

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, 11 Hooge Rijnwijk, Telefoon 1449.

Redactie-Commissie: Prof. Dr. N. Schoorl, S. Schwarz, Dr. A. J. C. de Waal, Prof. Dr. H. I. Waterman, scheik. ing.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam C., O.Z. Voorburgwal 115, Telefoon 48695.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aangeboden en gevraagde betrekkingen. — Prof. Dr. I. M. Kolthoff, De toepassing van uranyl-zinkacetaat als reagens voor het aantoonen en de quantitative bepaling van natrium. — Prof. Dr. I. M. Kolthoff, De titratie van geelbloedloozout met diphenylamine als interne indicator. — R. A. van Linge, scheik. ing., Een eenvoudige viscosimeter (laboratoriummededeeling). — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Ontvangen brochures, enz. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Candidaat-lid:

Dr. Willy Becher, chemicus, Bussum, Rostocklaan 6; voorgesteld door Mej. Drs. A. J. P. van Gastel te 's-Gravenhage en Dr. J. N. Elgersma te 's-Gravenhage.

Adresveranderingen:

Dr. H. J. Taverne, Alkmaar, Huize St. Augustinus, Emmastraat 12. (1 Juni).

L. C. J. te Boekhorst, chem. cand., Utrecht, Jansdam 12bis.

G. E. van Gils, chem. cand., Bandoeng, Oost Einde binnen 10, N. O. I. (voorloopig).

L. Cohen, scheik. ing., Tjepoe (Java), p/a B. P. M.

O. van Blommestein, chem., s.f. „Modjo“, Sragen (Java).

* * *

Van het „Niederrheinischer Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker“ is een uitnodiging ontvangen zoowel voor het Bestuur als voor de Leden van de Nederl. Chemische Vereeniging tot bijwoning van de vergadering met daaraan verbonden gemeenschappelijke maaltijd op Zondag 9 Juni te Krefeld.

Ondergeteekende zou gaarne opgave ontvangen van die leden, die van deze uitnodiging gebruik willen maken. Zoo spoedig mogelijk zal dan een programma met officieele uitnodiging worden toegezonden.

* * *

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

In deze rubriek worden opgenomen aanbiedingen van en vragen naar betrekkingen voor chemici. Alleen de leden van de Nederlandsche Chemische Vereeniging hebben het recht voor gevraagde betrekkingen van deze rubriek gebruik te maken. Aangeboden betrekkingen worden opgenomen van alle industrieelen of handelsfirma's, die een chemicus zoeken.

Aangeboden betrekkingen:

Maastricht, R.-K. Gymnasium en H. B. S. A en B. Met ingang van 1 September a.s. is te vervullen de betrekking van leeraar in scheikunde (25 uur). Brieven (geen stukken) aan den directeur, Dr. A. J. H. Thywissen, Maastricht.

* * *

De N.V. Nederl. Springstoffenfabrieken vraagt voor haar fabriek te Muiden een scheikundig ingenieur of daarmede gelijk te stellen kracht. Uitvoerige sollicitaties in te zenden aan haar kantoor te Amsterdam, Heerengracht 204. Bezoek uitsluitend aan oproeping.

* * *

De N.V. Philips Gloeilampenfabrieken vraagt voor hare Octrooi-afdeeling te Eindhoven een Octrooi-bezorger met electrotechnische of chemische opleiding. Brieven onder motto „Octrooi-bezorger“ met uitvoerige inlichtingen betreffende opleiding, eventueele praktijk, leeftijd, referenties enz. zoo spoedig mogelijk te richten aan de afdeeling Arbeid.

* * *

Nijmegen. Herhaalde oproeping. Met ingang van 1 September 1929 wordt bij het M.O. gevraagd een leeraar in scheikunde (met hoofdbevoegdheid voor scheikunde). Minimum aantal lessen voor den cursus 1929/1930: 17. Salaris volgens Rijksregeling 1e klasse. Inlichtingen verstrekt de Directeur der H.B.S. 5-jarige cursus. Inzending van stukken (adres op zegel) met *volledigen dienststaat vóór 24 Mei a.s. bij den Burgemeester.*

* * *

Gevraagde betrekkingen:

34. *Chemicus*, chem. docts. (bijvak natuurkunde), 3 jaar werkzaam als assistent, zoekt betrekking.

38. *Chemicus*, scheik. ing., 34 jaar; praktijk: suikercampagne, gasfabrieken, eenigszins op de hoogte van bacteriologie, zoekt betrekking.

52. *Chemicus*, chem. docts., 25 jaar, zoekt werkkring, liefst op electrochemisch-technisch gebied, niet aan Holland gebonden, gaarne bereid naar Indië te gaan.

61. *Scheikundig ingenieur*, diploma Delft 1926, oud 27 jaar, zoekt plaatsing. Praktijk: suikercampagnes, verfstoffen en textiel-oliën, veraffinage; prima referentiën. Voorkeur als bedrijfs-chemicus.

73. *Doctor in de scheikunde*, met praktijk als leider research-werk, wenscht anderen leidenden werkkring.

74. Gepromoveerd scheikundige zoekt gelegenheid op een scheikundig-pharmacologisch-bacteriologisch laboratorium wetenschappelijke arbeid (richting Unna—P. Ehrlich) uit te oefenen.

Wil zich ook geldelijk interesseeren in lang bestaande, goed renderende chemische fabriek met vooruitzicht in korten tijd als directeur geplaatst te worden.

De Secretaris-Penningmeester ontvangt gaarne bericht, indien opnemng in deze rubriek niet meer gewenscht wordt.

Dr. A. D. DONK, secretaris-penningmeester.

Verspronckweg 100, Haarlem, telef. 12928.

Aan de leden.

De secretaris verzoekt den leden dringend:

1. **boeken ter bespreking** uitsluitend aan te vragen bij den hoofdredacteur en niet bij den secretaris;
2. **adresveranderingen** uitsluitend op te geven aan den secretaris en niet aan den hoofdredacteur of aan den uitgever;
3. **klachten over de verzending** van het Chem. Weekblad en het Recueil eerst tot den uitgever en daarna tot den secretaris te richten; niet tot den hoofdredacteur.

Geschiedt dit niet, dan loopt men kans, dat de brieven of briefkaarten niet behandeld kunnen worden. Worden ze behandeld, dan ondergaan ze uiteraard vertraging en kosten ze dubbel werk en porto.

Wil men over meer dan één der punten 1, 2 en 3 berichten, dan gelieve men de moeite te doen, 2 of 3 briefkaarten te schrijven.

*) Deze oproeping kwam te laat in ons bezit voor de aflevering van 18 Mei. Daar het hier een herhaalde oproeping geldt, zal inzending op 25 Mei ook wel worden toegelaten.

545.15—1

DE TOEPASSING VAN URANYL-ZINK-
ACETAAT ALS REAGENS VOOR HET AAN-
TOONEN EN DE QUANTITATIEVE
BEPALING VAN NATRIUM

door
I. M. KOLTHOFF.

1. *Qualitatief.*

A. Streng¹⁾ had reeds gevonden, dat een oplossing van uranyl- en magnesiumacetaat zeer geschikt is, om natrium microchemisch te indentificeeren. Eerst veel later heeft A. Blanchetière²⁾ een toepassing van dit reagens gemaakt, om natrium gewichtsanalytisch te bepalen. Het gevormde gele kristallijne neerslag heeft volgens hem de samenstelling $(\text{UO}_2)_3\text{MgNa}(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Zooals te verwachten is, kan het door Blanchetière aangegeven reagens ook gebruikt worden voor het aantoonen van natrium³⁾.

Later ondervonden we echter moeilijkheden om het reagens met eenzelfde gevoeligheid te reproduceeren, en daarom werd getracht een beter voorschrift te vinden. Het bleek, dat een gevoelig reagens kan worden verkregen, door een geconcentreerde oplossing van zink-uranylacetaat in verdund azijnzuur te bereiden⁴⁾.

Bereiding van zinkuranylacetaat-reagens:

A:	Uranylacetaat (2 H ₂ O)	10 g.
	Azijnzuur (30 %)	6 g.
	Water	50 g.
B:	Zinkacetaat (3 H ₂ O)	30 g.
	Azijnzuur (30 %)	3 g.
	Water	50 g.

Nadat de zouten in A en B door verwarming zijn opgelost, worden de beide oplossingen gemengd. Na minstens 24 uur staan bij kamertemperatuur wordt de vloeistof door filtratie van het afgescheiden natriumzinkuranylacetaat gescheiden. (Natrium is steeds als verontreiniging in de gebruikte zouten aanwezig en het heeft geen zin, de reagentia door herhaalde zuivering natriumvrij te bereiden. De aanwezigheid van natrium is juist een voordeel, omdat het reagens daardoor verzadigd wordt met het moeilijk oplosbare tripelzout).

Het helder geel gekleurde filtraat wordt in Jena- of Pyrex flesschen bewaard, en verandert ook na lang staan niet.

Gebruikt men glas van inferieure kwaliteit, dan vormt zich bij het bewaren weer een kristallijne neerslag van het tripelzout.

Het zinkuranylacetaat is oplosbaar in water. Wil men het reagens toepassen om natrium aan te toonen, dan is het noodig, een kleine hoeveelheid vloeistof met een groote overmaat reagens te be-
deelen.

0.5 cc. oplossing met 4 cc. reagens:

500 mg.	Na p. l. direct een kristallijne precipitaat	
100 "	" " na 5 minuten staan duidelijke troebeling	
50 "	" " " 30 " " aantoonbaar	

¹⁾ A. Streng, Z. anal. Chem. 23, 115 (1884); 25, 538 (1886).

²⁾ A. Blanchetière, Bull. soc. chim. 47, 33, 807 (1923).

³⁾ I. M. Kolthoff, Pharm. Weekblad 60, 1251 (1923).

⁴⁾ I. M. Kolthoff, Z. anal. Chem. 70, 397 (1927).

Wanneer men na 1 uur staan beoordeelt, is nog 25 mg. Na per liter aantoonbaar. Dit correspondeert dus met een gevoeligheid van 0.013 mg. natrium in een halve cc. vloeistof.

Ook bij aanwezigheid van kaliumzouten kan de reactie worden toegepast. Men gaat dan uit van een oplossing, die niet meer dan 50 g. kalium per liter bevat, en beoordeelt na 15 minuten staan. Gevoeligheid 0.2 % Na in kaliumzouten.

Neemt men een sterkere oplossing, of wacht men een langeren tijd, dan wordt het kristallijne kaliumzinkuranylacetaat gevormd. Veel gevoeliger kan men natrium in kaliumzouten aantoonen, wanneer het grootste deel van het kalium met behulp van ammoniumperchloraat als perchloraat wordt afgescheiden. Voor bijzonderheden: zie „quantitatief gedeelte”. Op deze wijze is gemakkelijk minder dan 0.01 % Na in kaliumzouten aantoonbaar. Lithium is het eenige kation, dat storend werkt. Het lithiumtripelzout is ook moeilijk oplosbaar. Wanneer men werkt volgens het hier boven aangegeven voorschrift, geeft een oplossing met 1 g. lithium per liter spoedig een kristallijne neerslag. Beoordeelt men na enkele uren staan, dan gaat de gevoeligheid tot 200 mg. Li p. l. Een gevoeliger reagens op lithium kan men verkrijgen, door het reagens eerst met het lithiumtripelzout te verzadigen. De proeven voor het aantoonen en bepalen van lithium met een dergelijk reagens zijn in gang, en we hopen er later meer over te kunnen meedeelen.

Voor het aantoonen van natrium naast lithium moet een scheiding worden toegepast. Na een langdurig onderzoek zijn Dr. H. H. Barber en ik tot de conclusie gekomen, dat de beste methode is, om het lithium met ammoniumfluoride en alcohol als lithiumfluoride te verwijderen, het filtraat in platina met zoutzuur af te dampen, en in het residu op natrium te reageren. Bijzonderheden worden in het quantitatief gedeelte vermeld. Na toepassing der scheiding is het mogelijk 0.01 % natrium in lithiumzouten aan te toonen, en we vonden de aanwezigheid van dit alkali in alle goede handelszouten van lithium.

Overigens is het reagens zeer specifiek op natrium en buitengewoon geschikt, om dit element in verschillende zouten aan te toonen. Hieronder volgen enkele resultaten, die practisch belang hebben:

Zinkzouten: Zinksulfaat: 1 g. zout met 5 cc. reagens, men schudt tot de kristallen zijn opgelost. Een zuiver zout geeft ook na een uur staan een heldere oplossing. Bij aanwezigheid van 0.01 % natrium vormt zich na enkele minuten een duidelijk zichtbaar precipitaat, en zelfs 0.002 % Na is na 10 minuten staan nog aantoonbaar. Bij de beoordeeling van zinksulfaat op zuiverheid, kan men door de hoeveelheid zout te varieeren elke gevoeligheid bereiken, die men wenscht. Het zelfde geldt voor zinkchloride en zinksulfophenylaat. Door het laatste zout verandert de kleur van het reagens van kanariegeel naar bruingeel (reactie van het uranyl- met de phenolgroep). In handelszouten, welke voor medicinale doeleinden worden gebruikt, kon ik steeds natrium aantoonen; soms in zeer belangrijke hoeveelheden. Door omkristallisatie is het gemakkelijk te verwijderen.

Zinkacetaat: Het reagens is bijna verzadigd met zinkacetaat. Wanneer men dit laatste zout op de

aanwezigheid van natrium wil onderzoeken en men lost het door verwarmen in het reagens op, dan wordt het grootste deel bij het afkoelen weer uitgescheiden. Door een weinig water toe te voegen, kan men wel tot een resultaat komen, doch ten koste van de gevoeligheid. Beter is het a.v. te werk te gaan: 1 g. zinkacetaat wordt met 3 cc. geconcentreerd zoutzuur (natriumvrij; reactie op droogrest) in een porcelein schaalje op een waterbad ingedampd; het residu wordt met 5 cc. reagens bedekt en in een reageerbuis overgebracht. Na afkoelen tot kamertemperatuur moet de vloeistof helder zijn. Gevoeligheid 0.002 % natrium.

Zinkoxyde: 0.25 g. met 3 cc. gec. zoutzuur; vergelijk zinkacetaat.

Mangaanchloride: $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ „Kahlbaum“.

1 g. + 5 cc. reagens; na 10 minuten nog helder. Bij aanwezigheid van 0.002 % natrium troebel.

Kaliumaluminiumsulfaat: Daar groote hoeveelheden kalium storen, kan men hier niet van te veel zout uitgaan.

100 m.g. aluin + 5 cc. reagens; schud tot de fijn gewreven kristallen zijn opgelost. Oplossing moet na een uur nog helder zijn.

Gevoeligheid 0.01—0.02 % Na. Door verwijdering van het kalium als perchloraat kan men een veel grootere gevoeligheid bereiken. In aluminiumsulfaat levert de reactie geen moeilijkheden.

Ferrosulfaat en Mohr's zout: De oplossing van deze zouten in het reagens wordt snel geoxydeerd, waarbij de gele kleur eerst in geel-bruin, dan in bruin verandert, en ten slotte vormt zich een neerslag van basisch ferriacetaat.

Om goede resultaten te bereiken, moet men de zouten daarom eerst tot een zeer fijn poeder wrijven, zoodat ze snel kunnen oplossen.

Neem 0.5 g. van het fijne kristalpoeder en schud in een reageerbuis, die met een stop is afgesloten, met 5 cc. reagens, tot het zout is opgelost (1—2 minuten). De oplossing moet dan helder zijn. Gevoeligheid 0.02—0.04 % natrium.

Ferrichloride: Dit zout lost gemakkelijk in het reagens op, doch vormt een donkerbruin gekleurde vloeistof, waarin de aanwezigheid van een geringe hoeveelheid kristallijn neerslag moeilijk waarneembaar is. Op de volgende wijze kan men echter gemakkelijk natrium aantoonen: 0.5 g. zout wordt in 5 cc. reagens opgelost; na 5 minuten staan wordt de vloeistof voorzichtig afgegoten, en men beoordeelt, of er op den bodem een microkristallijn neerslag waarneembaar is (eventueel microscopisch bevestigen). 0.01 % natrium is op deze wijze eenvoudig aantoonbaar. (Men doet natuurlijk goed zich eerst te overtuigen, dat het ferrichloride een heldere oplossing in water geeft).

Kopersulfaat: 0.5 g. zout in 5 cc. oplossing; moet na 10 minuten staan helder zijn. 0.01 % Na duidelijke reactie.

Loodacetaat: 0.5 g. + 5 cc. reagens; los op door schudden of verwarmen. In het laatste geval na oplossen weer afkoelen. Na 5—10 minuten staan moet de vloeistof helder zijn. Gevoeligheid 0.003 % natrium.

Loodoxyde: Wordt door azijnzuur eerst in acetaat overgevoerd.

Bismuthnitraat: Bismuthzouten zijn in het reagens moeilijk oplosbaar, er worden basische acetaten

gevormd; vooral bij verwarmen. Het is zeer moeilijk een heldere oplossing te verkrijgen. 0.5 g. Bismuthzout wordt met 5 cc. reagens tot koken verwarmd en gefiltreerd. Het filtraat wordt tot kamertemperatuur afgekoeld en na 10 minuten staan beoordeeld. Gevoeligheid 0.005 % natrium.

Mercurichloride: 0.5 g. zout + 5 cc. reagens; de oplossing moet na 10 minuten staan nog helder zijn. (0.005 % Na).

Cadmiumchloride: 0.5 g. zout in 5 cc. reagens; als bij mercurichloride.

Ijsazijn: 1 cc. ijsazijn + 5 cc. reagens moet na 5 tot 10 minuten staan helder zijn (gevoeligheid 0.01—0.005 % Na).

Uit de enkele aangegeven voorbeelden blijkt, dat men in de meest uiteenlopende handelszouten natrium op eenvoudige en zeer gevoelige wijze kan aantoonen. Door van een geschikte hoeveelheid zout uit te gaan, heeft men het in zijn hand de gevoeligheid te kiezen, die men wenscht.

Anionen, zooals fosphaat, arsenaat, ferrocyanide, oxalaat en andere, die met uranyl of zink een moeilijk oplosbaar zout geven, storen en moeten worden verwijderd. Gewoonlijk zal men dit met het reagens zelf kunnen doen. (Voor fosphaat en arsenaat zie quantitatief gedeelte).

In plaats van 0.5 cc. der te onderzoeken oplossing met 4 cc. reagens te mengen, kan men in verschillende gevallen ook het volgende voorschrift volgen: 2 cc. oplossing, 2 cc. reagens en 2 cc. 96 %-igen alcohol.

100 mg. Na p.l. direct p.p.; 50 m.g. Na p.l. na 5 minuten, 25 m.g. Na p.l. na 10 minuten. Gevoeligheid 20 m.g. Na p.l. na een half uur staan. In kaliumzouten kan men zoo 0.1 % natrium aantoonen, wanneer de oplossing niet meer dan 5 g. kalium per liter bevat en na 10 minuten staan wordt beoordeeld. Het is mogelijk, dat de toepassing van alcohol bij de quantitatieve bepaling van natrium om economische redenen eenige voordeelen biedt, omdat men met minder reagens kan volstaan. Onze resultaten zijn tot dusverre echter nog niet erg gunstig.

2. Quantitatief gedeelte.

Zooals in het begin van dit opstel is vermeld, heeft Blanchetière in 1923 het magnesium-uranyl-acetaat toegepast voor de quantitatieve gewichts-analytische bepaling van natrium. Het tripelzout wordt in den anhydrischen vorm gewogen na anderhalf uur drogen bij 110°. A. Kling en A. Lassieur⁵⁾ vonden volgens zijn voorschrift bevredigende resultaten.

Wanneer men hun uitkomsten echter kritisch bekijkt, dan blijkt, dat de relatieve fout schommelt tusschen -6.0 en +3.0 %.

Crepaz⁶⁾ vermeldt dan ook, dat volgens zijn ervaring de methode niet nauwkeurig genoeg is voor een quantitatieve bepaling van natrium, terwijl Perietzeana⁷⁾ onlangs resultaten vond met een relatieve fout tusschen -3.5 en +4.1 % in oplossingen, die 0.23 tot 2.3 m.g. natrium bevatten.

⁵⁾ A. Kling en A. Lassieur, *Chimie & industrie* 12, 1012 (1924).

⁶⁾ Crepaz, *Ann. chim. applicata* 16, 219 (1926), *Chem. Abstracts* 20, 3144 (1926).

⁷⁾ Perietzeana, *Bull. soc. chim. România* 9, 17 (1927), *Chem. Abstracts* 22, 201 (1928).

Onze eigen resultaten zijn zelfs ongunstiger dan die van de geciteerde auteurs. Waarschijnlijk is een verbetering aan te brengen door de concentratie van magnesium- en uranylzout in het reagens van Blanchetière te vergrootten,

We mogen hier opmerken, dat het tripelzout volgens de werkwijze van Blanchetière verkregen, niet 9 moleculen water bevat, zoals hij aangeeft, doch 0—1 molecule. Na 20 uur drogen van het precipitaat bij 110° vonden we slechts een gewichtsverlies van 0.3%. H. H. Barber en I. M. Kolthoff⁸⁾ hebben om de genoemde redenen getracht een beter voorschrift uit te werken door gebruik te maken van het zinkuranylacetaatreagens.

Reagentia: 1. Zinkuranylacetaatoplossing (samenstelling zie kwalitatief gedeelte).

2. 95% alcohol verzadigd met het tripelzout.

3) Aether.

Voorschrift volgens Barber en Kolthoff: Een afgewogen hoeveelheid van het zout, die niet meer dan 8 m.g. natrium mag bevatten, wordt in 1 cc. water opgelost. (Indien de af te wegen hoeveelheid zout zoo gering is, dat de weegfout een merkbaaren invloed op het resultaat kan uitoefenen, lost men een grootere hoeveelheid in een geschikte hoeveelheid water op en weegt de oplossing. Daarna pipetteert men 1 cc. uit in een droog gewogen kolfje, waarin de precipitatie plaats heeft, en bepaalt het gewicht van het kolfje opnieuw. Al onze experimenten zijn op deze manier uitgevoerd).

Bij de zoutoplossing wordt 10 cc. reagens gevoegd, en het geheel zorgvuldig gemengd. Men laat het mengsel minstens 30 minuten staan en filtreert door een porcelein- of glasfilterkroes. Nadat het reagens zooveel mogelijk door afzuigen is verwijderd, wordt het neerslag quantitatief verzameld en tevens uitgewasschen door 5 tot 10 maal telkens 2 cc. reagens toe te voegen. Na elke wassing wordt het reagens door zuigen zooveel mogelijk verwijderd. De overmaat reagens wordt dan verwijderd, door het precipitaat 5 maal telkens met 2 cc. alcohol (zie reagentia hierboven) uit te wasschen en ten slotte door wasschen met aether. De hoeveelheid aether is zonder betekenis, omdat het tripelzout hierin onoplosbaar is. De filterkroes wordt met een vochtigen doek afgeveegd, in de kast van de balans geplaatst en na 10 minuten of langer staan gewogen. Het precipitaat heeft dan de samenstelling $(\text{UO}_2)_3 \text{ZnNa}(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Gewicht precipitaat $\times 0.01495 =$ gewicht natrium.

Opmerkingen: 1. De verhouding van het volumen oplossing tot dat van de toegevoegde hoeveelheid reagens moet 1:10 of grooter dan 10 zijn. Heeft men b.v. 2 cc. oplossing, dan wordt 20 cc. reagens toegevoegd. Het tripelzout is oplosbaar in water, doch onoplosbaar in het reagens. Vandaar, dat men de vreemde zouten verwijdert door eerst met het reagens zelf uit te wasschen en dan met alcohol, welke met het tripelzout is verzadigd.

2. De precipitatie van het tripelzout is een tijd-reactie. Men krijgt bevredigende resultaten, wanneer na een half uur of langer staan wordt gefiltreerd.

3. Bij toenemende temperatuur neemt de oplosbaarheid van het tripelzout sterk toe; daarom moet

de temperatuur der oplossing bij de precipitatie ongeveer dezelfde zijn als bij de filtratie.

Wanneer men niet al te hooge eischen aan de uitkomsten stelt, kan met 95%-igen alcohol worden uitgewasschen, en is het niet noodig de laatste met het tripelzout te verzadigen. Onder deze omstandigheden vonden we gewoonlijk een fout van -0.5% . De oplosbaarheid van het neerslag in 95% alcohol bij 22° bedraagt 0.5 mg. per cc. Eigenaardig is, dat de oplosbaarheid in absoluten alcohol veel grooter is, ongeveer 2 mg. per cc. bij 22°. Wanneer men sporen natrium quantitatief wil bepalen, is het noodig om met alcohol, welke met het neerslag is verzadigd, uit te wasschen.

5. *Eigenschappen van het uranylzinkacetaat*: Het zout is fraai kristallijn en betrekkelijk gemakkelijk oplosbaar in water.

Daar het reagens reeds verzadigd is met het tripelzout, is te verwachten, dat het neerslag daarin onoplosbaar is. Om dit te bevestigen, werd 300 mg. precipitaat met 500 cc. reagens gewasschen; het gewicht was daarna onveranderd.

In het begin van ons onderzoek trachtten we het neerslag in den anhydrischen vorm te wegen door bij 110° tot 140° te drogen. Het bleek, dat het kristalwater hardnekkig wordt vastgehouden, en het is bijna onmogelijk om al het water te verwijderen, zonder het zout te ontleden. Na drogen in vacuo bij 90°—110° was het mogelijk, de 6 moleculen kristalwater te verwijderen, zonder het tripelzout te ontleden.

Het kristalwater bevattende zout, zoals het na de beschreven behandeling wordt verkregen, is zeer stabiel bij kamertemperatuur. Zelfs na enkele dagen staan over geconcentreerd zwavelzuur of anhydrisch calciumchloride verloor het niet aan gewicht. Om de genoemde redenen besloten we daarom het verzamelde neerslag niet te wegen, doch het als kristalwaterhoudend tripelzout te drogen. Men bereikt daarmee bovendien het voordeel, dat de natriumbepaling op zeer eenvoudige wijze in korten tijd kan geschieden. Daar 1 molecuul van het tripelzout slechts 1 atoom natrium bevat, verkrijgt men uit zeer geringe hoeveelheden een groote hoeveelheid neerslag. 1 mg. natrium geeft 66.88 mg. tripelzout.

7. *Nauwkeurigheid der methode*: In onze proeven varieerden we de hoeveelheid natriumchloride tusschen 2.5 en 14 mg.

De afwijking van de theoretische waarde schommelde tusschen $+0.5\%$ en -0.2% . Indien we uitwaschten met alcohol, die niet met het tripelzout was verzadigd, lag de afwijking tusschen -1.1 en $+0.1\%$. De uitkomsten zijn dus zeer bevredigend. Voor bijzonderheden zij verwezen naar de mededeeling van Barber en Kolthoff (l. c. 1928).

7. *Inloed van andere zouten*:

Anionen, welke met het reagens een neerslag geven, moeten vóór de precipitatie van het natrium worden verwijderd. Organische anionen, welke storend werken, kunnen door verassing onschadelijk worden gemaakt. Van de anorganische storende anionen is fosphaat het belangrijkste. Eerst trachtten we dit ion met het reagens in een verdunde oplossing te verwijderen (onder deze omstandigheden precipiteert het natrium niet). Het neerslag is echter

⁸⁾ Barber en Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 50, 1625 (1928).

slijmerig, moeilijk uit te wasschen en bovendien absorbeert het een weinig natrium. Daarom verwijderen we het fosphaat in ammoniakaal milieu met magnesia-mixtuur (natriumvrij); en dampen het filtraat en waschwater op het waterbad in. In het residu wordt op de beschreven manier het natrium bepaald. De aanwezige magnesiumzouten hebben geen invloed op de uitkomst.

Van de kationen noemen we speciaal de storing door kalium en lithium. Ammonium-, zink- en calcium-zouten storen niet, zelfs wanneer ze in groote hoeveelheden aanwezig zijn. Voor het geval barium en strontium aanwezig zijn, doet men goed, een weinig bariumchloride bij het reagens te voegen en te filtreren. Dit verwijdert het sulfaat, dat gewoonlijk als verontreiniging aanwezig is.

Natrium naast kalium: In de meeste gevallen zal men van de aanwezige kaliumzouten geen storing ondervinden. Slechts dan, wanneer de verhouding van natrium tot kalium zeer ongunstig is (b.v. bij de natriumbepaling in kaliumzouten) zal dit element storen. Wanneer per cc. minder dan 50 mg. kaliumchloride aanwezig is, kan de natriumbepaling op de gewone manier worden uitgevoerd. Bevat de vloeistof 50 tot 150 mg. kaliumchloride per cc., dan worden te hooge uitkomsten gevonden ten gevolge van de kristallisatie van het kaliumtripelzout. Wanneer men lang genoeg met het reagens uitwascht, kan het laatste bijna volledig worden verwijderd. Indien echter meer dan 150 mg. kaliumchloride per cc. aanwezig is, wordt zooveel van het reagens voor de precipitatie van het kalium verbruikt, dat het natrium onvolledig wordt neergeslagen.

Bij de analyse van een mengsel van natrium- en kaliumzouten zal men goed doen, om voor iedere 50 mg. kaliumchloride 10 cc. reagens te gebruiken. Heeft men b.v. een mengsel van 10 mg. natriumchloride en 100 mg. kaliumchloride, dan voegt men bij 1—2 cc. der oplossing 20 cc. reagens. (We mogen hier opmerken, dat groote hoeveelheden kalium in den vorm van sulfaat storen, omdat het kaliumsulfaat in het reagens moeilijk oplosbaar is. Men zal dan goed doen, het grootste deel van het sulfaat met bariumchloride te verwijderen. Een overmaat bariumchloride hindert niet).

Indien men sporen natrium naast veel kalium wil bepalen, is het aangegeven voorschrift minder bruikbaar. Om het kalium onschadelijk te maken, zou men zulke groote hoeveelheden reagens moeten gebruiken, dat de methode te kostbaar zou worden. Veel beter is het dan, om het grootste deel van het kalium in den vorm van perchloraat te verwijderen. Het is niet noodig, om het gebruikelijke voorschrift voor de quantitative precipitatie van het kalium als perchloraat te volgen, omdat, zooals we reeds hebben gezien, vrij aanzienlijke hoeveelheden kalium geen invloed uitoefenen op de natriumbepaling.

Voor de verwijdering van het grootste deel kalium gebruikten we ammoniumperchloraat en alcohol. Indien het ammoniumperchloraat natrium bevat (1 g. + 10 cc. reagens moet helder zijn), kan het door omkristallisatie uit water eenvoudig worden gezuiverd.

Voorschrift: 1 g. kaliumzout wordt in 5 cc. water opgelost. Daarbij voegt men een warme oplossing van 2 g. ammoniumperchloraat in 3 cc. water en 25 cc. 95 %-igen alcohol.

Het mengsel wordt tot kamertemperatuur afgekoeld en gefiltreerd. De kristallen worden vijf maal telkens met 2 cc. 95 %-igen alcohol uitgewasschen. Het filtraat en de waschalcohol worden op het waterbad tot droog ingedampt. Men voegt bij het residu 1 cc. water en 10 cc. uranylzinkacetaat-oplossing en handelt verder, zooals bij de natriumbepaling is beschreven.

Bij onze proeven gingen we van zuiver kaliumchloride uit en voegden bekende hoeveelheden natriumchloride toe. Bij aanwezigheid van minstens 0.3 % natriumchloride was de relatieve fout kleiner dan 0.5 %. In kaliumchloride, dat 0.1 tot 0.2 % natriumchloride bevatte, vonden we de hoeveelheid natrium met een nauwkeurigheid van 1 tot 2 %. De methode levert dus zeer bevredigende resultaten.

Het aangegeven voorschrift kan ook worden toegepast, om natrium zeer gevoelig in kaliumzouten aan te toonen. Het uitwasschen van het afgescheiden perchloraat met alcohol is dan natuurlijk overbodig. 0,005 % natrium in een kaliumzout kan op de beschreven manier gemakkelijk worden aangetoond.

Natrium naast lithium: De grootste moeilijkheden ondervonden we bij de bepaling van natrium bij aanwezigheid van lithiumzouten. In het kwalitatieve gedeelte is reeds vermeld, dat lithiumzouten met het uranylzinkacetaat ook een vrij moeilijk oplosbaar tripelzout vormen. Het is daarom noodig, lithium van natrium te scheiden, alvorens het laatste quantitief te bepalen. Daar alle handelsprodukten van lithiumchloride natrium als verontreiniging bevatten, was het noodig een natriumvrij zout te bereiden. We volgden daarbij de alcohol-aether-methode. S. Palkin⁹⁾ vond, dat 1 g. lithiumchloride gemakkelijk in 10 cc. absolute alcohol en 1 druppel geconcentreerd zoutzuur oplost, de oplossing blijft helder na toevoeging van 50 cc. aether. Onder deze omstandigheden losten slechts 0.05 tot 0.1 mg. natriumchloride in de 60 cc. vloeistof op.

We trachtten daarom het lithiumchloride op deze wijze zuiver te krijgen, door de aetherisch-alcoholische oplossing in te dampen en het residu zwak te gloeien. Het verkregen product bevat echter nog sporen natriumchloride¹⁰⁾.

Een meer effectieve zuivering wordt verkregen door het lithiumchloride met ammoniumcarbonaat te precipiteeren. Het zoo verkregen lithiumcarbonaat was voor ons doel zuiver genoeg en is bij het volgende onderzoek gebruikt.

Bij de scheiding van lithium en natrium (en kalium) kan men de alcohol-aether-methode volgen, zooals deze zorgvuldig door Palkin (l. c.) is uitgewerkt. Practisch al het natriumchloride (en ook kaliumchloride) is in het medium onoplosbaar. Bij de toepassing dezer methode moet men echter zeker zijn, dat alle alkalizouten als chloriden aanwezig zijn. Wij trachtten natrium in handelsproducten van lithiumchloride te bepalen, doch ondervonden moeilijkheden door de aanwezigheid van sulfaat. Het lithiumsulfaat is ook onoplosbaar in het organische oplosmiddel. Men moet dus eventueel aanwezige sulfaten eerst verwijderen vóór men de scheiding kan toepassen.

We hebben daarom naar een ander voorschrift

⁹⁾ S. Palkin, J. Am. Chem. Soc. 38, 2326 (1916).

¹⁰⁾ Verg. ook Th. W. Richards en H. H. Willard, J. Am. Chem. Soc. 32, 4 (1910).

gezocht en ten slotte de fluoridemethode voor het doel gekozen. Lithiumfluoride is moeilijk in water oplosbaar, en is practisch onoplosbaar bij aanwezigheid van 35–40% alcohol en een overmaat ammoniumfluoride. De waterige oplossing van het lithiumzout wordt met een overmaat eener ammoniakale ammoniumfluoride-oplossing en met alcohol bedeed, en na overnacht staan gefiltreerd. Het filtraat wordt in een platina-schaal of kroes ingedampt en het residu met een overmaat zoutzuur behandeld en opnieuw tot droog ingedampt. In de rest kan het natrium op de beschreven manier worden bepaald.

Zuiverheid ammoniumfluoride en zoutzuur: 1 g. ammoniumfluoride wordt in een platinakroes met 10 cc. 6 N zoutzuur bedeed, de oplossing wordt tot droog ingedampt. Bij het residu voegt men 5 cc. uranylzincacetaat en spoelt de oplossing over in een reageerbuis. Na een half uur staan moet de vloeistof nog helder zijn.

De handelsproducten van ammoniumfluoride (C. P.) voldeden aan den beschreven eisch. Evenwel bevatten ze fluosilicaat, dat storend werkt. Om deze reden gebruiken we een ammoniakale oplossing van het fluoride, omdat het fluosilicaat in alkalisch milieu quantitatief in fluoride en silicaat wordt omgezet. Het reagens kan in een glazen flesch worden bewaard.

Ofschoon ammoniumfluoride met het uranylzincacetaat geen precipitaat geeft, maakt het de precipitatie van natrium veel minder gevoelig (complexvorming?). Daarom moet de overmaat fluoride met behulp van zoutzuur worden verwijderd.

Hieronder volgt een voorloopig voorschrift voor de scheiding van lithium en natrium. Dr. Barber en ik zijn nog steeds met de methode bezig, en ze is nog niet in alle details uitgewerkt.

Voorloopig voorschrift voor de bepaling van natrium in lithiumzouten: 0.2 g. van het lithiumzout wordt in 10 cc. water opgelost en met 5 cc. eener 10%-ige ammoniakale ammoniumfluoride-oplossing bedeed. Na toevoegen van 10 cc. 96%-igen alcohol laat men 20 uur staan, en filtreert over in een glasfilterkroes. Het lithiumfluoride wordt met kleine hoeveelheden 50%-igen alcohol, welke een paar druppels ammoniumfluoride bevat, uitgewassen (5 maal 2 cc.). Het filtraat wordt voorzichtig in platina ingedampt, en het residu opnieuw met 8 cc. 6 N zoutzuur afgedampt. De rest wordt in 2 cc. water opgenomen en met 16 tot 20 cc. uranylzincacetaat bedeed en verder behandeld als bij de quantitative natriumbepaling is beschreven.

Opmerkingen: a. In een afzonderlijk onderzoek met Th. Hansen¹⁾ was vastgesteld, dat de precipitatie van lithium volgens het aangegeven voorschrift volledig is. De methode kan worden toegepast (modificatie van het voorschrift van Carnot) voor de quantitative bepaling van lithium. Het op de filterkroes verzamelde en uitgewassen neerslag wordt bij 110°–120° gedroogd en als lithiumfluoride gewogen. Met varierende hoeveelheden lithium kregen we goede resultaten.

b. Indien meer dan 3% natrium in het zoutmengsel aanwezig is, weegt men het residu in de platinakroes na het afdampen met zoutzuur. Daarna voegt men een bekende hoeveelheid water toe, en pipeteert 1 cc. uit, weegt en bepaalt het natrium hierin volgens het algemeene voorschrift.

¹⁾ Thesis for Bachelor of Science in chemistry, Minnesota 1928.

Beter is echter in dit geval van minder zout uit te gaan, omdat bij aanwezigheid van groote hoeveelheden natrium een deel als natriumfluoride kan precipiteeren of door het lithiumfluoride wordt mee-geleep. Voor de bepaling van natrium naast willekeurige hoeveelheden lithium, is het aan te bevelen, om van niet meer dan 100 mg. lithium uit te gaan en dit te precipiteeren in 25% alcohol. Zooals reeds is vermeld, is de methode nog niet in bijzonderheden uitgewerkt, zoodat we op het oogenblik met deze meer algemeene opmerkingen moeten volstaan.

c. De beschreven methode is zeer geschikt, om sporen natrium in lithiumzouten aan te toonen. De gevoeligheid hangt af van de hoeveelheid zout, waarvan men uitgaat. In dit geval is het veiliger, om bij de quantitative precipitatie van het lithiumfluoride in 50%-ig alcoholisch milieu te werken. Het uitwassen van het fluoride is natuurlijk overbodig. Wanneer men van 0.5 g. lithiumchloride uitgaat, kan men nog 0.01% natrium aantoonen.

Er zijn nog mogelijkheden, om de vorming van het uranylzinc-natriumtripelzout voor andere bepalingen toe te passen. Het onderzoek wordt in die richting voortgezet.

Summary.

A summary is given of the application of uranyl-zincacetate as a reagent for the detection and the quantitative gravimetric determination of sodium.

Minneapolis, School of Chemistry of the Univ. of Minnesota, Januari 1929.

545.24 : 546.722.267.32

DE TITRATIE VAN GEELBLOEDLOGZOUT MET DIPHENYLAMINE ALS INTERNE INDICATOR

door

I. M. KOLTHOFF.

In het Chem. Weekblad beschreef de Heer H. Moll¹⁾ de gehaltebepaling van ferrocyaniden, welke op een conferentie van bij de geelbloedlogzoutfabricatie betrokken chemici op 12 April 1928 te Berlijn als standaardmethode is aangenomen.

Hierbij wordt het ferrocyanide met een zinksulfaat-oplossing getitreerd, en het eindpunt door „stippelen” met ferriammoniumsulfaat als indicator vastgesteld.

In het algemeen zal men slechts dan zijn toevlucht tot een stippelmethode nemen, wanneer er geen geschikte „interne” indicator is te vinden. Nu hebben W. H. Cone en L. C. Cady²⁾ gevonden, dat men de bekende titratie van zink volgens Galletti met ferrocyanide op eenvoudige wijze kan uitvoeren, door diphenylamine of diphenylbenzidine als internen indicator te gebruiken. Wel is waar zijn er verschillende factoren, die een belangrijken invloed op het resultaat kunnen uitoefenen (dit geldt ook voor de potentiometrische- resp. de stippelmethode), doch het bleek

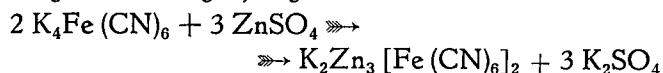
¹⁾ H. Moll, Chem. Weekblad 25, 657 (1928).

²⁾ Cone en Cady, J. Am. Chem. Soc. 49, 356 (1927); Kolthoff, Chem. Weekblad 24, 203 (1926).

ons na een uitvoerig systematisch onderzoek (met E. A. Pearson) in het laatste halve jaar, dat het mogelijk is een voorschrift te vinden, dat onder sterk wisselende omstandigheden goede uitkomsten geeft.

Het lag dus voor de hand om de methode ook toe te passen voor de titratie van ferrocyanide met een zinkoplossing van bekend gehalte. Het bleek, dat de uitvoering dezer methode veel eenvoudiger is dan de omgekeerde titratie.

Kaliumferrocyanide reageert met zinkoplossing volgens de vergelijking:



Heeft men natrium- of lithiumferrocyanide in de oplossing, dan moet men een voldoende hoeveelheid kaliumzout toevoegen, daar anders het normale zinkferrocyanide $Zn_2Fe(CN)_6$ wordt gevormd.

Wanneer men bij een aangezuurde geelbloedloozoutoplossing een weinig ferricyanide voegt, krijgt men een gele vloeistof, die door diphenylamine of diphenylbenzidine niet van kleur verandert. Bij de titratie met zinksulfaatoplossing vormt zich het witte kaliumzinkferrocyanide, dat een suspensie in de lichtgele vloeistof vormt. Tegen het einde der titratie verandert de tint iets naar groen, om bij het eindpunt plotseling scherp via een neutrale vaalgrauwe kleur naar violetblauw om te slaan. De verklaring der indicatorwerking is de volgende: Het diphenylamine is een oxydatie-reductie-indicator, welke eerst bij een betrekkelijk hoge oxydatie-potentiaal in het violet-blauwgekleurde chinoïde-oxydatieproduct van diphenylbenzidine wordt overgevoerd.

In een ferro-ferricyanide-oplossing is de oxydatie-potentiaal niet hoog genoeg, om den indicator te oxydeeren. Na de verwijdering van al het ferrocyanide met zink neemt de potentiaal sprongsgewijze toe en eerst dan wordt de indicator door het aanwezige ferricyanide tot de violet-blauw gekleurde verbinding geoxydeerd.

Voorschrift: Bij 50 cc. $\frac{1}{40}$ molaire kaliumferrocyanide voegt men 1 tot 4 druppels 1% diphenylamine (in sterk zwavelzuur), 1 tot 5 druppels 1% kaliumferricyanide-oplossing, 10 tot 20 cc. 4 N. zwavelzuur en titreert met een zinksulfaatoplossing (0.05 molaire) van bekende sterkte. Tegen het einde der titratie voegt men het reagens langzaam druppelsgewijze toe. De blauwe kleur, die door den invallenden druppel plaatselijk wordt veroorzaakt, verdwijnt bij het omschudden weer. Bij het eindpunt verandert de kleur plotseling van geel over muisvaal naar blauwviolet; de omslag is op één druppel scherp waarneembaar. Wanneer men in de buurt van het eindpunt niet voorzichtig titreert, kan men gemakkelijk te ver gaan, de kleuromslag heeft niet momentaan, doch in enkele seconden plaats. Indien „overgetitreerd” is, kan de overmaat zink zeer scherp met enkele druppels ferrocyanide teruggetitreerd worden. Heeft men juist tot het eindpunt getitreerd, dan verandert de blauw-violette kleur der vloeistof door toevoeging van één druppel ferrocyanide in geel.

Het is aan te bevelen de zinkoplossing op zuiver kaliumferrocyanide te stellen. De kleuromslag naar blauw-violet wordt n.l. niet precies bij het theoretische eindpunt gevonden, doch iets te vroeg. Indien

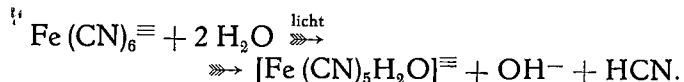
men op de aangegeven wijze zeer langzaam titreert, is de afwijking van de theoretische waarde -0.9% , titreert men betrekkelijk snel -0.5% ; wordt een geringe overmaat zink met ferrocyanide teruggetitreerd, dan is de afwijking -0.9 tot -1.0% .

Opmerkingen: 1: Evenals bij de titratie van zink met ferrocyanide oefenen neutrale zouten een invloed op de omgekeerde titratie uit. In het algemeen hebben ze een neiging, om het titercijfer nog meer te verlagen. Werd b.v. 2 g. ammoniumsulfaat bij 50 cc. $\frac{1}{40}$ molaire geelbloedloozout gevoegd en zeer langzaam getitreerd, dan was de afwijking van de theoretische waarde -2 tot -2.5% . Bij aanwezigheid van veel grotere hoeveelheden ammoniumsulfaat werd de afwijking weer kleiner, met 10 g. van dit zout werd het zelfde titercijfer gevonden als in de blanco proef zonder toevoeging van ammoniumsulfaat. Andere zouten, zoals natriumsulfaat of magnesiumsulfaat, hebben min of meer een analogen invloed. Daar deze zouten in handelsproducten (of ruwe producten) van kaliumferrocyanide niet in noemenswaardige hoeveelheden voorkomen, willen we niet verder in bijzonderheden treden.

2. Wanneer men met zoutzuur in plaats van met zwavelzuur aanzuurt, vindt men ongeveer 1% lagere uitkomsten.

3. Bij het bereiden der oplossing van kaliumferrocyanide in water is het aan te bevelen 1 g. soda per liter toe te voegen.

De oplossing is onder deze omstandigheden veel stabielere dan in gedestilleerd water, en blijft langen tijd kleurloos. In gedestilleerd water treedt spoedig een geelkleuring op ten gevolge van een photochemische ontleding van het ferrocyanide in aquopentacyaancomplex:



Daardoor neemt de oplossing in sterkte af.

4. De hoeveelheid 1% ferricyanide-oplossing, welke toegevoegd wordt, is binnen ruime grenzen zonder invloed op het resultaat. Met 1 tot 20 druppels ferricyanide werden dezelfde uitkomsten gevonden.

5. Terwijl bij de titratie van zink met ferrocyanide de hoeveelheid diphenylamine, die als indicator wordt toegevoegd, een vrij grooten invloed op het resultaat heeft, (0.04 cc. 0.05 molaire zinkoplossing verschil per druppel 1% diphenylamine-oplossing), is dit niet meer het geval bij de omgekeerde titratie.

Met 1 tot 5 druppels indicator worden dezelfde uitkomsten gevonden. Zelfs met grotere hoeveelheden (tot 20 druppels) vindt men den omslag van groengeel naar blauw-violet bij het zelfde punt; evenwel is de kleur dan niet stabiel; ze verbleekt bij staan en men moet meer reagens toevoegen, om den kleuromslag opnieuw waar te nemen. Waarschijnlijk wordt in het laatste geval de indicator door het ferrocyanide tot het kleurlooze diphenylbenzidine geoxydeerd, waarbij een aequivalente hoeveelheid ferrocyanide wordt gevormd. Voegt men nu opnieuw zinkoplossing toe, dan wordt het ferrocyanide in het onoplosbare zinkdubbelzout omgezet en het diphenylbenzidine tot de blauwe chinoïde-verbinding geoxydeerd.

6. In plaats van diphenylamine kan men ook een 1% oplossing van diphenylbenzidine in sterk zwavelzuur als indicator toepassen. Met 1 tot 10 druppels dezer oplossing werd de kleuromslag bij hetzelfde punt waargenomen. Toch is het gebruik van diphenylbenzidine niet aan te bevelen, omdat de kleurverandering minder geprononceerd is dan met diphenylamine.

7. Indien de ferrocyanide-oplossing sterk reduceerende stoffen bevat, kan de methode in haar eenvoudigen vorm niet langer worden toegepast. De reduceerende stoffen storen, omdat ze het ferricyanide in ferrocyanide overvoeren, en de kleuromslag van den indicator (oxydatie) is juist afhankelijk van de aanwezigheid van het oxydeerende ion.

Volgens de mededeeling van H. Moll bevatten ruwe producten geelbloedloogzout gewoonlijk wat sulfide, thiosulfaat en rhodanide. Bij aanwezigheid van deze reduceerend werkende ionen is de beschreven titratie onbruikbaar; de kleuromslag treedt niet langer op. Een gefractioneerde oxydatie der storende ionen (b.v. met broom) leverde geen goede resultaten, omdat het ferrocyanide tegelijkertijd voor een gering bedrag wordt geoxydeerd. We hebben de ferrocyanide-oplossing met een overmaat broomwater bedeed, zoodat alle reduceerende ionen volkomen geoxydeerd waren en een deel van het ferrocyanide in ferricyanide was overgevoerd. Daarna werd met zoutzure oplossing van stannochloride gereduceerd, tot de oplossing juist kleurloos was. Een geringe overmaat stannochloride werd met mercurichloride onschadelijk gemaakt. Deze methode leidde echter niet tot een bruikbaar voorschrift, omdat het stanni met ferrocyanide een neerslag geeft, en ook een deel van het mercuri onoplosbaar kwikferrocyanide vormt. Alleen wanneer met veel zoutzuur werd aangezuurd, kon de vorming der neerslagen voorkomen worden. Onder deze omstandigheden is de kleuromslag van den indicator bij de titratie met zink zeer vaag, en bovendien treedt het eindpunt veel te vroeg op.

Nu is het bekend, dat ferricyanide in alkalisch milieu sterk oxydeerend werkt; door hypobromiet wordt ferrocyanide langzaam en onvolledig geoxydeerd. De ferrocyanide-oplossing, welke de reduceerende stoffen bevat, werd daarom met natron alkalisch gemaakt en met een geringe overmaat broomwater bedeed. Sulfide, thiosulfaat en rhodanide worden dan volledig geoxydeerd, terwijl slechts een klein deel van het ferrocyanide wordt aangetast. Na de oxydatie der storende stoffen voegt men een geringe overmaat arsenigzuur-oplossing toe. Dit reduceert het aanwezige hypobromiet bijna oogenschijnlijk en het gevormde ferricyanide langzaam. Laat men 15 tot 30 minuten staan, dan neemt de zwak gele kleur hoe langer hoe meer in intensiteit af en ten slotte is de oplossing kleurloos. Nu wordt met zwavelzuur aangezuurd, indicator en ferricyanide worden toegevoegd en volgens het vroeger gegeven voorschrift wordt met zinkoplossing getitreerd. De overmaat arseenitrioxoxyde werkt in het zure milieu niet storend, omdat het het ferricyanide niet of misschien buitengewoon langzaam reduceert.

Voorschrift: Bij 25 tot 50 cc. der ferrocyanide-oplossing (welke reduceerende stoffen bevat) voegt men 2 tot 4 cc. 4 N natron en 10 cc. 0.1 N broomwater (indien niet voldoende, dan meer). De oplos-

sing, die duidelijk naar hypobromiet riekt, wordt dan met 10 cc. 0.1 N As_2O_3 bedeed, waarna men laat staan, tot de oplossing nagenoeg of geheel kleurloos is. Daarop wordt met 10—15 cc. 4 N zwavelzuur aangezuurd en verder gehandeld, zooals in het vroegere voorschrift is vermeld.

De kleuromslag is gemakkelijk met een nauwkeurigheid van 0.1 cc. zinkoplossing waar te nemen. De kleur verandert bij het eindpunt meer naar grauwbloauw, dan naar violet, en de omslag is niet zoo scherp als bij de directe titratie van ferrocyanide zonder voorbehandeling. Een eventueel toegevoegde overmaat zink kan scherp met ferrocyanide worden teruggetitreerd. Bij snel werken heeft deze terugtitratie voordeelen boven de directe titratie tot het eindpunt.

De beschreven methode kan ook met voordeel worden toegepast bij de analyse van een mengsel van ferro- en ferricyanide, of bij een onderzoek betreffende de ontleding van ferrocyanide-oplossingen.

In het mengsel van ferro- en ferricyanide wordt het eerste direct met zink op de beschreven manier getitreerd. Een ander deel der oplossing wordt met loog en een geringe hoeveelheid arseenitrioxoxyde behandeld. Nadat de vloeistof kleurloos is geworden, wordt aangezuurd etc. Het verschil tusschen beide titercijfers geeft het ferricyanide-gehalte.

De bruikbaarheid der beschreven methode bij aanwezigheid van reduceerende stoffen wordt door enkele cijfers in de volgende tabel gedemonstreerd.

25 cc. $\frac{1}{40}$ molair kaliumferrocyanide (met eventuele toevoegingen), getitreerd in zwavelzuurmilieu met ongeveer 0.05 molair zinksulfaat (theoretisch titercijfer 19.08 cc.).

Toegevoegde reduceerende stof	cc. 4N NaOH	cc. 0.1N Br	cc. 0.1N As_2O_3	Verbruikt cc. 0.05 molair zink	Opmerkingen
—	—	—	—	18.90 18.91 18.92	Directe titratie (langzaam)
—	2	—	—	18.90 18.95	
—	2	—	10	18.92 18.96	"
—	2	8	10	18.94 18.92	
10 m.g. KCNS 10 m.g. $Na_2S_2O_3$ 10 m.g. Na_2S	2	12	10	18.94	directe langzame titratie
18.96					
18.98				terugtitratie	
				18.92 18.94	

Er zij nadrukkelijk op gewezen, dat men na het toevoegen der arseenitrioxoxyde-oplossing bij de alkalische vloeistof voldoende langen tijd moet laten staan, tot de oplossing nagenoeg of geheel kleurloos is. Zuurt men te vroeg aan, dan worden te lage uitkomsten gevonden. De broom- en arseenitrioxoxyde-oplossing behoeven natuurlijk niet nauwkeurig gesteld te zijn.

Summary:

1. The direct titration of ferrocyanide with a zinc sulphate solution with the use of diphenylamine as an internal indicator gives excellent results.

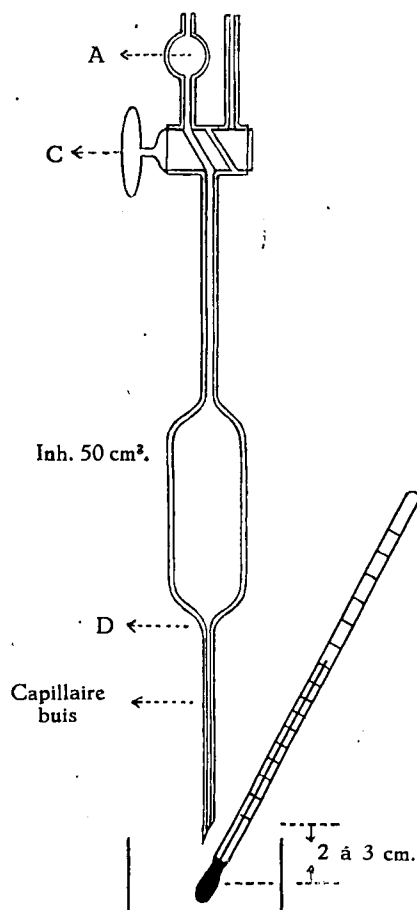
2. A procedure has been worked out, by which interfering substances with a reducing action are made harmless.

Minneapolis, School of Chemistry of the Univ. of Minnesota, Februari 1929.

681.2:532.13

LABORATORIUMMEDEDEELING.

Een eenvoudige viscosimeter. Voor het vergelijken der viscositeit van dextrine-oplossingen maak ik met goed gevolg gebruik van onderstaande pipet. Door A zuigt men de oplossing tot in de kraan. Dan draait men de kraan C een kwart slag om, plaatst den thermometer met het opvangschaaltje er zoodanig onder, dat de uitstroomende oplossing over het kwikbolletje van den gevoeligen thermometer



in het schaalje loopt. Daarna draait men kraan C weer een kwart slag om, en meet met behulp van een stopuurwerk hoe lang de uitstroomtijd tot merkstreep D is (vloeistofhoeveelheid 50 cm³). De temperatuuraflezing is noodig, ingeval moet worden vergeleken met vroegere metingen bij eventueel andere kamertemperatuur. Met behulp van een voor de standaardmonsters samengestelde tabel is het vergelijken zeer eenvoudig.

Zürich, April 1929.

R. A. VAN LINGE.

BOEKAANKONDIGINGEN.

530.145:539.15:531.19

1. A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien, Wellenmechanischer Ergänzungsband*. 351 blz., 30 fig.; Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig, 1929, ingen. 12 M., geb. M. 14.50.
2. *Probleme der modernen Physik*, A. Sommerfeld zum 60. Geburtstage gewidmet von seinen Schülern, uitgegeven door P. Debye, 221 blz., 52 fig.; S. Hirzel, Leipzig, 1928, ingen. M. 18.—, geb. M. 19.50.
3. R. H. Fowler, M. A., *Statistical Mechanics*. (The theory of the properties of matter in equilibrium), 570 blz., Cambridge, University Press, 1929, sh. 35.

1. Toen voor ongeveer 100 jaar Fresnel de golftheorie van het licht ontwikkelde, voerde Poisson in de zitting der Academie tegen hem aan, dat, wanneer het licht, zooals Fresnel beweerde, uit golven bestond, dan op eenigen afstand achter een cirkelvormig scherm een bijzonder heldere lichtvlek zichtbaar zou moeten zijn. Spoedig kon Fresnel triompheerend demonstreeren, dat dit inderdaad het geval was. In de laatste jaren hebben de Broglie en Schrödinger, in analogie met ideeën van Einstein over de verhouding tusschen „lichtkorpussels” en „lichtgolven”, de z.g. golfmechanica ontwikkeld, en deze golfmechanica laat ons nu als achtergrond van loopende electronen of atomen de z.g. ψ -golven zien. Nauwelijks werpt men hun tegen, dat men dan b.v. met de „korpuskulaire” kathodestrallen even goed interferentieproeven moet kunnen nemen als met licht of Röntgenstralen, of de experimentatoren toonen triompheerend aan, dat dit inderdaad zoo is. Men zie b.v. het belangwekkend referaat van Prins in *Physica* VIII, 1928, blz. 257. Een zoo diepgaande verandering van onze ideeën over het gedrag van materiele partikels kon niet zónder invloed op de meest uiteenlopende takken der physica blijven, en begint nu ook haar invloed op de scheikundige begrippen uit te oefenen.

Het boek van Sommerfeld behandelt systematisch dit nieuwe gebied van onderzoek; in het middelpunt staat het mathematische apparaat der atoomtheorie, (vnl. in aansluiting aan de theorie van Schrödinger) met toepassingen ook op problemen als dispersietheorie, photo-effect, Compton-effect. Molecuulproblemen worden slechts aangeraakt. Men mag verwachten, dat dit boek een vooraanstaande plaats in de rij der leerboeken der quantenmechanica zal innemen.

2. Bijna 30 leerlingen van Sommerfeld hebben hier bijdragen uit hun speciale studiegebieden geleverd; we zouden hier voor onzen lezerskring in het bijzonder willen wijzen op de artikelen van London over de golfmechanische interpretatie van de homöopolare binding, van Herzfeld over het calorisch effect bij oplossingen in dipoolvloeistoffen, van Grimm en Wolf over de sprongwijze eigenschappenverandering in reeksen van chemische verbindingen, van Pauling over het verband tusschen valentievragen en kristalstructuur, van Ott over een nieuwen kristalvorm van carborundum, en van Kossel over kristalgroel. Verder verwijzen we naar de bijdragen van Pauli, Heisenberg en Debye.

Men mag gerust beweren, dat deze „Jubelband” een „karakteristieke doorsnede” door de hedendaagsche stroomingen in de physica der materie geeft.

3. De voortschrijdende vervanging van klassiek-mechanische voorstellingen door die der quantentheorie dwingt tot een overeenkomstige diepgaande „omvorming” der statistische mechanica en van al haar toepassingen. Het omvangrijke werk van Fowler is op het oogenblik wel de modernste samenvatting van dit zich zoo snel ontwikkelende gebied. (Een zeer duidelijke inleiding in deze questie's vindt men in G. E. Uhlenbeck, *Over statistische methoden in de theorie der quanta*, Diss. Leiden 1927, uitgever M. Nijhoff, 's-Gravenhage).

Men vindt bij Fowler niet alleen een zeer volledige behandeling der oudere problemen, zooals theorie der ideale en niet-ideale gassen, dissociatie en verdamping, warmtestraling, Nernst-theorema en chemische constanten, doch ook de theorie van Born der kristallen, de theorie van Debije der oplossingen, de theorie van Eddington over het inwendige van de sterren. Hoofdstuk 18 behandelt ook kort de chemische reactiesnelheid in gasvormige systemen.

Talrijke figuren en tabellen brengen de theorie in nader contact met de experimenten. Het mathematisch apparaat is zeer volledig ontwikkeld. Daar het werk als een Adams-prize-geschrift 1923—1924 is ontstaan, kon het ingrijpen der z.g. Bose-Einstein- en Fermi-Dirac-statistieken en de golfmechanica slechts kort aan het einde van het boek behandeld worden.

P. Ehrenfest.

* * *

676(059)

Directory of paper makers of Great-Britain & Ireland for 1929; London, Marchant Singer & Co., 53e Jaarg., 276 blz., 5/—.

't Bekende jaarboek der britsche papierindustrie verschijnt reeds voor de 53e maal. Wel een bewijs, dat er in kringen van papierproducenten en -afnemers behoefte bestaat aan een naslawerk als dit, hetwelk antwoord geeft op alle vragen, die in deze branche voorkomen: lijsten van fabrieken, firma's, papierqualiteiten, -merken enz.

O. J. Oppenheim.

* * *

661.731 : 577.15.062(08)

Wandtafeln zur Gärungsbakteriologie von W. Henneberg, Tafel VI, Gärungssessigfabrikation. Paul Parey, Berlin S. W. II, 1928, R.M. 9.50.

Een goed uitgevoerde wandplaat, waarop nuttige en schadelijke azijnbacteriesoorten en eenige andere op de azijnfabrikatie betrekking hebbende bacteriën en ook gisten en schimmelachtige micro-organismen zijn afgebeeld. Een „Begleittext“ geeft een beschrijving.

L. E. den Dooren de Jong.

* * *

613.2(023)

Food and Health by A. B. Callow, Oxford University Press, London, 1928, 93 pag., 2 sh. 6.

Een vlot geschreven boekje, waarin op populaire wijze de betekenis van een juiste voeding, vooral met betrekking tot de vitamines, wordt uiteengezet. Het lijkt mij een geschikt werkje voor de meer ontwikkelde leerlingen van huishoudscholen.

L. E. den Dooren de Jong.

* * *

778.31(021)

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgeg. von Prof. Dr. Emil Abderhalden. Abt. II, Physikalische Methoden, Teil 2, Heft 6. A. Köhler—Jena, Mikrophotographie, met 93 afbeeld. en 287 pag. Berlin—Wien, Urban & Schwarzenberg, 1927, R.M. 15.—.

Het behoeft wel geen betoog, dat wanneer de leider der microphotographische afdeling van de firma Zeiss, tevens uitvinder van het apparaat voor opnamen van microphotographieën met ultra-violetlicht een handleiding schrijft over zijn vak, zulk een werk in uitnemende handen is.

Achtereenvolgens worden o.a. behandeld: 1. de microphot. met zichtbaar licht; de verlichting van het object, de afbeelding en vergroting van het object op het matglas, de techniek van het opnemen en afdrucken, de theorie van de werking van het licht op de photogr. plaat, de lichtfilters, de verschillende objectieven, ocu-

lairen, homalen en condensoren, de lichtbronnen, het opnemen in gepolariseerd licht, met opvallend licht, de kleurenmicrophot.; 2. de microphot. met ultra-violetlicht; 3. de stereoscopische opnamen.

Het is alleen jammer, dat de donkereveld microphot. zoo vluchtig wordt behandeld. Maar overigens is dit een werk, dat ieder, die met een Zeiss-installatie is toegerust, moet bezitten en dat ook anderen van veel nut kan zijn.

L. E. den Dooren de Jong.

* * *

608 : 658.32(022)

Erfinderbeteiligung. Versuch einer Systematik der Methoden der, Erfinderbezahlung unter besonderer Berücksichtigung der chemischen Industrie von Dr. Lothar Beckmann. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin W. 10, 1927, Mk. 7.50, kart. Mk. 8.—.

Een onderwerp, dat zoo uitvoerig behandeld wordt als het onderhavige, moest bij het doorwerken volledige voldoening schenken. Toch dunkt ons, dat ook de schrijver zelf niet tevreden is met zijn werk, en dit omdat hij niet in staat was de ideale oplossing der problemen te geven.

Het boek bevat zeer interessante beschouwingen en dient in de bibliotheek van iedere grootindustrie aanwezig te zijn. Toch zal in de meeste gevallen de oplossing van moeilijkheden niet op papier gezocht moeten worden, doch moeten afhangen van de standing der betreffende zaken.

L. A. v. Bergen.

* * *

547.458.8(022)

Heuser, Lehrbuch der Zellulosechemie. Verlagsbuchhandlung Gebr. Borntraeger, Berlin; 3. Aufl., 1927, geb. 16.80 Mk.

De nieuwe Heuser is een boek, waarnaar men verlangde. De vroegere druk was goed, de nieuwe is beter. De verschillende hoofdstukken zijn aan de nieuwere feiten aangepast, onjuistheden geëlimineerd en er werd een kort hoofdstukje over het Röntgenonderzoek der cellulose bijgevoegd. Bovendien wordt op prijszwaardige wijze aan het einde der verschillende hoofdstukken een literatuurlijst aangegeven, die voor dengene, die een of ander punt nader wil bestudeeren, haast onontbeerlijk is.

Wij zijn overtuigd, dat een volgende druk weer herziening noodzakelijk zal maken, hetgeen wel weer een uitbreiding van het boek tengevolge zal hebben.

Naar wij hopen, blijft dan bewaard het hoofdstuk over de „Konstitution der Zellulose“, omdat hierin tusschen de regels door een stuk cellulosegeschiedenis te lezen valt, die ook later zijn belang zal behouden.

L. A. v. Bergen.

* * *

661.42 : 541.121(022)

John E. Teeple, The Industrial Development of Searless Lake Brines. Chemical Catalog Co., New-York, 1929, 8°, 192 blz.; geb. \$ 3.—.

Dit boekje is uit meer dan een oogpunt merkwaardig en aan te bevelen. In het tweede gedeelte zijn opgenomen gegevens voor het evenwicht van voorkomende zoutmengsels met diagrammen, zoodat het een merkwaardige toepassing geeft van het betreffende hoofdstuk der physische chemie en duidelijk laat uitkomen, wat dit voor de praktijk kan beteekenen. De noodzaak voor het maken van deze diagrammen en het opstellen der gegevens wordt aangetoond in een der eerste hoofdstukken van het boek.

Een hoofdstuk over de eerste jaren van de verwerking der zouten is van belang wegens de bespreking der ondervonden moeilijkheden, die in analoge gevallen natuurlijk ook kunnen voorkomen, zoodat dit hoofdstuk beschouwd mag worden als van groot belang voor de opvoeding tot de techniek; ditzelfde geldt ook voor de

beschrijving van de tegenwoordig werkende inrichting, die later wordt gegeven. Hoofdstuk V, dat speciale dingen van het op te lossen probleem behandelt, is van veel waarde voor hen, die als leiders in de chemische industrie (of in een andere) willen slagen. De psychologische kant van enkele dingen wordt hier op aardige wijze naar voren gebracht en de gegeven raad is zeker het overdenken, onthouden en opvolgen waard. Het boekje (dat schijnbaar veel te hoog in prijs is) verdient zeker door velen bestudeerd te worden, zelfs al vindt men het bestudeeren der talrijke evenwichtsdiagrammen wat droog.

J. F. van Oss.

* * *

530.145 : 539.15(022)

The New Quantum Mechanics by G. Birtwistle.
At the University Press, Cambridge, 1928, 288 blz.
en register, 16 sh.

Wanneer we in aanmerking nemen, dat het vorige boek van dezen schrijver: „The Quantum Theory of the Atom” in 1926 verscheen en nog juist de eerste publicatie van Heisenberg kon opnemen, kunnen we nagaan, hoe snel zich de nieuwe quantenmechanica ontwikkeld heeft. Want dit boek geeft slechts een overzicht over 2 jaren: 1925 tot en met 1927. Er worden dus behandeld de matrix-theorieën van Heisenberg, Born en Jordan, de theorie van Dirac, de golfmechanica van Schrödinger en de Broglie en de nieuwe statistische methoden van Bose, Einstein, Fermi en Dirac. De resonantiethorie van het heliumspectrum en de speculaties van Bohr over de grenzen, door de quantentheorie gesteld aan onze proef-ondervindelijke methoden, sluiten dit interessante boek, dat bestemd is voor diegenen, die wiskundig goed onderlegd zijn.

’t Is te hopen, dat de schrijver blijft voortgaan met dit systeem, nl. op gezette tijden een overzicht te geven van de resultaten, bereikt in de juist afgelopen jaren. De uitgever heeft het werk keurig verzorgd.

E. S. Levison.

* * *

54(0712)

A. J. Lichtenbelt, Beknopt leerboek der scheikunde.
Uitgave Tjeenk. Willink, Zwolle, 1929, 100 blz.,
f 1.10.

Het ideaal van elken leeraar is uit zijn eigen boek te doceeren. Dit is gemakkelijker dan dikteeren en spaart veel tijd uit. Een bezwaar is, dat er zooveel boeken verschijnen, die slechts voor den schrijver en zijn leerlingen waarde hebben. Er staan in dit boek overigens wel aardige dingen.

H. J. Edelman.

* * *

666.5 : 535.391.08

An Investigation of the Translucency of Porcelains
(Bulletin No. 154 of the Illinois Engineering Experiment Station) by Cullen W. Parmelee and Pierce W. Ketchum. 26 blz., Publ. Univ. Illinois, Urbana, 1926.

Deze brochure geeft een overzicht van metingen verricht over de opaciteit van enkele porcelainsoorten, en wel met behulp van een photocel. Hoewel dit toestel een geheel objectieve photometrie mogelijk maakt, moet toch betwijfeld worden, of het gebruik ervan aanbeveling verdient, daar haar gevoeligheid geenszins samenvalt met die van het oog, voor zoover betreft de gevoeligheid voor verschillende kleuren. Niettemin is het werkje van belang voor hen, die zich met opaciteitsmetingen wenschen bezig te houden.

C. J. van Nieuwenburg.

CHEMISCHE KRINGEN.

Arnhemse Chemische Kring. In de vergadering van 14 Mei jl. werd tot voorzitter gekozen Dr. Ir. W. Wessel, tot penningmeester de Heer M. Lobstein, apotheker, zoodat het Bestuur als volgt is samengesteld: Dr. Ir. W. Wessel, voorzitter, Mej. Ir. J. J. Dingemans, secretaresse (Boulevard 1a), M. Lobstein, apotheker, penningmeester.

Dr. Baljet en Dr. Wessel hielden daarna korte voordrachten resp. over: „Jodium in inwendige organen na uitwendige toepassing” en „Octrooirecht”.

Hierna vereenigden een 15-tal leden met hunne dames zich aan een souper, ter gelegenheid van het 5-jarig bestaan van den Chemischen Kring.

PERSONALIA, ENZ.

Prof. Dr. J. Coops Jr. Dr. Coops, onlangs benoemd tot hoogleeraar in de scheikunde aan de Vrije Universiteit te Amsterdam, werd in 1894 te Amsterdam geboren. Na het lager onderwijs grotendeels te huis te hebben genoten, bezocht hij de H. B. S. te Apeldoorn en legde in 1913 het eindexamen te Arnhem af. In Januari 1919 slaagde hij voor het examen voor scheikundig ingenieur; in Juni 1924 promoveerde hij (met lof) tot doctor in de technische wetenschap op een proefschrift „De stereoisomerie der wijnsteenzuren in verband met de complexvorming met boorzuur”. Na in 1917 en 1918 assistent te zijn geweest van Prof. Böeseken, werd Dr. Coops in Sept. 1918 benoemd tot assistent voor de technische vakken (scheikunde, scheik. technologie, natuurkunde en electrotechniek, warenkennis) aan de Nederl. Handelshoogschool te Rotterdam. Sedert 1922 werkte hij samen met Prof. Verkade, hoofdzakelijk op calorimetrisch gebied.

Zijn publicaties zijn de volgende:

- Met J. Böeseken: De configuratie der wijnsteenzuren. Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 29, 368 (1920).
Met P. E. Verkade: Bromination of glutaconic acid and its diethyl ether. Rec. trav. chim. 39, 586 (1920).
Met P. E. Verkade en H. Hartman: Calorimetric researches I. Ibid. 41, 241 (1922).
Met P. E. Verkade: Calorimetric researches IV. Ibid. 42, 205 (1923).
Verbrandingswarmte van enkele wijsteenzuurderivaten. Handel. 19e Natuur en Geneesk. Congres.
Met P. E. Verkade: Calorimetric researches VI. Rec. trav. chim. 43, 561 (1924).
Met P. E. Verkade: Calorimetrische onderzoekingen VII. Chem. Weekblad. 21, 282 (1924).
Met P. E. Verkade en H. Hartman: Over de moleculaire verbrandingswarmte der opvolgende termen van homologe reeksen. Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 33, 766 (1924).
Met P. E. Verkade en H. Hartman: Calorimetric researches VIII, IX. Rec. trav. chim. 44, 206, 983 (1925).
Met E. Cohen, P. E. Verkade, Saburo Miyake en J. A. v. d. Hoeve: Het gebruik van salicylzuur als standaard in de calorimetrie, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 35, 48 (1925).
Met P. E. Verkade: Einige Bemerkungen anlässlich einer Abhandlung der Herren Jaeger und V. Steinwehr „Ueber die Festsetzung der Verbrennungswärme von Normalsubstanzen. Z. physik. Chem. 118, 123 (1925).
Met P. E. Verkade: La proposition d'établissement d'un second étalon thermochimique (Réponse à M. W. Swietoslawski). Bull. soc. chim. 37, 1536 (1925).
Met P. E. Verkade en H. Hartman: Calorimetric researches X, XI, XIII. Rec. trav. chim. 45, 373, 545, 585 (1926).
Met P. E. Verkade: The heat of combustion of salicylic acid (A reply to E. Berner). J. Chem. Soc. 1926, 1437 (1926).
Met J. Böeseken: The use of boric acid for determining the structure of various organic compounds. Rec. trav. chim. 45, 407 (1926).
Met P. E. Verkade: The preparation of myristic acid from nutmeg butter and ucububa fat (Some remarks on the botanical origin of the latter). Ibid. 46, 528 (1926).
Met P. E. Verkade: Calorimetric researches XIV. Ibid. 46, 903 (1926).
Een fractioneerkolom voor vacuumdestillatie. Chem. Weekblad 24, 462 (1926).
Met P. E. Verkade: Refractivity of normal saturated monobasic aliphatic acids. Rec. trav. chim. 47, 45, 415 (1928).
Met P. E. Verkade: An investigation as to the accuracy of Stohmann's thermochemical data. Ibid. 47, 606 (1928).

- Met P. E. Verkade: The ratio of the heats of combustion of benzoic acid and salicylic acid (a reply to E. Berner). *Ibid.* 47, 709 (1928).
- Met P. E. Verkade: Further remarks on the method proposed by Swietoslowski for the correction of the older thermochemical data. *Ibid.* 47, 701 (1928).
- Met P. E. Verkade, Chr. J. Maan en A. Verkade-Sandbergen: Kalorimetrische Untersuchungen XV. *Ann.* 467, 217 (1928).
- Met P. E. Verkade: Das Vorkommen von unpaaren Fettsäuren in natürlichen Fetten, Oelen und Wachsen I. *Biochem. Z.* 206, 468 (1929).

* * *

Voor de Natuur-philosophische faculteit der Amsterdamsche studenten en voor de Biologische sectie van het Genootschap ter bevordering van natuur-, genees- en heekunde zal Prof. Dr. A. J. Kluyver drie lezingen houden over: „De grondslagen der biochemie” in de kleine collegezaal van het chemisch laboratorium, N. Prinsengracht, Amsterdam. De eerste vond plaats op 24 Mei over „Analyse der biochemische processen”. De andere twee zullen worden gehouden op 31 Mei, 8 uur, over „Het wezen der biokatalyse” en op 7 Juni, 8 uur, over „De agentia der biokatalyse (enzymen)”.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, Mejuffrouw J. E. Rusting.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de Heeren M. C. Geerling en J. Hoekstra.

* * *

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is bevorderd tot doctor in de technische wetenschap, op proefschrift „Bijdrage tot de kennis van eenige voor de reukstofindustrie belangrijke aromatische allyl- en propenyl-verbindingen”, de heer R. Priester, scheikundig ingenieur, geboren te Wadenoijen.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen zijn geslaagd: voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde E de Heer J. van Julsingha, voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F de Heer A. Knottenbelt en voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde K de Heer W. Meyering.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- C. D. Hurd, The pyrolysis of carbon compounds; New-York, The Chem. Catalog Co., Inc., 1929, 807 blz.
- R. Fortrat, Introduction à l'étude de la physique théorique, IVe fascicule: Électricité et magnétisme; Paris, Librairie scientifique Hermann & Cie., 1929, 180 blz.
- A. Defretin, Cours d'électricité industrielle, Tome premier; Paris, Librairie scientifique Hermann & Cie., 1929, 582 blz.
- O. de Vries, De beteekenis der chemie voor de medische wetenschappen en de wetenschappelijke vorming; Buitenzorg, Archipel drukkerij, 1929, 24 blz.
- H. Horton Sheldon and E. N. Grisewood, Television; New-York, D. van Nostrand Co., Inc., 1929, 194 blz.
- E. Parow, Handbuch der Stärkefabrikation, 2. Aufl.; Berlin, Paul Parey, 1928, 767 blz.
- J. Dewey, Experience and nature; Chicago, The Open Court Publ. Co., 1929, 443 blz.
- W. Münder, Autobedarfs- u. -Pfleagemittel; Spezialputzmittel für Autobeschläge u. dgl.; Augsburg, Verlag f. Chemische Industrie H. Ziolkowsky G. m. b. H., 1929, 20 blz.
- L. Singer, Anorganische und organische Entfärbungsmittel; Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff, 1929, 251 blz.
- W. Ostwald, Elektrostatik in der Biochemie; Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff, 1929, 183 blz.
- The Analyst 54, No. 638 (1929).
- A. C. Willard, A. P. Kratz and V. S. Day, Investigation of warm-air furnaces and treating systems; Urbana, Engineering Experiment Station, 1929, 116 blz.

ONTVANGEN BROCHURES, ENZ.

(gratis beschikbaar voor belangstellenden).

- F. E. Richart, A. Brandzaeg and R. L. Brown, The failure of plain and spirally reinforced concrete in compression; Urbana, Eng. Experiment Station, 1929, 74 blz.

- H. Stadlinger, 20 Jahre Cellon. Köthen, Verlag der Chemiker-Zeitung Otto von Halem, 1929, 6 blz.
- H. Stadlinger, Einheitliche deutsche Untersuchungsmethoden für Kunstseide, Die Kunstseide, 1928, Nr. 5 en 6.
- H. Stadlinger, Ist Azetatseide eine deutsche oder englische Erfindung? Heidelberg, Melland Textilberichte, 1929, Nr. 3.
- Discussieverslagen Efficiency-dagen 1928 van het Nederlandsche Instituut voor Efficiency.
- 28ste Jaarverslag handelende over het jaar 1928 van de Vereniging tot bevordering van de opleiding tot instrumentmaker.
- L. Elion, Zur Frage der Hefemenge bei Backversuchen; Die Mühle, 65, Heft 32 (1928).
- List of Lectures delivered before the Royal Society for the Encouragement of Arts, Manufactures and Commerce.
- „Norit” and its application in the glucose industry; General Norit Co., Ltd., Amsterdam.
- Bedrijfsstudiegroepen, Nederlandsch Instituut voor Efficiency, 1928.
- W. Tombrock, Matter & logic, an attempt at a logical explanation of material properties and natural phenomena, 1928.
- W. Tombrock, Atomic electricity explained and explained away, a plain hypothesis about the structure of ether, protons and electrons.
- W. Tombrock, De grenzen van wetenschap en van geloof. Lijst der mededeelingen van het Centraal Rubberstation.
- Giornale di bibliografia tecnica internazionale, Gennaio-Febrario 1929, Anno VII.
- Forschungen und Fortschritte 5, 133 (1929).
- Christmas catalogue 1928 of the Baker's Great Bookshop.
- Catalogue de la Section Argentine du Musée Permanent dans le Palais Mondial de Bruxelles.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

H. te L. Cellophaan wordt in Duitschland door de I. G. Farbenindustrie vervaardigd (Wolf & Cie. te Walsrode, Kalle & Cie. te Bieberich a. Rh.; in Frankrijk door Le Cellophane (siège social: 16, Rue du Louvre, Paris; mag. de vente et d'exp.: 58 bis, Rue de la Chaussée d'Antin, Paris). Importeur: G. J. Overbeek, 's Gravenhage, Adelheidstraat 163.

H. te L. Wij vestigen Uw aandacht op afdeling B der Vereniging „Nederlandsch Fabrikaat”, nl.: „Industriele inlichtingsdienst voor het binnenland”, 's Gravenhage, Bezuidenhout 97, die alle inlichtingen geeft over de Nederlandsche nijverheid.

O. te 's G. Dank voor Uw inlichtingen.

* * *

Bij J. Muusses, uitgever te Purmerend, is verschenen „De tentoonstelling op het gebied van de openbare en particuliere bedrijfsadministratie (T. O. P. A.-Boek.)”, waarop wij de aandacht van belangstellenden vestigen.

* * *

Wie kan ons helpen aan exemplaren van No. 7 van den loopenden jaargang van het Chemisch Weekblad?

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming aangeboden:

- Chem. and metallurg. Engineering 1923 tot 1928, geb.
- Van der Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik I en II.
- Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie.
- Max Planck, Thermodynamik.
- W. Ostwald, Grundriss d. allgemeinen Chemie.
- J. Walker, Physikalische Chemie.
- Iemand wenscht Chem. Weekblad 1919 tot Jan. 1929 (op enkele exemplaren na compleet) te ruilen voor boeken op organisch of colloïd-chemisch gebied.

Ter overneming gevraagd:

- Chem. Abstracts.
- Broedstoof.
- Droogstoof.
- Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie.
- F. Zernike, Dissertatie Amsterdam, 1914.
- M. Sypkens, Dissertatie Groningen, 1911.

De hoofdredacteur (redacteur-administrateur) zal gaarne ontvangen: jaargangen en afleveringen van Recueil en Chem. Weekblad, op 't bezit waarvan men niet meer prijs stelt.