phenolphthaleïne als indicator. RASCHIG ²⁾ vindt nu, dat bij titratie op methyloranje te veel loog gebonden wordt, daar tijdens de neutralisatie een deel van het bisulfiet tot bisulfaat wordt geoxydeerd. Dit laatste gedraagt zich als een sterk zuur.

Wanneer we nu die luchtoxydatie buitensluiten, is het de vraag, of dan goede resultaten worden verkregen, als men zwaveligzuur titreert op methyloranje of dimethylgeel. Dit hangt namelijk van de waterstofionenconcentratie van het bisulfiet en dus ook van de eerste en tweede dissociatieconstante van het zwaveligzuur af. Dit zal hieronder nader worden besproken.

Wat nu de neutralisatie op phenolphthaleïne betreft, is het niet te verwachten, dat men een scherp en goeden omslag zal krijgen op phenolphthaleïne. Een oplossing van natriumsulfiet reageert namelijk sterk alkalisch op phenolphthaleïne en bindt vrij veel zuur, vóór de kleur van den indicator niet meer waarneembaar is. Bovendien is de kleursverandering zeer vaag. Wanneer men nu de tweede dissociatieconstante van zwaveligzuur kent, kan men hieruit den hydrolysegraad en dus ook de hydroxylionenconcentratie van natriumsulfietoplossingen berekenen. De eenige opgave over de tweede dissociatieconstante van zwaveligzuur, welke men in de literatuur vindt, is van JELLINEK ³⁾. Hij bepaald K_2 op verschillende manieren:

In de eerste plaats berekende hij K_2 uit het geleidingsvermogen van zwaveligzuur. Hij vond zoo, dat

$$K_2 = 7.0 \times 10^{-5}.$$

Verder heeft hij de waterstofionenconcentratie gemeten van van bisulfietoplossingen en mengsels van bisulfiet en sulfiet met de waterstofelectrode.

Uit de waterstofionenconcentratie der bisulfietoplossingen berekende hij $K_2 = 3.2 \times 10^{-7}$.

Uit die der bisulfiet-sulfietmengsels: $K_2 = 5,8 \times 10^{-6}$.

¹⁾ BECKURTZ, Die Methode des Maszanalyse 1913, 163.

²⁾ RASCHIG, Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 577.

³⁾ JELLINEK, Zeitschr. f. physik. Chem. 76, 257 (1911).

Het gemiddelde der drie waarden is 5×10^{-6} , welke waarde JELLINEK als tweede dissociatieconstante opgeeft. Nu zijn de afwijkingen tusschen de door hem opgegeven waarden (*tusschen* 700×10^{-7} en 3.2×10^{-7}) veel te groot, om uit de gemiddelde waarde de constante af te leiden. De vraag is, of de metingen met de waterstofelectrode hier wel betrouwbaar zijn, daar eenerzijds kans bestaat, dat het bisulfiet tot sulfaat wordt geoxydeerd en aan den anderen kant gedraagt een bisulfietelectrode zich als een sterke reductieelectrode.

Daar de waarde van K_2 , door JELLINEK opgegeven, dus niet betrouwbaar is, heb ik haar opnieuw bepaald. K_2 werd berekend uit den hydrolysegraad van natriumsulfietoplossingen. Voor dit doel werd zuiver natriumsulfiet bereid door omkristallisatie van een vrij zuiver handelspraeparaat beneden 33° . De kristallen werden snel afgezogen en uitgewasschen met water, dat een weinig alcohol bevatte. Dit laatste werkt als een sterke anti-katalysator bij de luctoxydatie van sulfiet. Na het drogen van het zout werd een 0.2-molair oplossing gemaakt in zuiver water, dat bij 18° een geleidingsvermogen had van 1.0×10^{-6} . Dit water was geheel koolzuurvrij gemaakt, door gedurende 24 uur een koolzuurvrijen luchtstroom door te zuigen. Van de verkregen 0.2 molair oplossing werden alle verdunningen gemaakt. Verder werd zoo snel mogelijk gewerkt, om geen storing te verkrijgen door de luctoxydatie.

Een geringe oxydatie heeft weinig beteekenis, daar alleen de concentratie van het sulfiet een weinig verandert.

De bepaling der waterstofionenconcentratie geschiedde colorimetrisch met thymolphthaleïne als indicator. De p_H der 0.02-molair oplossing werd ook met phenolphthaleïne bepaald. Bij 10 cm^3 der oplossing werd 0.1 cm^3 0.1 % thymolphthaleïne gepipeteerd. De metingen geschieden bij 15°C . Als vergelijkingsoplossingen werden mengsels van bicarbonaat-carbonaat en borax-natronloog gebruikt.

Uit den gemeten p_H kan p_{OH} en dus ook $[OH']$ eenvoudig worden afgeleid. Het ionenproduct van water bedraagt bij 15° 6.3×10^{-15} , $p_{H_2O} = -\log. K_{H_2O} = 14.2$, dus

$$p_{OH} = 14.2 - p_H.$$

Uit de hydrolysevergelijking van natriumsulfiet:



is nu weer af te leiden, dat

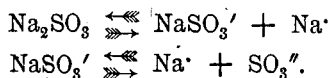
$$[OH']^2 = \frac{K_{H_2O}}{K_2} \cdot \alpha c \quad (1)$$

In deze vergelijking stelt K_2 de gezochte tweede dissociatieconstante voor, c is de concentratie van het zout en α is de dissociatiegraad. α is berekend uit het geleidingsvermogen van natriumsulfaatoplossingen, dat in „Kohlrausch en Holborn” is opgegeven.

We mogen namelijk gerust aannemen, dat de dissociatiegraad van van gelijk geconcentreerde sulfaat- en sulfietoplossingen dezelfde is.

$$\alpha = \frac{\Delta_v}{\Delta_\infty}.$$

In werkelijkheid is deze afleiding niet goed, daar natriumsulfiet een ternaire electrolyt is en a.v. gedissocieerd is:



Inderdaad is $[\text{SO}_3'']$ dus kleiner dan $\frac{\Delta_v}{\Delta_\infty}$.

We kennen evenwel nog geen methode, om de concentratie der sulfietionen nauwkeurig te berekenen. Uit vergelijking (1) is K_2 natuurlijk eenvoudig te berekenen, wanneer $[\text{OH}']$ bepaald is.

In de onderstaande tabel vindt men de resultaten vermeld:

Concentratie Na_2SO_3 .	p_{H} .	K_2 .	Zuurexponent.
0.2 mol. . . .	10.12	1.01×10^{-7}	6.94
0.1 „ . . .	10.00	1.01×10^{-7}	6.94
0.05 „ . . .	9.80	1.01×10^{-7}	6.94
0.02 „ . . .	9.68	1.01×10^{-7}	6.94
Gemiddeld . .		1.01×10^{-7}	6.94

De tweede dissociatieconstante van zwaveligzuur bedraagt dus bij 15° 1.0×10^{-7} .

De prachtige overeenstemming der verschillende resultaten kan slechts toevallig zijn, daar de nauwkeurigheid der meting niet groter is dan tot ± 0.07 in p_{H} . Verder is ook de concentratie van SO_3'' niet nauwkeurig bekend.

Verder bleek, dat de natriumsulfietoplossingen bij verwarmen sterker alkalisch werden op thymolphtaleïne. Waarschijnlijk wordt dus de tweede dissociatieconstante bij hogere temperaturen kleiner.

Neutrale zouten dringen de hydrolyse terug. Wanneer de 0.2 mol. sulfietoplossing met natriumchloride verzadigd werd, was de reactie

op thymolphthaleïne zuur, op phenolphthaleïne daarentegen nog duidelijk alkalisch. 25 cm³. der 0.05 molair oplossing bond na verzadiging met natriumchloride 0.1 tot 0.2 cm³. 0.1 N. HCl tot de reactie op phenolphthaleïne zuur was. Na toevoeging van 0.1 cm³. 0.1 N. HCl was de rose kleur nog slechts zeer vaag waarneembaar.

Wanneer geen neutraal zout aanwezig is, wordt vrij veel zuur gebonden vóór de kleur van het phenolphthaleïne verdwenen is. Zoo bond 25 cm³. 0.2-mol. oplossing $\pm$ 2.5 cm³. 0.1 N. HCl. De kleuromslag was verbazend vaag.

Wanneer men bij een natriumsulfietoplossing een overmaat bariumnitraat- of -chlorideoplossing voegt, praecipiteert bariumsulfiet en wordt de reactie op phenolphthaleïne neutraal. Hiervan kan men bij de acidimetrische bepaling van zwaveligzuur gebruik maken, zooals verder nog zal worden besproken.

Nu de tweede dissociatieconstante van zwaveligzuur bekend is, kunnen we ook den waterstofexponent van mengsels van natriumsulfiet – natriumbisulfiet berekenen. Aangenomen is, dat de dissociatiegraad der beide zouten dezelfde is. Dan is:

$$[H^+] = \frac{[HSO_3']}{[SO_3'']} \cdot K_2.$$

Ook werd p_H colorimetrisch bepaald. Als indicatoren werden neutraalrood en azolithmine gebruikt.

Als vergelijkingsoplossingen werden fosphaatmengsels en boorzuur boraxmengsels gebruikt.

Uitgegaan werd van een natriumsulfietoplossing, waarbij telkens een bepaalde hoeveelheid HCl werd gevoegd, zoodat de verhouding van bisulfiet tot sulfiet bekend was.

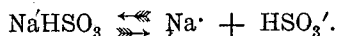
Oplossing	p_H bepaald	p_H berekend
25 cm. ³ 0.1 mol. Na ₂ SO ₃	7.45 op neutraalrood	7.60
+ 5 cm. ³ 0.1 N. HCl	7.50 „ azolithmine	
25 cm. ³ 0.1 mol. Na ₂ SO ₃	6.90 „ neutraalrood	7.0
+ 12.5 cm. ³ 0.1 N. HCl	7.0 „ azolithmine	
25 cm. ³ 0.1 mol. Na ₂ SO ₃	6.35 „ azolithmine	6.40
+ 20 cm. ³ 0.1 N. HCl		

Uit de goede overeenstemming tusschen de bepaalde en berekende waarden blijkt, dat de tweede dissociatieconstante van zwaveligzuur werkelijk 1×10^{-7} is, en dat de waarde, door JELLINEK opgegeven, onjuist is.

Waterstofionenconcentratie van een natriumbisulfietoplossing.

De waterstofionenconcentratie eener natriumsulfietoplossing kan men berekenen met behulp van de twee dissociatieconstanten van zwaveligzuur. Op de algemeene theorie hoop ik binnenkort terug te komen; ik wil hier slechts de waterstofionenconcentratie van bisulfietoplossingen afleiden.

Een bisulfietoplossing is in de eerste plaats electrolytisch gedissocieerd:



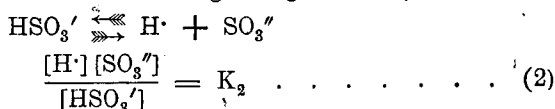
Verder heeft er evenwel ook hydrolyse plaats, welke door de volgende vergelijking wordt voorgesteld:



Quantitatief wordt het verband weer uitgedrukt door de hydrolyseconstante

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HSO}_3^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_1} \quad (1)$$

Wanneer het bisulfiet nu een „neutraal” zout was, dan zou $[\text{H}_2\text{SO}_3]$ gelijk zijn aan $[\text{OH}^-]$. Dit is hier evenwel niet het geval, daar het bisulfietion zich ook als zuur gedraagt:



Doordat het bisulfiet dus waterstofionen afsplitst, worden er ook hydroxylionen weggenomen. Dan is dus $[\text{OH}^-]$ veel kleiner dan $[\text{H}_2\text{SO}_3]$. Zoo is ook eenvoudig af te leiden, dat $[\text{H}^+]$ veel kleiner is dan $[\text{SO}_3^{2-}]$.

Wanneer we nu vergelijking (1) beschouwen, en als we aannemen, dat we bij een bepaalde bisulfietconcentratie werken, dan is

$$[\text{H}_2\text{SO}_3][\text{OH}^-] = k \quad (3)$$

Wanneer het bisulfiet nu een neutraal zout was, dan zouden we $[\text{OH}^-]$ door gelijkstelling aan $[\text{H}_2\text{SO}_3]$ uit de hydrolyseconstante kunnen berekenen.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_1}} [\text{HSO}_3^-]$$

In 0.1-molair natriumbisulfietoplossing zou dan

$$[\text{OH}^-] = 2.4 \times 10^{-7} = [\text{H}_2\text{SO}_3] \text{ zijn } ^1).$$

¹⁾ Als eerste dissociatieconstante van zwaveligzuur is de waarde 1.74×10^{-2} aangenomen, welke waarde door KERP en BAUER, Arb. Kais. Ges. Amt. 26, Heft II, 297 (1907) uit hun zeer nauwkeurig onderzoek is afgeleid.

Zooals besproken is, is $[\text{OH}']$ evenwel veel kleiner en $[\text{H}_2\text{SO}_3]$ veel grooter. Zooveel maal $[\text{OH}']$ nu kleiner wordt, zooveel keer wordt $[\text{H}_2\text{SO}_3]$ grooter. Dit laatste volgt direct uit verg. (3).

Die hoeveelheid H_2SO_3 , die zoo ontstaat, moet nu gelijk zijn aan de hoeveelheid SO_3'' , die opnieuw gevormd wordt, daar bij het reageren van OH' met H^+ gelijke hoeveelheden H_2SO_3 en SO_3'' ontstaan.

Wanneer we nu natriumsulfiet eenvoudig als een zuur beschouwen met een dissociatieconstante van 1.01×10^{-7} , dan is in 0.1-molair oplossing:

$$[\text{SO}_3''] = 10^{-4}.$$

Inderdaad is $[\text{SO}_3'']$ grooter en wel is de concentratie zooveel meer dan 10^{-4} als de hoeveelheid H_2SO_3 , die bij de reactie tusschen $[\text{H}'] \cdot [\text{OH}']$ gevormd is; dus $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 2.4 \times 10^{-7} = [\text{SO}_3''] = 10^{-4}$ of $[\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{SO}_3''] = 10^{-4}$ (4)

Nu is uit vergelijking (1) en (2) af te leiden, dat:

$$\frac{[\text{HSO}_3']^2}{[\text{SO}_3''] [\text{H}_2\text{SO}_3]} = \frac{K_1}{K_2} = 1.74 \times 10^6 \text{ (5)}$$

Uit (4) en (5) is af te leiden, dat in een 0.1-molair bisulfietoplossing:

$$\frac{1}{[\text{SO}_3'']^2 - 10^{-4} [\text{SO}_3'']} = 1.74 \times 10^7.$$

Wanneer we uit deze vierkantsvergelijking $[\text{SO}_3'']$ oplossen, dan vinden we, dat

$$[\text{SO}_3''] = 3.0 \times 10^{-4}.$$

Nu is

$$\frac{[\text{H}'] [\text{SO}_3'']}{[\text{HSO}_3']} = 1 \times 10^{-7},$$

dus $[\text{H}'] = 3.3 \times 10^{-5}$. $p_{\text{H}} = 4.48$.

Een 0.1-molairoplossing van bisulfiet reageert dus juist zeer zwak alkalisch op dimethylgeel. Het omslagpunt op dimethylgeel zal dus te vroeg worden waargenomen, hetgeen onder ook nog zal blijken. Verder is af te leiden, dat de omslag op dimethylgeel niet zoo vaag is, als men in de literatuur opgegeven vindt.

Waterstofionenconcentratie van mengsels van bisulfiet en zwaveligzuur.

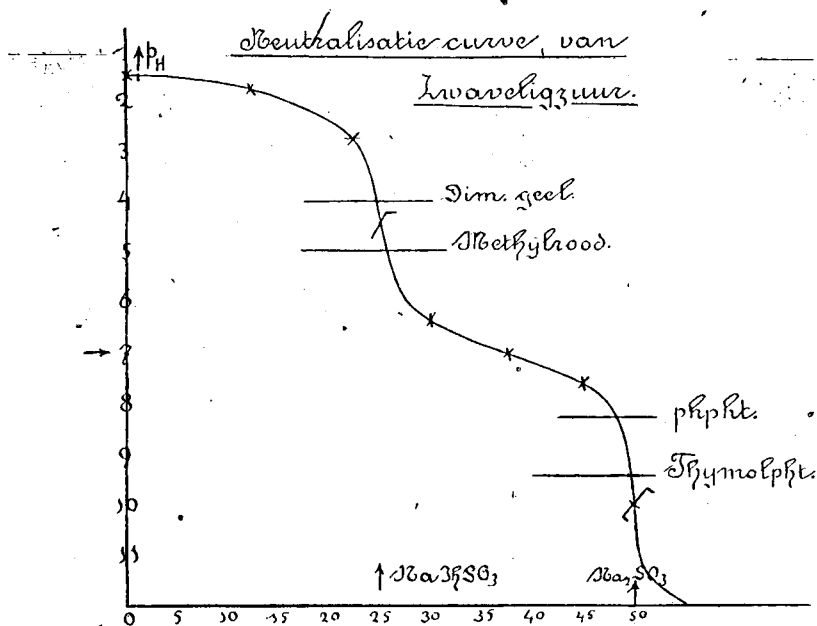
Met behulp van de verdunningswet van OSTWALD kan men berekenen, dat de dissociatiegraad van 0.1-molair zwaveligzuuroplossing 0.34 is.

De waterstofionenconcentratie is dus 3.4×10^{-2} , en $p_{\text{H}} = 1.47$.

Verder zijn de volgende waarde op de gewone manier berekend:

	[H ⁺]	p _H
50 H ₂ SO ₃ } 50 NaHSO ₃ }	1.74 × 10 ⁻²	1.76.
9 H ₂ SO ₃ } 91 NaHSO ₃ }	1.74 × 10 ⁻³	2.76.

Uit alle bovengenoemde afleidingen en bepalingen is nu de neutralisatiecurve van zwaveligzuur met natronloog geconstrueerd. De curve is in onderstaande figuur weergegeven. Op de abscissenas is de hoeveelheid loog aangegeven, welke noodig is, om 25 cm³ 0.1-molair zwaveligzuur te neutraliseeren. Het punt 25 komt dus overeen met bisulfiet, punt 50 met sulfiet. Op den ordinatenas is de waterstofexponent aangegeven.



Titratie van zwaveligzuur.

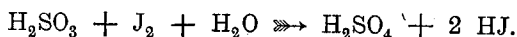
Uit koper en zwavelzuur werd zwaveligzuur bereid. Het gas werd door een bariumnitraatoplossing gewasschen en opgevangen in uitgekookt water, dat $\pm 5\%$ aethylalcohol bevatte. Dit laatste is een sterke antikatalysator tegen de luchttoxydatie. De verkregen oplossing was ± 1 -molair. Door verdunning met lucht vrij water werd de oplossing bereid, waarmee de titraties zijn uitgevoerd. De op-

lossing bleek vrij te zijn van zwavelzuur, hetgeen ook nog op de volgende wijze bleek:

25 cm.³ der SO₂-oplossing werd bij een overmaat jodium gepipeteerd. Om luchtoxydatie te voorkomen, kwam de punt der pipet in de jodiumoplossing uit. De overmaat jodium werd met thiosulfaat terug getitreerd. Gebonden werd $\left. \begin{matrix} 14.90 \\ 14.90 \end{matrix} \right\}$ cm.³ 0.1000 N.

Nadat de overmaat jodium teruggetitreerd was, werd in dezelfde vloeistof het zuurgehalte bepaald.

Gebonden werd $\left. \begin{matrix} 29.80 \\ 29.80 \end{matrix} \right\}$ cm.³ 0.1000 N. loog, terwijl dit volgens de jodimetrische titratie ook 29.80 cm.³ zou moeten bedragen:



Wanneer men zwaveligzuur neutraliseert, vindt volgens RASCHIG ¹⁾ een sterke luchtoxydatie plaats. Daardoor vindt men te veel loog verbruikt op methyloранже. Ik vond de luchtoxydatie niet zoo sterk als RASCHIG opgeeft.

Zooals reeds gezegd is, bond 25 cm.³ der zwaveligzuuroplossing 14.90 cm.³ 0.1 N. jodium. Bij neutralisatie tot bisulfiet moet dus 7.45 cm.³ 0.1 N. NaOH gebonden worden. Ik liet nu, om de oxydatie zooveel mogelijk tegen te gaan, bij 7.50 cm.³ 0.1 N. loog 25 cm.³ zwaveligzuur loopen. De reactie op dimethylgeel was alkalisch, met 0.08 cm.³ 0.1 N. zuur veranderde de kleur van den indicator een weinig naar de zure kant. Gebonden was dus 7.42 cm.³ in plaats van 7.45 cm.³ De oplossing bond nu volgens de jodimetrische titratie (op de nauwkeurige uitvoering zal ik hier niet verder ingaan) 14.75 cm.³ 0.1-N jodium. Er was dus een hoeveelheid zwaveligzuur geoxydeerd, welke overeenkomt met

$$\frac{14.90 - 14.75}{2} = 0.075 \text{ cm.}^3 \text{ 0.1 N. NaOH.}$$

Wanneer er dus geen luchtoxydatie had plaats gehad, zou er dus 7.35 cm.³ 0.1 N. NaOH op dimethylgeel gebonden zijn. Het omslagpunt moet bij 7.45 cm.³ liggen; zooals boven reeds is afgeleid, wordt het omslagpunt te vroeg gevonden.

Wanneer men bij 25 cm.³ zwaveligzuur de loog liet vloeien, werd 7.30 cm.³ 0.1 N. gebonden.

Na de jodimetrische titratie bond de vloeistof nu

$$\left. \begin{matrix} 14.68 \\ 14.68 \end{matrix} \right\} \text{ cm.}^3 \text{ 0.1-N jodium.}$$

¹⁾ RASCHIG, Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 577.

Er was dus een hoeveelheid zwaveligzuur geoxydeerd, welke overeenkomt met $\frac{0.22}{2} = 0.11 \text{ cm.}^3$ 0.1-molair.

Verder werden titraties uitgevoerd, welk in de onderstaande tabel zijn vermeld.

Steeds werd uitgegaan van 25 cm.³ zwaveligzuur, welke op dimethylgeel 7.45 cm.³ zou moeten binden, en op phenolphthaleïne 14.90 cm.³

Indicator.	cm. ³ 0.1 N. NaOH.	Opmerkingen.
<i>Dimethylgeel.</i>	7.30; 7.32	Omslag op 0.1 cm. ³ scherp.
	7.30; 7.35	
<i>Phenolphthaleïne.</i>	14.00; 14.05	Zeer vage omslag; de kleur verandert langzaam; na toevoeging van 14.50 cm. ³ duidelijk rose.
"	14.60; 14.65	Vloeistof was verzadigd met natriumchloride.
"	14.90; 14.85	Nadat de kleur op phenolphthaleïne rose was, werd een overmaat bariumnitraat toegevoegd, waardoor bariumsulfiet praecipiteert.

Uit de resultaten blijkt, dat bij directe neutralisatie op phenolphthaleïne de fout $\pm 6\%$ bedraagt. Wanneer de vloeistof met natriumchloride verzadigd is, bedraagt de fout $\pm 2\%$. Goede resultaten worden alleen verkregen, als men tegen het einde bariumnitraat toevoegt.

Samenvatting der resultaten.

1. Uit den hydrölysegraad van natriumsulfietoplossingen werd de tweede dissociatieconstante van zwaveligzuur afgeleid. Gevonden werd bij 15° een waarde van 1×10^{-7} .
2. De waterstofionenconcentratie van een 0.1-molair natriumbisulfietoplossing werd uit de twee dissociatieconstanten berekend. Gevonden werd, dat $[H^+] = 3.3 \times 10^{-5}$.
3. De neutralisatiecurve van zwaveligzuur tot sulfiet werd geconstrueerd.

4. Bij de acidimetrische titratie van zwaveligzuur op dimethylgeel worden afwijkingen van $\pm 2\%$ gevonden. Bij neutralisatie op phenolphthaleïne bedraagt de fout $\pm 6\%$. De fout wordt kleiner door verzadiging der vloeistof met NaCl. (fout wordt $\pm 2\%$). Goede resultaten worden alleen verkregen als men de vloeistof neutraliseert op phenolphthaleïne en dan een overmaat bariumnitraat toevoegt en vervolgens tot het eindpunt titreert.

Utrecht, Pharmac. Lab. der Univ., Juli 1919.

OVER DE TOEPASSING DER ELECTROMETRISCHE TITRATIES

DOOR

J. PINKHOF.

De *electrometrische titraties* laten zich op twee verschillende principes terugbrengen: de methode der *geleidbaarheids-* en die der *potentialverandering*. Beide hebben ten doel, de veranderingen der ionenconcentraties gedurende de titratie op den voet te volgen, door het waarnemen van een grootheid, welke door deze concentraties in een eenvoudige betrekking wordt beheerscht, en die van geen andere factoren afhankelijk is.

De eerstgenoemde methode, welke door DUTOIT¹⁾ het eerst zoodanig is toegepast, dat zij ingang kon vinden in de analytische chemie, is onlangs in dit weekblad beschreven²⁾, zoodat een uitvoerige uiteenzetting hier achterwege kan blijven. Zij maakt gebruik van den invloed, dien het verdwijnen van ionen uit een oplossing, bijv. door vorming van een neerslag of door vereeniging van H- en OH-ionen, op het geleidingsvermogen uitoefent, en bezit een zeer uitgebreid veld van toepassing. Zij is voor een groot aantal praecipitatie- en neutralisatiereacties reeds uitgewerkt. De toepassing is echter aan een groote apparatuur gebonden, terwijl de uitvoering tamelijk langdurig en inspannend is; voor elke titratie zijn minstens vier geleidbaarheidsbepalingen noodig, welke bij zeer constante temperatuur moeten geschieden.

De *methode der potentialverandering* is het eerst toegepast door

1) DUTOIT en MOJOU, Journ. de chim. phys. 8, 12 (1910).

2) I. M. KOLTHOFF, Chem. Weekbl. 16, 926 (1919).

BEHREND¹⁾ op de praecipitatie van zilver- en kwikzouten; kort daarop door BÖTTGER²⁾ op neutralisatie-reacties en verdringing van zwakke zuren en basen uit hun zouten, en door CROTOGINO³⁾ op een oxydatie-reactie.

Ook het principe van deze methode is kortelings in dit weekblad besproken⁴⁾, zoodat hier met een korte uiteenzetting kan worden volstaan. De potentiaal van een metaal-electrode staat in logaritmische verhouding tot de concentratie van het overeenkomstige ion in de oplossing; deze betrekking heeft tengevolge, dat gedurende een titratie, waarbij de concentratie van het betreffende ion toe- of afneemt, de stijging of daling van den potentiaal een tijdelijke vergrooting vertoont, en op het omslagpunt zijn maximum bereikt. De grafische voorstelling van den potentiaal vertoont dus een trappsgewijze stijgende curve, waarvan de steile gedeelten, welke het omslagpunt aanduiden, hier „sprongen” zullen worden genoemd.

De toepassing dezer methode beperkt zich tot de reactiën, waarbij die ionen een rol spelen, welke den potentiaal eener electrode momenteel en standvastig beheerschen. De voornaamste electroden, welke de vervulling van deze eischen mogelijk maken, zijn:

1°. De *zilver- en kwikelectrode*. Haar potentiaal wordt beheerscht door de concentratie der Ag- en Hg-ionen, welke laatste, bij aanwezigheid van een slecht oplosbare zilver- of kwikverbinding, weer wordt beheerscht door die van het anion dezer verbinding, dus bijv. de zilverelectrode, bij aanwezigheid van halogeenzilver, door de halogeconcentratie, en de kwikelectrode met vast HgO door de OH-concentratie der oplossing.

2°. De *waterstofelectrode*, welker potentiaal beheerscht wordt door de concentratie der H-ionen, en

3°. De *platina-electrode*, waarvan de potentiaal in verschillende gevallen nauwkeurig wordt bepaald door de concentratie van oxydatie- of reductiemiddelen (oxydatie-potentiaal).

Deze titraties worden uitgevoerd, door gedurende de toevoeging van het reagens den potentiaal der electrode t. o. v. een constante electrode te meten, hetgeen geschiedt volgens de compensatiemethode van POGGENDORFF.

Eigen onderzoeken.

Het doel mijner proefnemingen was, na te gaan, in hoever de

1) BEHREND, Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 466 (1893).

2) BÖTTGER, *ibid.* 24, 253 (1899).

3) CROTOGINO, Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 225, (1900).

4) I. M. KOLTHOFF, Chem. Weekbl. 16, 408 (1919).

zooeven genoemde constante electrode bij titraties zoodanig kon worden gekozen, dat zij juist den potentiaal had van de electrode der titreervloeistof, op het oogenblik van het omslagpunt. Indien dit is bereikt, dan behoeft slechts kwalitatief te worden waargenomen, of het potentiaalverschil tusschen de twee elektroden positief of negatief is; op het oogenblik van den omslag keert het teeken om.

Bij gebruik van zulk een „compensatie-electrode” wordt de benooidge apparatuur beperkt tot: een tweetal vaten voor de beide elektroden met haar vloeistoffen; de vloeistoffen verbonden door een hevel met electrolyt, de elektroden door draden verbonden met een capillair-electrometer. Door een contactknopje wordt, telkens als moet worden waargenomen, de electrometer in de keten geschakeld, en de uitslag van zijn kwikdraad door een kijkertje waargenomen.

Om te bepalen, welke electrode als compensatie kon worden gebruikt, werd een titratie onder potentiaalmeting uitgevoerd, en, wanneer de vereischte potentiaal was gevonden, een combinatie van electrode en vloeistof gezocht, welke deze kon opleveren. Meestal dienden daarvoor zilver- of kwikelektroden, met het halogeenzout en een halogeenooplossing van bepaalde concentraties.

De voornaamste gevallen, waarin op deze wijze gunstige resultaten werden bereikt, laat ik hier volgen:

A. Halogeentitraties.

Bij de titratie der gezamenlijke halogenen met AgNO_3 treden in de curve van den potentiaal eener zilver-electrode sprongen op, wanneer resp. al het jodide, al het bromide en al het chloride zijn neergeslagen. De eerste sprong treedt nagenoeg op het juiste tijdstip op; eerst wanneer de J-concentratie tot $\pm 10^{-5}$ is gedaald, begint AgBr mee neer te slaan, zoodat het oogenblik, waarop zij 10^{-4} bereikt, moet worden waargenomen. De zilverelectrode heeft dan juist denzelfden potentiaal als in n. KBr , zoodat deze vloeistof voor de compensatie-electrode wordt gebruikt.

Bromide sleept echter bij het neerslaan veel AgCl met zich mede, zoodat het AgCl in oplossing moet worden gehouden, hetgeen met $\frac{1}{2}$ n. ammoniumcarbonaat kan geschieden. Daar hierin AgBr tot een concentratie $\pm 10^{-4}$ oplost, moet het punt worden waargenomen, waarop de Br-concentratie 10^{-3} bereikt, en wel met de compensatie-electrode $\text{Ag}-\text{AgCl}-0.2$ n.Cl.

In beide gevallen wordt de op het waargenomen tijdstip nog aanwezige J- resp. Br-concentratie bij de gevonden waarde opgeteld.

B. Titratie der zware metalen met natriumsulfide.

Bij aanwezigheid van sulfide regelt zich de potentiaal eener kwik-electrode naar de zwavelionenconcentratie. Wordt dus een metaal-ion met Na_2S neergeslagen, dan vertoont de potentiaal eener kwikelectrode een sterke daling, zoodra een overmaat vrij sulfide optreedt.

Het reagens wordt bereid uit gekristalliseerd Na_2S , dat men gemakkelijk kan verkrijgen door alcoholische loog met H_2S te verzadigen tot NaHS , daarna de berekende hoeveelheid NaOH toe te voegen, waarbij het zout met 5 H_2O neerslaat, dat met alcohol wordt uitgewasschen en onder alcohol wordt bewaard. De oplossing wordt zooveel mogelijk versch bereid en door titratie met jodium gesteld; de geschiktste concentratie is 0.1 n. De titratie geschiedt met behulp van een zilverhalogeën-compensatie-electrode. In de meeste gevallen treedt een fout op door adsorptie van zwavelionen aan het neerslag, welke door lucht sterk wordt bevorderd, zoodat in een CO_2 -stroom wordt gewerkt.

Als goed uitvoerbaar kunnen de volgende titraties (waarbij de adsorptiefouten zijn aangegeven) worden genoemd:

Bepaling van *zink* (0), *mercuri* (2 %), *cadmium* (3 %), *lood* (1–2 %) en *bismuth* (< 1 %), in alkalische of zwak zure tartraatoplossing, ook bij aanwezigheid van de arseengroep. Kwik moet tevoren in K_2HgJ_4 worden omgezet, waarna het van alle andere metalen kan worden gescheiden door deze als carbonaten neer te slaan. Zeer kleine hoeveelheden kwik (< 5 mgr) kunnen met 0.01 n. Na_2S worden getitreerd.

De genoemde fouten kunnen door toevoeging van een bekende hoeveelheid *Zn* belangrijk worden verminderd.

In sterker zure omgeving kunnen *Pb* en *Bi* naast de ijzergroep worden bepaald.

C. Titratie van basen met behulp der kwikoxyde-electrode.

Zooals reeds vermeld kan een met HgO bedeelde kwikelectrode de veranderingen der OH -concentratie gedurende een titratie weergeven.

De electrode is slechts bruikbaar, zoolang de mercurio-concentratie, welke bij aanwezigheid van metallisch kwik met het mercuri in evenwicht is, in oplossing kan blijven. Bij vermindering der OH -concentratie neemt het Hg^{++} , en dus ook het Hg_2^{++} in concentratie toe; het laatste echter met het kwadraat van het eerstgenoemde, zoodat bij een gegeven concentratie Hg_2O begint neer te slaan. Dit geschiedt bij een OH -concentratie $\pm 10^{-6}$. Is echter een halogeën aanwezig, dan slaat het mercuriozout reeds veel eerder neer; in

chloride-oplossing begint calomel neer te slaan, wanneer de OH-concentratie daalt tot ongeveer $\frac{1}{1000}$ der Cl-concentratie.

Zoolang weinig chloor aanwezig is, kunnen die titraties worden uitgevoerd, waarvan de omslag in alkalische omgeving plaats vindt; de titratie moet van den sterkst alkalischen kant worden begonnen. Tot de toepassingen behooren:

Bepaling van ammoniak in zijn zouten. HgO wordt door ammoniak in „Millonsche base” omgezet, die echter den potentiaal van het kwik even goed regelt.

Bepaling van magnesium, ook naast calcium en ijzer, door gefractioneerde neutralisatie der neergeslagen basen.

Bepaling van fosphaat, ook voor gevallen, waarin de kleursomslag met phenolphthaleïne en methylooranje wordt gestoord, bijv. door NH_3 of organische zuren.

Titratie van verschillende *alkaloiden* in hun zouten, op dezelfde wijze als die van ammoniak; deze titraties kunnen, in tegenstelling met de voorafgaande, ook in $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ n. oplossing geschieden.

D. Titraties met de waterstofelectrode.

Bij het gebruik der waterstofelectrode kunnen, behalve de genoemde alkalische titraties, ook die met neutralen of zuren omslag worden uitgevoerd, bijv. de bepaling van azijnzuur (evenals andere zwakke zuren) in zijn zouten, die van mineraalzuur in azijnzuur; voorts neutralisaties van alkaloiden. Deze laatste hebben een nadeeligen invloed op de constantheid van den potentiaal.

Voor de bepaling van den *waterstofexponent* kunnen eveneens compensatie-electroden worden gebruikt. Van de oorspronkelijk voorgestelde electrode $\text{Ag} - \text{Ag CN} - \text{KCN}$ moest worden afgezien, daar deze electrode zich voor de practijk niet voldoende constant toonde. Voor de pH 6—10 kan zij echter met succes worden vervangen door de combinatie Cd-amalgaam—Cd-oplossing, welke zeer constant bleek, terwijl voor de pH 1 en 2 een zilverelectrode in $\text{Ag J} + \text{KJ}$ kan dienen.

Voor de verklaring van eenige afwijkingen, welke DUTOIT en VON WEISSE ¹⁾ onder verschillende omstandigheden vonden bij electrometrische titraties met gepolariseerde electrode zij naar mijn dissertatie (Over de toepassing der electrometrische titraties, Amsterdam, 1919) verwezen.

Amsterdam, Juli 1919.

¹⁾ DUTOIT en VON WEISSE, Journ. de chim. phys. 9, 578 (1911).

DE BEPALING VAN DEN WATERSTOF-EXPONENT

DOOR

J. PINKHOF.

De electrometrische bepaling van den waterstof-exponent geschiedt volgens de compensatiemethode van POGGENDORFF: het potentiaalverschil tusschen een in de te onderzoeken vloeistof gedompelde waterstofelectrode en een normaalelectrode (doorgaans $\text{Hg} - \text{Hg}_2\text{Cl}_2 - n. \text{KCl}$) wordt gecompenseerd, door uit een weerstand, tusschen wiens uiteinden een zeker potentiaalverschil heerscht, een zoodanig gedeelte in de keten waterstof-normaalelectrode te schakelen, dat het potentiaalverschil tusschen deze electroden wordt opgeheven, hetgeen kan worden geconstateerd met behulp van den capillair-electrometer. Uit de verhouding van dit gedeelte van den weerstand tot den geheel wordt dan het potentiaalverschil, dat voor de compensatie is gebruikt, berekend, en hieruit met behulp van een tabel de waterstof-exponent afgeleid.

Wordt echter de normaalelectrode vervangen door een zoodanige electrode, dat haar verschil in potentiaal met de waterstofelectrode nul is, hetgeen eveneens met den capillair-electrometer is waar te nemen, dan kan, indien de samenstelling van de vloeistof dezer electrode en het verband tusschen deze samenstelling en haar potentiaal bekend zijn, hieruit direct de potentiaal der waterstofelectrode, dus ook de waterstofexponent, worden afgeleid.

Dit denkbeeld heb ik in mijn proefschrift ¹⁾ trachten uit te werken, en heb gemeend als vergelijkingselectrode een zilverelectrode te kunnen gebruiken, gedompeld in een oplossing van zilvercyanide in overmaat KCN, waarvan de samenstelling kon worden gewijzigd totdat volkomen compensatie was verkregen. De potentiaal dezer electrode toonde zich, na ± 1 minuut wachten, onder de toen gevolgde werkwijze vrijwel constant en veranderde ook niet, wanneer de lucht met behulp van waterstof uit de vloeistof werd verdriven.

Evenwel is mij bij latere proefnemingen gebleken, dat de waarden, die ik voor deze potentialen vond, en in mijn proefschrift in een tabel (blad. 42) heb neergelegd, bij het werken onder afwijkende omstandigheden niet constant werden teruggeven, zoodat de vloeistof-

¹⁾ Over de toepassing der electrometrische titraties, Amsterdam 1919.

fen, die in genoemde tabel zijn opgegeven voor de compensatie der waterstofelectrode bij verschillenden waterstofexponent, voor dit doel niet voldoende betrouwbaar zijn.

Ik heb nu uitgezien naar andere electroden, die voor dit doel zouden kunnen dienen, en heb deze gevonden in de cadmium-amalgaam-electrode in Cd-oplossingen van verschillende concentraties; deze electroden bleken mij, *terstond een potentiaal te geven, welke noch bij lang staan, noch bij schudden met lucht eenige verandering toonde.*

Met de volgende electroden was ik in staat, de waterstofelectrode bij de p_H (waterstofexponent) 6 t/m 10 te compenseren:

Samenstelling der vloeistof	Potentiaal t. o. v. 0.1 n. KCl- calomelelectrode	p_H
Cd (NO ₃) ₂ 1.3 n. . . .	-0.696	6.0
Cd Cl ₂ 0.1 "	-0.754	7.0
CdJ ₂ 0.1 n. } KJ 0.21 " }	-0.812	8.0
CdJ ₂ 0.1 n. } KJ 0.6 " }	-0.870	9.0
CdJ ₂ 0.01 n. } KJ 1.05 " }	-0.929	10.0

De halogeenzouten van cadmium kunnen, zonder de Cd-ionenconcentratie te veranderen, ook worden bereid door cadmiumnitraat en de aequivalente hoeveelheid halogeenzout samen te voegen, bijv. gelijke volumina 0.2 n. Cd(NO₃)₂ en 0.2 n. KCl voor 0.1 n. CdCl₂.

Het nitraat is te bereiden door oplossen van een nauwkeurig gewogen hoeveelheid zuiver cadmium-metaal in salpeterzuur, uitdampen tot stroopdikte, oplossen in water en nogmaals afdampen, waarna de laatste sporen zuur met loog worden geneutraliseerd en tot het vereischte volume wordt opgevuld.

Het amalgaam moet 10–14 % cadmium bevatten. Cadmium lost, in stukjes geknipt, bij zachte verwarming (< 100°) snel in kwik op. Het amalgaam is, bij meer dan 10 % Cd, half vast, bij 14 % geheel. Voor het gebruik is 11–13 % het meest geschikt.

De hier opgegeven potentialen zijn in overeenstemming met de in de litteratuur opgegeven waarden, met uitzondering van die van het chloride, waarvan een afwijkende opgave bestaat (R. ABEGG en St. LABENDZINSKI¹⁾ vonden -0.738 volt). Ik heb echter met chloride

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 77 (1904).

van verschillende herkomst en met amalgaam van verschillende samenstelling, zoowel versch als eenige dagen oud, volkomen gelijke waarden gevonden; dezelfde amalgamen gaven met de andere vloeistoffen de genoemde waarden.

In verband met de constitutie van het amalgaam komt mij de volgende vorm der electrode het meest geschikt voor: (fig. 1. E.)

In het nauwe einde van een centrifugebuis wordt wat amalgaam gebracht (± 1 cc); een platinadraadje, in een glazen buisje a gesmolten wordt tot op den bodem gestoken en het amalgaam even gesmolten, zoodat het goed aansluit. Het buisje a is met een goed sluitende stop in de centrifugebuis bevestigd; door deze stop steken bovendien een hevelbuisje b, aan het buiteneinde vernauwd, en een zuigbuisje c, voorzien van een slangetje met een glazen bolletje d, dat bij knijpen in de slang lucht laat passeeren. De buis wordt voor de helft met vloeistof gevuld, terwijl in a voor contact wat kwik wordt gebracht. Bij gebruik wordt in c geblazen, zoodat de geheele hevel wordt gevuld. Door de sluiting gaat dan geen vloeistof in of uit, zoodat, daar de vloeistof buiten den hevel zwaarder is (verzadigd KCl), aan het buiteneinde van b bijna geen menging plaats vindt.

Na gebruik wordt de vloeistof, na verwijdering der buitenste druppel, uit b teruggezogen.

Voor de meeste p_H -bepalingen kan nu worden volstaan met de volgende werkwijze:

De waterstofelectrode wordt achtereenvolgens met de compensatie-electroden verbonden en de uitslagen van den electrometer, welke worden waargenomen bij de electroden met de meest nabijliggende potentialen, worden vergeleken, waardoor de p_H in 0.1 kan worden geschat.

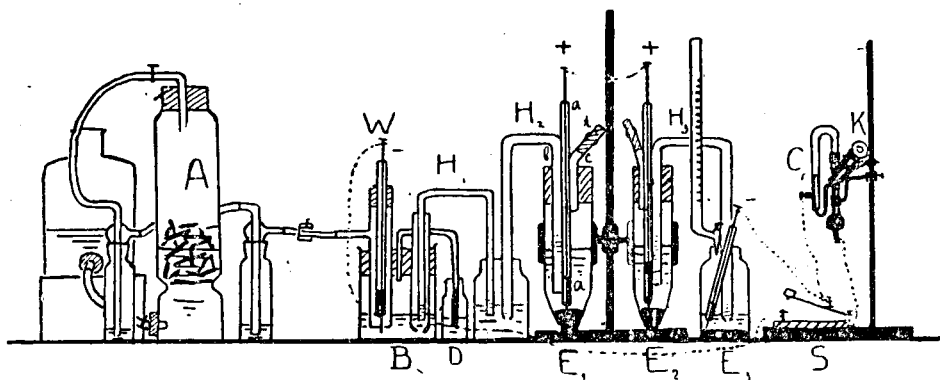
Ligt de p_H echter beneden 6.0 dan kan geen cadmium-electrode voor de compensatie dienen (voor de p_H 1 en 2 kunnen zilverelectroden worden gebruikt in resp. 0.05 en 0.5 n. KJ met wat vast AgJ). Voor dit geval en tevens voor nauwkeurige bepalingen der p_H , kan het overblijvende potentiaalverschil worden gecompenseerd, door een tweede keten in te schakelen: $\text{Hg} - \text{Hg}_2\text{Cl}_2 - \text{KCl}(c_1) - \text{KCl}(c_2) - \text{Hg}_2\text{Cl}_2 - \text{Hg}$. Voor deze keten geldt de formule:

$$E = 0.058 \log \frac{c_1}{c_2},$$

waarbij de kleinste KCl-concentratie de positieve pool geeft. De keten wordt zóó ingericht, dat een der vloeistoffen van samenstelling kan worden veranderd, zoodat de voor compensatie vereischte E. M. K.

precies kan worden bereikt. De minst geconcentreerde vloeistof, bijv. 0.01 n. KCl, wordt in een electrode, als boven beschreven, gebracht (fig. 1, E_2), waarvan de hevel steekt in een afgemeten hoeveelheid der andere vloeistof, bijv. 5 cc n. KCl, welke in het met kwik en calomiel bedeelde electrodefleschje (fig. 1, E_3) met water uit een buret kan worden verdund om de vereischte E. M. K. te verkrijgen. Wordt een grootere E. M. K. vereischt dan 0.110 volt (0.01 n. KCl—n. KCl), dan kan het n. KCl worden vervangen door n. KBr, waarvoor geldt:

$$E = 0.130 + 0.058 \log \frac{c_1}{c_2} \quad (c_1 \text{ is de conc. van KBr}).$$



Volledigheidshalve geef ik hier nog een beschrijving van het complete toestel (fig. 1):

De waterstof, ontwikkeld in A, gezuiverd door waschfleschjes met bichromaat-zwavelzuur en met loog, strijkt langs de waterstofelectrode W, door de te onderzoeken vloeistof in het goed gesloten vat B, en verlaat dit door een afvoerbuisje, dat in water uitkomt (D). B is door een hevel H_1 verbonden met een vat met verbindingsvloeistof, waarin de hevel H_2 van de cadmium-electrode E_1 uitmondt. Deze electrode wordt door een draad verbonden met de calomel-electrode E_2 , waarvan de hevel H_3 uitmondt in de vloeistof der veranderlijke kwikelectrode E_3 , waarin een buret kan afvloeien. Zoowel de waterstofelectrode als E_3 zijn door draden met een Morsesleutel S verbonden; bij het neerdrukken van dezen sleutel wordt de capillairelectrometer C, die met een kijkertje K wordt afgelezen, tusschen deze draden geschakeld, terwijl in den ruststand van den sleutel de twee contacten van den electrometer kortgesloten zijn. E_2 en E_3 worden omgewisseld wanneer W positief is t. o. van E_1 .

Het geheele toestel kan, met uitzondering van den electrometer, door elkeen gemakkelijk en goedkoop worden vervaardigd.

Amsterdam, 14 Juli 1919.

Boekaankondigingen.

Text-book of Elementary Chemistry by F. PERKIN and MOLLWO JAGGERS, 384 blz., 3 sh. London, CONSTABLE and Company Ltd.

Dit boek, dat meer geschikt zal zijn voor leerlingen van een H.B.S. of M. Techn. School, dan voor studenten, behandelt op een vlotte, zij het dan ook eenigszins oppervlakkige wijze, de grondbegrippen van de chemie. Het boek is meer bedoeld als handleiding voor de practische chemie dan als leerboek. In het eerste hoofdstuk b.v. worden eenvoudige bewerkingen als decanteeren, filtreeren, buigen van glazen buizen enz. beschreven. Een fout lijkt mij echter het overweldigende aantal proeven, die behandeld worden, tegenover de weinige theoretische beschouwingen. De volgorde, waarin de verschillende onderwerpen behandeld zijn, is eenigszins willekeurig.

Zoo is een hoofdstuk gewijd aan „Quantitative Examination of Chalk”, voordat de elementen van de calciumgroep genoemd zijn.

In het laatste gedeelte worden de voornaamste elementen kort en duidelijk beschreven. Eigenaardig doet het laatste hoofdstuk „Technical Processes” aan. Daar ongeveer 20 blz. besteed zijn aan de koolstof en haar verbindingen met zuurstof en waterstof, is het niet waarschijnlijk, dat de lezer zich een duidelijke voorstelling zal kunnen maken over onderwerpen, als de technische bereiding van parfums en anilinekleurstoffen.

A. N.

Recent Discoveries in Inorganic Chemistry by J. HART-SMITH. Cambridge, University Press, 1919, 91 pp.

Dit boekje kan slechts een beperkt aantal lezers van nut zijn n.l. hen, die nog geen nieuwe drukken van de groote Textbooks als Mellor e. a. bezitten. Zij, die deze wel bezitten, zullen er vrij weinig nieuws in vinden. Uitvoerig behandelt de Schrijver het roesten van ijzer, de verschillende ijsoorten en diverse nieuwere methoden op anorganisch gebied, ingedeeld naar de elementen. Bij ieder element worden steeds de nieuwste onderzoekingen er over genoemd, waarbij op vele plaatsen zelfs Duitsche literatuur uit den oorlogstijd is geraadpleegd. De literatuuropgaven en registers zijn goed verzorgd. Wel had de Schrijver gevoeglijk zijn hoofdstuk over fysisch-chemische onderzoekingen kunnen bekrimpen. Uit één pagina leert men geen quantentheorie; zij, die deze willen leeren, kunnen haar in grootere werken als Lewis naslaan en speculatieve beschouwingen, als die van MENDELEEFF over den ether zijn vrijwel overbodig. En dit terwijl de Schrijver b.v. het onderzoek van de beide BRAGGS over kristalstructuur niet noemt.

Maar als aanvulling voor oudere drukken is dit werkje, (dat natuurlijk het lot van vele andere deelt, n.l. van op sommige punten reeds door de geschiedenis te zijn voorbijgegaan), zeer nuttig.

E. S. L.

Technical Handbook of Oils, Fats and Waxes by P. J. FRYER and F. E. WESTON. Cambridge, University Press, 1918; Vol. 1, 258 pages, 10 sh. 6 d., Vol. 2, 314 pages, 15 sh.

Dit is over het algemeen een goed en bruikbaar werk, geschreven voor bedrijfsleiders en bedrijfsanalisten in de olie-industrie.

Als bijzonder prijzenswaardig moet op den voorgrond worden gesteld: de uiterst heldere, beknopte en overzichtelijke behandelingswijze, de streng doorgevoerde systematiek, de welverzorgde kleurdiagrammen voor het in beeld brengen van de kencijfers der oliën, de fotografische afbeeldingen van apparaten, de uitgebreide tabellen ten dienste van het analytische werk.

De hoofdverdienste van het werk ligt in zijn pedagogische waarde in het bijzonder op analytisch gebied: zoo helder als hier de verschillende analytische werkmethoden in alle details worden beschreven, treft men het zelden aan.

Het eerste deel van het boek bevat de chemie en de technologie van de oliën, vetten en wassen, ook minerale, en enkele aetherische (terpentijn), het tweede deel behandelt uitsluitend de analyse.

Het werk heeft tegenover zijn goede zijde ook eenige ernstige tekortkomingen.

Van de technologie hebben de schrijvers zich wel heel kort afgemaakt. Alléén raffineering en harding worden beknopt behandeld, in 't geheel niet perserij, extractie, margarine, zeep- en kaarsenindustrie. Hetgeen over de raffineering wordt gezegd is bovendien, zooals men in Engelsche boeken schijnt te moeten verwachten, droevig slecht. Neutralisatie- en bleekmethoden worden door elkaar gehaald en van desodorizatie hoort men niet.

In het analytisch deel valt het op, dat bij de smeltpuntsbepaling de gebruikelijke opwip-methode niet beschreven wordt, evenmin het apparaat van THIELE; wel wordt uitvoerig de smeltpuntsbepaling in de metaal-draadlus besproken, die voor wetenschappelijk onderzoek uitnemend, maar voor seriewerk minder geschikt is.

Over het geheel genomen kan het werk wel een aanwinst genoemd worden in de literatuur der oliën en vetten.

R. T. A. M.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

De Raad van Beheer der Vereeniging Kon. Instituut voor hooger technisch onderwijs in Nederl. Indië heeft aan de door de vereeniging te stichten Indische Technische Hoogeschool te Bandoeng benoemd tot hoogleeraar in de natuurkunde Dr. J. CLAY te Delft.

Bij Kon. besl. van 26 Augustus is, met ingang van 1 September, benoemd tot leeraar aan de R.H.B.S. te Meppel Dr. U. H. E. HUBER Noodt, thans tijdelijk leeraar aan die school.

Aan de Gooische H.B.S. met 5-j.c. te Bussum is benoemd tot tijdelijk leerares in de scheikunde Mejuffrouw H. G. ADRIANI, chem. docta.

Aan het gymnasium te Sneek is benoemd tot tijdelijk leerares in de natuur- en scheikunde Mejuffrouw M. MEIJER te Arnhem.

Op 30 Augustus heeft Prof. Dr. ERNST COHEN, in de algemeene vergadering van de Vereeniging van leeraren bij het Middelbaar onderwijs, een voordracht gehouden over „het recht van promotie der H.B.S. 5-j.c. voor alle fakulteiten”. Deze voordracht is afgedrukt in het Weekblad v. gymn. en middelb. onderw. van 3 September.

Vraag en aanbod.

Tijdschriften, boeken, enz.

Ter overneming gevraagd:

Chem.-Ztg. 1913, 1^e helft.

Revue gén. et répert. gen. de chimie pure et appl. année IX, tome X^e livr. 14 tot slot en verder tot en met 1918.

Chemische producten.

Aangeboden: ammoniumbichromaat, borax, curcuma, lakmoes, lijnolie (Hollandsche), strontiumcarbonaat, zwavelbloem.

Gevraagd: azijnzuuranhydride, benzonaphtol, citroenzuur, fluorwaterstofzuur (60–65%), glazuurverf voor aardewerk, houtgeest, kamfer (synthetische), lederlijm, natriumbenzoaat, pyramidon, talk, zeeschuim.

Brieven (met postzegel voor doorzending aan aanbieder of aanvrager) te richten tot den Redacteur.

Correspondentie.

Inzenders van verhandelingen, boek aankondigingen, referaten, enz. voor het Chem. Weekblad wordt *dringend* verzocht ook op het handschrift naam en volledig adres van den afzender te plaatsen.

In welke bibliotheek zijn aanwezig de Mededeelingen van het Alg. Proefstation der A. V. R. O. S?