

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 Rijndijk, 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. — Dr. A. E. van Arkel en Dr. J. H. de Boer, De chemische binding als electrostatisch verschijnsel. XV. — Dr. H. A. J. Pieters, scheik. ing., en M. J. Mannens, Arseenbepaling in zwavelzuur. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalía, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Te Alkmaar is overleden in den ouderdom van 70 jaar Dr. H. J. Taverne, lid der Ned. Chem. Vereeniging.

Aangenomen als buitengewoon lid:

Mej. E. Landeweer, techn. stud., Delft, Maerten Trompstraat 2.

Adresveranderingen:

Dr. G. Berkhoff Jr., Treebeek, Pension Juliana.

Dr. W. F. Donath, Buitenzorg, Laan v. d. Wijck 1.

P. F. Felkers, Dordrecht, Weeskinderendijk 69, scheik. Stikstofb. Ind. „Nederland”.

Ir. R. Levison, Arnhem, Roermondsplein 37.

J. de Liver, chem. cand., Weerdsingel 68b, ass. Tandheelk. Inst. R. Univ.

Ir. E. L. Masthoff, 's-Gravenhage, Stadhouderslaan 35.

Drs. B. Th. Tjabbes, Groningen, Stoeldraaiersstraat 21a.

Ir. J. C. Sander, p/a den Heer B. de Pater, Rotterdam, Beukelsdijk 31b (verlofsadres).

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

Aangeboden betrekkingen:

Gevraagd zoo mogelijk tegen 1 December leeraar in de scheikunde aan de Chr. H.B.S. te Dordrecht (aantal lessen 4 of 10 per week). Sollicitatiën aan den Heer W. J. van der Veen, secr. van het Bestuur, Zwijndrecht. Inl. bij den Directeur J. Fokkens, Singel 147, Dordrecht.

Aan de Hoogere Burgerschool met 3-j.c. uitgaande van de vereeniging „de Christelijke Normaalschool te Zetten” wordt gevraagd een leeraar(es) in natuur- en scheikunde voor 7 uren (met 3 uren aan de Vakschool voor meisjes). Salaris volgens Rijksregeling.

Gezocht voor spoedige indiensttreding scheikundige met middelbare opleiding, event. jong scheikundig ingenieur, voor laboratorium en bedrijf eener groote fabriek. Zie voor verdere bijzonderheden adv. in No. 44 van dit blad.

Voor het Proefstation voor Thee te Buitenzorg worden gezocht gediplomeerd chemicus voor bodemonderzoek en technoloog (ev. scheikundige met technische ervaring) voor assistentie bij het verbeteren van inrichtingen in thee-fabrieken. Ev. gelegenheid voor studiereis of specialiseeren. Cand. gelieven zich voorloopig

schriftelijk aan te melden bij Prof. G. van Iterson Jr., Lab. v. Techn. Botanica, Delft.

Indië. Suikerfabriek op Java vraagt voor campagne 1930 een chemicus met voldoende opleiding en een of meer campagnes praktijk. Leeftijd niet boven 26 jaar en vrij van militairen dienst in Indië. Zie voor verdere bijzonderheden adv. in No. 44 van dit blad.

Gevraagde betrekkingen:

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

75. *Scheikundig ingenieur*, diploma 1920, zoekt plaatsing als bedrijfsingenieur. Langdurige praktijk als zoodanig, ook in Indië.

76. *Scheikundig ingenieur*, 24 jaar, 1½ jaar praktijk, zoekt passende werkkring, bij voorkeur olie- en vetbranche.

Allen leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging wordt verzocht het onderstaande ernstig te willen overwegen.

Het is in het belang der chemische wetenschap, van de chemische industrie en dus van alle chemici in Nederland en Ned. Indië, dat onze Vereeniging zoo krachtig mogelijk kan optreden.

Ieder lid bevordere daarom den bloei der Vereeniging. Enkele der vele manieren, waarop dit kan geschieden, zijn hieronder aangeduid.

10. **Nieuwe Leden en Donateurs voorstellen** of anderen opwekken dit te doen.

Het belang, niet alleen van de zuiver chemische, maar ook van andere industriële ondernemingen bij de chemie is zóó groot, dat wij de Donateurs uit de Industrie bij honderden moesten tellen. In het belang der chemie zou dan veel meer gedaan kunnen worden.

20. **Den Redacteur van het Chem. Weekblad steunen**, door mededeelingen in te zenden over belangwekkende nieuwe vindingen of nieuwe industriële ondernemingen. Er is in ons land een onberedeneerde vrees voor publicatie van nieuwe vindingen, welke vrees niet in 't belang der uitvinders of der exploitanten is. Men behoeft niet kostbare fabricagegeheimen te openbaren, doch men moet zich ook niet verbeelden, dat anderen domooren zijn of slapende honden, die men niet moet wekken. Te duchten concurrentie komt nooit van buiten af. Publicaties kunnen zoo zijn ingericht, dat ze den industrieel niet schaden, daarentegen door de gedachtenwisseling hem een bron worden voor nieuwe onderzoekingen of hem in contact brengen met knappe chemici en hunne denkbeelden.

Aldus kan er blijvend contact ontstaan tusschen Chem. Wetenschap en Chem. Industrie.

30. **Den Uitgever van het Chemisch Weekblad steunen**, door bij aanvragen en bestellingen te verwijzen naar in dat blad gelezen advertenties en door leveranciers op te wekken, daarin ook te adverteeren. Men geve dan meteen den secretaris de namen op van hen, die men tot adverteeren heeft opgewekt.

De oplaag van 't Chem. Weekbl. is ongeveer 2200 exemplaren. Hoe meer advertenties, hoe goedkoper op den duur dit blad voor ons wordt en hoe meer aan den inhoud ervan besteed kan worden.

Dr. A. D. DONK, *secretaris-penningmeester.*
Verspronckweg 100, Haarlem, telef. 12928.

541.571.2 : 541.54

DE CHEMISCHE BINDING ALS
ELECTROSTATISCH VERSCHIJNSEL XV *)

door

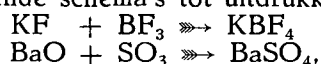
A. E. VAN ARKEL en J. H. DE ROER.

§ 28. *Complexe verbindingen.*

In het voorgaande hebben wij ons bij onze beschouwingen bijna uitsluitend beperkt tot de enkelvoudige verbindingen, waarvan de moleculen uit twee ionen zijn opgebouwd. Naast deze enkelvoudige moleculen kennen wij de groote groep van verbindingen met complexe ionen, dat zijn die ionen, welke ontstaan zijn door additie van ionen, atomen of moleculen aan enkelvoudige ionen.

Houden wij aan deze definitie vast, dan moeten wij tot de complexe verbindingen een aantal lichamen rekenen, die gewoonlijk niet als zoodanig worden opgevat. Verbindingen als CaCO_3 , BaSO_4 noemen wij meestal niet complex, hoewel zij toch de samengestelde ionen CO_3^{--} en SO_4^{--} bevatten. De volkomen analoog gebouwde lichamen KCuCl_3 en KBF_4 beschouwt men daarentegen wel steeds als complexe verbindingen. BaSO_4 en KBF_4 worden dan ook in het algemeen aangezien voor vertegenwoordigers van twee totaal verschillende verbindingstypen: zuurstofzouten en halogeencplexen.

Het is echter gemakkelijk aan te toonen, dat deze onderscheiding geen zin heeft. De wijze van ontstaan, door de volgende schema's tot uitdrukking gebracht

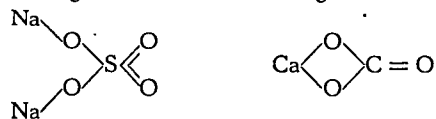


het overeenkomstig gedrag bij oplossing in water, waarbij beide klassen goede, zich gelijkgedragende, electrolyten blijken te zijn, en tenslotte de overeenstemming in de kristalstructuur, toonen ten duidelijkste aan, dat tusschen de zuurstofzouten en halogeencplexen van het type KBF_4 , K_2PtCl_6 , K_3AlF_6 etc. geen essentieel verschil bestaat, dat dus ook de aard der chemische binding in beide gevallen dezelfde is. Het is een van de groote verdiensten van Werner geweest, dat hij duidelijk aangetoond heeft, dat er *inderdaad* geen essentieel verschil tusschen zuurstofzouten en overige complexe verbindingen bestaat; en waarschijnlijk zou ook vóór Werner niemand ooit een essentieel verschil tusschen beide klassen van verbindingen hebben meenen op te merken, indien niet een structuurtheorie, naar analogie van die in de organische chemie, ten onrechte aan de anorganische chemie was opgedrongen.

Met de starre valentievoorstelling aan de organische chemie ontleend, kan men tot op zekere hoogte de modellen van eenvoudige anorganische verbindingen beschrijven, mits men heenstapt over het ernstige bezwaar, dat de valentie voor vele elementen in het geheel niet constant is.

*) Om niet al te veel plaats in het Chemisch Weekblad in beslag te nemen, hebben wij het wenschelijk geoordeeld de theorie der complexvorming, de basiditeit enz. niet zoo uitvoerig te bespreken als de voorgaande onderwerpen. Dit artikel geeft ongeveer hetzelfde, als datgene wat door een van ons op de jaarvergadering te Maastricht besproken werd. Een uitvoeriger uiteenzetting verschijnt in boekvorm in het begin van 1930, met de reeds verschenen artikelen tot een geheel samengevat.

In dit schema laten zich nu de zuurstofzouten zonder eenige moeite onderbrengen en wel om de eenvoudige reden, dat de zuurstof bivalent is, en dat men dus de beide moleculen, die een molecuul van een zuurstofzout opbouwen, door middel van een of meer zuurstofatomen aan elkaar kan koppelen, zooals de volgende schema's aangeven:



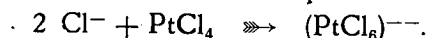
Dit is echter bij de halogeencplexen onmogelijk en omdat nu het valentieschema niet meer paste, vormden deze verbindingen dus een aparte klasse. Op deze wijze zijn jarenlang de experimentele resultaten verwrongen, terville van een verkeerde en onvruchtbare theorie, in plaats van te trachten een betere theorie op te bouwen aan de hand van de experimentele resultaten.

Werner heeft getracht door het invoeren van zijn bekende nevenvalenties de moeilijkheden op te lossen en formeel is hem dit ook op bewonderenswaardige wijze gelukt. Onbevredigend blijft echter, dat ook bij Werner nog het valentiebegrip volkomen duister blijft; van welken aard de krachten zijn, die de moleculen bijeenhouden, is volkomen onbekend en wat de nevenvalentie betreft, daarmee is het in dit opzicht al even slecht gesteld.

Wel komt echter ook herhaaldelijk tot uiting, dat er tusschen hoofdvalenties en nevenvalenties inderdaad geen essentieel verschil bestaat, wat onder meer daaruit blijkt, dat volgens Werner eenzelfde atoom nu eens door een nevenvalentie, in andere gevallen weer door een hoofdvalentie gebonden kan zijn.

Het is nu al wel in te zien, welke voorstellingen van de complexe verbindingen uit de theorie van Kossel te voorschijn zullen komen. Volgens Kossel berust de hoofdvalentie (in den zin van Werner) op electrostatische aantrekking tusschen de ionen, welke aantrekking nog versterkt wordt door de steeds optredende polarisatie. Het ligt dus voor de hand ook de nevenvalentie als electrostatische aantrekking op te vatten. Daarmede vervalt dan alle verschil tusschen hoofdvalentie en nevenvalentie. Het gedrag der complexe verbindingen wordt dan evenals dat der enkelvoudige verbindingen volkomen bepaald door de fundamentele eigenschappen der ionen (of atomen), die de moleculen opbouwen, n.l. *lading, grootte, polariseerbaarheid, ionisatiespanning en electronen-affiniteit*. Het probleem der complexvorming wordt daarmee tot een *electrostatisch probleem* teruggebracht.

Wanneer wij nu een zeer eenvoudig geval van complexvorming nader bezien, b.v. de vorming van K_2PtCl_6 uit PtCl_4 en 2KCl , dan blijkt dit proces neer te komen op de binding van twee extra chloorionen door het Pt^{4+} -ion; want bij het bijvoegen van waterige oplossingen van NaCl en PtCl_4 is de reactie, die zich afspeelt



Het is nu zeer gemakkelijk aan te toonen, dat deze reactie een positieve warmteontwikkeling zal geven.

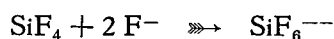
Op de wijze, die in § 12 uiteengezet is, kunnen wij n.l. de energie berekenen, die gewonnen wordt

bij de vorming van PtCl_4 uit de ionen Pt^{4+} en 4 Cl^- en eveneens die van PtCl_6^{2-} uit Pt^{4+} en 6 Cl^- . Het verschil tusschen beide is de vormingswarmte van PtCl_6^{2-} uit PtCl_4 en 2 Cl^- . Dit bedrag blijkt inderdaad positief te zijn. Wij kunnen nu ook vragen, waarom niet nog eens 2 Cl^- -ionen gebonden kunnen worden, onder vorming van het ion PtCl_8^{4-} . Dit zal alleen gevormd kunnen worden, wanneer de energieinhoud van PtCl_8^{4-} kleiner is dan die van PtCl_6^{2-} . Wij vinden echter, wanneer wij de berekening uitvoeren, een grootere waarde; uit PtCl_4 -moleculen en Cl^- -ionen zal dus alleen PtCl_6^{2-} gevormd kunnen worden; dit blijkt uit de waarden der energieën, die achtereenvolgens blijken te zijn:

$$\begin{aligned} \text{voor } \text{PtCl}_4 &= 12.3 \frac{e^2}{a} \\ \text{PtCl}_6^{2-} &= 14.0 \frac{e^2}{a} \\ \text{PtCl}_8^{4-} &= 12.2 \frac{e^2}{a} \end{aligned}$$

Bij deze berekening is de polariseerbaarheid en de Bornsche afstooting verwaarloosd; de energieën zijn dus nog niet quantitatief juist; echter is de fout, die wij daardoor maken, niet zóó groot, dat daardoor het energiemimum van PtCl_6^{2-} verschoven zou worden.

Verder hebben wij ondersteld, dat de chloorionen elkaar niet raken: wij kunnen dus voorloopig alleen concluderen, dat uit een verbinding XY_4 met eenwaardige Y-ionen, een complex-ion XY_6^{2-} gevormd zal worden, mits de stralenverhouding van de X en Y-ionen een bepaalde waarde niet overschrijdt. Bij een zeer klein centraalion zal het kunnen voorkomen, dat geen extra ionen geaddeerd worden, omdat dan de ionen het centraal ion niet meer raken; de boven berekende energie moet dan verminderd worden met de energie, die noodig is om de vier Y-ionen van het centraalion te verwijderen tot op den afstand, waarop zij in het XY_6^{2-} van het X-ion verwijderd zijn. Zoo vinden wij dan ook bij het kleinste centraalion in het geheel geen complexvorming; de koolstofhalogeniden vormen geen complexe verbindingen. Bij het iets grootere silicium kunnen zes kleine Y-ionen (F-ionen) nog wel zoo dicht bij het Si-ion komen, dat bij de reactie:



energie vrijkomt. Het SiF_4 vormt dus wel complexen. Echter is het Si-ion nog te klein om ook aan zes chloorionen plaats te bieden. Het SiCl_4 zal dus niet twee Cl^- -ionen kunnen opnemen. Silicochloriden en a fortiori bromiden en jodiden zijn niet bekend. Voeren wij steeds grootere centraalionen in, dan worden achtereenvolgens ook complexe chloriden, bromiden en jodiden mogelijk; van germanium, tin en lood zijn deze dan ook inderdaad bekend.

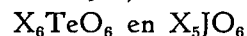
Uit deze beschouwing zien wij onmiddellijk den regel voor de coördinatiegetallen optredend; het coördinatiegetal is voor de kleinere ionen der eerste periode van het periodiek systeem kleiner dan voor de grootere ionen der volgende perioden.

Wij zullen hier niet verder ingaan op de quantitative berekening der coördinatiegetallen voor

willekeurige verbindingen XY_n . Dit is uitvoerig uitgewerkt door Kossel⁷¹⁾ en Magnus⁷²⁾.

Van groot belang is echter, dat voor de zuurstofcomplexen dezelfde regels gelden als voor de halogenocomplexen.

Ook het molecuul XO_2 zal nog enkele extra O^- -ionen kunnen binden en wel hoogstens twee, zooals berekening leert. Het zal dus complexionen kunnen vormen van den vorm XO_4^{4-} , echter alleen wanneer het X-ion voldoende groot is. Bij de carbonaten, waar wij voor X het zeer kleine C^{4+} -ion te nemen hebben, is het coördinatiegetal niet vier maar drie, bij het grootere silicium vinden wij reeds het coördinatiegetal vier. De carbonaten hebben dus de samenstelling X_2CO_3 , bij de silicaten treffen we naast X_2SiO_3 ook X_4SiO_4 . Om dezelfde reden hebben alle nitraten de metasamenstelling XNO_3 , terwijl bij fosphaten, arseniaten enz. ook de orthoderivaten X_3PO_4 optreden. Hooger geladen ionen als S^{6+} en Cl^{7+} zouden zelfs tot zes zuurstofionen om zich kunnen verzamelen, wanneer niet de kleinheid van deze ionen een beletsel vormde om meer dan vier zuurstofionen (coördinatief) te binden. De sulfaten en perchloraten hebben dan ook alle de samenstelling X_2SO_4 en XClO_4 , maar wordt het centraalion groter, b.v. in de telluraten en perjodaten, dan ontmoeten wij reeds verbindingen met het grootere coördinatiegetal zes in de orthotelluraten en de orthoperjodaten,



Niet alleen geeft de electrostatische valentievorstelling ons een behoorlijk inzicht in de coördinatiegetallen, maar zij is ook in overeenstemming met Werners voorstellingen omtrent de rangschikking der gecoördineerde ionen. In het bijzonder eischt zij voor verbindingen X_nYZ_6 een rangschikking der Z-ionen direct om het Y-ion en wel volgens de hoekpunten van een regelmatig octaëder, een conclusie die door het röntgenonderzoek nog volkomen bevestigd is.

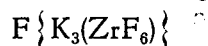
In het voorgaande hebben wij alleen rekening gehouden met de mogelijkheid, dat het coördinatiegetal 3, 4, 6 of 8 zou bedragen. Wij moeten alleen nog ophelderen, waarom de coördinatiegetallen 5 en 7 niet, of althans zelden voorkomen. De oorzaak hiervan is, dat de minder symmetrische rangschikking, die vijf of zeven ionen aannemen, een relatief hoogen energieinhoud van de systemen XY_5 en XY_7 , tengevolge heeft. G. F. Hüttig en H. van Sanden⁷³⁾ konden verder aantoonen, dat, wanneer om een ion X vijf ionen zoo gerangschikt kunnen worden, dat zij het centraalion nog juist raken, er ook altijd voor zes ionen plaats is, en dat er plaats is voor acht ionen, wanneer dit voor zeven ionen het geval is. Alleen onder zeer bijzondere omstandigheden zullen dus coördinatiegetallen vijf en zeven kunnen optreden. Met zekerheid zijn dergelijke verbindingen dan ook niet bekend. Bij het K_3ZrF_7 , het eenige geval dat goed onderzocht is, blijkt niet een coördinatiegetal zeven, doch zes op te treden. In het rooster is ieder Zr-ion omgeven door zes fluorionen. In het chemisch symbool kunnen wij deze drie-dimensionale rangschikking der ionen niet tot

⁷¹⁾ W. Kossel, Ann. Phys. 49, 229 (1916).

⁷²⁾ A. Magnus, Z. anorg. allgem. Chem. 124, 293 (1922).

⁷³⁾ G. F. Hüttig, Z. anorg. allgem. Chem. 114, 24 (1920).

uitdrukking brengen; wij kunnen het eenigermate benaderen door aan de verbinding het symbool



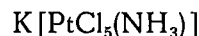
te geven.

De zeldzaamheid der coördinatiegetallen vijf en zeven is dus allerminst een argument tegen de electrostatische valentie-voorstelling.

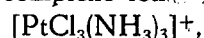
§ 29. Dipoolcomplexen.

Tot dusverre spraken wij alleen over complexe ionen, die ontstaan te denken zijn door additie van een aantal ionen. Er kunnen echter ook complexionen gevormd worden, doordat *geheele* moleculen door een ion geaddeerd worden. De meest bekende groep van deze complexen vormen de ammoniakaten, die juist zo'n belangrijke plaats innemen in Werner's beschouwingen. In § 21 zagen wij dat ammoniak een permanente dipool bezit. Door het Pt^{4+} -ion in $PtCl_4$ zullen dus NH_3 -moleculen worden aangetrokken en er zou dus een verbinding $PtCl_4(NH_3)_2$ gevormd kunnen worden. Weer is het begrijpelijk, waarom niet meer dan twee NH_3 -moleculen geaddeerd zullen worden; meer NH_3 -ionen kunnen alleen opgenomen worden, wanneer tevens de aanwezige chloorionen van het Pt-ion verwijderd worden. Dit zal echter alleen het geval kunnen zijn, als de arbeid, die daarvoor noodig is, meer dan gecompenseerd wordt door de energie, die gewonnen wordt bij de additie der NH_3 -moleculen, in het algemeen de dipoolmoleculen. Daar echter de energie van een dipool ten opzichte van de lading met het kwadraat van den onderlingen afstand afneemt, zal bij de additie een belangrijke energie alleen dan vrijkomen, wanneer het dipoolmoment zeer groot is, of het molecuul zoo klein, dat de dipool zeer dicht tot de aantrekkelijke lading kan naderen. Een additie van *dipoolmoleculen* onder verdringing van de aanwezige *ionen* zal dus alleen kunnen optreden bij zeer kleine moleculen, met groot dipoolmoment. Aan dezen dubbelen eisch voldoen eigenlijk alleen water en ammoniak en hun derivaten; water en ammoniak zijn dus ook vrijwel uitsluitend de verbindingen, die „Einlagerungskomplexen” vormen.

Wanneer wij de vorming der „indringingscomplexen” afgeleid van het $PtCl_4$, willen nagaan, dan is het het eenvoudigste daarbij van het complexe ion $PtCl_6^{--}$ uit te gaan. Komt dit ion in aanraking met een dipoolmolecuul, dat een zoo sterke dipool heeft en zoo klein is, dat het door het Pt^{4+} -ion sterker gebonden wordt dan een chloorion, dan kan één der chloorionen verwijderd worden. De totale lading van het ion is nu één minder geworden, omdat het dipoolmolecuul als geheel geen lading heeft; de zouten van dit complex zullen de samenstelling hebben:



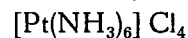
Dit proces kan doorgaan, doordat nog een tweede chloorion vervangen wordt. Het complex $[PtCl_4(NH_3)_2]$ heeft een lading nul, is dus geen ion, maar zal ook geen Cl^- ionen afsplitsen, daar deze te sterk door het viervoudig positieve platina zijn gebonden. Waarom de chloorionen wel door NH_3 en niet door H_2O worden verdrongen, zullen we later uitvoerig toelichten. Gaat het proces verder, dan ontstaat het complexe ion:



dat als positief ion met chloor zouten zal geven van het type



In dit lichaam zijn drie chloorionen direct aan platina gebonden, zijn dus niet electrolytisch af te splitsen (zoogenaamde niet-ionogene bindingen), terwijl het vierde, dat veel verder van het Pt^{4+} -ion verwijderd blijft, met veel kleinere energie gebonden is, zoodat het wel is af te splitsen. (Werner's tweede sfeer). Door verdere ammoniakwerking ontstaan achtereenvolgens verbindingen, die nog twee of één gebonden chloorion bevatten, totdat in de verbinding



alle chloorionen in waterige oplossing geheel worden afgesplitst. Volkomen analoog gedragen zich hydraten en ammoniakaten van chroom, nikkel en kobalt.

Wij zagen reeds, dat alleen dan een dipoolmoment een ion zal kunnen verdringen, wanneer dit ion betrekkelijk groot is ten opzichte van het dipoolmolecuul. Daaruit volgt, dat met de grootte van het ion ook de verdringbaarheid toeneemt: bromiden en jodiden vooral, zullen dus met NH_3 veel gemakkelijker ammoniakaten vormen dan chloriden, de fluoriden veel moeilijker. Verbindingen als $[Pt(NH_3)_5] J_3$ zullen dus veel gemakkelijker in derivaten $[Pt(NH_3)_6] J_4$ overgaan dan de overeenkomstige chloriden. Bij de fluoriden zullen daarentegen derivaten $[Pt(NH_3)_6] F_4$ niet kunnen voorkomen.

Pt, Cr, Ni, Co, Rh zijn de typische vertegenwoordigers van die elementen, die ammoniakaten geven, die ook in waterige oplossing stabiel zijn. Echter kunnen van vrijwel alle halogeniden, uitgezonderd de fluoriden, ammoniakaten verkregen worden. Deze zijn echter in waterig milieu niet stabiel, doordat onmiddellijk de ammoniak wordt uitgewisseld tegen watermoleculen. Dit gedrag zou men eigenlijk bij alle ammoniakaten moeten verwachten, daar bij nagenoeg gelijke molecuulgrootte, water een grootere dipool heeft dan ammoniak. Waarom van enkele elementen toch de ammoniakaten stabiel zijn, wordt eerst duidelijk, wanneer men bedenkt, dat de dipool van water of ammoniak door het veld van het addeerend ion vergroot wordt. Deze vergroting der dipool door polarisatie is belangrijker voor ammoniak dan voor water; in sterke velden kan het dus voorkomen, dat de dipool van ammoniak die van water gaat overtreffen. Bij hooggeladen of zeer kleine ionen zal dus de stabiliteitsverhouding kunnen omkeeren, waardoor nu het ammoniakaat stabiel wordt. Hetzelfde kan ook gebeuren bij de kleine, doch zelf sterk polariseerbare ionen der nevenreeksen⁷⁴⁾. Zoo is van zilver, in tegenstelling met natrium, ook een in waterige oplossing stabiel ammoniakaat bekend; het spreekt van zelf, dat de ammoniakaten van waterstof $(NH_4)Cl$ stabiel moeten zijn dan de hydraten $(H_3O)Cl$.

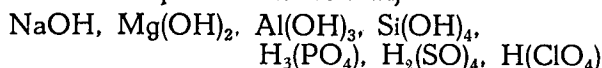
De nadere studie der hydraten levert zeer interessante resultaten, omdat zij ons direct voert tot de hydratatie der ionen, die ons weer gegevens kan verschaffen over het dissociatievermogen van water. Nemen wij ook alcoholaten enz. in onze beschouwingen op, dan komen wij tot een voorstelling der solvatatie en een inzicht in het disso-

⁷⁴⁾ Volgens K. Fajans (Naturwissenschaften II, 165 (1923)) schijnen de ionen der nevenreeksen bovendien nog sterk polariseerend te werken.

cieerend vermogen van vloeistoffen in het algemeen. Tetrachloorkoolstof, dat geen dipool heeft, zich dus niet aan ionen kan hechten (tenzij door polarisatie), vormt dus geen of zeer instabiele solvaten en mist daardoor electrolytisch dissociatievermogen. Tevens houdt dit de verklaring in, waarom anorganische verbindingen, die niet in molecuulroosters kristalliseeren in CCl_4 , SnCl_4 , enz., onoplosbaar zijn.

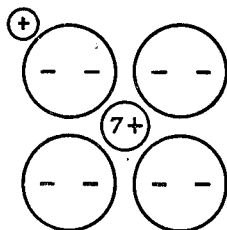
§ 30. Zuren en basen.

Alvorens tot de bespreking van andere typen van complexe verbindingen over te gaan, willen wij nog een zeer belangrijke klasse van zuurstofcomplexen n.l. de zuren en basen beschouwen. De hydroxyden klassificeeren we naar hun eigenschappen als zuren of basen. Het is nu echter gemakkelijk in te zien, waarom de eene helft der hydroxyden waterstofionen afsplitst, zich dus als zuur gedraagt, terwijl een ander deel hydroxylionen levert. In de tweede periode kennen wij



In de eerste plaats zien wij, dat nooit meer dan vier zuurstofionen het centraalion omgeven; in deze periode zijn de ionen nog te klein om tegenover zuurstof een coördinatiegetal groter dan 4 te bereiken. Met afnemende lading daalt dit getal trouwens nog. Van een driewaardig centraalion als Al^{+++} kunnen wij al niet meer verwachten, dat het nog vier zuurstofionen kan vasthouden.

De waterstofionen zullen zich aan een der zuurstofionen hechten. Bij het HClO_4 , dat wij in figuur 46 schematisch aangeven, zal het waterstofion veel



HClO_4
Fig. 46.

gemakkelijker van het zuurstofion worden gescheiden, dan dit laatste van het zevenvoudig geladen chloorion. Treedt in dit molecuul dus dissociatie in, dan zal het een H^+ -dissociatie zijn, HClO_4 is dus een zuur. Naarmate de lading van het centraalion afneemt, neemt de verhouding van de H^+ -dissociatie tot de HO^- -dissociatie

af en wij kunnen verwachten dat ergens een punt zal komen, waarbij beide dissociaties naast elkaar mogelijk zijn.

Beginnen wij aan de andere zijde der reeks, bij het NaOH , dan is het niet twijfelachtig, hoe hier de dissociatie verlopen moet. Voor een splitsing in HO^- en Na^+ is natuurlijk veel minder energie nodig, dan voor een scheiding in NaO^- en H^+ , waarbij het gelijk geladen, doch veel kleinere H^+ -ion van het zuurstofion moet gescheiden worden. Gaan wij over naar hoger geladen centraalions, dan moet de waarschijnlijkheid voor een H^+ -ionafplitsing toenemen, ten opzichte van de OH^- -ionafplitsing. Bij $\text{Al}(\text{OH})_3$ is blijkbaar het punt bereikt, waar beide dissociaties in vergelijkbare mate optreden; het $\text{Al}(\text{OH})_3$ is dus een amphotere hydroxyd, de verbindingen met lager geladen centraalion zijn dan basen, die met hoogergeladen centraalion zuren.

Het is ook duidelijk, dat bij de amphotere oxyden de waterstofafplitsing geringer moet zijn dan bij de zuren, de OH^- -afplitsing minder dan bij de basen; een amphotere oxyde kan hoogstens een

zwak zuur en een zwake base zijn, want het is duidelijk, dat de OH^- -afplitsing van de basische hydroxyden met toenemende lading van het centraalion moeilijker wordt. Anderzijds daalt bij de zuren de energie, die noodig is voor de afsplitsing van het H^+ -ion met toenemende lading van het centraalion, door de toenemende afstooting van het waterstofion door het positieve centraalion. Bij het amphotere hydroxyd is dus enerzijds de H^+ -dissociatie kleiner dan bij de andere zuren van dezelfde periode, anderzijds de OH^- -dissociatie geringer dan bij de basen dezer periode.

In de tweede periode geeft dus het derde element een amphotere hydroxyd. Gaan wij naar de derde periode over, dan moeten wij een verschuiving van het amphotere element verwachten. Aangezien in de derde periode de ionen groter zijn, zal voor alle basen de OH^- -splitsing gemakkelijker gaan, zoodat dus de basiditeit toeneemt (§ 10). Vervangen wij speciaal in het $\text{Al}(\text{OH})_3$ het aluminiumion door het grootere scandiumion, dan moet de OH^- -dissociatie belangrijker worden, door den grooteren afstand van het scandiumion tot het waterstofion. Het $\text{Sc}(\text{OH})_3$ moet dus een base zijn, daar $\text{Al}(\text{OH})_3$ amphotere is. In de derde periode zal dus een element met hoger atoomnummer amphotere zijn. Deze verschuiving van de plaats van het amphotere element kunnen wij in alle perioden vervolgen. In de eerste periode is het tweede element, Be, amphotere, in de tweede het Al, in de derde Ti en in de vierde Nb. Van de vierde naar de vijfde periode verandert het volumen der ionen nagenoeg niet; in overeenstemming daarmee mogen wij ook geen overschuiving bij overgang van de vierde naar de vijfde periode verwachten: Ta blijft hier het amphotere element.

Het base- of zuurkarakter van de hydroxyden wordt dus geheel beheerscht door de grootte en de lading van het centraalion. In § 25 zagen wij, dat dezelfde grootheden ook de vluchtigheid der halogeniden bepalen. Het is dan ook niet toevallig, dat de lijn, die de scheiding tusschen zuurvormende en basische elementen aangeeft, samenvalt met diegene, die in het periodische systeem de elementen met vluchtige halogeenvormingen scheidt van elementen met niet-vluchtige halogeenderivaten.

§ 31. Andere typen van complexvorming.

Met de bespreking van ionen- en dipoolmolecuulcomplexen zijn alle mogelijkheden van complexvorming nog allerminst uitgeput. Wij kunnen ons ook voorstellen, dat complexe verbindingen gevormd worden uit twee dipoolmoleculen; deze kennen wij in groote getale. Zoo b.v. een aantal hydraten van organische moleculen. Veel belangrijker zijn die gevallen, waarin beide moleculen gelijk zijn. Wij spreken dan van associatie; als voorbeeld kunnen wij hier noemen $(\text{HF})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, welke moleculen wij met groote waarschijnlijkheid kunnen aannemen in vloeibaar fluorwaterstofzuur, water en azijnzuur.

Inderdaad blijkt, dat de moleculen van alle associëerenden vloeistoffen dipoolmomenten hebben, of althans groepen met een dipoolmoment.

Verder is er nog een mogelijkheid van complexvorming uit ionen of dipoolmoleculen met moleculen, die zelf geen dipool bezitten, maar waarin, doordat zij sterk polariseerbaar zijn, door de lading, of de

dipool van het andere molecuul een dipool ontstaat. Als voorbeelden van complexe ionen, gevormd uit ionen met sterk polariseerbare moleculen kunnen wij de ionen J_3^- , J_5^- , J_9^- beschouwen, die ontstaan, wanneer J_2 inwerkt op oplossingen van jodiden ⁷⁵⁾. Andere verwante lichamen zijn de chlorojodiden in vasten toestand ($CsJCl_2$). De adsorptie van jodium aan vaste zouten berust eveneens op deze polarisatie ⁷⁶⁾. Daarentegen is het hydraat van methaan, het $CH_4 \cdot H_2O$, een voorbeeld van een complex, dat ontstaat door vereeniging van een dipoolmolecuul met een molecuul, waarin door de dipool van het water zelf een dipool geïnduceerd is. Een voorbeeld, dat ook kwantitatief onderzocht kan worden, vormen de hydraten der edelgassen. Berekening en experiment leveren eenstemmig het resultaat, dat de stabiliteit dezer hydraten met toenemend volumen van het edelgas moet toenemen ⁷⁵⁾.

Ten slotte moeten ook twee moleculen, die beide vrij van dipoolmomenten zijn, nog aantrekkende krachten op elkaar uitoefenen, doordat de ionen, waaruit de moleculen zijn opgebouwd, in het andere molecuul weer dipolen opwekken. In het algemeen zal echter de bindingsenergie in deze gevallen zoo klein zijn, dat stabiele verbindingen in den gewonen zin niet gevormd worden. Als laatste rest van de chemische binding zien wij dan echter de van der Waalssche krachten optreden, die de condensatie van damp tot vloeistof en verder tot vaste stof veroorzaken. In § 25 zagen wij immers reeds, dat Debije met zeer veel succes de v. d. Waalssche attractiekrachten op polarisatieverschijnselen heeft teruggebracht. Chemische binding in enkelvoudige moleculen, complexvorming, adsorptie, solvatatie, condensatie en kristallisatie zijn blijkbaar alle slechts kwantitatief verschillende uitingen van electrostatische werkingen tusschen de ionen, waaruit het meerendeel der moleculen is opgebouwd.

§ 32 Slot.

De resultaten van de voorafgaande verhandelingen kunnen wij zeer kort aldus samenvatten: de electrostatische valentievoorstelling geeft ons een uiterst bevredigend beeld der chemische binding tusschen chemisch niet-identieke ionen of atomen. Dat wij niet alle eigenschappen kwantitatief berekenen kunnen, moeten wij niet wijten aan de voorstelling, maar aan het feit, dat electrostatische problemen zelve alleen in bijzonder eenvoudige gevallen kwantitatief berekend kunnen worden. Reeds bij de berekening van den evenwichtsstand van drie polariseerbare ionen moeten wij ons met benaderingen behelpen; weliswaar kunnen deze benaderingen zeer ver doorgevoerd worden, eischen dan echter zeer uitvoerige berekeningen. Om exact dampspanningen te berekenen, moeten wij de wisselwerking van moleculen nagaan, echter stuit men reeds voor den allereenvoudigsten vorm der moleculen op onoverkomelijke moeilijkheden, wanneer men een exacte toestandsvergelijking wil opstellen; de vergelijking van v. d. Waals is nog slechts een eerste benadering. Ieder ander valentiebeeld zou precies dezelfde moeilijkheden medebrengen. Daar echter binnen de grenzen der bereikbare nauwkeurigheid tusschen

waargenomen en volgens de electrostatische valentievoorstelling verwachte effecten een zeer goede overeenstemming gevonden wordt, is bovenstaande samenvatting niet overdreven.

Echter laat de electrostatische voorstelling ons volkomen in den steek, zoodra wij te doen krijgen met bindingen tusschen gelijke atomen, zooals wij die aantreffen in de moleculen H_2 , Cl_2 , N_2 , O_2 , in de kristalroosters der elementen (diamant en metalen), verder in de organische verbindingen en in een aantal stikstofverbindingen als hydrazine en derivaten, siliciumverbindingen als Si_2Cl_6 enz. Ongetwijfeld is dus de electrostatische voorstelling *niet volledig*. Daarom behoeft zij echter nog niet onjuist te zijn. Het zou zeker te wenschen zijn, als een volledige theorie der valentie kon worden geformuleerd. Daarvan zijn wij echter nog zeer ver verwijderd. Op het oogenblik is er niet één valentievoorstelling, behalve de electrostatische, die zonder zeer gewilde hypothesen ons een algemeen inzicht in de stabiliteit der verbindingen en hun eigenschappen geeft. Wij zullen dus goed doen de electrostatische voorstelling voorloopig te accepteren voor de binding tusschen ongelijke atomen en afwachten, of het mogelijk zal zijn een bevredigende voorstelling van de binding tusschen gelijke atomen te ontwikkelen. De kansen voor dit laatste schijnen niet ongunstig; voor het allereenvoudigste geval, de binding tusschen twee waterstofatomen, is dit probleem reeds gedeeltelijk opgelost.

Het is bekend, dat reeds jaren geleden door Lewis een voorstelling der chemische binding gegeven is, die daarop neerkomt, dat de koppeling van twee atomen zou worden teweeggebracht door twee gemeenschappelijke electronen. Zoolang men zich geen nadere voorstelling kan maken over de wisselwerking tusschen deze beide electronen, was deze voorstelling tot onvruchtbaarheid gedoemd, omdat zij geen numerieke waarden voor stabiliteit en andere eigenschappen leveren kan. In de praktijk komt de toepassing van de theorie van Lewis dan ook dikwijls daarop neer, dat men de oude valentiestreepen, speciaal der organische chemie, vervangt door dubbele strepen, die dan een bindend electronenpaar aangeven. Men kan nu nog bijzondere hypothesen invoeren, b.v. in bepaalde gevallen een lossere koppeling tusschen de electronen aannemen, en wanneer men dit soort binding dan met een bepaald symbool aangeeft, een stippellijn of iets dergelijks, dan kan men weliswaar voor de chemische verbindingen symbolen opstellen, die de eigenschappen van die lichamen tot op zekere hoogte *beschrijven*. Maar daarmee heeft men weinig meer gewonnen dan een verkorte beschrijvingswijze, want deze symbolen brengen niets anders tot uiting, dan wat ons van te voren van het lichaam bekend was. Wij durven hier de stelling neer te schrijven, dat het chemische gedrag van een nieuw gevonden chemische verbinding uit de voorstellingen van Lewis *alleen* bij geen benadering kan worden afgeleid. Wij behoeven er maar op te wijzen, dat de voorstelling volkomen onvoldoende is, om het merkwaardig verschil in vluchtigheid tusschen de vroeger besproken verbindingklassen (§ 9, 24, 25) of de stabiliteit (§ 15) of de basiditeit (§ 30) eenigermate begrijpelijk te maken. Waar zij dit doet, gaat het steeds om een schijnverklaring, die in hoofdzaak

⁷⁵⁾ A. E. van Arkel en J. H. de Boer, Rec. trav. chim. 47, 593 (1928).

⁷⁶⁾ J. H. de Boer, Physica 8, 145 (1928).

hierop neerkomt : een vluchtige verbinding is homoiopolaire, homoiopolaire-binding geeft groote vluchtigheid.

Het is de laatste jaren meer en meer duidelijk geworden, dat het met behulp der klassieke mechanica, zooals die door Newton is gegrondvest, onmogelijk is de processen, die zich in atomen afspelen, te beschrijven; ook de wijzigingen, die door de relativiteitstheorie en „klassieke” quantentheorie werden aangebracht, schijnen de oplossingen van dergelijke problemen niet te kunnen geven. Volkomen nieuwe voorstellingen bleken noodzakelijk en in de laatste jaren begint zich een geheel nieuwe mechanica te ontwikkelen, die blijkbaar wel in staat is de processen, die zich tusschen electronen, protonen en lichtquanten afspelen, dus ook den bouw van atomen en hun wisselwerking, te beschrijven. In deze nieuwe mechanica kan de Kosselsche valentievoorstelling zeer goed worden ondergebracht, zij is daarmede in het geheel niet in strijd, bovendien mogen wij verwachten, dat de golvingsmechanica, zooals men de nieuwe mechanica noemt, ons nog voor een aantal duistere punten, b.v. over de afstootende krachten tusschen twee ionen (§ 12), opheldering kan geven.

Bovendien echter levert de golvingsmechanica een geheel nieuw wisselwerkingseffect tusschen de atomen en wel leert zij, dat onder bepaalde omstandigheden een attractie kan optreden, die tot chemische binding kan leiden. Opdat echter deze binding kan intreden moeten bepaalde voorwaarden vervuld zijn.

Door Goudsmit en Uhlenbeck is de hypothese ingevoerd, dat het electron een roteerend lichaam is; in een atoom kan de richting van de rotatie verschillend zijn, b.v. in het Bohrsche atoommodel in de baanrichting of tegengesteld daaraan: de „spin” van het electron kan positief of negatief zijn. De bindingsmogelijkheden worden nu o.a. bepaald door de „spin”. Bij verschillende spin kunnen twee homiofotomen zich vereenigen, doordat nu een homoiopolaire attractie tusschen beide atomen aanwezig is. Bij helium, waar beide electronen in het atoom reeds tegengestelde spin hebben, is geen eigenlijke binding mogelijk. Als wij in de taal van Lewis overgaan, zouden wij kunnen zeggen: bij waterstof kan chemische binding optreden, doordat bij de binding een electronendoublet gevormd wordt; bij helium zijn deze paren reeds in het atoom aanwezig, hier kan dus geen binding optreden. Op deze wijze schijnt de golvingsmechanica nu reeds alle homoiopolaire verbindingsmogelijkheden te kunnen aangeven.

Echter is met de erkenning, dat tusschen twee atomen een homoiopolaire binding *mogelijk* is, nog niet uitgemaakt, dat een geconstateerde binding tusschen die beide atomen ook inderdaad homoiopolaire *is*. Want de golvingsmechanica sluit de heteropolaire binding geenszins uit, maar verdiept die voorstelling, doordat zij de stabiliteit der afgesloten electronenschalen kan verklaren. Welke bindingsvorm, homoiopolaire of heteropolaire, in werkelijkheid zal optreden, hangt dan ook af van de bindingsenergie: dat systeem dat den kleinsten energie inhoud heeft, zal stabiel zijn.

In de meeste gevallen is nu wel te zeggen, of wij met den een of den anderen vorm te doen hebben. Bij H_2 is er wel geen twijfel aan, dat hier

de homoiopolaire binding de kleinste energie heeft; bij $NaCl$ daarentegen kunnen wij met een gerust geweten het homoiopolaire effect verwaarloozen naast de electrostatische bindingsenergie.

Er blijft zoo een betrekkelijk kleine klasse van lichamen over, waarvan wij niet kunnen zeggen, of daarvoor nog in de vorige artikelen geschetste beschouwingen van kracht blijven; onder de meest suspecte verbindingen in dien zin moeten wij noemen NO , NH_3Cl en dan een reeks verbindingen als TaC , TiN en dergelijke en een reeks metaalverbindingen als $SnSb$, $CdTe$. Bij de laatste categorieën heeft Goldschmidt reeds aangetoond, dat zij, vooral wat hun volumina betreft, eigenaardigheden vertoonen, die zouden kunnen wijzen op een andere soort van chemische binding als bij de verbindingen $NaCl$, CaO , AlN en dergelijke. Beslissend zijn deze argumenten echter weer niet, daar wij hier met sterk polariseerbare atomen te doen hebben. Het is in het geheel niet uitgesloten, dat ook deze verbindingen zich zeer goed als electrostatische verbindingen laten beschrijven, wanneer de invloed der polarisatie volledig in rekening zou worden gebracht. Eerst op grond van nieuw experimenteel en theoretisch onderzoek zal het mogelijk zijn hier een bepaalde uitspraak te doen.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, October 1929.

661.252 : 545.22 : 546.19

ARSEENBEPALING IN ZWAVELZUUR

door

H. A. J. PIETERS en M. J. MANNENS.

Inleiding. Bij de bepaling van arseen in ruw zwavelzuur heeft men te doen met hoeveelheden van 50—500 mg As per liter. Deze kunnen titrimetrisch bepaald worden, hetgeen voor seriewerk de voorkeur heeft boven de vooral voor arseen nogal bewerkelijke gravimetrische methode.

Voor de titratie van het arseen komen twee methoden in aanmerking, n.l. 1^e. de jodometrische, 2^e. de bromatometrische.

Bij beide moet het arseen uitsluitend in den 3-waardigen vorm aanwezig zijn. Daartoe moet men eerst reduceeren. Vele reductie-middelen zijn daarvoor in gebruik. Böckmann¹⁾ gebruikt zwaveldioxyde. De reductie vordert dan echter geruimen tijd en een belangrijke overmaat SO_2 . Deze is bovendien moeilijk te verwijderen. (Böckmann leidt daartoe een CO_2 -stroom door het verhitte zuur). De behandeling met KJ en vervolgens met SO_2 (Koelsch)¹⁾ heeft soortgelijke bezwaren. De resultaten bleken ons dan ook weinig bevredigend te zijn. Een beter reductie-middel is hydrazinesulfaat²⁾. De jodometrische bepaling heeft dan echter nog een tweede zeer belangrijk bezwaar, en wel dat men het zuur (na de reductie) moet neutraliseeren, alvorens men tot het titreeren kan overgaan. Dit neutraliseeren vordert tijd en ook nog vrij veel chemicaliën. Het bezwaar van het neutraliseeren vervalt bij de bromatometrische methode.

¹⁾ Lunge-Berl, I, 860 (1921).

²⁾ Schulek en Villecz, Z. anal. Chem. 76, 90 (1929).

tometrise titratie, die immers in zure omgeving plaats vindt. Het meest voor de hand liggende is echter wel de methode van Blattner en Brasseur³⁾. De reductie nl. geschiedt hier door joodwaterstof, welke reductie door de hoge zuurconcentratie bevorderd wordt. Daarbij ontstaat arseenrijodide⁴⁾, dat in sterke zuren niet oplosbaar is, wel in verdund zuur en in water. Daar het bezwaar van het neutraliseeren vervalt, kan men nu ook van een grootere hoeveelheid zwavelzuur uitgaan.

Inderdaad bleek deze werkwijze zeer goede resultaten te geven. Het filtreren van het neerslag levert echter moeilijkheden op. Volgens Blattner en Brasseur moet men het arseenjodide-neerslag affiltreren over glaswol of over verbandwatten. In beide gevallen echter kan heel gemakkelijk wat van het fijne neerslag in het filtraat terecht komen, waardoor de resultaten belangrijk uiteenlopen.

Filtreren door een kroes met poreuzen bodem geeft uitstekende resultaten, doch het afzuigen duurt daarbij te lang. Een poreuze alundum filterconus bleek echter door zijn groot filtreerend oppervlak dit bezwaar te kunnen opheffen.

Het te onderzoeken zuur wordt met water verdund tot op een concentratie van 50% H_2SO_4 en dan vermengd met een even groot volume 33%-ig zoutzuur. Daarna voegt men toe 10 cm³ 30%-ige KJ-oplossing en zuigt het neerslag af op een alundum filterconus.

Na uitwasschen met gec. zoutzuur, dat 3% KJ bevat, wordt het neerslag opgelost in water en deze oplossing na toevoeging van Na-bicarbonaat met jodium getitreerd tot de kleur lichtgeel wordt. Deze kleuromslag is zeer scherp; 1 cm³ 0.1 n joodoplossing = 3.75 mg As. In verband met de in den regel geringe hoeveelheid arseen gaan wij bij voorkeur uit van 50 cm³ zwavelzuur.

Resultaten:

a. met zwavelzuur, waarin een bekende hoeveelheid arseen-trioxyde is opgelost:

mg arseen toegevoegd . . .	15.2	30.3	15.2
„ „ gevonden	15.4	29.7	15.3

b. gevonden in 50 cm³ ruw zwavelzuur:
17.2; 17.4; 17.0; 17.2 mg As (gemiddeld 17.2 mg);

c. gevonden in 50 cm³ van dit zwavelzuur, waaraan nog 15.2 mg As is toegevoegd:
32.6; 32.3; 32.4 mg As (berekend 32.4).

De toevoeging van zoutzuur is nog een bezwaar van deze overigens zeer vlotte methode. Wij hebben nagegaan, of zij ook zonder toevoeging van zoutzuur uitgevoerd kan worden. In plaats van door zoutzuur trachten wij het in oplossing gaan van het arseenjodide door zwavelzuur te verhinderen. Het blijkt, dat de zoo verkregen resultaten geheel met de vorige overeenkomen, zoodat wij naar aanleiding hiervan kunnen adviseeren de bepaling zonder toevoeging van zoutzuur uit te voeren.

Voorschrift. Wij verdunnen dan het ruwe zuur tot ongeveer 55%-ig zuur (45° B), voegen 10 cm³ 30%-ige KJ-oplossing toe en zuigen het ontstane neerslag af op een alundum filter. Na uitwasschen met zuiver zwavelzuur (55%-ig) wordt het neerslag

opgelost in gedestilleerd water. Na toevoeging van Na-bicarbonaat wordt met zoutzuur getitreerd tot geelkleuring.

Gevonden in:

- zuiver zwavelzuur, waaraan 15.2 mg As is toegevoegd (in den vorm van een arsenigzuuroplossing): 15.5; 15.3; 15.3 mg As;
- 50 cm³ ruw zwavelzuur: 18.1; 17.7; 17.8 mg As;
- 50 cm³ ruw zuur + 15.2 mg As (toegevoegd als boven): 33.2; 33.4; 33.1 mg, (berekend: 33.1).
- zuiver zwavelzuur na toevoeging van 15.2 mg As als boven, en nog 50 mg ferri-sulfaat; gevonden: 15.5; 15.1; 15.3 mg As.

Wij zien hieruit, dat de behandeling met zoutzuur niet noodzakelijk is, en ook dat de aanwezigheid van ijzer niet storend werkt. Ten slotte bleek, dat ook, wanneer het arseen in den 5-waardigen vorm in het zwavelzuur aanwezig is, de methode goede resultaten oplevert.

Bromatometrische bepaling. Voor de reductie gebruikten wij hydrazinsulfaat²⁾. Na toevoeging van 100 mg hydrazinsulfaat wordt het zuur verhit, en ongeveer 10 minuten aan de kook gehouden. Na afkoeling wordt verdund met 100 cm³ water, waarna men ongeveer 100 mg K-bromide toevoegt en vervolgens titreert met 0.1 n K-bromaat tot geelkleuring.

Gevonden in zuiver zwavelzuur, waaraan 15.2, resp. 30.4 mg As (in den vorm van een oplossing van arsenigzuur) is toegevoegd:

15.6; 15.4; 15.3; 15.8; 15.4 mg As.
30.4; 30.2; 30.4;

Bij de aanwezigheid van 50 mg ferrosulfaat werd 15.2 mg As gevonden. Ijzer blijkt dus niet te storen.

Gevonden in 50 cm³ ruw zwavelzuur:

22.6; 21.9; 22.3; 22.8; 22.4 mg As en na toevoegen van 15.2 mg As als boven: 38.0; 37.3 mg As.

Een bezwaar van deze overigens voortreffelijke methode is het verhitten en koken van het zwavelzuur, terwijl bij ruw zuur de kleuromslag niet altijd duidelijk is waar te nemen. Dit wordt beter, wanneer men na koken met hydrazinsulfaat en verdunnen der vloeistof deze filtreert over een gehard filter. Bij aanwezigheid van methyloranje als indicator verkregen wij minder goede resultaten, zoodat wij er de voorkeur aan geven geen indicator te gebruiken.

Conclusie: Onze conclusie is, dat de bromatometrische titratie na reductie met hydrazinsulfaat en de methode volgens Blattner en Brasseur beide zeer goede resultaten geven. Wij zelf prefereren deze laatste methode, tenminste wanneer de beschreven verbeteringen worden aangebracht.

Summary.

Different methods for the determination of arsenic in crude sulphuric acid are discussed. In the course of the investigation, we found that only two methods give accurate and reliable results, due regard being taken of rapidity of determination.

One of these methods, which are fully described, makes use of hydrazine sulphate for the reduction of pentavalent arsenic; the trivalent arsenic is then titrated with potassium bromate, after the addition of potassium bromide.

The second method, which we prefer, is that of

³⁾ Chem.-Ztg. 28, 211 (1904).

⁴⁾ Vgl. ook Seibel en Wikander, Chem.-Ztg. 26, 50 (1902).

Blattner and Brasseur, which we have slightly modified. In the first place we recommend the use of an alundum filter cone and further we do not add hydrochloric acid.

In both cases we determine the arsenic in 50 cm³ samples of the crude sulphuric acid.

Heerlen, Centraal Laboratorium der Staatsmijnen, Augustus 1929.

BOEKAANKONDIGINGEN.

662.6(085)

Handbuch der Brennstofftechnik, herausgeg. von der Heinrich Koppers. Aktiengesellschaft in Essen. Essen, Verlag W. Girardet, 1928, 321 blz., geb. 5 Mk.

Ofschoon de titel het zou doen verwachten, is dit geen handboek in den gewonen zin van het woord, maar een verzameling tabellen. Er zijn er over de 200 bijeengebracht en wel verdeeld in: 1. Mathematische tabellen; 2. Chemische und physikalische Tabellen; 3. Wärmetechnische Tabellen; 4. Tabellen über Brennstoffe; 5. Tabellen über Gase; 6. Tabellen aus dem Gebiete der Nebenerzeugnisgewinnung; 7. Technische und sonstige Gebrauchstabellen. Voor technici, die met brandstoffen te maken krijgen (en dat zijn de meeste), heeft de bekende firma Koppers hier in een klein bestek zeer veel vereenigd, wat anders met moeite uit allerlei kalenders en zakboekjes bij elkaar gezocht moet worden en daarmee een nuttig werk verricht. Als kleinigheid merkt ref. op, dat hij tevergeefs gezocht heeft naar de gemiddelde verbrandingswarmte van hout, bruinkool en turf.

A. Slingervoet Ramondt.

* *

662.7 + 668.7(058)

Taschenbuch für Gaswerke, Kokereien, Schmelze-
reien und Teerdestillationen 1929, Vierter Jahrgang
mit 126 Abbildungen, Halle (Saale), Verlag von
Wilhelm Knapp, 604 blz., 1929, 7.20 R.M.

Dit werkje is uitgevoerd in den vorm van een zakboek op dezelfde wijze als de in de gasindustrie zoo bekende „Kalender für das Gas- und Wasserfach“. Bovengenoemd zakboek is vooral voor hen, die zich met vraagstukken van brandstoftechnischen aard bezig houden, even onmisbaar als de „Kalender für das Gas- und Wasserfach“ voor den gastechnicus.

Het boekje is ingedeeld in een A. algemeen gedeelte, dat zich in 't bijzonder bezig houdt met de verschillende soorten vaste brandstoffen en in een B. technisch gedeelte, dat achtereenvolgens behandelt: de gasindustrie met haar bijproducten, de cokesindustrie, de lage temperatuurvercoeking en de teerdestillaties. In alle onderdeelen is het boekje tot den laatsten stand der techniek volkomen bijgewerkt. Het is een zakboek, dat voor ieder op brandstoftechnisch gebied belangrijke gegevens verschaft.

J. W. Meuser Bourgognion.

* *

338:66(065)

Dr. Alfred Marcus, Die grossen Chemiekonzerne.
Mit 6 Tafeln. Leipzig, S. Hirzel, 1929, 100 blz.,
kart. R.M. 8.—

In dit boekje worden in juist 100 pagina's 5 groote concerns behandeld, welke zich alle bezighouden met bereiding van stikstofverbindingen uit de lucht, te weten: L'air liquide, Imperial Chem. Industries Ltd (I. C. I.), I. G. Farbenindustrie (I. G. of I. G. FA), Kühlmann, Dupont en Montecatini.

De behandelingswijze is in hoofdzaak zóó, dat men er dat in vindt, wat iedere belegger en die chemici, welke belang stellen in de industrie, willen weten. Zaken, uit een

algemeen chemisch oogpunt interessant, geeft de schrijver slechts weinig. Alleen waar op pag. 49/en volgende de stikstofproductie der I. G. FA behandeld wordt, komt bij den lezer iets op van de spanning, die de gedachte aan dit machtige werk verdient. Eigenaardig, dat in den beginne zoo weinigen het groote belang er van ingezien hebben: „Im Jahre 1912 folgte die erste Errichtung einer Anlage für die Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren, Man hat damals wohl nicht ahnen können, von welch einer ungeheuren Bedeutung dieses Verfahren schon in kurzer Zeit sowohl für die Deutsche Kriegswirtschaft als auch für die Weltwirtschaft in ihrer Gesamtheit werden sollte“. Ook op het congres voor toegepaste scheikunde in 1912 in New-York was dit gebrek aan inzicht aanwezig. Het evenement daar was de groote rede van Dr. Duisberg over „Ziel und Errungenes der chemischen Industrie“, die door evenveel duizenden aangehoord werd als de mededeeling van Prof. Bernthsen, over de technische uitvoering van het Haber-procédé, honderden toehoorders trok.

Wat de schrijver voornamelijk geeft is: uit welke ondernemingen deze Concerns opgebouwd zijn en wat hunne voornaamste producten zijn. Soms ook de productie van enkele belangrijke producten in verschillende jaren. Verder korte mededeelingen betreffende de geschiedenis dezer concerns, en hunne organisatie, ook balans en winst en verliesrekening van een enkel jaar.

Het gegevene is natuurlijk niet voldoende voor het beoordeelen van de positie der behandelde concerns, daar deze door hun ingewikkeldheid gewoonlijk eene beoordeeling ten zeerste bemoeilijken.

Mocht het boekje een tweede uitgave beleven, dan zouden wij gaarne ook de groothandelsprizen van sommige der genoemde producten opgenomen zien, alsmede balansen en winst en verliesrekeningen over verschillende jaren.

G. C. A. van Dorp.

* *

631.8(022)

The Science of Soils and Manures door J. Alan Murray, lecturer in agricultural chemistry at University College, Reading, 3de herziene en vermeerderde druk. Londen, Constable & Co., 1925, 298 pag., 45 afbeeldingen; met een index.

Plant Products door S. Hoare Collins en George Redington, 2de druk. Londen, Baillière, Tindall & Cox, 1926, 282 pag., 10 sh. 6 d., (uitgegeven in de reeks „Industrial Chemistry Series“ van E. de Barry Barnett).

Die käuflichen Düngemittel, ihre Gewinnung, Zusammensetzung, Wirkuug und Anwendung door Dr. A. Rümpler, 6de volledig nieuw bewerkte druk door Dr. D. Meyer. Berlijn, Paul Parey, 1926, 200 pag., geb. 5.50 R.M. (Thaer-Bibliothek).

Zoowel de voortschrijdende ontwikkeling van de landbouwchemie, als de, voor luttele jaren nog ondenkbaar geachte, chemisch-technische vorderingen van de meststoffenfabricage, met de niet minder belangrijke economische gevolgen voor den landbouw, hebben een gestadig wassenden literatuurstroom tengevolge. Duitschland gaat in quantiteit en qualiteit wel vooraan, doch Amerika (zie het prachtige boekje „Chemistry in Agriculture, a cooperative work intended to give examples of the contributions made to agriculture by chemistry, in 1927 door de „Chemical Foundation“ uitgegeven) en Engeland blijven niet achter.

In „The Science of Soils and Manures“ worden de physica, chemie en biologie van den bodem uitvoerig behandeld, waarna, met de vruchtbaarheid en bemestingsleer als inleiding, de verschillende soorten van meststoffen achtereenvolgens aan een korte beschouwing worden onderworpen. Uit den aard der zaak kan deze laatste in een boek van 1925 niet geheel juist meer zijn, speciaal wat de stikstof- en de gemengde meststoffen betreft, doch

dit bezwaar wordt door alle andere literatuur gedeeld.

Het tweede boek, „Plant Products” is van geheel anderen opzet en geeft, al is de behandeling beknopter door den meer uitvoerige greep van de schrijvers in de voorhanden stof — ook blijkens de bijgevoegde literatuur-opgave en het uitvoerige register — blijkt, dat nog meer rekening werd gehouden met de nieuwere vorderingen sinds den eersten druk, tijdens den oorlog verschenen. De vier hoofdgroepen van dit boek zijn: Fertilizers, Soils, Crops en ten slotte „The production of meat”. Het blijft de vraag, of de behandeling dezer laatste groep niet beter achterwege ware gebleven, om aan de drie andere meer plaats te ruimen. Zegge twee pag. voor alle kalimestoffen is in een dergelijk werk toch wel wat te weinig.

Het boekje van Rümpler uit de bekende Thaer-Bibliothek behandelt in vier hoofdstukken de bereiding der kunstmeststoffen. Ofschoon eenvoudig geschreven, is de beschrijving der grondstoffen, der fabricage en der samenstelling van de verschillende meststoffen niet minder diepgaand geschied. In een aanhang wordt een vergelijkend overzicht van den prijs der meststoffen en van het mengen ervan gegeven. Ook den scheikundige wordt hier een voortreffelijk overzicht van de meststoffen geboden.

M. Dekker.

* * *

553 676(022)

Asbestos, its Sources, Extraction, Preparation, Manufacture and Uses in Industry and Engineering. Becker & Haag, Berlin SW 11, 1928, 88 blz. en 60 platen buiten den tekst.

De literatuur over asbest is niet groot en dit boekje vormt een aardige aanwinst voor de monografieën over dit onderwerp. Het schijnt niet in den handel te zijn, maar eene uitgave, die de firma Becker en Haag, asbesthandelaren, aan hun zakenvrienden als reclame ter hand stelt. Het bevat hoofdstukken over de mineralogie van de asbest, haar geschiedenis, de exploitatie der mijnen en de verwerking van de grondstof, die langzamerhand in allerlei industrieën een groot aantal toepassingen gevonden heeft. Een literatuur-opgave besluit den tekst. De 60 platen buiten den tekst beslaan de grootte van een pagina en zijn, voor het meerendeel in lichtdruk, zeer fraai uitgevoerd, en betreffen hoofdzakelijk de Canadeesche, Russische en Zuid-Afrikaansche mijnen.

A. Slingervoet Ramondt.

* * *

518.22 : 54(076)

Hulpboekje bij het logaritmisch uitrekenen van natuur- en scheikundige vraagstukken en van kwantitatieve analyses, samengesteld door Dr. W. H. van Mels; N. V. D. B. Centen's Uitg.-Mij., Amsterdam, 1929, 27 blz., f 0.75.

Een aantal tabellen — voor het grootste gedeelte overgenomen uit Chem. Jaarboekje 1920, II, — waardoor de veel voorkomende berekeningen en het aanbrengen van enkele correcties aanmerkelijk wordt vereenvoudigd.

Voor den inhoud: Zie de aankondiging in Chem. Weekblad 26, no. 30 (1929), 2e pag. omslag.

De atoomgewichtstabel geeft van de veel voorkomende elementen behalve het internationale en het „afgeronde” atoomgewicht ook het „rationeel afgeronde” atoomgewicht volgens Prof. Dr. N. Schoorl.

De logaritmen enz. zijn in 4 decimalen gegeven.

De „Tafel voor de herleiding van vochtig gemeten gasvolumina” is een handig nomogram, overgenomen uit Z. physik. chem. Unterricht.

Mede door de nette, stevige uitvoering een héél handig „hulpboekje”.

A. J. G. Kaptein.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring „Limburg”. De kring opende de komende zittingsperiode met eene algemeene vergadering op Woensdag 30 October j.l. Na de behandeling van eenige huishoudelijke zaken, waarbij het aanstaande winterprogramma werd besproken, trad als spreker op de Heer A. Vürtheim met het onderwerp „Zouttectoniek”.

Na eene korte inleiding, waarin spreker de beweegredenen uiteenzette, waarom hij voor de leden van een chemischen kring juist dit onderwerp had gekozen, werd eerst behandeld, welke mechanische krachten op en in den zoutberg van Midden-Europa hebben gewerkt en wat in het algemeen de gevolgen van die werking op de zoutlagen zijn geweest.

Hierbij werd, aan de hand van enkele teekeningen, het plastisch worden van steenzout en sylvien voorgesteld; vervolgens de kataklasstructuur en de tangentiale en radiale dislocatie besproken.

Het ontstaan van zoogenaamde zoutezemen van aardkuilen enz., werd eveneens met teekeningen nader toegelicht. Langeren tijd werd stilgestaan bij de theorie van Seidl, waarbij de tectonische veranderingen der zoutmassa's in het eerste en het tweede tempo nader werden behandeld en werd verder de plaats gehad hebbende tectonisch-plastische differentiatie besproken.

De invloed van het smelten van verschillende zoutcomplexen op de lagenvorming werd nagegaan met enkele voorbeelden, zooals van reichhardtiet, kieseriet, gips, carnalliet, kainiet en bischoffiet. Vervolgens werd, met het oog op de belangrijkheid van de exploitatie van carnalliet en hardzout in het Stassfurterbekken, de uitwerking der tectonische krachten op deze zoutlagen besproken, waarbij het gevaarloos schachtafdiepen, mede weder aan de hand van teekeningen der carnalliet-hardzoutplooï, werd uiteengezet.

Na eene korte bespreking over het optreden van verschillende gassen in de zoutmijnen en het ontstaan van die gassen, werd besloten met de moderne verklaring van het ontstaan van blauwsteenzout.

De lezing werd gevolgd door eene zeer geanimeerde discussie, waarbij de Heer Vürtheim tal van vragen had te beantwoorden en den welverdienden dank der aanwezigen oogstte.

* * *

Nijmeegsche Chemische Kring. Op Maandag 21 October hield Dr. J. Zernike een lezing over „Zeldzame aarden”. Spr. gaf, toegelicht door een schema, een overzicht van de ontdekkings-geschiedenis der zeldzame aarden en liet daarna uitkomen, hoe voornamelijk door het werk van Urbain reeds voor Moseley de enkelvoudigheid dezer elementen vast stond. Dit werd gevolgd door de verklaring, die Bohr gegeven heeft van hun bestaan, waarbij er de aandacht op gevestigd werd, hoe daaruit volgt, dat de scheiding van twee op elkaar volgende zeldzame aarden gemiddeld elf maal moeilijker is dan die van bijv. strontium en barium. Na de pauze, gedurende welke de aanwezigen de absorptie-spectra van eenige preparaten konden waarnemen, ging spr. meer op den practischen kant in, waarbij een algemeen schema besproken werd voor de uitvoering van de diverse scheidingen. Besloten werd met de opmerking, dat een van de voornaamste problemen thans is het chemisch controleren van de X-spectrografische onderzoeken van V. M. Goldschmidt. In den loop van de voordracht werden eenige reacties vertoond, zooals die met natriumsulfaat op de ceriumgroep, en die met ammoniumcacodylaat op de yttriumgroep.

PERSONALIA, ENZ.

C. de Boer Jr. †. Bij de begrafenis heeft Ir. A. Slingervoet Ramondt uit naam van de Nederl. Chem. Vereeniging en de redacties van Chem. Weekblad en Recueil het woord gevoerd. Zoowel de Vereeniging als genoemde redacties hadden bloemen gezonden.

* * *

Dr. A. W. van der Haar. Op 2 November was het 25 jaar geleden, dat de Heer van der Haar benoemd werd tot scheikundige aan de Onderlingen Pharmaceutischen Groothandel te Utrecht.

Dr. van der Haar is 11 Jan. 1878 te Avenhorn geboren; van 1891—1896 bezocht hij de H.B.S. 3 j. c. te Enschede en de H.B.S. 5 j. c. te Utrecht. In laatstgenoemde stad studeerde hij aan de Universiteit, waar hij in 1901 tot apotheker werd bevorderd. Van 1900—1904 was hij assistent van Prof. Wefers Bettink, waarna hij bovengenoemde betrekking aanvaardde.

In 1907 werd zijn antwoord bekroond op de prijsvraag uitgeschreven door het Opwyrd-Fonds: Theoretische en praktische

studie van de methoden van alcaloïden-bepalingen voor de grondstoffen en preparaten der Pharmacopoea Ned. 4¹⁾. Na in den cursus 1912—1913 te Bern gestudeerd te hebben, promoveerde hij bij Prof. Tschirch, summa cum laude, op een proefschrift „Untersuchungen über die Glukoside und Oxydasen aus den Blättern von Polyscias nodosa Forst und Hedera helix L“. In 1920 verscheen bij Gebr. Borntraeger (Berlin) zijn „Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glukosiden u. s. w. erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren“.

Behalve de bovengenoemde publicaties verschenen van zijn hand de volgende verhandelingen:

Vervalschte cera flava. Pharm. Weekblad 40, 293—297 (1903). Voorlooppig onderzoek van Pohon Bergedeg. Idem 40, 468—474 (1903).

Met Prof. H. Wefers Bettink. Onderzoek van Dajaksch Pijlvergift van O.-Borneo. Idem 40, 661—664 (1903).

Adeps lanae en Lanoline. Mededeel. Onderl. Pharm. Grooth. 4, 17—27 (1905).

Parijsch groen. Idem 4, 45—50 (1905).

De reactie van Payet op arab. gom in tragacauth. Idem 4, 62—67 (1905).

Rood en geel kwikoxyde en de oxaalzuurproef. Idem 4, 85—89 (1905).

Invloed van zoutzuur, tijd en warmte op de uitkomsten der methode Schacht, toegepast op sol. chloreti ferrici. Idem 4, 93—97 (1905).

Vervalsching van Balsam. solutanum. Idem 4, 133—138 en 147—149 (1905).

Verontreinigingen en enkele bijzonderheden van eenige in den handel voorkomende geneesmiddelen. Idem 4, 157—163 (1905).

Iets over de methode Rusting-Smeets ter bepaling van het hydrastinegehalte in extract. fluid. Hydrastis, in verband met het voorschrift in de Pharm. Ned. 4. Idem 5, 11—18 en 99—103 (1906).

Onderzoek van sol. ferri albuminat. dialys. Volgens Ed. 3 en Ed. 4. Idem 5, 35—37 (1906).

Barnsteen en een vervalsching daarvan. Idem 5, 51—57 (1906).

Over de bepaling van het cinnameïngehalte van Perubalsem. Idem 5, 153—158 (1906).

Een jaar ondervinding over de 4e Ed. der Pharmacopoe. Idem 6, 1—8 (1907).

Onderzoek van levertraan. Idem 6, 164—167, 175—179 (1907).

Ueber Extract. fluid. Hydrastis. Apoth.-Ztg. No. 97 (1907).

l-Arabinose en d-glucose als hydrolyseprodukten van het saponine uit de bladeren van Polyscias nodosa Forst. Pharm. Weekblad 1184—1191 (1908) en Arch. Pharm. 247, 213—220 (1909).

Onderzoek van levertraan. Mededeel. Onderl. Pharm. Grooth. 7, 34—42, 76—81 (1908).

Een paar opmerkingen over eenige artikelen der Pharm. Ned. 4. Idem 7, 95—97 (1908).

Onderzoek van levertraan. Idem 8, 22—32, 55—62, 66—70 (1909).

Untersuchungen über Pflanzen-Peroxydasen. I. Eine neue Methode der Peroxydasengewinnung. Ber. 43, 1321—1327 (1910).

Untersuchungen über Pflanzenperoxydasen. II. Die Hedera-Peroxydase, ein Glukoproteïd. Ber. 43, 1327—1329 (1910).

Over de bepaling van het werkelijk hydrastinegehalte in vloeibaar hydrastis-extract. Pharm. Weekblad 48, 329—333 (1911).

Bepaling van hydrastine in hydrastisextract. Idem 48, 1302—1307 (1911).

Ueber die Struktur der natürlichen Saponine (Sapogenine der Guajac-saponine, des Saponins und Sapotoxins der levant. Saponaria, des Senegins und des Digitonins). Arch. Pharm. 251, 217—222 (1913).

Untersuch. ü. die Glukoside und Oxydasen aus den Blättern von Polyscias nodosa Forst., und Hedera Helix. Arch. Pharm. 250, 424—435 (1912) en 251, 632—666 (1913) en Pharm. Weekblad 50, 1—35 (1913).

La codification des exigences de pureté à imposer aux produits chimiques. 11e Congrès internat. de Pharm., den Haag (1913).

De studie der Saponinen. Chem. Weekblad 11, 214—233 (1914).

Eene methode van benzoylbepaling in benzoylverbindingen. Chem. Weekblad 11, 460—463 (1914) en Arch. Pharm. 252, 205—208 (1914).

Antwort auf die Erwiderung von Halberkann. Arch. Pharm. 252, 421—424 (1914).

Sur la nature chimique des ferments oxydants. Arch. sci. phys. nat. 51 312—315 (1916).

Beiträge z. Chem. d. Saponine. Biochem. Z. 76, 335—349 (1916).

¹⁾ Gepubliceerd als bijvoegsel van Pharm. Weekblad 1907, No. 47.

Beiträge z. Pharmakol. d. Saponine. Idem 76, 350—358 (1916). De hydrastinebepaling in vloeibaar hydrastis-extract volgens Rusing's tragacanthmethode. Pharm. Weekblad 53, 1452—1453 (1916).

Eene methode ter kwantitatieve bepaling van vrije en gebonden galatose. Chem. Weekblad 13, 1204—1213 (1916). Zie ook: Biochem. Z. 81, 263—273 (1917).

Over de vorming van m-nitrophenylhydrazine uit m-nitroaniline volgens Bischler en Brodsky. Chem. Weekblad 14, 147—148 (1917).

Die Epheu-Peroxydase, ein Glukoproteïd und G. Woker's Aldehyd-Hypothese der Peroxydasen. Ber. 50, 303—305 (1917).

Eenige opmerkingen bij 't onderzoek van handelschemicaliën enz. tijdens den oorlog. Pharm. Weekblad 54, 256—257 (1917).

Une nouvelle hydrazone de quelques monosaccharides (p-Tolyl-hydrazone de l-Arabinose, de rhamnose, de fucose, de d-Mannose et de d-galactose. Rec. trav. chim. 36, 346—351 (1917).

Eenige opmerkingen over de 4e uitgave der Nederl. Pharmacop. Pharm. Weekblad 54, 492—501 (1917).

Ortho-tolylhydrazine, un nouveau réactif caractéristique et sensible pour le d-galactose. Rec. trav. chim. 37, 108—110 (1917).

Sur la non-formation d'une o-tolylhydrazone de lactose, une affirmation de sa structure moléculaire, et sur son identification indirecte. Rec. trav. chim. 37, 251—253 (1918).

Ueber den Nachweis der d-Glucuronsäure und ähnlich sich verhaltenden Säuren mittels der Naphtoresorcinreaktion. Biochem. Z. 88, 205—212 (1918).

Die Enzymwirkung in gesunden und in blattrollkranken Kartoffelknollen. Onderdeel van: de mozaïekziekte van de Solanaceae, hare verwantschap met de phloeëmnecrose en hare betekenis voor de aardappelcultuur, door H. M. Quanjer, J. C. Dorst, M. C. Dijt en A. W. van der Haar. Mededeel. Landb. hoogesch. Wageningen, deel 17, pag. 36—39 (1919).

Over het voorkomen van chlorogeenzuur in Araliaceae, en over de reactie van Gorter. Pharm. Weekblad 57, 194—195 (1920).

Une nouvelle hydrazone de quelques monosaccharides. (m-tolylhydrazone de l'arabinose, de rhamnose, de fucose, de d-galactose et de d-mannose). Rec. trav. chim. 39, 191—193 (1920).

Die Entbehrlichkeit des Mangans für das Oxydasen-molekül bei der Züchtung von Hedera helix, und die Bertrand-sche Mangantheorie der Oxydasen. Biochem. Z. 113, 19—28 (1921).

Recherches sur les saponines. IV. Les saponines des noyaux des fruits de Pseudophoenix vinifera Beccari et leurs sels de magnesium et de calcium. Rec. trav. chim. 50, 542—552 (1921).

Untersuchungen über die Saponine: V. Weitere Studien am α -Hederin und an seinem Hederagenin. Ber. 54, 3142—3148 (1921).

Met A. Tamburello: VI. Untersuchungen über die Saponine. Weitere Studien am Hederagenin. Ber. 54, 3148—3158 (1921).

Oxydasen. Chem. Weekblad 19, No. 4 (1922).

Untersuchungen über die Saponine: VII. Weitere Studien am Hederagenin, auch in Verbindung mit Sterinen und sterinartigen Körpern. Ber. 55, 1054—1066 (1922).

Untersuchungen über die Saponine. VIII. Die Saponine aus den Blättern von Aralia montana Bl. (Galakturonoid-Saponine, ihre Mg- und Ca-Salze). Ber. 55, 3041—3069 (1922).

Ueber das Vorkommen von d-Quercit in den Samenkernen von Achras Sapota L. Rec. trav. chim. 51, 784—786 (1922).

Beitrag 2. Anatomie der Araliaceae: Die Blätter und Stengel von Aralia montana Bl. Rec. trav. botan. néerl. 19, 277—280 (1922).

Untersuchungen über die Saponine. IX. Die Hydrolysesaccharide und -Säuren des Kastaniensamensaponins. Rec. trav. chim. 42, 1080—1083 (1923).

Untersuchungen über die Saponine und verwandte Körper. X. Ueber das Urson. Rec. trav. chim. 43, 367—379 (1924).

Idem: XI. Die Identität von Prunol mit Urson. Rec. trav. chim. 43, 542—545 (1924).

Idem: XII. Ueber das Oleanol. Rec. trav. chim. 43, 546—547 (1924).

Idem: XIII. Die Identität von Malol mit Urson (= Ursolsäure). Rec. trav. chim. 43, 548—549 (1924).

Idem: XIV. Weitere Strukturstudien am Hederagenin und über dessen Fall sterischer Behinderung (die Hederagenolsäure, ihr zugehöriges cyclisches Keton-Hederagenon-, und die Hederagenonsäure). Rec. trav. chim. 44, 740—757 (1925).

Idem: XV. Ueber das Aescigenin. Rec. trav. chim. 45, 271—277 (1926).

Idem: XVI. Ueber das Hederagenin. Rec. trav. chim. 46, 28—32 (1927).

Idem: XVII. Ueber das Gypsophila-Saponin und seine Hydrolysespaltlinge (Gypsogenin und Saccharide). Rec. trav. chim. 46, 85—96 (1927).

- Idem: XVIII. Ueber das Zuckerrübensapogenin, *Rec. trav. chim.* 46, 775—792 (1927).
- Idem: XIX. Die Identität zwischen Zuckerrübensapogenin und den phytoosterolartigen Körpern Oleanolsäure aus Olivenblättern und Caryophyllin aus Gewürznelken. *Rec. trav. chim.* 46, 793—798 (1927).
- Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Carbonsäuren. *Rec. trav. chim.* 47, 321—328 (1928).
- Unters. ü. d. Saponine und verwandte Körper. XX. Ueber die Ursolsäure. II. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Ursolsäure. *Rec. trav. chim.* 47, 585—590 (1928).
- Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Carbonsäuren. *Rec. trav. chim.* 48, 607—611 (1929).
- Unters. ü. d. Saponine und verwandte Körper. XXI. Die Sarsaparilla-Saponine und ihre Hydrolyse-Spaltlinge. Die künstliche Darstellung eines Saponins aus Parigenin und d-Glucose. *Rec. trav. chim.* 48, 726—742 (1929).
- Idem: XXII. Das Saponin der Samenkerne von *Mimusops Elengi* L. und seine Hydrolysespaltlinge. *Rec. trav. chim. Nov.* (1929).
- Idem: XXIII. Das Saponin der Samenkerne von *Achras Sapota* L. und seine Hydrolysespaltlinge. *Rec. trav. chim. Nov.* (1929).
- Der Nachweis und die Bestimmung der Carboxylgruppe mittels der Zinkstaubdestillation in Wasserstoffströme. *Rec. trav. chim. Nov.* (1929).

* * *

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is bevorderd tot doctor in de technische wetenschap, op proefschrift „Studies in de katalytische ontleding van diazoverbindingen“, de Heer J. S. Petrus Blumberger, scheik. ing., geboren te Semarang.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Chemisch en physisch zuivere stoffen: nikkelsulfide“, de Heer J. C. Röhner, geboren te Zwolle.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, Mej. E. P. G. Brohm.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de Heer P. Karsten.

* * *

Bij beschikking van den Minister van Arbeid, Handel en Nijverheid is bepaald, dat het octrooibezorgersexamen dit jaar zal worden afgenomen op Vrijdag 15 November en, zoo noodig, op volgende dagen, te 's-Gravenhage, in het gebouw van het Bureau voor den Industrieelen Eigendom, en zijn in de commissie voor het afnemen van bedoeld examen benoemd:

tot lid, tevens voorzitter, de Heer Mr. J. Alingh Prins, voorzitter van den Octrooiraad;

tot leden de Heeren: G. H. E. Bergsma en Mr. J. W. Dijkmeester, ondervoorzitters van den Octrooiraad; G. Doorman en Dr. A. J. C. de Waal, leden van den Octrooiraad, Mr. J. A. F. van Asperen, raadsheer in het gerechtshof, te 's-Gravenhage, en H. W. Daendels, octrooibezorger, te 's-Gravenhage, terwijl de Heer Mr. A. D. Koeleman, juridisch ambtenaar 2e klasse bij den Octrooiraad, als secretaris aan de commissie is toegevoegd.

* * *

Amsterdamsche Chemische Kring. Op Vrijdagen 15, 22 en 29 November 1929, 's avonds om 8.15, zal Prof. Dr. F. A. H. Schreinemakers, uit Leiden, voor de leden van den Kring en van het Genootschap ter bevordering van natuur-, genees- en heelkunde een serie lezingen houden, in een der zalen van het Universiteitsgebouw (Oudemanshuispoort, te Amsterdam, over: „Osmose“.

* * *

Het bestuur van het Technologisch Gezelschap heeft zich voor het studiejaar 1929/1930 samengesteld als volgt: A. F. Kremer, voorzitter; J. C. G. Boot, secretaris; Mej. M. Knottenbelt, penningmeesteresse; J. M. Boëseken, afgevaardigde naar de Centrale Commissie; J. Roelofs Heyermans, excursieleider.

* * *

Van 18 tot 27 November vindt te Leiden een boekenveiling plaats bij de firma Burgersdijk & Niermans (Templum Salomonis, Nieuwsteeg 1). De boeken en tijdschriften op het gebied der chemie worden 27 November verkocht.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- P. A. Podevyn, *Traité pratique de béton armé*, 2^{ème} édition; Paris, Desforges, Girardot & Cie., 1928, 135 blz.
- M. Ringelmann, *Le charbon de bois, fabrication en forêt*; Paris, Librairie agricole de la „Maison Rustique“, 1928, 124 blz.
- W. Spoon, *Baroes-kamfer; Versche ananas uit Suriname; Enkele bijzonderheden over de koeling van proefpartijen Indisch fruit*; Amsterdam, I. H. de Bussy, 1929, 11, 10 en 7 blz.
- J. Rennes, *La question du lait*; Paris, Masson et Cie., 1927, 222 blz.
- D. de Prat, *Aide-mémoire de l'industrie textile*, 3^{ème} édition; Paris et Liège, Ch. Béranger, 1928, 375 blz.
- A. Schäfer, *Einrichtung und Betrieb eines Gaswerkes*, 4. Auflage; München und Berlin, R. Oldenbourg, 1929, 805 blz.
- W. Claus, *Das Betriebslaboratorium der Metallgiessereien und verwandter Betriebe*; Halle, W. Knapp, 1929, 88 blz.
- Herbig, *Die Oele und Fette in der Textilindustrie*, 2. Auflage; Stuttgart, Wissensch. Verlagsges. m. b. H., 1929, 451 blz.
- Index to the literature of food investigation, No. 1, March 1929, compiled by A. E. Glennie; London, H. M. Stationery Office, 1929, 85 blz.
- Jahrbuch der brennkrafttechnischen Gesellschaft E. V., 8. Band, 1927; Halle, W. Knapp, 1928, 50 blz.
- F. Chemnitz, *Die Chemie in Jena, von Rolfinck bis Knorr 1629—1921*; Jena, Frommannschen Buchhandlung W. Biedermann, 1929, 191 blz.
- F. F. Nord, *Mechanism of enzyme action and associated cell phenomena*; Baltimore, The Williams & Wilkins Company, 1929, 71 blz.
- F. Meinck, *Ueber das Vorkommen von Jod in der Natur*; Berlin, R. Schoetz, 1929, 110 blz.
- Das deutsche Holzhauz, Bauart Höntscht*, 3. Aufl.; Dresden, Focken & Oltmanns, 76 blz.
- Chemistry of photography*; St. Louis, Mallinckrodt Chemical Works, 1929, 65 blz.
- J. F. McClelland, *Pettibone's textbook of physiological chemistry with experiments*, 4th ed.; St. Louis, The C. V. Mosby Co., 1929, 368 blz.
- American Society for Testing Materials Tentative Standards, 1929; Philadelphia, A. S. T. M., 901 blz.
- Oeffentliche oder private Gasversorgung?*; Berlin, Verband der Gemeinde- und Staatsarbeiter, 88 blz.
- C. Störmer, *De l'espace à l'atome*; Paris, F. Alcan, 1929, 222 blz.
- H. Melhardt, *Die Wandstärkenberechnung druckbeanspruchter Gefässe aus Schweisstahl-, Flusstahl-, Kupfer- und Aluminiumblech im Apparatebau*; Leipzig, O. Spamer, 1929, 61 blz.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Ontvangen brochures: ¹⁾

- Réussir, journal bi-mensuel d'organisation et d'affaires, redactie: Paris IXe, 46, Rue Lamartine.
- Petroleum, Zeitschrift für die gesamten Interessen der Erdöl-Industrie und des Mineralöl-Handels, Organ des Intern. Bohrtechniker-Verbandes, Sondernummer „Asphalt u. Strassenbau“, IX.
- Tägliche Berichte über die Petroleum-industrie, 23, 243, 245 (1929).

* * *

Men bespaart de Redactie moeite, wanneer men op alle handschriften (ook van vragen, boekbesprekingen, enz.) den naam en het *volledig adres* van den afzender plaatst (niet alleen op de enveloppe of den vergezellenden brief).

* * *

Niet-leden der Nederl. Chem. Vereeniging. Gaarne ontvangen wij gegevens voor het samenstellen eener lijst van niet-leden-chemici, die niet scheik. ing. zijn.

Men trachte echter eerst, de opgespoorde niet-leden als lid voor te dragen.

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming gevraagd:

Balans, gevoeligheid 0.5 gram.

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

¹⁾ Ter beschikking van belangstellenden.