

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 45.

8 November 1919.

16^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Dr. I. M. KOLTHOFF, ap., De oxydatiepotentiaal van een ferri-ferrocyanide-oplossing. — Boekaankondigingen. — Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Ingekomen verhandeling. — Correspondentie. — Ingezonden. — Verbetering.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als leden:

Dr. H. W. DE BOER, ap., direct. v. d. Gemeentelijken Keuringsdienst, J. v. Oldenbarneveltlaan 25, Amersfoort.

L. REYNVAAN, fabrieksdirect. der Amsterdamsche Superfosfaatfabriek te Amsterdam.

Adresveranderingen:

J. W. H. ADER, scheik. ing., Soestdijkerstraatweg 19d, Hilversum, scheik. b. d. Kon. Pharm. Handelsver.

Dr. A. D. DONK, Pruisen-Bolwerk 3a, Haarlem, dir. 2e H.B.S. 5 j. c.

Cl. G. DRIESSEN, scheik. ing., Delft, Houttuinen 1, telef. 6, ing. 1e kl. b. d. Gasfabr. en waterl.

F. CH. GERRETSEN, scheik. ing., Helpman-Groningen, tegenover Prov. centrale, dir. microbiol. afd. R. landb. proefstat. Groningen.

J. DE GRAAFF, scheik. ing., Oosterkade hoek Droevendaal, Leeuwarden; scheik. b. d. Bond van zuivelfabr. in Friesland.

F. E. VAN HAEFTEN, scheik. ing., Frans Halstraat 18, Utrecht.

J. H. VAN DER HAVE, scheik. ing., Santpoorterstraat 54, Haarlem.

K. N. HENGVELD, scheik. ing., Zijpendaalsche weg 15, Arnhem.

W. H. VAN MELS, chem. doct., Stationsweg 37, Baarn, onderdir. Baarnsch Lyceum.

Mej. M. M. J. POSTHUMUS, scheik. ing., Stationstraat 25, Assen.;

E. CH. PRINS, scheik. ing., Kromhout 153, Dordrecht, telef. 1592.

F. TH. VAN VOORST, chem. cand., Maliebaan 98, Utrecht.

H. J. HELLENDORF, scheik. ing., Piet Heinstraat 8, Delft.

Dr. Z. P. POLAK, scheik., Bat. Petr.-Mij., Balikpapan, Borneo (Ned.-Indië).

F. L. F. DE VEYE, scheik. ing., Cornelis de Wittstraat 56rood, Dordrecht.

Adresverbetering:

Mej. O. B. VAN DER WEIDE, scheik. ing., Fred. Hendrikplein 43, 's-Gravenhage.

Met het oog op het afdrucken van de *ledenlijst* in het Chem. Jaarb. 1920-21, wordt men *dringend* verzocht *zoo spoedig mogelijk* candidaatleden, ook hen, die 1 Jan. 1920 lid wenschen te worden, op te geven.

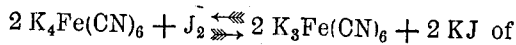
Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,
Schelpenkade 46, Leiden.
Telefoon 1790.

DE OXYDATIEPOTENTIAL VAN EEN FERRI-FERROCYANIDE OPLOSSING

DOOR

I. M. KOLTHOFF.

In zure oplossing werkt kaliumferricyanide veel sterker oxydeerend dan in neutraal of alkalisch milieu. Dit blijkt wel hieruit, dat men onder bepaalde voorzorgen ferricyanide in zure oplossing jodometrisch kan bepalen met joodwaterstof. In neutrale oplossing daarentegen wordt kaliumferrocyanide onder de geschikte omstandigheden quantitatief door jodium tot ferricyanide geoxydeerd. De reacties, die plaats hebben, kan men a.v. voorstellen:



Uit deze vergelijkingen kan niet worden afgeleid, dat de waterstofionen een rol bij de oxydatie, eventueel reductie spelen. In het volgende onderzoek is getracht, de beteekenis van de rol der waterstofionen te geven.

De oxydatiepotential van een ferri-ferrocyanide-oplossing is het eerst door SCHAUM¹⁾ bepaald, en later uitvoeriger door hem en v. D. LINDE²⁾ Zij vonden, dat de potential op de volgende wijze afhankelijk is van de concentratie der zouten:

$$e = e_0 + 0.0002 T \log \frac{[\text{totaal ferricyanide}]}{[\text{totaal ferrocyanide}]}.$$

Bij hun proeven was de totale concentratie van de beide zouten constant; zij veranderden alleen de verhouding.

LEWIS en SARGENT³⁾ wijzen er op, dat de aanwezigheid van toegevoegde kaliumionen grooten invloed heeft, en wel wordt hierdoor de oxydatiepotential verhoogd. De reden is, dat de ferrocyanideionenconcentratie in $K_4Fe(CN)_6$ oplossingen betrekkelijk klein is, en bovendien sterk verminderd wordt door de aanwezigheid van kaliumionen. Wanneer ze aannemen, dat kaliumferrocyanide in 0.05 N kaliumchloride voor 50% in zijn ionen is gesplitst, dan bevat het in 0.8 N KCl slechts $\pm 2\%$ ferrocyanideionen.

¹⁾ SCHAUM, Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 316 (1899).

²⁾ SCHAUM en v. D. LINDE, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 406 (1903).

³⁾ LEWIS en SARGENT, Journ. Americ. Chem. Soc. 31, 355 (1909).

MÜLLER¹⁾ vond, dat bij aanwezigheid van groote concentraties kaliumionen de potentiaal op de volgende wijze afhankelijk is van de kaliumionen-concentratie: (bij 0°):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0.0546 \log \frac{[\text{totaal ferricyanide}] [K']}{[\text{totaal ferrocyanide}]}$$

Volgens SCHOCH en FELSING²⁾ is dit niet volkomen juist. Bij 25° is

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0.0591 \log \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{''}] [K']^x}{[\text{Fe(CN)}_6^{'''}]}$$

x varieert tusschen 0.725 en 0.75.

Wanneer men de verhouding ferricyanide tot ferrocyanide onveranderd laat, neemt de potentiaal bij verdunning af. Zoo vond MÜLLER bij een totale concentratie van 0.5 molair aan beide zouten een potentiaal van 0.232; bij een concentratie van 0.0005 molair 0.144 volt.

In overeenstemming met FREDENHAGEN³⁾ vond ook MÜLLER, dat zuren de potentiaal eener ferri-ferrocyanide-oplossing verhoogden. Zoo vond MÜLLER de volgende waarden bij 0° tegen een normaal-calomelelectrode:

conc. HCl	ε_0
1 molair	0.443
0.5 "	0.409
0.25 "	0.378

Hieruit leidt MÜLLER af, dat de potentiaal op de volgende wijze afhankelijk is van de waterstofionenconcentratie:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - 0.0546 \log [H]^2.$$

Daar MÜLLER bij niet kleinere zoutzuurconcentratie gemeten heeft dan 0.25 molair, heb ik den potentiaal eener ferro-ferricyanide oplossing ook nog eens bij verschillende zoutzuurconcentraties bepaald. Juist de invloed van kleine hoeveelheden zoutzuur is zoowel van analytisch standpunt als van theoretisch in verband met de verklaring van beteekenis.

Ter vergelijking heb ik de potentiaal ook nog gemeten bij enkele kaliumchloride-concentraties. De gebruikte zouten kaliumferrocyanide en kaliumferricyanide waren gezuiverd, door de hand- en spraeeparaten enkele malen uit water om te kristalliseeren. Tenslotte werd van beide zouten een 0.1 molaire oplossing gemaakt, en hieruit een mengsel, dat gelijk geconcentreerd was aan kaliumferrocyanide en kaliumferricyanide. De totale concentratie van het mengsel was 0.05 molair. Bij de meting, die bij 18° werd uitgevoerd, gebruikte ik een geplatineerde goud-electrode. In overeenstemming met Lewis en

1) MÜLLER, Zeitschr. f. physik. Chem. **88**, 46 (1914).

2) SCHOCH en FELSING, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 1928 (1916).

3) FREDENHAGEN, Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 398 (1902).

SARGENT bleek, dat de potentiaal direct na het inbrengen der vloeistof in het electrodevat constant was. Als vergelijkingsselectrode diende de normaalcalomelelectrode.

De E. M. K. ϵ_c is ook ten opzichte van deze elektrode weergegeven.

De metingen zijn in duplo verricht en stemmen op 1 millivolt overeen.

Potentiaal ferri-ferrocyanide-oplossing: verhouding 1:1.

Totale concentratie.	Concentratie van zuur (zout).	ϵ_c bep.	ϵ_c berekend.
1 0.05	—	0.138	
2 0.025	—	0.124	
3 0.025	0.0125 N KCl	0.128	
4 0.025	0.0250 N KCl	0.134	
5 0.025	1.0 N KCl	0.184	
6 0.025	0.0125 N HCl	0.162	0.160
7 0.025	0.0250 N HCl	0.202	0.210
8 0.025	0.050 N HCl	0.246	0.249
9 0.025	0.100 N HCl	0.284	0.288
10 0.025	0.25 N HCl	0.338	0.339
11 0.025	1.00 N HCl	0.416	

De toevoeging van 0.012 N zoutzuur heeft dus reeds een enormen invloed op de oxydatiepotentiaal. Hoe sterker zuur de oplossing is, des te hoger is de potentiaal. Dit komt overeen met het analytisch gedrag van kaliumferricyanide en joodwaterstof. De normaalpotentiaal van een jood-jodide-oplossing tegen de normaal-calomelelectrode is ± 0.35 volt.

In neutrale oplossing werkt kaliumferricyanide dus reduceerend op jodium; omgekeerd werkt kaliumferricyanide in zure oplossing sterk oxydeerend op joodwaterstof.

De verandering van de potentiaal met de zoutzuurconcentratie geschiedt nu vrij regelmatig. Wanneer we de onderlinge verschillen der potentialen telkens omrekenen op een verandering der zoutzuurconcentratie van 1 in den exponent, dan vinden we uit de eerste tabel de volgende vergelijkbare waarden.

					Δ in volts voor verschil van één in den exponent
Tusschen 0.0125 N HCl en 0.0250 N HCl					0.133
" " " 0.050 N HCl					0.120
" " " 0.100 N HCl					0.122
" " " 0.250 N HCl					0.132
" " " 1.00 N HCl					0.132

Gemiddeld is de verandering van den potentiaal bij een verandering der zoutzuurconcentratie van één in den exponent 0.128 volt.

Wanneer de potentiaal op de door MÜLLER aangegeven wijze afhankelijk is van de zoutzuurconcentratie:

$$\epsilon = \epsilon_0 - 0.0577 \log. [\text{HCl}]^2; \text{ dan}$$

zou die verandering van den potentiaal **0.1154** volt. bedragen.

Wanneer we de gemiddelde waarde voor de verandering van 0.128 volt als de juiste aannemen, dan vinden we, dat bij dezelfde verhouding ferri-ferrocyanide de potentiaal op de volgende wijze van de zoutzuurconcentratie afhangt:

$$\epsilon = 0.416 - 0.0577 \log. (\text{HCl})^{2.22}$$

Met behulp van deze vergelijking zijn de waarden voor ϵ_0 in de tabel berekend.

De stijging van de potentiaal eener ferri-ferrocyanideoplossing in zuur milieu kan nu plaats hebben doordat de ferri-ionenconcentratie afneemt. Voor de eerste veronderstelling is geen reden, daar kalium-ferricyanide een sterk geïoniseerd zout is, zoodat niet in te zien is, dat de ferricyaanionenconcentratie in zure oplossing veel grooter zal zijn dan in neutrale. De vermindering van de ferrocyaanionenconcentratie kan verklaard worden, door aan te nemen, dat de laatste constanten van het ferrocyaanwaterstofzuur bij de trapsgewijze dissociatie betrekkelijk klein zijn.

Ik heb nu in de eerste plaats getracht, om de vierde dissociatieconstante van ferrocyaanwaterstofzuur te bepalen.

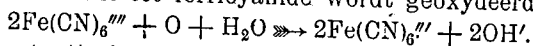
Voor dat doel werd een 0.1 molaire oplossing van zuiver-kalium-ferrocyanide in water bereid, dat koolzuurvrij was en bij 18° een geleidingsvermogen van 1×10^{-6} had.

Van deze oplossing bepaalde ik de waterstofionenconcentratie colorimetrisch. De oplossing reageerde direct na de bereiding zuur op phenolphthaleïne, terwijl zij op neutraalrood op tusschentint reageerde. De waterstofexponent bedroeg 7.3.

Hieruit blijkt, dat de hydrolysegraad te klein is om gemeten te

worden. Er deed zich bovendien nog een andere moeilijkheid voor. De ferrocyanideoplossing reageerde na 25 minuten staan reeds zwak alkalisch op phe olphtaleïne.

Bij langer staan werd de oplossing hoe langer hoe sterker alkalisch. De alkalische reactie trad het eerst in aan de oppervlakte; het lag dus voor de hand, te veronderstellen, dat het ferrocyanide door de zuurstof van de lucht tot ferricyanide wordt geoxydeerd:



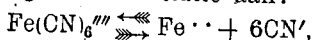
Door de potentiaalmetingen van FREDENHAGEN wordt deze veronderstelling bevestigd. De potentiaal eener zuurstofelectrode in een neutrale oplossing, die in evenwicht is met de zuurstofspanning der lucht, is veel grooter dan de potentiaal eener ferrocyanideoplossing. Verder moet door de toevoeging van kaliumferricyanide de oxydeerbaarheid der ferrocyanideoplossing worden verminderd. Dit bleek inderdaad het geval te zijn. Bij aanwezigheid van ferricyanide trad de roodkleuring veel langzamer op en was de eindtint veel minder intens dan bij afwezigheid van dit zout.

Verder werd een 0.1 molair oplossing van kaliumferrocyanide in luchtvrij water gemaakt. Dit laatste was bereid, door gedestilleerd water gedurende 20 minuten te koken en daarna in een luchtvrijen waterstofstroom af te koelen. Na het toevoegen van het ferrocyanide en den indicator werd de kolf snel met een geparaffineerde kurk gesloten. Na 3 uur staan was de oplossing nog niet alkalisch, na dien tijd was een zwak rose tint waarneembaar.

Bij andere proeven bleek, dat bij 0° de roodkleuring veel langzamer optreedt dan bij kamertemperatuur.

Zooals men bij jodometrische proeven was gebleken, neemt de reduceerende werking van ferrocyanide bij dalende temperatuur af. Ten slotte bleek, dat de roodkleuring in het licht veel sneller optrad dan in het donker. Door verschillende auteurs¹⁾ is de invloed van het licht op de ontleding eener ferrocyanideoplossing nagegaan. MATUSCHEK¹⁾ toonde aan, dat in kaliumferrocyanideoplossingen op den duur ferrihydroxyde en kaliumcyanide wordt gevormd.

HABER neemt de volgende dissociatie aan:



welke door het licht wordt bevorderd.

Daar van kaliumferrocyanide twee isomeren bekend zijn²⁾, was het

¹⁾ BERTHELOT, Ann. chim. phys. 21, 204 (1907); MATUSCHEK, Chem.-Zeitg. 25, 565 (1901); HABER, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 847 (1905); FÖSTER, Journ. Chem. Soc. 89, 1, 912 (1906)

²⁾ BRIGGS, Journ. Chem. Soc. 99, I, 1019 (1911); zie ook FRIEND, Ibid. 109, 715 (1916); DÉNIGES, Bull. soc. chim. 19, 79 (1915).

nog mogelijk, dat de alkaliteit van oplossingen dezer zouten verschillend is. Daarom werd α en β kaliumferrocyanide volgens BRIGGS bereid.

Bereiding α ferrocyanide: 25 gr. kaliumferrocyanide en 0.25 gr. kaliumcyanide worden in 100 cm³. koud water opgelost. Na een dag staan wordt gefiltreerd; vervolgens voegt men onder roeren 100 cm³ alcohol bij het filtraat. Het praecipiteerende α ferrocyanide wordt met alcohol gewasschen en met aether gedroogd. Het verkregen zout is bijna geheel wit.

Bereiding β ferrocyanide: 25 gram kaliumferrocyanide wordt in 100 cm³. water opgelost; bij de koude oplossing voegt men 2.5 cm³. 10% azijnzuur. De oplossing wordt in een flesch gegoten, zoodat deze bijna geheel gevuld is. Na een dag los gesloten staan wordt gefiltreerd.

De behandeling van het filtraat geschiedt op dezelfde manier als bij het α zout is beschreven. Het β zout is geel oranje.

Volgens BRIGGS is er behalve verschil in de kleur, ook verschil in oplosbaarheid, soortelijk gewicht en kristalhabitus. Verder is er verschil van draaiing tusschen den mentylester van α en β ferrocyanide. Ook de kleur der oplossingen verschilt. β ferrocyanide lost met een groengele tint op, terwijl de oplossing van het α zout bijna kleurloos op. Ik onderzocht ook de eigenschappen van de oplossingen van beide zouten en verkreeg de volgende resultaten. Een 0.1 molair oplossing van beide zouten reageerde zuur op phenolphthaleïne; bij staan werd de reactie alkalisch. Er was geen verschil in gedrag aantoonbaar met de eigenschappen van het vroeger genoemde zout.

De vriespuntdepressie der 0.1 molair oplossing van het α zout bedroeg 0.547°; die van het β zout 0.519°. Het specifieke geleidingsvermogen der 0.1 molair oplossing bij 18° van het α zout bedroeg 3.61×10^{-2} , van het β zout 3.00×10^{-2} 1).

Zooals ook nog uit verdere proeven zal blijken, is er *geen verschil gevonden tusschen de physische eigenschappen van oplossingen van het α en β zout* (behalve in de kleur).

Daar de hydrolysegraad van ferrocyanideoplossingen niet kon worden bepaald werd de constante op een andere manier gemeten. Bij 25 cm³.

1) NOYES en JOHNSTON, Journ. Americ. Chem. Soc. **31**, 987 (1909) vonden een specifiek geleidingsvermogen van 2.884×10^{-2} . Wanneer men uit het vriespunt den dissociatiegraad berekent, vindt men een waarde van 0.49.

Uit het geleidingsvermogen vindt men $\frac{300}{638.4} = 0.47$. Volgens NOYES en JOHNSTON is $D \infty = 638.4$.

0.1 molair kaliumferrocyanide werd een bepaalde hoeveelheid zoutzuur gevoegd.

Direct na het mengen werd de waterstofionenconcentratie colorimetrisch met dimethylgeel als indicator bepaald. Men moet hier de kleur snel waarnemen, daar de zure oplossingen bij staan weer alkalisch worden. Wanneer men het mengsel van kaliumferrocyanide en zoutzuur verdunt, wordt de reactie sterker alkalisch. Bij de verdunning neemt de ferrocyanide-ionenconcentratie relatief sterk toe (zie ook de geciteerde metingen van MÜLLER).

De resultaten der proeven vindt men in de volgende tabel vermeld. In de eerste kolom vindt men de toegevoegde hoeveelheid 0.1 N zoutzuur bij 25 cm³. 0.1 molair kaliumferrocyanide; in de tweede kolom is hieruit de verhouding $\frac{K_3HFe(CN)_6}{K_4Fe(CN)_6}$ afgeleid.

De bepalingen zijn uitgevoerd met het vroeger genoemde omgekristalliseerde zout, verder met het α en β praeparaat. De resultaten zijn weergegeven in de volgende tabel, waarin p_H de waterstof-exponent voorstelt.

Toegevoegd 0.1 N HCl	$\frac{K_3HFe(CN)_6}{K_4Fe(CN)_6}$	p_H		
		omgekr.	α	β
a. ~ 1.25	0.05	4.3	—	—
b. 2.50	0.1	4.1	4.1	4.0
c. 2.50	1	3.2	3.3	3.3

Zoals reeds gezegd is, worden alle oplossingen bij verdunning sterker alkalisch. Dit blijkt o. a. uit het volgende voorbeeld.

Wanneer oplossing a tweemaal werd verdund, werd $p_H = 4.2$; na 10 maal verdunnen 4.3.

De vierde dissociatieconstante is nu a.v. te berekenen:

$$K_4 = \frac{[H^+][H_2Fe(CN)_6^{''}]}{[Fe(CN)_6^{''}]}$$

Nu weten we weinig omtrent de ferrocyanideionenconcentratie in een kaliumferrocyanide oplossing. Daar deze ook niet kon worden benaderd, heb ik aangenomen, dat de kaliumferrocyanideconcentratie gelijk is aan de ferrocyanideionenconcentratie. Verder is aangenomen, dat $[H_2Fe(CN)_6^{''}]$ gelijk is aan de totale concentratie van het zure zout. Op deze manier is K_4 uit de proeven a, b en c berekend.

- | | |
|----|---------------------|
| a. | 10×10^{-4} |
| b. | 8×10^{-4} |
| c. | 6×10^{-4} |

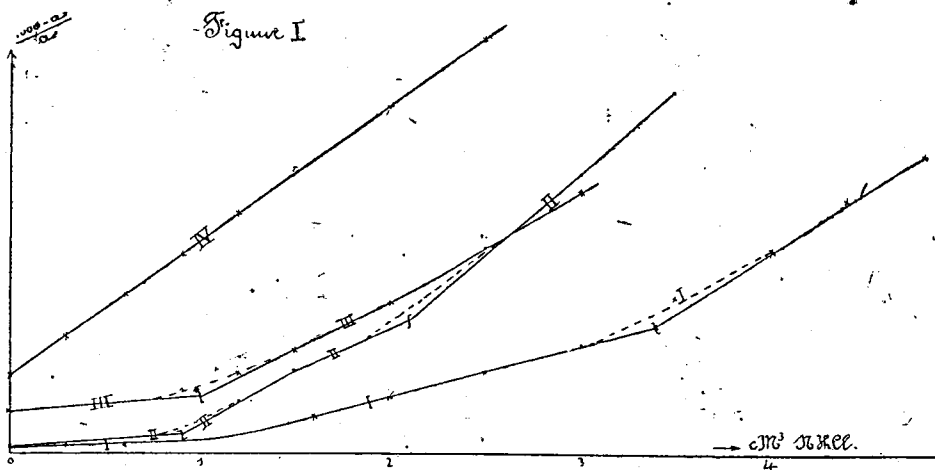
Wanneer men dezelfde berekening uitvoert met de verdundere oplossingen, vindt men een kleinere waarde voor K_4 . De vierde constante van het ferrocyaanwaterstofzuur zou dus te vergelijken met die van mierenzuur en salicylzuur.

De derde dissociatieconstante van het ferrocyaanwaterstofzuur kan men niet meer kolorimetrisch bepalen, daar wegens de groote waarde van de constante de relatieve fout te groot wordt. Ik heb daarom conductometrische titraties uitgevoerd van kaliumferrocyanide met zoutzuur.

Bij een bepaalde hoeveelheid 0.1 molair kaliumferrocyanideoplossing, die met een zekere hoeveelheid water was gemengd, werden de in de tabel aangegeven hoeveelheden N zoutzuur gevoegd. Telkens na de toevoeging van het zuur werd het geleidingsvermogen bepaald. Daar we alleen de relatieve verandering van het geleidingsvermogen moeten weten, is de waarde $\frac{1000-a}{a}$ berekend, welke in de tabel is aangegeven.

Toege voegd N HCl	$\frac{1000-a}{a}$			
	a			
	omgekristalliseerd zout		α zout	β zout
	35 cm. ³ 0.1 mol.	10 cm. ³ 0.1 mol. + 35 cm. ³ H ₂ O	10 cm. ³ 0.1 mol. + 50 cm. ³ H ₂ O	10 cm. ³ 0.1 mol. + 50 cm. ³ H ₂ O
	I	II	III	IV
0	72.4	25.8	20.6	18.85
0.3	72.3	26.3	21.1	19.3
0.6	72.3	27.25	21.9	20.0
0.9	—	—	—	—
1.0	73.0	29	23.4	21.4
1.2	—	31.9	25.65	23.5
1.5	—	35.85	28.76	26.7
1.6	74.5	—	—	—
2.0	75.8	43.4	35.1	32.3
2.5	77.3	52.4	42.1	38.9
3.0	79.2	61.8	49.9	45.9
3.5	82.5	72.7	—	—
4.0	85.5	—	—	—
4.4	88.7	—	—	—
4.8	91.9	—	—	—

In figuur I vindt men de verschillende curven geconstrueerd. Op de abscissenas is de hoeveelheid zoutzuur, op de ordinatenas de waarden $\frac{1000-a}{a}$ uitgezet. Curve I komt overeen met bepaling I (zie tabel), curve II met bepaling II.



Zooals te verwachten is, zijn de omslagpunten niet scherp. In geval I is een omslagpunt gevonden bij 3.4 cm.³ N zuur, terwijl dit moet zijn 3.5 cm.³ als het omslagpunt precies bij $K_3HFe(CN)_6$ ligt.

In geval II zijn twee omslagpunten gevonden, en wel het eerste bij 0.90 cm.³ zuur, overeenkomende met $K_3HFe(CN)_6$; het tweede bij 2.00 cm.³ zuur, wat correspondeert met $K_2H_2Fe(CN)_6$. Hieruit is dus op te maken, dat het zout $K_2H_2Fe(CN)_6$ zich ook nog als een betrekkelijk zwak zuur gedraagt.

In geval III, waar de concentratie der ferrocyanide-oplossing kleiner was dan in II, werd slechts één omslagpunt gevonden bij 1.05 cm.³. Hetzelfde cijfer werd gevonden voor bepaling IV. De punten komen overeen met het zout $K_3HFe(CN)_6$.

Uit deze bepalingen kan men dus concluderen, dat zowel de vierde als de derde dissociatie-constante van het ferrocyaanwaterstofzuur betrekkelijk klein zijn, zooals ook uit de potentiaalmetingen in zure oplossing te verwachten was. Waarschijnlijk gedraagt ook het zout $KH_3Fe(CN)_6$ zich niet als een zeer sterk zuur.

Uit de beschreven proeven is duidelijk, waarom de potentiaal eener ferri-ferrocyanideoplossing in zuur milieu toeneemt met de zuurconcentratie. Bij het aanzuren wordt de ferrocyanideconcentratie veel kleiner. De verklaring houdt evenwel slechts dan steek, als het

ferricyaanwaterstof zich als een zeer sterk zuur gedraagt. Om te controleren, of dit laatste juist is, werd 10 cm³. 0.1 molair kaliumferricyanide met 50 cm³. water gemengd en met 1 N zoutzuur getitreerd. Na elke toevoeging werd het geleidingsvermogen bepaald. Zooals uit curve II blijkt, liggen alle punten op een rechte lijn, zoodat hieruit te concluderen is, dat het ferricyaanwaterstofzuur zich als een sterk zuur gedraagt. Immers, als de derde constante van het ferricyaanwaterstof klein is, zou er een knik in de lijn zijn na de toevoeging van 1 cm³. zoutzuur.

Toegevoegd cm ³ . NHCl	10 cm ³ . 0.1 mol. K ₃ Fe(CN) ₆ + 50 H ₂ O 1000 - a a
0	18.3
0.3	23.45
0.6	29.0
0.9	34.45
1.2	40.0
1.5	45.1
2.0	54.0
2.5	62.9

Samenvatting der resultaten.

1. De oxydatiepotentiaal eener ferri-ferrocyanideoplossing verandert met de waterstofionenconcentratie op de volgende manier

$$\epsilon_c 18^\circ = 0.416 - 0.0577 \log. [\text{HCl}]^{2.22}.$$
2. De invloed van het zuur wordt verklaard door het feit, dat de derde en vierde dissociatieconstante van het ferrocyaanwaterstofzuur betrekkelijk klein zijn, terwijl ferricyaanwaterstof zich als een sterk zuur gedraagt. Bij het aanzuren wordt de ferrocyanideionenconcentratie dus veel kleiner.
3. De vierde dissociatieconstante van ferrocyaanwaterstof bedraagt ongeveer 5×10^{-4} .
4. Een kaliumferrocyanideoplossing wordt door de zuurstof der lucht gedeeltelijk geoxydeerd.
5. Er is geen verschil (behalve in de kleur) te constateeren tusschen de physische eigenschappen eener oplossing van α en β kaliumferrocyanide.

Utrecht, Pharmac.-Lab. der Univ., Mei 1919.

Boekaankondigingen.

Die Bakterien im Haushalt der Natur und des Menschen von Dr. ERNST GUTZEIT, a. o. Professor an der Universität Königsberg i. Pr. z. Z. Halle a. S. Zweite Auflage. Mit 13 Abb. (Aus Natur und Geisteswelt. 242. Bändchen). B. G. TEUBNER in Leipzig u. Berlin, 1918, 188 blz., Prijs: M. 3.20, geb. M. 3.80.

Niettegenstaande de prijzen der deeltjes uit deze serie „Aus Natur und Geisteswelt“ gestegen zijn (van 1.50 M. op 3.20 M.) blijft het hier, vooral in verband met den lagen markenkoers, toch mogelijk om voor een luttel bedrag ons aardige aanwinsten voor onze bibliotheken te verschaffen. Ook dit boekje van Prof. GUTZEIT is vooral aan te bevelen om in een kort bestek een overzicht te hebben en op aangename wijze een inzicht te krijgen in het leven der bacteriën, die zich dagelijks om ons heen bevinden, die ons dikwijls ongemerkt veel nut stichten, doch ook tot last kunnen zijn en tevens om als gids te dienen in de huishouding, dus voor onze *moderne huisvrouw*.

Het is de tweede druk van de, door den auteur in den cursus van 1904/5 aan de Königsberg'sche Hoogeschool gehouden voordrachten, in 1908 in boekvorm uitgegeven. Gezuiverd van vreemde termen, hetgeen als een plicht in oorlogstijd (sic!) werd noodig geacht (500 waren het er!) ligt het boekje thans voor ons.

Na een kleine geschiedkundige inleiding volgen de hoofdstukken: 1. Vormleer der bacteriën. 2. Kweeking der bacteriën. 3. Ontleding van de afgestorven lichamen door de bacteriën. 4. Voortbrenging der levensenergie door dier, plant en bacterie. 5. Kringloop van de stikstof. 6. Landbouw-bacteriologie. 7. De landbouwkundige industrie en de bacteriën. 8. De alcoholische gisting. 9. Keukbacteriologie, benevens een groot aantal, gedeeltelijk als zelfstandige hoofdstukken op te vatten onderdeelen. Men ziet: een belangrijke verzameling van lezenswaardige opstellen! Enkele afbeeldingen en chemische formules illustreeren het boekje verder.

J. G. LE R.

Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten von CARL DIETRICH HARRIES, Berlin, Verlag von JULIUS SPRINGER, 1919; 252 pag.; prijs Mrk. 34 + 10% Teuerungszuschlag.¹⁾

In het in 1916 verschenen werk van HARRIES betreffende zijn onderzoekingen over de inwerking van ozon op organische verbindingen,²⁾ waren de oorspronkelijke verhandelingen onveranderd herdrukt en in groepen samengevat. Over de chemie der caoutchouckoolwaterstoffen heeft HARRIES echter thans een geheel nieuw werk geschreven, daarbij gebruik makende van eigen onderzoekingen, doch voorts van de publicaties van anderen en de patentliteratuur voor zoover mogelijk.

¹⁾ Tegen den huidige koers van f 0.13 per Mrk. bedraagt de Hollandsche prijs dus f 4.86; een groote boekhandel te 's-Gravenhage berekent f 10.20. Men trekke conclusies!

²⁾ Zie dit Weekblad 13, 770 (1916).

Het boek is verdeeld in 4 afdelingen, waarvan verreweg de belangrijkste zijn: I. Die natürlichen Kautschukarten, en II. Die künstlichen Kautschukarten.

In afdeling I worden achtereenvolgens behandeld: het uitgangsmateriaal voor onderzoekingen over de chemie der caoutchouckoolwaterstoffen, en de derivaten dezer verbindingen (verkregen door inwerking van Br, HCl, nitreuse dampen enz.). Vervolgens wordt de inwerking van oxydatie-middelen nagegaan, waarbij natuurlijk de onderzoekingen van HARRIES over de inwerking van ozon op caoutchouckoolwaterstoffen uitvoerig worden besproken. Hoofdstukken over vulcanisatie en over gutta-percha (hare derivaten en hare afbreking door ozon) besluiten deze afdeling.

Afdeling II opent met een uitvoerig historisch overzicht betreffende de *kunstmatige* caoutchouckoolwaterstoffen, waarin helaas het „prioriteitsvraagstuk” te sterk naar voren wordt geschoven. Vervolgens worden uitvoerig besproken de diverse syntheses van isopreen, butadieën, β - γ -dimethylbutadieën en α -methylbutadieën. Daarna volgt de bereiding van de kunstmatige caoutchoucoorten, t. w. van de normale en anormale (natrium) caoutchouckoolwaterstoffen, uit deze 4 uitgang producten.

In de afdelingen III en IV treft men hoofdstukken aan over: de constitutie van de caoutchouckoolwaterstof (formules HARRIES 1905 en 1914), de physiologische inzichten betreffende het ontstaan, de vraag als hoedanig de caoutchouckoolwaterstof in de latex aanwezig is, en over de vraag, hoe analytisch kunstmatige van natuurlijke rubber te onderscheiden.

Het boek is nagenoeg overal zuiver organisch-chemisch gehouden. De door HARRIES uitgevoerde experimenten, waarmee hij meent te hebben bewezen, dat gebonden zwavel na vulcanisatie volledig door extractie-middelen zou zijn te verwijderen, zijn aan ernstige kritiek onderhevig en zijn niet-bewijzend.¹⁾

De onderzoekingen over de synthetische rubbers zijn ook van zuiver organischen aard. De technische zijde van dit belangrijke vraagstuk, beschouwingen over de rol, welke de kunstmatige rubber in den oorlog in Duitschland heeft gespeeld²⁾ treft men niet aan.

Wij mogen HARRIES dankbaar zijn, dat hij tot een compilatie van zijn onderzoekingen op dit gebied is overgegaan. Iedere chemicus, welke zich nu of later met de chemie van natuurlijke of kunstmatige caoutchouc wil bezighouden zal dit werk ter hand nemen en het ongetwijfeld als een zeer betrouwbaren, organischen gids gebruiken. HARRIES' nieuwste boek kan dan ook niet anders dan ten warmste worden aanbevolen aan allen, welke zich op dat gebied bewegen.

Voorin het werk treft men een lijst van oorspronkelijke verhandelingen en van medewerkers op dit gebied aan. De uitvoering laat niets te wenschen over.

A. v. R.

1) STEVENS, India Rubber Journal 58, 261 (1916).

2) GOTTLOB, Gummi-Ztg. 33, 508 (1919).

The Chemistry of Colloids by RICHARD ZSIGMONDY, translated by ELLWOOD B. SPEAR; Industrial Colloidal Chemistry by E. B. SPEAR; Colloidal Chemistry and Sanitation by JOHN FOOTE NORTON; Uitg. JOHN WILEY & Sons, New-York, CHAPMAN & HALL Ltd., London. Te zamen 288 pag. Prijs: 13/6 nett.

Pag. 1-241 is een vertaling van den eersten druk van ZSIGMONDY's kolloïdchemie [besproken Chem. Weekbl. 9, 974 (1912)], deze uitgave is dus alreeds achterhaald door den tweeden Duitschen druk, die zich in vele opzichten gunstig onderscheidt van den eersten [besproken Chem. Weekbl. 16, 397 (1919)].

Het deel over toegepaste kolloïdchemie, hoewel zeven hoofdstukken omvattend, beslaat slechts 29 bladzijden; origineel in dit verband is de behandeling van de zuivering van afvalgasen, overigens wordt besproken de rubber, het looien, de melk, de kolloïde graphiet, klei en bodemkolloïden.

Deze hoofdstukjes wijzen meer op den samenhang met de kolloïdchemie dan dat ze dien samenhang uiteenzetten. Datzelfde geldt voor het slot-hoofdstuk over hygiënische vraagstukken, die in ruim vier bladzijden worden aangestipt.

H. R. K.

Die künstlerische Photographie. Ihre Entwicklung, ihre Probleme, ihre Bedeutung; von Dr. WILLI WARSTAT. Zweite, verbesserte Auflage. Mit einem Bilderanhang. Verlag und Druck von B. G. TEUBNER, Leipzig, 1919, 84 pp.

Dit boekje is als No. 410 in de bekende verzameling „Aus Natur und Geisteswelt”, verschenen en is een echt oorlogskind, wat betreft bindwerk en papier. Toetsen we den inhoud aan den titel, dan moet vooral de nadruk gelegd worden op „künstlerisch”, want de eigenlijke fotografie blijft feitelijk buiten beschouwing.

Het geheele werkje is dan ook een geestdriftig pleidooi voor kunst in de fotografie en als zoodanig beschouwd, kan het boekje verdienstelijk genoemd worden.

De eerste helft — Die Geschichte der künstlerischen Photographie — is interessanter dan het laatste gedeelte, omdat hier onderwerpen besproken worden, die men gewoonlijk niet in de boeken over photographie aantreft.

H. C.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Bij den dienst der Rijkslandbouwproefstations is, met ingang van 14 October, benoemd tot scheikundige tweede klasse Mej. Dr. A. REGENBOGEN, apotheker te Utrecht.

Te rekenen van 20 October is aan den Heer H. L. BUNING, chem. doct., op zijn verzoek, eervol ontslag verleend als assistent voor de scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden en voor het tijdvak van 1 November tot 31 December 1919 als zoodanig benoemd de Heer L. C. JANSE, chem. cand., te Leiden.

De Heer BUNING is benoemd tot assistent aan de Landbouwkundige Hoogeschool te Wageningen.

Met ingang van 1 November is aan den Heer J. DE GRAAFF, scheik. ing., eervol ontslag verleend als assistent voor de microbiologie aan de Technische Hoogeschool te Delft.

Aan de R.H.B.S. met 5 j.c. te Zierikzee, wordt tegen 1 Januari 1920 gevraagd een leeraar in de scheikunde (12 u.) en plant- en dierkunde (13 u.), totaal 25 uren (lab.-uren inbegrepen). Aanmelding wordt verzocht bij den inspecteur van het Middelbaar Onderwijs, Dr. G. H. Coors te 's-Gravenhage.

De firma P. VAN SON & Co., schrijffwarenfabriek te Deventer, vraagt tegen Januari of eerder een scheikundige voor laboratorium en bedrijf. Bij gebleken geschiktheid levenspositie gewaarborgd. Brieven worden ingewacht met uitvoerige inlichtingen en opgave van verlangd salaris.

Rotterdamsche Chemische Kring. Vergadering op Maandag 10 November 1919, des avonds ten 8 uur, in het Gebouw der 1^{ste} H.B.S. aan den 's-Gravendijkwal. Spreker: Dr. C. BLOMBERG (Amsterdam), Over eenige minder bekende titraties en hunne grondslagen.

Technologisch Gezelschap te Delft. Het bestuur heeft zich als volgt samengesteld: Prof. Dr. S. HOOGWERFF, oud hoogleeraar aan de Technische Hoogeschool te Delft, eere-voorzitter; R. HOUWINK, voorzitter; J. J. BOERSMA, secretaris (Delft, Hugo de Grootstraat 31); Mej. C. M. JELGERSMA, penningmeesteresse; H. HESSELINK, vice-voorzitter; G. H. ROLL, 2^e secretaris, 2^e penningmeester.

Vraag en aanbod.

Chemische producten.

Ter overneming aangeboden:

E. MÜLLER, Elektrochemisches Praktikum; Dresden, 1913, 224 blz.

Aangeboden: houtteerolie, koperjoduur, terpinhydraat.

Gevraagd: hars, kaliumnitriet, laurierolie, lycopodium, natriumnitriet.

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

Ontvangen boeken, brochures, enz.

Bulletin van het Deli-Proefstation, Medan, Sumatra. Gallobellicus Nicotianae Koningsberger door J. C. A. DEN DOOP.

Catalogue of Second-hand Books on Sale by W. HEFFER and Sons Ltd., Cambridge, England, 1919, No. 182.

BURGERSDIJK en NIERMANS, "Templum Zalomonis" Leiden, catalogus van de veiling 10-22 Nov. 1919.

Isis Revue Internationale consacrée à l'Histoire de la Science et de la Civilisation. Edited by GEORGE SARTON, D.Sc., No. 6 - Tome II (fasc. 2 et dernier).

Ingekomen verhandeling.

H. J. PRINS, The Reciprocal Condensation of Unsaturated Organic Compounds.

Correspondentie.

Naar de uitgever ons mededeelt, zal Dr. J. W. MELLOR in 6 deelen een „compendious survey of Inorganic and General Chemistry” het licht doen zien. Het eerste deel zal in 1920 verschijnen. „This will be the most comprehensive work on the subject which has hitherto been published in the English language”.

S. te D. De uitgever van „TREADWELL, Quant. Analyse” deelt ons mede, dat de bij dat boek behorende losse tabellen niet afzonderlijk verkrijgbaar zijn.

Ter bespreking zijn ontvangen:

W. H. TH. HARLOFF en H. SCHMIDT, Handleiding voor tropische witsuiker-fabricatie; 4^{de} druk, Amsterdam, 1919, 235 blz.
P. BROUÏER, Ionentheorie, Leipzig 1919, 51 blz.

Ingezonden.

In het Chem. Weekbl. No. 39 komt een ingezonden stuk van den Heer M. L. v. D. SCHAAFF voor betreffende „Mechanische voorstelling van het chemisch evenwicht”.

Ik wilde hierop met het volgende antwoorden:

1^o. het stijgen van een lichaam beteekent nog niet, dat het lichter geworden is, hoewel men hieraan het eerst zal denken: het milieu kan soortelijk zwaarder geworden zijn; bij een balans gebeurt dit stijgen ook, wanneer het tegenwicht vergroot wordt.

2^o. het ligt inderdaad in de bedoeling, dat de balans naar zijn oorspronkelijken stand terugkeert na de concentratievergrooting van een of meer der oorspronkelijke stoffen A, B, ..., hetgeen gebeuren zal, wanneer zij nieuwe hoeveelheden X, Y, ... leveren, welke in gedachte op de rechterschaal overgebracht worden. De concentraties der stoffen links verminderen, die van rechts op de schaal worden vergroot, hetgeen met de theorie in overeenstemming is.

Het gemak van mijn voorstelling is hierin gelegen, dat men zich eenvoudig de balans dwars door het evenwichtsteeken heeft te denken, zoodat de producten links en rechts er van op de schalen komen, om zich snel een denkbeeld te vormen van mogelijke verschuivingen.

Op quantitative vragen geeft de balans geen antwoord, daar de evenwichtsconstante hier niet tot uitdrukking te brengen is.

Amsterdam, 11 Oct. 1919.

F. K. STEPHAN.

Discussie gesloten. Red.

Verbetering.

Blz. 1374, regel 16 v. b., staat (overeenkomstig de ontvangen gedrukte mededeeling): Dr. Ds. J. RISSINK, lees: Dr. D. J. HISSINK.