

## CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

## INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	581	Mededelingen van verschillende aard	590
Ir. G. Bergshoeff, De toepassing van complexonen in de analytische chemie I.		Vraag en Aanbod.	591
Boekbesprekingen.	589	Aangeboden betrekkingen.	592
Personalialia.	589	Gevraagde betrekkingen.	592
Verenigingsnieuws	590	Agenda van vergaderingen	592
Mededelingen van het Secretariaat. — Secties. — Commissies. — Recueil Algemeene Index deel LI—LX.			
Mededelingen van verwante Verenigingen.	590		

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

## De toepassing van complexonen in de analytische chemie

door G. Bergshoeff

546-86 : 543

Sinds 1945 is de analytische chemie verrijkt met enkele complexvormende verbindingen, die weldra in verschillende gebieden zeer belangrijke toepassingen vonden. Na een bespreking van enkele algemene eigenschappen van deze „complexonen” wordt een overzicht gegeven van de toepassingen in de volumetrie, de gravimetrie, de polarografie, de colorimetrie, bij ionenuitwisselaars, en in de kwalitatieve analyse, terwijl tenslotte nog enige niet direct op analytisch gebied liggende toepassingen worden besproken. De literatuur werd nagegaan tot begin 1954.

## HOOFDSTUK I.

## Inleiding.

In een algemeen overzicht van de ontwikkeling van de analytische chemie in 1952 door *Wilson*<sup>9)</sup> zegt deze in zijn inleiding:

The most obvious fundamental development in which the analytical chemist must interest himself at the present time is that dealing with the structures of organometallic compounds.

Bij de bespreking van nieuwe reagentia leest men:

Probably the reagent which has received most analytical attention throughout the past year is ethylene diamine tetraacetic acid.

Na de invoering ervan in 1945 door *Schwarzenbach* c.s. is het gebruik van complexonen in de analytische chemie en het aantal toepassingen van deze merkwaardige stoffen dan ook snel gestegen. Het sterkst komt dit tot uiting in het oorspronkelijke toepassingsgebied, de volumetrie, doch ook in vele andere takken van de analytische chemie blijken deze complexvormers nieuwe methodes of de verbetering van reeds bestaande mogelijk te maken.

Enige van de belangrijkste onderzoekers zijn wel: *Schwarzenbach* (Zwitserland), *Flaschka* (Oostenrijk) en *Pribil* (Tsjecho-Slowakije). Ook in tijd-

schriften uit de Verenigde Staten, Zweden, Noorwegen, Engeland, Frankrijk, Rusland, Duitsland, Japan, Italië enz. vindt men tegenwoordig nieuwe toepassingen beschreven.

Wellicht is het nuttig, hier een algemeen overzicht te geven van de tot nu toe bereikte resultaten. Tevens wordt hierbij op enkele door ons nader beproefde methodes iets dieper ingegaan. Van de reeds verschenen (veelal zeer onvolledige) overzichten van de toepassingen van complexonen in de analytische chemie noemen wij: <sup>8)</sup>, <sup>9)</sup>, <sup>12)</sup>, <sup>15)</sup>, <sup>16)</sup>, <sup>17)</sup>, <sup>19)</sup>, <sup>20)</sup>, <sup>21)</sup>, <sup>22)</sup>, <sup>181)</sup>, <sup>190)</sup> en <sup>202)</sup>. In <sup>14)</sup> wordt een vrij volledig overzicht (bijgewerkt tot begin 1953) gegeven. Een volledige opsomming van alle publicaties tot April 1952 over complexon II en III vindt men in <sup>23)</sup>.

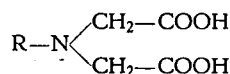
## HOOFDSTUK II.

Enkele algemene eigenschappen van de complexonen.

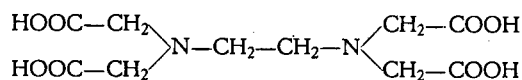
## § 1. Namen en formules.

„Onder „complexonen” (deze naam is afkomstig van *Schwarzenbach*) verstaat men een aantal verbindingen, die als gemeenschappelijk kenmerk hebben:

een sterke neiging tot de vorming van chelatie-complexen met metaalionen, waarbij een aequivalente hoeveelheid  $H^+$ -ionen vrijkomt. De tot nu toe gebruikelijke complexonen zijn derivaten van het iminodiazijnzuur:

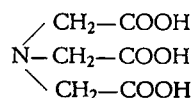


Het belangrijkste is het aethyleen-diamine-tetra-zijnzuur:

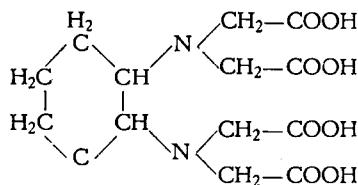


Dit wordt wel aangeduid als:  $H_4Y$  en komt onder de naam „Komplexon II” in de handel. Het werd voor het eerst bereid door de I.G. Farben<sup>7)</sup> in 1936 en in Duitsland onder de naam „Trilon B” gebruikt voor de ontharding van water. In Frankrijk noemt men het nu nog wel zo, terwijl het in de Verenigde Staten „Versene” of „Sequestrene” wordt genoemd en in Canada: „Kalex”<sup>8)</sup>. Voorts wordt het ook wel aangeduid als „E.D.T.A.” of als „Enta”<sup>9)</sup>. Sinds 1953 is deze stof ook in de handel als „Titrplex II”. Volgens<sup>10)</sup> geldt voor complexon II:  $pK_1 = 2.00$ ;  $pK_2 = 2.67$ ;  $pK_3 = 6.16$  en  $pK_4 = 10.26$ . Daar het zuur in koud water slecht oplosbaar is, wordt veelal het goed oplosbare di-Na-zout:  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  gebruikt. Dit komt als „Komplexon III” in de handel.

Minder belangrijk is het nitrilotriazijnzuur:



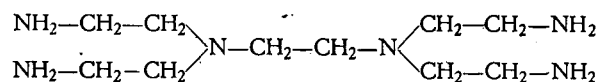
Dit wordt wel aangeduid als:  $H_3X$  en komt in de handel onder de naam: „Komplexon I”. In Frankrijk noemt men het wel: „Trilon A”<sup>8)</sup>. Het is een 3-basisch zuur en eveneens weinig oplosbaar in water. Volgens<sup>11)</sup> geldt voor complexon I:  $pK_1 = 1.89$ ;  $pK_2 = 2.49$  en  $pK_3 = 9.73$ . Deze waarden zijn bepaald in 0.1 N KCl. De oplossingen (0.1 tot 0.001 M) worden bereid door afwegen van bekende hoeveelheden complexon I of III, die worden opgelost in gedestilleerd water. Het complexon I wordt hierbij door toevoegen van vast NaOH omgezet in het beter oplosbare  $Na_2HX$ . Uit de bovengenoemde  $pK$ -waarden volgt, dat de pH van het  $Na_2H_2Y$  ca. 4.5 en die van het  $Na_2HX$  ca. 6.1 zal zijn. Nog een ander complexon is het zg. „complexon IV”<sup>33) 34)</sup>, dat de volgende structuur heeft:



Dit geeft met aardalkaliën en verschillende andere kationen nog sterkere complexen dan het complexon III en is dan ook de sterkste complex-binder voor aardalkaliën die men tot nu toe kent<sup>33)</sup>. De bereiding van deze stof geschiedt door condensatie van het 1,2-diamino-cyclohexaan met monochloorazijnzuur, en is beschermd door octrooien van de J. R. Geigy A.G.<sup>35)</sup>.

Volledigheidshalve vermelden wij ook nog een in

<sup>183)</sup> besproken complexon, dat de volgende formule heeft:

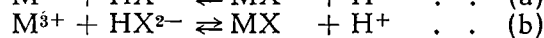
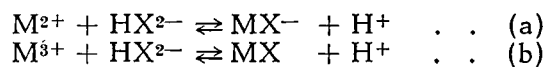


Deze verbinding is echter tot nu toe van weinig belang.

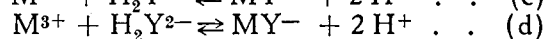
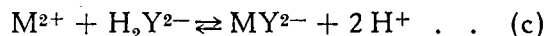
## § 2. Reacties en vormingsconstanten.

Wat nu de reacties betreft, het complexon III vormt uitsluitend complexen waarin per metaalion één molecule complexon aanwezig is, onafhankelijk van de lading van het metaalion<sup>12)</sup>. Bij complexon I zijn wel complexen gevonden met 2 moleculen complexon per metaalion<sup>13)</sup>, namelijk wanneer een overmaat complexon I aanwezig was, doch deze complexen zijn labiel.

In het algemeen krijgen we dus slechts de volgende reacties:



en:



Volledigheidshalve zij hier vermeld dat de metalen van de familie van het Fe veelal hydroxo-complexen geven zoals:  $(FeYOH)^{2-}$ . Deze ontstaan doordat een coördinatief gebonden  $H_2O$ -molecule een proton afsplitst<sup>8)</sup>.

Uit de 4 genoemde vergelijkingen volgt, dat de reacties vollediger naar rechts verlopen naarmate de pH hoger is. We hebben namelijk steeds te maken met een concurrentie tussen de  $H^+$ -ionen enerzijds en de metaal-ionen anderzijds. Of een metaal-ion volledig gebonden wordt, hangt dus af van:

- 1e) de vormingsconstante voor het desbetreffende complex.
- 2e) de pH.
- 3e) de aanwezigheid van andere complexbinders zoals  $NH_3$ , KCN, tartraat, NaF, enz.

Bij het definiëren van deze constanten laat men de H-atomen en  $H^+$ -ionen weg. Voor reactie (a) hebben we dus<sup>11)</sup>:

$$K_{Me} = \frac{MX^-}{M^{2+} \cdot X^{3-}}$$

en voor reactie (c):

$$K_{Me} = \frac{MY^{2-}}{M^{2+} \cdot Y^{4-}}$$

De constanten werden in hoofdzaak bepaald door Schwarzenbach, die hiertoe zeer nauwkeurige potentiometrische titraties van de met een overmaat metaalion vrijkomende  $H^+$ -ionen uitvoerde. Een goed voorbeeld vindt men in<sup>174)</sup> en<sup>175)</sup>. De constanten kunnen ook polarografisch worden gemeten<sup>11) 28)</sup>, terwijl de relatieve sterkte van de complexen ook spectrofotometrisch is bepaald<sup>170)</sup>. In tabel I zijn een aantal van deze constanten verzameld. Uit de tabel blijkt, dat complexon III sterker bindt dan complexon I. Dit is de reden waarom men het complexon III veel meer gebruikt.

Tabel I

Vormingsconstanten voor de complexen van een aantal metaal-ionen met complexon I en complexon III.

Metaal-ion	+ log $K_{Me}$ voor complex met		Litteratuur	
	Complexon I	Complexon III	Complexon I	Complexon III
Fe <sup>3+</sup>	15.8	25.1	24)	27)
Fe <sup>2+</sup>	8.84	14.2	25)	26)
Mn <sup>2+</sup>	7.44	13.47	"	"
Co <sup>2+</sup>	10.6	16.1	"	"
Ni <sup>2+</sup>	11.2	18.4	"	"
Cu <sup>2+</sup>	12.6	18.3	"	"
Zn <sup>2+</sup>	10.4	16.1	"	"
Cd <sup>2+</sup>	9.5	16.4	"	"
Pb <sup>2+</sup>	11.8	18.2	"	"
Mg <sup>2+</sup>		8.69		10)
Ca <sup>2+</sup>		10.59		"
Sr <sup>2+</sup>		8.63		"
Ba <sup>2+</sup>		7.76		"
La <sup>3+</sup>	10.3	15.4	25)	26)
Li <sup>+</sup>		2.79		10)
Na <sup>+</sup>		1.66		10)
Hg <sup>2+</sup>		15.7		28)
Ag <sup>+</sup>		7.2		29)

## § 3. Structuur van de complexen.

De bijzondere eigenschappen van de complexonen kunnen als volgt worden verklaard<sup>12) 16) 19) 30)</sup>:

Een metaal-ion is in waterige oplossing omgeven door een aantal H<sub>2</sub>O-moleculen. De sterk basische metalen hebben een meer heteropolaire binding aan de O van het H<sub>2</sub>O en de minder basische een meer homopolaire binding. Het aantal H<sub>2</sub>O-moleculen is gelijk aan het coördinatiegetal. Dit is voor de sterk basische metalen niet constant doch voor de andere wél, en bedraagt 2, 4, 6 of 8 doch meestal 6. Bij complexvorming worden deze H<sub>2</sub>O-moleculen vervangen door groepen zoals NH<sub>3</sub>, CN<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup> enz. Zoals reeds in <sup>2)</sup> werd uiteengezet, zijn deze addities niet geschikt als basis voor een analytische bepaling, daar ze trapsgewijze en met een kleine vormingsconstante verlopen. Men kan nu beide nadelen tegelijk overwinnen door enige enkelvoudige liganden te vervangen door één enkele groep met meer „grijparmen”, zodat chelatieringen gevormd kunnen worden. In het bijzonder wanneer hierbij 5-ringen

gevormd kunnen worden, krijgt men een enorme toeneming van de vormingsconstanten van de complexen, omdat dan de spanning in de ring het kleinst is. Het is dus van belang dat de -COOH-groep  $\alpha$ -standig is t.o.v. het N-atoom<sup>8)</sup>. Een voorbeeld hiervan vindt men in de bekende sterke complexvorming van het oxalaat-ion. Dit heeft slechts 2 „grijparmen” doch het is het enige van de di-carbonzuren dat 5-ringen kan geven. Het complexon III nu, heeft 6 „grijparmen”, terwijl het aantal 5-ringen dat gevormd kan worden maximaal 5 is. In figuur 1 is de structuur van de complexen van complexon III weergegeven.

Bij de meeste metalen wordt de vorming van meer dan 4 van zulke 5-ringen verhinderd door sterische effecten, zodat ten minste één H<sub>2</sub>O-molecule coördinatief gebonden blijft als het coördinatiegetal 6 is<sup>30) 169)</sup>. Daar in de complexen de polaire (hydrophiele) groepen overwegen, zijn ze in water goed oplosbaar, zulks in tegenstelling met vele andere chelatier-complexen zoals oxinaten enz., waarin juist de hydrophobe C-H-ketens overwegen. Deze oplosbaarheid van de complexen is een ander groot voordeel van de complexonen, want bij de vorming van een neerslag worden de stoichiometrische verhoudingen veelal verstoord door adsorptie en occlusie.

De vormingsenergie van een complex met 5 „grijparmen” is veel groter dan  $5 \times$  die van een complex met 1 „grijparm”. Vandaar de sterke complexbinding van complexon III. Gezien het grote aantal ringen dat gevormd wordt is het nu ook wel te begrijpen dat per metaal-ion steeds slechts één molecule complexon aanwezig is in het complex. Bij het complexon I treffen we slechts 4 „grijparmen” aan in plaats van 6. Dit zal wel de oorzaak zijn van het feit, dat de bindingen hier zwakker zijn dan bij complexon III en dat hier een enkele maal complexen met 2 moleculen complexon I per metaal-ion optreden.

Litteratuur over de algemene eigenschappen van de complexonen vindt men in <sup>2), 8), 10), 12), 16), 17), 19), 23) en 31)</sup>.

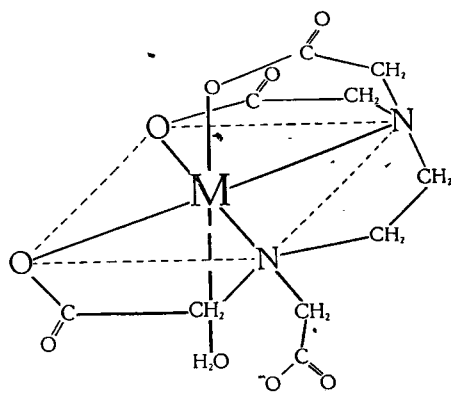


Fig. 1. Structuur van de complexen van complexon III met metaalionen.

### HOOFDSTUK III.

#### Toepassingen in de volumetrie.

##### § 1. Inleiding.

De volumetrie is, zoals gezegd, het belangrijkste toepassingsgebied. De complexometrische titraties maken een snelle en nauwkeurige bepaling van een groot aantal elementen mogelijk met eenvoudige hulpmiddelen. Veelal zijn slechts een buret, een standaardoplossing en een kleur-indicator nodig. Speciale apparaten, zoals pH-meters, potentiometers, fotometers en polarografen kunnen nuttig zijn, doch zijn bij de meeste bepalingen niet nodig.

Voor de bereiding van een 0.1 M complexon III-oplossing worden 37.21 gram (0.1 gmol.) opgelost in 1000 cm<sup>3</sup> gedest. water. Voor de pH van zulk een oplossing vonden wij een waarde van ca. 4.5. Voor micro-titraties neemt men 0.01 of 0.001 M-oplossingen. In een uitgestoomde fles van pyrex-glas behouden deze oplossingen hun titer gedurende een vrijwel onbegrensde tijd. Gewoonlijk is het niet nodig, deze oplossingen te stellen, aangezien de complexonen voldoende zuiver in de handel komen. Het complexon III (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y · 2 H<sub>2</sub>O) kan soms wat water opnemen, dat echter door drogen bij een temperatuur beneden 50° C is te verwijderen. Mocht men de oplossing toch willen stellen, dan kan dit het beste geschieden op zuiver CaCO<sub>3</sub> of metallisch zink. De berekening van de analyses is eenvoudig, daar 1 gmol. complexon altijd met 1 gramion metaal overeenkomt. Bedenkt men nu tenslotte nog, dat de omslag bij de titraties veelal zeer scherp is, dan is het duidelijk, dat we in dit complexon een bijna ideale titratievloeistof bezitten. De toepassingen in de volumetrie beperken zich echter niet tot het gebruik als titratie-vloeistof, want de complexonen kunnen bijv. ook dienen als maskeringsmiddel om storingen bij andere titraties tegen te gaan. Litteratuur over de principes, die aan de eenvoudige complexometrische titraties ten grondslag liggen, vindt men o.a. in <sup>19)</sup> en <sup>31)</sup>.

In de volgende 12 paragrafen zullen de principes van de in gebruik zijnde methodes worden aangegeven, telkens toegelicht met voorbeelden.

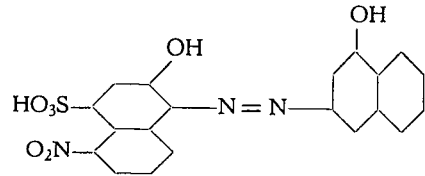
##### § 2. De directe titratie met behulp van een metaal-indicator.

a) *Principe.* Metaal-indicatoren zijn stoffen die met metaalionen complexen vormen, welke een andere kleur hebben dan de vrije indicator. Gewoonlijk is de kleur op dezelfde wijze afhankelijk van de pMe (= -log Conc. Me) als de kleur van een zuur-base-indicator van de pH (= -log Conc. H<sup>+</sup>). De metaal-indicatoren zijn veelal tegelijk ook zuur-base-indicatoren, zodat ze het gebruik van bufferoplossingen of van een overmaat NH<sub>4</sub>OH of KOH vereisen. Immers, uit de reactievergelijkingen in hoofdstuk II blijkt, dat er bij de titraties steeds een pH-effect zal optreden. De meest geschikte pH ligt gewoonlijk in de buurt van pH = 10 en men voegt dan ook veelal een buffer van NH<sub>4</sub>OH + NH<sub>4</sub>Cl toe. Door toevoegen van tartraten of andere zwakkere complexvormers wordt zo nodig voorkomen, dat het hydroxyde neerslaat. Bij het eindpunt van de titratie worden de laatste sporen van het metaal uit het indicator-complex gehaald en omgezet in het complexon-complex, waarbij dus de kleur omslaat. Gewoonlijk bestaat er géén eenvoudig verband tussen de

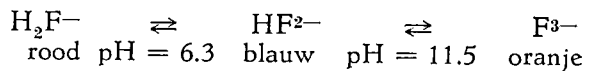
grootte van de complex-constante en de grootte van de verandering van het absorptie-spectrum. Bij titraties met metaalindicatoren gebruikt men praktisch uitsluitend complexon III.

b) *De gebruikelijke metaalindicatoren.* Deze zijn in volgorde van belangrikheid:

1e) *Eriochroomzwart-T* <sup>36)</sup> <sup>37)</sup>. Deze stof heeft de volgende formule:

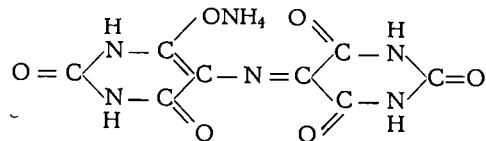


Ze wordt wel aangeduid als: H<sub>3</sub>F of als „erio” en heeft de volgende kleuren:



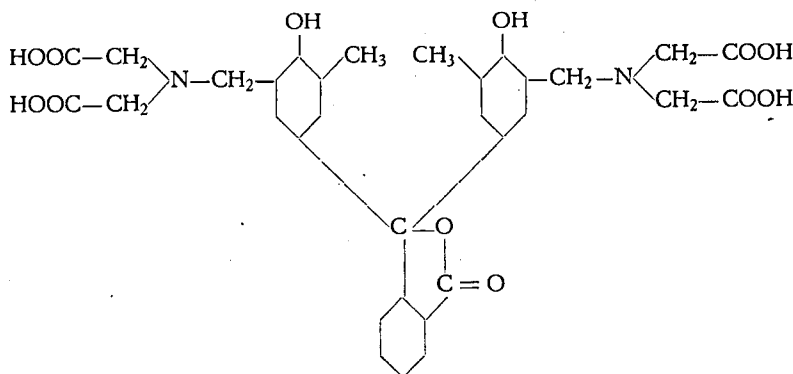
Snelle en omkeerbare kleurveranderingen worden verkregen met Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> en Hg<sup>2+</sup>, bij een pH van ca. 10. De kleur slaat hierbij om van blauw naar rood. Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> en Ce<sup>3+</sup> kunnen (ook indirect door terugtitreren met Mg<sup>2+</sup>) niet met erio als indicator getitreerd worden, omdat het kleurstof-complex te stabiel is of omdat het evenwicht zich te langzaam instelt <sup>37)</sup>. Ca<sup>2+</sup> vormt een oranje complex met erio, doch de vormingsconstante is te klein (2 × 10<sup>+5</sup>) om een scherpe omslag mogelijk te maken bij de titratie met complexon III <sup>37)</sup>. De waterige oplossing van de indicator is niet stabiel, zodat men beter aethylalcohol of nog beter tri-aethanolamine <sup>38)</sup> als oplosmiddel kan nemen. Het meest stabiel zijn vaste verdunningen met NaCl (1 : 100). De Firma E. Merck te Darmstadt brengt sinds kort de indicator in de handel in de vorm van goed houdbare indicator-buffer-tabletten, die zó zijn samengesteld, dat een meng-indicator ontstaat. Men titreert dan niet van rood naar blauw doch van rood naar heldergroen. Ook in <sup>96)</sup> wordt een meng-indicator toegepast, nl. van erio met methylrood.

2e) *Murexide* <sup>39)</sup>. Dit is het NH<sub>4</sub>-zout van purperzuur:



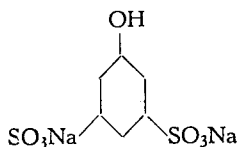
Deze indicator wordt gebruikt in alkalische oplossing en geeft hierin met Ca<sup>2+</sup> een rood en met Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> en Cu<sup>2+</sup> een geel complex. Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> en Cd<sup>2+</sup> geven ook gele of oranje complexen, doch deze zijn veel minder stabiel en dus ongeschikt voor analytische toepassingen. Nog zwakker zijn de complexen met Ba<sup>2+</sup> en Sr<sup>2+</sup>. De indicator zelf heeft een paarsblauwe tint. De waterige oplossing is ook hier niet stabiel, zodat men beter vaste verdunningen met NaCl (1 : 100) kan gebruiken. Wij voegen het erio en het murexide ook wel als zodanig toe met behulp van een reepje filtreerpapier dat in de vaste stof wordt gebracht, zodat er enige korreltjes aan blijven hangen.

3e) *Phtaleïne-complexon* <sup>40) 201)</sup>. Deze, in 1953 door G. Schwarzenbach c.s. ontwikkelde indicator is een condensatieproduct van cresolphtaleïne, formaldehyde en imino-diazijnzuur met de formule:



Men duidt het wel aan met de formule:  $H_6Z$  <sup>201)</sup>. Deze vrijwel kleurloze stof is onoplosbaar in zuiver water doch lost goed op als tevens wat  $CH_3-COONa$  of  $NH_4OH$  wordt toegevoegd. De oplossing is lang houdbaar. De kleur is weer afhankelijk van de pH; kleurloos bij  $pH < 6$ , rose bij  $7 < pH < 10$  en diep rood bij  $pH > 11$ . Deze indicator is voornamelijk geschikt voor de titraties van  $Ba^{2+}$  en  $Sr^{2+}$ , waarmee ze een paarse kleur geeft, en voor die van  $Ca^{2+}$ , dat een rode kleur geeft. De te titreren oplossingen worden (behalve bij  $Ca^{2+}$ ) gemengd met een gelijk volume aethanol, waardoor de eigen kleur van de indicator verdwijnt. De zware metalen geven stabielere complexen dan de aardalkaliën, doch deze complexen zijn kleurloos. Sporen zware metalen doen dus de kleur van het aardalkali-complex te niet en moeten gemaskeerd worden met KCN.

4e) *Tiron* <sup>41)</sup>. Dit is het di-Na-zout van pyrocatechol-3,5-disulfonzuur:



Deze kleurloze stof geeft in zwak zure oplossing met  $Fe^{3+}$  een blauwgroen gekleurd complex. De waterige oplossing is lang houdbaar. Tiron wordt gebruikt voor de titratie van  $Fe^{3+}$  in zuur milieu. In plaats van tiron kan echter ook sulfosalicylzuur dienen.

### c) Toepassingen.

1e) *Calcium*. Hiervoor kan zowel murexide <sup>1) 2) 4) 14) 40) 42) 43) 44)</sup> als ook phtaleïnecomplexon <sup>40)</sup> dienen. Bij murexide stoort  $Mg^{2+}$  niet <sup>40) 42) 159)</sup> evenmin als kleine hoeveelheden  $Sr^{2+}$  en  $Ba^{2+}$  <sup>40)</sup>. Volgens onze ervaringen storen echter kleine hoeveelheden  $Sr^{3+}$  en  $Ba^{2+}$  wel, doordat ze grotendeels meegetitreerd worden.  $Ca^{2+}$  kan naast  $Mg^{2+}$  en  $PO_4^{3-}$  bepaald worden <sup>173)</sup>. Bij phtaleïnecomplexon stoort  $Mg^{2+}$  wel, terwijl  $Sr^{2+}$  en  $Ba^{2+}$  gewoon meegetitreerd worden <sup>40)</sup>. Deze indicator geeft zelfs met 0.001 M complexon III oplossingen nog een goede omslag <sup>40)</sup>. Zware metalen kunnen veelal gemaskeerd worden met KCN, zowel bij gebruik van murexide als van phtaleïnecomplexon. De complexometrische  $Ca^{2+}$ -titratie werd toegepast bij de analyse van tal-

rijke producten. Wij noemen slechts: kalksteen <sup>43) 46) 180) 184)</sup>, cement <sup>198)</sup>, bodemmonsters <sup>47) 48)</sup>, suikersappen <sup>49) 171)</sup>, pharmaceutische producten <sup>50) 69)</sup>, papierbrij <sup>70)</sup>, oplossingen in de lederindustrie <sup>52)</sup>,

bloedserum <sup>1) 145) 146) 196)</sup>, melk <sup>176)</sup> en NaCl-oplossingen <sup>6) 96) 188)</sup>. Het effect van variërende concentraties aan KCl op de  $Ca^{2+}$ -bepaling wordt in <sup>177)</sup> besproken. De  $Ca^{2+}$ -titratie vindt ook toepassing bij de bepaling van W (in mineralen e.d.). Men slaat dan het  $CaWO_4$  neer, lost dit op in HCl, filtreert het  $WO_3$  af en titreert  $Ca^{2+}$  in het filtraat tegen murexide <sup>189)</sup>. De micro-titratie van  $Ca^{2+}$  vindt men o.a. in <sup>44)</sup> en <sup>45)</sup>.

2e) *Magnesium*. Hierbij kan alleen erio als indicator dienen. Zelfs bij titreren met 0.001 M complexon III wordt nog een goede omslag verkregen <sup>40) 44) 45)</sup>. Zware metalen zoals  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  en  $Cu^{2+}$  kunnen veelal weer gemaskeerd worden met KCN of met  $Na_2S$  <sup>37) 42)</sup>. Men heeft de methode toegepast bij de bepaling van Mg in-kalksteen <sup>43) 46) 180) 184)</sup>, dolomiet <sup>46) 180)</sup>, cement <sup>198)</sup>, grondmonsters en plantaardig materiaal <sup>47) 48) 179)</sup>, suikersappen <sup>49)</sup>, pharmaceutische producten <sup>50)</sup>, galvanische nikkelbaden <sup>51)</sup> en in oplossingen in de lederindustrie <sup>52)</sup>. Bij deze titraties met erio als indicator wordt  $Ca^{2+}$  meegetitreerd daar het sterker gebonden wordt dan  $Mg^{2+}$  (zie tabel I). Men vindt dus de som. Door nu het  $Ca^{2+}$  met murexide te bepalen is  $Mg^{2+}$  te berekenen uit het verschil <sup>42)</sup>. Zo zijn dus  $Ca^{2+}$  en  $Mg^{2+}$  snel en nauwkeurig naast elkaar te bepalen, een probleem dat in de gravimetrie nog steeds niet goed is opgelost zoals uit recente publicaties <sup>53)</sup> blijkt. Deze methode gaf ons inderdaad goede resultaten. Men heeft zo ook bijv.  $Ca^{2+}$  en  $Mg^{2+}$  in bloedserum bepaald <sup>1) 145)</sup>. De microtitratie van  $Mg^{2+}$  wordt in <sup>44)</sup> beschreven. Volgens <sup>42)</sup> kan men  $Mg^{2+}$  met erio als indicator titreren na verwijderen van  $Ca^{2+}$  als oxalaat. Volgens <sup>40)</sup> en <sup>46)</sup> daarentegen is dit niet mogelijk omdat oxalaat zou storen bij de omslag. Hoe het ook zij, deze methode verdient weinig toepassingen daar de volumetrische in het algemeen te prefereren is. Het bleek ons, dat  $Sr^{2+}$  stoort bij de  $Mg^{2+}$ -bepaling en dat deze storing door toevoeging van  $Na_2SO_4$  niet is op te heffen, doordat  $SrSO_4$  gedeeltelijk door complexon III wordt opgelost. Bij mengsels van  $Mg^{2+}$  en  $Ba^{2+}$  hadden wij meer succes. Wanneer van te voren een overmaat (50—150%)  $Na_2SO_4$  werd toegevoegd, werd het  $Ba^{2+}$  niet meegetitreerd, terwijl de omslag in de troebeling van  $BaSO_4$  nog vrij goed te zien was. De verhouding: grat Mg/grat Ba varieerde bij onze proeven van 0.5 tot 2.0 doch mag

waarschijnlijk nog meer variëren. In <sup>180</sup>) wordt een overzicht gegeven van een 30-tal publicaties over de titraties van  $\text{Ca}^{2+}$  en  $\text{Mg}^{2+}$ .

3e) *De hardheid van water*. Volgens de bovengenoemde methodes zijn zowel de Ca- als de Mg-hardheid als de totale hardheid sneller en nauwkeuriger te bepalen dan volgens een van de tot nu toe bekende methodes. Alkali-metalen storen niet terwijl zware metalen zoals  $\text{Zn}^{2+}$  en  $\text{Cu}^{2+}$  gemaskeerd kunnen worden met KCN of  $\text{Na}_2\text{S}$ . Talrijke onderzoekers hebben zich reeds bezig gehouden met deze nieuwe hardheidsbepalingen. Enige van de meest recente publicaties zijn: <sup>4</sup>), <sup>37</sup>), <sup>54</sup>), <sup>55</sup>), <sup>56</sup>) en <sup>185</sup>). Met micro-titraties is de hardheid in 5 cm<sup>3</sup> water te bepalen <sup>56</sup>) <sup>57</sup>).

4e) *Strontium*. Voor dit element bestond tot nu toe geen enkele goede titratie. Thans echter is door de vinding van het phtaleïnecomplexon, dat zelfs bij titreren met 0.001 M complexon III nog een goede omslag geeft, een eenvoudige en nauwkeurige titratie mogelijk <sup>40</sup>) <sup>201</sup>). De te titreren oplossing wordt gemengd met een gelijk volume aethanol, voorzien van indicator en een overmaat  $\text{NH}_4\text{OH}$  en direct getitreerd met complexon III tot het verdwijnen van de licht paarse kleur. Wij kregen zo inderdaad goede resultaten (maximale fout 0.3 %). In plaats van aethanol gebruikten wij het goedkopere aceton, hetgeen op de nauwkeurigheid geen invloed bleek te hebben.

5e) *Barium*. Ook voor dit element was tot nu toe geen enkele goede titratie bekend, zodat ook hier het phtaleïnecomplexon uitkomst brengt <sup>40</sup>) <sup>201</sup>). De titratie met deze indicator verloopt op dezelfde wijze als bij  $\text{Sr}^{2+}$  en is weer tot op enige tiende procenten nauwkeurig. De  $\text{Ba}^{2+}$ -concentratie van de te titreren oplossing moet beneden  $3 \times 10^{-3}$  zijn, omdat anders de omslag minder scherp wordt. Dit wordt veroorzaakt door het te geringe verschil in stabiliteit van het indicator-Ba-complex en het complexon-Ba-complex. Wij konden dit geheel bevestigen. Dezelfde beperking geldt voor de titratie van  $\text{Sr}^{2+}$ .

6e) *Ijzer*. Bij  $\text{pH} \approx 2.5$  kan dit element met tiron als indicator snel bepaald worden <sup>41</sup>) in cement, mineralen enz. <sup>43</sup>) <sup>58</sup>). Grote hoeveelheden  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Al}^{3+}$  storen bij deze lage pH niet. Als indicator kan ook KCNS, sulfosalicylzuur <sup>44</sup>) of salicylzuur <sup>43</sup>) <sup>58</sup>) dienen. In <sup>172</sup>) gebruikt men een spectrofotometer teneinde de omslag bij de titratie van ferri-salicylaat beter te kunnen zien. In <sup>44</sup>) wordt de micro-titratie van  $\text{Fe}^{3+}$  beschreven.

7e) *Thorium*. Dit element wordt bij  $\text{pH} = 2.3$  tot 3.4 getitreerd met alizarine-S als indicator, waarbij slechts  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$  storen <sup>59</sup>). Omgekeerd kan complexon III met  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  worden getitreerd bij  $\text{pH} = 2.4$ -4.8 <sup>187</sup>).

8e) *Cobalt*. Dit kan niet worden getitreerd met erio als indicator wegens de te grote stabiliteit van het  $\text{Co}^{2+}$ -erio-complex <sup>37</sup>). In een acetaat-buffer kan  $\text{Co}^{2+}$  echter met murexide als indicator getitreerd worden; ook op micro-schaal <sup>44</sup>). Hierbij storen  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  en  $\text{Mg}^{2+}$  niet.

9e) *Nikkel*. Ook hier dient murexide als indicator. De titratie wordt uitgevoerd in ammoniakale oplossing <sup>42</sup>), waarbij zelfs met 0.001 M complexon III nog goede resultaten worden verkregen <sup>44</sup>). Deze methode vindt toepassing in de staalindustrie, waarbij men dan eerst het  $\text{Ni}^{2+}$  met dimethylglyoxim afscheidt <sup>60</sup>) <sup>195</sup>). In <sup>172</sup>) titreert men  $\text{Ni}^{2+}$  direct met complexon III tot het verdwijnen van de groene kleur, onder gebruikmaking van een spectrofotometer.

10e) *Zink*. Met erio als indicator is  $\text{Zn}^{2+}$  in ammoniakaal milieu direct te titreren <sup>37</sup>) <sup>42</sup>) <sup>61</sup>). Deze titratie vindt toepassing bij de analyse van viscoscoagulatie-baden <sup>64</sup>), lithopoon <sup>65</sup>) en zinkwit <sup>65</sup>).  $\text{Zn}^{2+}$  wordt door KCN gemaskeerd t.o.v. complexon III. Het gevormde complex is echter zo zwak, dat het door formaldehyde ontleed wordt onder vorming van glycolzuur-nitriël en  $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{NH}_3$ -complexen.  $\text{Cd}^{2+}$  reageert net als  $\text{Zn}^{2+}$ , doch de cyaan-complexen van  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  worden door formaldehyde niet ontleed, zodat  $\text{Zn}^{2+}$  (+ $\text{Cd}^{2+}$ ) zo naast deze elementen is te bepalen <sup>62</sup>) <sup>202</sup>). Bij de analyse van messing vindt dit een nuttige toepassing <sup>63</sup>). Volgens <sup>195</sup>) is chloral-hydraat nog beter geschikt dan formaldehyde. De complexometrische  $\text{Zn}^{2+}$  titratie kan bij  $\text{pH} = 6.8$  (maleïnezuur-buffer) naast  $\text{Mg}^{2+}$  worden uitgevoerd. Als men daarna de pH op 10 brengt, kan  $\text{Mg}^{2+}$  daarna in dezelfde oplossing worden getitreerd <sup>178</sup>) <sup>193</sup>). Een snelle titratie-methode voor  $\text{Zn}^{2+}$  in Al-legeringen wordt in <sup>192</sup>) gegeven, terwijl in <sup>194</sup>) de bepaling van  $\text{Zn}^{2+}$  in ertsen en in  $\text{NiSO}_4$  (na extractie van het rhodanide met methylisobutylketon) wordt beschreven. Men kan in metalen het  $\text{Zn}^{2+}$  ook eerst neerslaan als  $\text{ZnHg}(\text{CNS})_4$  en daarna het  $\text{Zn}^{2+}$  titreren <sup>195</sup>). De complexometrische  $\text{Zn}^{2+}$ -titratie wordt ook uitgevoerd in een neerslag van  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{-COO})_9$ , hetgeen een nauwkeurige indirecte bepaling van  $\text{Na}^+$  betekent <sup>97</sup>). In <sup>44</sup>) en <sup>45</sup>) vindt men de micro-titratie van  $\text{Zn}^{2+}$ .

11e) *Cadmium*. Dit gedraagt zich precies zoals  $\text{Zn}^{2+}$ , zowel bij macro <sup>42</sup>) <sup>37</sup>) als bij micro-titraties <sup>44</sup>).

12e) *Mangaan*. Dit kan direct getitreerd worden in tartraat-milieu tegen erio, mits men een reducerend agens, zoals ascorbinezuur, toevoegt teneinde de vorming van  $\text{Mn}^{3+}$  (dat het erio zou oxyderen) te voorkomen.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{Hg}^{2+}$  kunnen weer met KCN gemaskeerd worden <sup>186</sup>) <sup>202</sup>).

13e) *Bismuth*. Dit element kan in aanwezigheid van ca. 20 gram KI bij  $\text{pH} \approx 7$  direct met complexon III getitreerd worden, waarbij de kleur van geel naar kleurloos omslaat <sup>42</sup>). Wij hebben  $\text{Bi}^{3+}$  met succes getitreerd volgens de in <sup>66</sup>) genoemde methode, waarbij als indicator thiourem dient. Het thiourem houdt hierbij tevens het  $\text{Bi}^{3+}$  in oplossing.

14e) *Koper*. Zowel op macro- <sup>42</sup>) als op micro-schaal <sup>44</sup>) kan dit element tegen murexide getitreerd worden, bijv. in oplossingen van neerslagen zoals  $\text{CuCNS}$ ,  $\text{CuS}$  en  $\text{Cu}$ -oxinaat. Hierbij storen  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  en  $\text{Al}^{3+}$  niet. In <sup>172</sup>) titreert men  $\text{Cu}^{2+}$  direct tot het verdwijnen van de blauwe kleur met behulp van een spectrofotometer.

15e) *Lood*. De directe titratie is hier mogelijk tegen erio in ammoniakaal milieu, mits men wijnsteen-

zuur toevoegt <sup>67</sup>). Ook micro-titraties zijn zo mogelijk <sup>44</sup>). Wij vonden, dat de verhouding: grmol wijnsteenzuur/grat lood van belang is bij de titratie. Wanneer die verhouding groter dan 2 was, werd de omslag minder scherp. Verder bleek ons, dat  $\text{Ba}^{2+}$  grotendeels meegetitreerd wordt en dus stoort. Volgens <sup>68</sup>) kunnen  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  door KCN gemaskeerd worden. De titratie vindt o.a. toepassing bij de Pb-bepaling in zinkwit <sup>65</sup>).

16e) *Indium* wordt, evenals  $\text{Pb}^{2+}$ , in tartraathoudende ammoniakale oplossing tegen erio getitreerd. Vele zware metalen, zoals  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  en  $\text{Ni}^{2+}$  kunnen met KCN gemaskeerd worden. Alkaliën,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  en  $\text{Sn}^{4+}$  storen niet <sup>191</sup>).

### § 3. Terugtitreren van een overmaat complexon.

a) *Principe*. Vele metalen worden slechts volledig gebonden bij  $\text{pH} > 6$  (zie hoofdstuk II) terwijl ook de kleur-indicatoren gewoonlijk slechts bij hogere  $\text{pH}$ 's werkzaam zijn (zie hoofdstuk III § 2).

Verschillende metalen, die hierbij als hydroxyde zouden neerslaan, of waarvoor geen geschikte metaal-indicator bestaat, kunnen nu toch bepaald worden, doordat men eerst een overmaat complexon toevoegt, dan alkalisch maakt en tenslotte de overmaat terugtitreert met een oplossing van een metaal, waarbij dan of kleur-indicatoren of instrumenten zoals potentiometers enz. gebruikt worden. Als complexon wordt practisch uitsluitend complexon III gebruikt. Van veel belang is deze methode ook voor de bepaling van metalen in neerslagen zoals  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  aq en  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , die in een overmaat complexon vlot oplossen. Neerslagen die tot nu toe gravimetrisch verwerkt werden, kunnen zo snel en eenvoudig getitreerd worden.

#### b) Toepassingen.

1e) *Calcium*. Een neerslag van  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  aq kan worden opgelost in een overmaat complexon, die met een  $\text{Mg}^{2+}$ -oplossing kan worden teruggetitreerd <sup>74</sup>). Men kan zo bijv.  $\text{Ca}^{2+}$  in bloedserum bepalen <sup>74</sup>).

2e) *Aluminium*. Hierbij kan de overmaat complexon III in ammoniakaal milieu teruggetitreerd worden met een  $\text{Zn}^{2+}$ -oplossing waarbij erio als indicator dient <sup>40</sup>). In <sup>197</sup>) titreert men met een oplossing van  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  terug tegen alizarine-S, waarbij hoeveelheden  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  of  $\text{Mg}^{2+}$  die kleiner dan 40 mg zijn, niet storen. De overmaat complexon kan ook potentiometrisch worden getitreerd met een  $\text{Fe}^{3+}$ -oplossing <sup>71</sup>).

3e) *Mangaan*. Dit kan bepaald worden door terugtitreren van de overmaat met een  $\text{Zn}^{2+}$ - of een  $\text{Mg}^{2+}$ -oplossing <sup>37</sup>) <sup>40</sup>) <sup>42</sup>).

4e) *Bismuth*. Volgens <sup>72</sup>) kan men hier terugtitreren met een  $\text{Mg}^{2+}$ -oplossing met erio als indicator. Wij hebben deze methode onderzocht doch kregen moeilijkheden met de omslag. Volgens <sup>71</sup>) kan men ook potentiometrisch met een  $\text{Fe}^{3+}$ -oplossing terugtitreren. In <sup>199</sup>) wordt teruggetitreerd met een  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -oplossing.

5e) *Lood*. Ook hier kan men een overmaat complexon III met een  $\text{Mg}^{2+}$ - of  $\text{Zn}^{2+}$ -oplossing terug-

titreren <sup>40</sup>) <sup>42</sup>) <sup>37</sup>). Men kan zo ook Pb in  $\text{PbSO}_4$  bepalen.

6e. *Kwik*. Ook hier titreert men terug met een  $\text{Mg}^{2+}$ -oplossing en erio als indicator <sup>37</sup>) <sup>42</sup>) <sup>72</sup>). Toepassing: Het bepalen van Hg in pharmaceutische preparaten <sup>73</sup>).

### § 4. Vervanging van het te bepalen metaal-ion door een aequivalente hoeveelheid van een ander metaal-ion.

a) *Principe*. Men voegt aan het metaal-ion een overmaat  $\text{Mg}^{2+}$ - of  $\text{Zn}^{2+}$ -complexonaat toe, waardoor de volgende reactie optreedt:  $\text{M}^{2+} + \text{ZnY}^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{MY}^{2-}$ . Wanneer het  $\text{M}^{2+}$  stabielere complexen vormt dan  $\text{Zn}^{2+}$ , komt er dus een aequivalente hoeveelheid  $\text{Zn}^{2+}$  (of  $\text{Mg}^{2+}$ ) vrij, die direct getitreerd kan worden tegen erio of een andere indicator (zie § 2). De vaste zouten  $\text{Na}_2\text{MgY}$  aq en  $\text{Na}_2\text{ZnY}$  aq zijn zuiver in de handel verkrijgbaar, doch men kan ook zelf de oplossingen maken door aequivalente hoeveelheden  $\text{MgCl}_2$  of  $\text{ZnCl}_2$  te mengen met complexon III en daarna met NaOH de pH op 7-8 te brengen. In principe kan men natuurlijk i.p.v. een complexonaat ook een ander complex (bijv. een cyanide) nemen. Een voorbeeld vindt men in de bepaling van  $\text{Ag}^+$  (zie onder). Ook deze vervangingsmethode is weer speciaal geschikt voor metaalionen, die bij directe titratie zouden neerslaan als hydroxyde of waarvoor geen geschikte indicator bestaat of die als een „onoplosbare” verbinding aanwezig zijn. Een voordeel van deze methode, boven de in § 3 genoemde is, dat men hier het metaal niet vindt uit het verschil van 2 hoeveelheden doch door (directe) titratie met slechts één standaardoplossing, hetgeen minder aanleiding geeft tot fouten (micro-titraties!). Ook hier wordt vrijwel alléén complexon III toegepast.

#### b) Toepassingen.

1e) *Calcium*. Kleine hoeveelheden  $\text{Ca}^{2+}$ , die als oxalaat zijn neergeslagen, kan men met  $\text{Na}_2\text{MgY}$  aq omzetten en titreren tegen erio, hetgeen o.a. bij de bepaling van  $\text{Ca}^{2+}$  in bloedserum is toegepast <sup>75</sup>) <sup>76</sup>). In sterk ammoniakale (4-5 N) oplossing wordt ook het  $\text{Na}_2\text{ZnY}$  aq door  $\text{Ca}^{2+}$  ontleed. Hierop berust een titratie van  $\text{Ca}^{2+}$ , waarbij  $\text{Zn}^{2+}$  als „amperometrische indicator” dient en waarbij kleine hoeveelheden  $\text{Mg}^{2+}$  niet storen <sup>77</sup>).

2e) *Mangaan*. Voor micro-bepalingen is de omzetting met  $\text{Na}_2\text{MgY}$  aq toegepast <sup>44</sup>).

3e) *Lood*. Ook hier is de omzetting met  $\text{Na}_2\text{MgY}$  aq of met  $\text{Na}_2\text{ZnY}$  aq toegepast voor micro-titraties <sup>44</sup>).

4e) *Kwik*. Dit wordt eveneens door  $\text{Na}_2\text{ZnY}$  aq volledig gebonden zodat het, o.a. op micro-schaal, getitreerd wordt <sup>44</sup>).

5e) *Thallium*. In de 3-waardige vorm is dit element na omzetting met  $\text{Na}_2\text{MgY}$  aq te titreren <sup>15</sup>) <sup>78</sup>). Hierbij stoort  $\text{Ag}^+$  niet, hetgeen van belang is omdat met KI uit een zwak zure complexon III-bevattende oplossing slechts AgI en TlI neerslaan ( $\text{Pb}^{2+}$  blijft in oplossing). In het neerslag is Tl als boven te bepalen.

6e) *Zilver*. Dit element wordt door complexon slechts zwak gebonden (zie tabel I). Wanneer men echter  $\text{Ag}^+$  of  $\text{Ag}^+$ -halogeniden in een ammoniakale oplossing van  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  brengt, dan komt een aequivalente hoeveelheid  $\text{Ni}^{2+}$  vrij, volgens de reactie:  

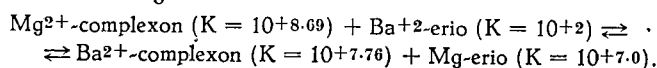
$$2\text{AgX} \downarrow + \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} \rightarrow 2\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{Ni}^{2+} + 2\text{X}^-$$
Dit  $\text{Ni}^{2+}$  nu, is met murexide als indicator te titreren, zowel op macro-<sup>79)</sup> als op micro-schaal<sup>80)</sup>.

§ 5. De directe titratie met behulp van een metaal-indicator en een „hulp-element“.

a) *Principe*. Deze methode verschilt slechts in zoverre van de in § 4 genoemde, dat men hier het te bepalen metaal-ion slechts voor een klein deel omzet met een metaal-complexonaat. Ook voegt men het hulp-ion wel als zodanig toe, hetzij aan de te titreren oplossing, hetzij aan de complexon-oplossing. Bij de titratie moet dan eerst het te bepalen ion gebonden worden en pas daarna het hulp-ion, zodat dit laatste met de indicator de omslag geeft. Zo kunnen metalen waarvoor geen goede indicator bestaat soms toch nog bepaald worden.

b) *Toepassingen*.

1e) *Barium*. Volgens<sup>93)</sup>,<sup>94)</sup>,<sup>95)</sup> en<sup>96)</sup> kan  $\text{Ba}^{2+}$  met complexon III tegen erio worden getitreerd, mits wat  $\text{Mg}^{2+}$  als hulp-ion wordt toegevoegd. Het in<sup>94)</sup> gegeven voorschrift werd door ons beproefd; het bleek, dat de omslag hier verre van scherp is. Volgens<sup>94)</sup> hebben we hier bij het eindpunt te maken met het volgende evenwicht:



De evenwichtsconstante hiervoor zou dus zijn:

$$10^{+7.76} \times 10^{+7.0} / 10^{+8.69} \times 10^{+2} = 10^{+4.07}$$

Hieruit volgt dus, dat inderdaad éerst het  $\text{Ba}^{2+}$  gebonden wordt en dan pas het  $\text{Mg}^{2+}$  (ondanks het feit dat de complex-constante voor  $\text{Ba}^{2+}$  kleiner is dan voor  $\text{Mg}^{2+}$  (zie tabel I)). Blijkbaar echter ligt dit evenwicht toch niet ver genoeg naar rechts om een scherp eindpunt mogelijk te maken. Ook volgens<sup>37)</sup> kan men zo  $\text{Ba}^{2+}$  niet goed titreren. De reeds in § 2 genoemde titratie met het phtaleïne-complexon is o.i. dan ook de enige goede  $\text{Ba}^{2+}$ -titratie.

2e) *Strontium*. Volgens<sup>37)</sup> kan men ook dit element tegen erio titreren als men weer  $\text{Mg}^{2+}$  als hulp-ion toevoegt. De bepaling zou tot op 1 à 3 % nauwkeurig zijn bij gebruikmaking van een fotometer met lichtfilter. Bij waarneming van de omslag met het blote oog kregen wij een onnauwkeurigheid van 0.2 cm<sup>3</sup> 0.1 M complexon III.

3e) *Calcium*. Hoewel het murexide een goede indicator voor  $\text{Ca}^{2+}$  is, wordt toch ook wel erio gebruikt, waarbij dan  $\text{Mg}^{2+}$  (5 mol %) als hulp-ion dient<sup>40)</sup><sup>42)</sup><sup>44)</sup><sup>61)</sup>.

§ 6. Vervanging van het te bepalen metaal-ion door een aequivalente hoeveelheid  $\text{H}^+$ -ionen.

a) *Principe*: Deze methode berust op de reeds in hoofdstuk II besproken reacties (a) (b) (c) en (d). Men past hier zowel complexon I als complexon III toe. De metaal-oplossing en de toe te voegen complexon-oplossing moeten van te voren op dezelfde pH (5-6) gebracht zijn. Na de toevoeging titreert men de vrijgekomen  $\text{H}^+$ -ionen met NaOH of KOH tot de pH de oude waarde weer heeft bereikt.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  kan hier niet gebruikt worden omdat  $\text{Ba}^{2+}$ -ionen óók  $\text{H}^+$ -ionen zouden vrijmaken uit het com-

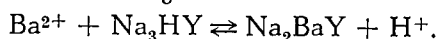
plexon. Zelfs  $\text{Na}^+$ - en  $\text{K}^+$ -ionen vertonen dit effect nog enigszins, vooral  $\text{Na}^+$ . Men kan dan ook beter met KOH titreren dan met NaOH<sup>81)</sup>. Teneinde de overmaat complexon zo klein mogelijk te houden, voegt men afwisselend kleine hoeveelheden complexon en loog toe, totdat hernieuwde complexon-toevoeging de pH niet meer doet dalen. Hoe kleiner de complexon-overmaat, hoe scherper de omslag. Een grote overmaat complexon zou bovendien nog een te laag NaOH-verbruik veroorzaken. Wij vonden nl. dat de pH van een complexon III-oplossing bij verdunnen stijgt. Met complexon I krijgt men vaak scherpere omslagen dan met complexon III. Overigens is het gebruik van een pH-meter vaak wenselijk als men een grotere nauwkeurigheid eist. Metalen die bij pH = 6 onvolledig gebonden worden, zoals Ba en Sr, kunnen getitreerd worden bij pH = ca. 8 door toevoegen van een  $\text{Na}_3\text{HY}$ -oplossing. De metaal-oplossingen mogen uiteraard niet gebufferd zijn, zulks in tegenstelling tot de titraties met behulp van metaal-indicatoren. Als standaard-oplossing heeft men hier slechts een NaOH- of KOH-oplossing nodig. De bepaling van verschillende elementen naast elkaar is met deze methode niet mogelijk: men vindt steeds de som. Terwijl de eerste complexometrische titraties (1945—1948) veelal volgens deze methode werden uitgevoerd, zijn tegenwoordig de titraties met behulp van metaal-indicatoren belangrijker, daar deze in het algemeen meer mogelijkheden bieden. Zo lenen ze zich bijv. beter voor de titratie van mengsels, waarbij storende elementen gemaskeerd moeten worden. Voorts zijn ze voor een groter aantal ionen bruikbaar terwijl bovendien de nauwkeurigheid groter is, vooral bij de titraties van kleine hoeveelheden. Voor micro-titraties is men geheel op het gebruik van metaal-indicatoren aangewezen.

b) *Toepassingen*.

1e) *De volgende ionen kunnen met complexon I en KOH (of NaOH) getitreerd worden*<sup>81)</sup><sup>40)</sup><sup>42)</sup>:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  en  $\text{La}^{3+}$ . Bij  $\text{Pb}^{2+}$  kan men wegens de hydrolyse pas neutraliseren nadat dit met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  is neergeslagen. Tijdens de titratie van de suspensie lost het  $\text{PbSO}_4$  dan weer op. Bij  $\text{Hg}^{2+}$  voegt men voor de neutralisatie NaCl toe. Bij  $\text{Cu}^{2+}$  moet het vrije zuur door een afzonderlijke titratie worden bepaald. De oplossing van KOH moet bij gebruik van complexon I liefst  $\text{CO}_2$ -vrij zijn, omdat de pH-sprongen in het buffergebied van  $\text{H}_2\text{CO}_3$  liggen.

2e) *Met  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{Y}$  en KOH (of NaOH) kunnen dezelfde metaal-ionen getitreerd worden als met complexon I*<sup>40)</sup><sup>42)</sup><sup>61)</sup>.

3e) *Met het trizout  $\text{Na}_3\text{HY}$  (pH = 8) en loog kunnen ook weer dezelfde metalen getitreerd worden*<sup>61)</sup>. De elementen Ba en Sr, die door hun te kleine complexvormings-constante niet volgens de beide eerstgenoemde methodes bepaald kunnen worden, zijn volgens<sup>16)</sup> wél met behulp van  $\text{Na}_3\text{HY}$  te titreren, doordat ze bij pH = 8 wél volledig gebonden worden. Men vindt echter géén voorschriften in de literatuur. Wij hebben daarom deze methode nader onderzocht. De reactie is als volgt:



Een eerste vereiste is, dat dit evenwicht „volledig“ (bijv. voor ten minste 99.9 %) naar rechts afloopt.



Uit de dissociatie-constanten voor het  $\text{Na}_3\text{HY}$  en het  $\text{Na}_2\text{BaY}$  kan men berekenen, dat hiervoor een overmaat  $\text{Na}_2\text{HY}$  nodig is met een minimale concentratie van 0.003 M. De methode waarbij afwisselend  $\text{Na}_3\text{HY}$  en  $\text{NaOH}$  wordt toegevoegd, totdat de pH niet meer daalt bij  $\text{Na}_3\text{HY}$ -toevoeging is hier dus niet bruikbaar. Wij konden dit experimenteel bevestigen: het eindpunt was zeer onscherp en het verbruik te laag. Wij kwamen tenslotte tot het volgende voorschrift:

Neem zoveel complexon III-oplossing dat de overmaat 15 tot 20  $\text{cm}^3$  0.1 M bedraagt. Breng de concentratie op ca. 0.01 M en de pH op 8.10. Breng vervolgens de Ba-oplossing in een bekerglas van 600  $\text{cm}^3$  en breng haar óók op pH = 8.10. Voeg dan de  $\text{Na}_3\text{HY}$ -oplossing toe en titreer met 0.05—0.1 N KOH tot de pH weer 8.10 is. De  $\text{Ba}^{2+}$ -oplossing mag niet meer dan 3 mgat  $\text{Ba}^{2+}$  bevatten, omdat anders het eindvolume te groot wordt. Om dezelfde reden is het volume van de  $\text{Ba}^{2+}$ -oplossing aan een maximum gebonden, dat afhangt van de hoeveelheid  $\text{Ba}^{2+}$ . Wanneer het aantal mgat Ba resp. 1, 2 of 3 bedraagt, dan is het maximaal toelaatbare volume resp. 300, 200 of 100  $\text{cm}^3$ .

Dit voorschrift is zó opgesteld, dat het volume tijdens de titratie 250—550  $\text{cm}^3$  wordt, en de concentratie van de overmaat  $\text{Na}_3\text{HY}$  ten minste 0.003 M. De uitkomst moet gecorrigeerd worden voor de verdunning van deze overmaat. De pH van een  $\text{Na}_3\text{HY}$ -oplossing bleek nl. bij verdunning te stijgen. Voor 0.03 M  $\text{Na}_3\text{HY}$  is de pH = 7.9 en voor 0.01 M  $\text{Na}_3\text{HY}$  8.1. Waarschijnlijk houdt deze stijging verband met de complex-binding van de  $\text{Na}^+$  ionen. De correctie bedraagt + 0.05 resp. + 0.09  $\text{cm}^3$  0.1 N KOH voor een eindvolume van 220 resp. 550  $\text{cm}^3$  en voor een overmaat van 15  $\text{cm}^3$  0.1 M complexon. Voor een grotere overmaat wordt de correctie even-

redig groter. Het bleek, dat hoeveelheden van 0.5 tot 3 mgat Ba zo tot op 0.5% nauwkeurig zijn te bepalen, mits men een pH-meter gebruikt, die nog pH-verschillen van 0.01 pH registreert. De helling van de titratiecurve bedroeg bij het eindpunt nl. ca. 0.1 pH per 0.1  $\text{cm}^3$  0.1 N loog. Kleur-indicatoren zijn hier dus onbruikbaar. Verder storen vrijwel alle metaal-ionen. Zelfs  $\text{Na}^+$  (in een 100-voudig aantal gmol toegevoegd) bleek ca. 4% te hoge waarden te geven. Bij eenzelfde hoeveelheid  $\text{K}^+$  was dit slechts 0.4%. Sterk zure  $\text{Ba}^{2+}$ -oplossingen dienen dus met KOH en niet met NaOH geneutraliseerd te worden.

Voor *strontium*, dat iets sterker wordt gebonden dan Ba, geldt hetzelfde voorschrift, alleen behoeft de toe te voegen overmaat hier slechts 2.0  $\text{cm}^3$  0.1 M of iets meer te zijn. De correctie voor de verdunning van deze overmaat wordt hierdoor overbodig. De  $\text{Sr}^{2+}$ -oplossing mag niet meer dan 4 mgat Sr bevatten, terwijl haar volume weer aan een maximum is gebonden dat afhangt van de hoeveelheid Sr. Voor resp. 1, 2, 3 en 4 mgat Sr is dit resp. 400, 300, 200 en 100  $\text{cm}^3$ . Hoeveelheden van 0.5 tot 4 mgat Sr konden zo tot op 0.5% nauwkeurig bepaald worden. De storende elementen zijn dezelfde als die bij  $\text{Ba}^{2+}$ . Het zal duidelijk zijn, dat de titraties van  $\text{Ba}^{2+}$  en  $\text{Sr}^{2+}$  met het in hoofdstuk III § 2 genoemde phtaleïne-complexon in het algemeen verre te prefereren zijn boven de hier besproken acidimetrische methodes.

4e)  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  en  $\text{Al}^{3+}$  kunnen getitreerd worden met KOH en  $\text{K}_2\text{HZ}$  (zout van uramil-diazijnzuur). Dit  $\text{K}_2\text{HZ}$  heeft echter alleen bij  $\text{Mg}^{2+}$  voordelen boven  $\text{H}_3\text{X}^{160}$ .

(Wordt vervolgd.)

## Boekbesprekingen

547

John Read, Ph.D., Sc.D., F.R.S., Professor of Chemistry in the United College of St. Salvator and St. Leonard in the University of St. Andrews, A direct entry to organic chemistry. Home Study Books. Methuen & Co. Ltd., London, 1953, 268 blz., 20 fig., 11 × 17 cm, geb. 8 sh. 6 d.

De auteur heeft de moeilijke taak op zich genomen een inleiding tot de organische scheikunde te schrijven voor hen, die generlei kennis van de scheikunde bezitten.

Hij heeft er zich niet toe bepaald een aantal interessante feiten mee te delen, zonder eigenlijk iets op te bouwen, maar, beginnend bij het eenvoudigste, maakt de schrijver stap voor stap de lezer bekend met de methode en het doel van de organische chemie.

Het spreekt vanzelf, dat de belangrijkste groepen van organische verbindingen worden behandeld, maar ook aan theoretische onderwerpen wordt aandacht geschonken. Zo is een twintigtal bladzijden gewijd aan optische activiteit en stereochemie. Met verwante gebieden wordt eveneens verband gelegd: verschillende processen in het plantaardige en dierlijke organisme komen ter sprake.

Het werkje is geschreven in een zeer heldere en pakkende stijl, zodat de uiteenzettingen, ofschoon zij wetenschappelijk mogen worden genoemd, door de leek toch gemakkelijk gevolgd kunnen worden. Het geheel wordt door talrijke historische bijzonderheden verlevendigd.

Ten slotte moge nog worden vermeld, dat dit boekje in 1949 de Cortinaprijs van 1 miljoen lire werd toegekend, die door het Italiaanse tijdschrift *Ulisse* was uitgelooft voor het beste populair-wetenschappelijke werk, dat in enig land in de voorafgaande vijf jaren werd gepubliceerd.

H. Ph. Baudet.

## Personalialia

Ir. A. P. van Steenis, vroeger te 's-Gravenhage, is sinds 1 Juni 1954 werkzaam als scheikundige bij N.V. Erdal, te Amersfoort.

\* \* \*

In het kader van de Internationale Technische Hulp is Dr. Ir. A. Eisenloeffel aangesteld tot Chemisch bedrijfsleider bij een fabriek van plantaardige oliën in Iran en zal Ir. B. J. Gratama in dienst van de Societé Agricola Italio Somala als chemisch instructeur assisteren bij een campagne van een suikerfabriek van genoemde maatschappij in Italiaans Somaliland en tevens jonge Italiaanse chemici voor dergelijke werkzaamheden opleiden.

\* \* \*

Dr. J. E. Quintus Bosz.

Dr. Johann Ernst Quintus Bosz werd in 1882 geboren. Hij studeerde scheikunde aan de Universiteit van Amsterdam en werd in 1909 aan de Universiteit te Rostock bevorderd tot doctor in de Scheikunde, waarna hij bij Prof. P. van Romburgh te Utrecht werkte en tot 1913 verbonden was aan het Koloniaal Museum te Haarlem.

Van 1913 tot 1918 was hij als scheikundige verbonden aan het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie te Pasoeroean.

In 1918 werd hij benoemd tot Directeur van de N.V. Simpang-sche Apotheek te Soerabaia en behaalde in 1924 het diploma van Expert Judiciaire. In 1950 trad hij als Directeur van de Simpang-sche Apotheek af, waarna hij tot 1952 als Natuurwetenschappelijk ambtenaar 1e klasse aan het Ministerie van Gezondheid te Soerabaia verbonden was.

Slechts enkele jaren na zijn repatriëring kwam op 3 Aug. 1954, op 72-jarige leeftijd plotseling een einde aan het werkzame leven van deze vooral in het voormalige Nederlands-Indië, mede als consul van Denemarken en IJsland, bekende figuur.

# Verenigingsnieuws

## Mededelingen van het Secretariaat

('s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680).

### Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 19 Juni 1954 onder 268 en 269 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewoon, resp. buitengewoon lid der Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

### Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1954.

- Blz. 27: Akkerman (Ir. R.), Oakland, Cal., Merrit Avenue 479.  
" 35: Blonk (Ir. A. P.), Apeldoorn, Nieuwstraat 26.  
" 66: Harst (M. E. van der), chem. cand., Amsterdam-C., Plantage Parklaan 10.  
" 83: Koelmans (Drs. H.), Eindhoven, Ruusbroecalaan 17.  
" 84: Koopmans (K.), chem. cand., Amsterdam-C., Leidsegracht 113 III.  
" 92: Liem Giok Pwan (Mej.), Leiden, Paviljoenshof 10.  
" 96: Mars (Drs. P.), Monnickendam, Willem van der Voetstraat 7.  
" 123: Slump (P.), chem. cand., Amsterdam-W., Hoofdweg 380 III.  
" 126: Steenis (Ir. A. P. van), Amersfoort, Kelvinstraat 16 c.  
" 148: Wormser (Mej. C. J.), wordt:  
" 114: Roest-Wormser (Mevr. C. J.), pharm. cand., Amsterdam-W., Nassaukade 100.  
" 148: Woutman (F.), ap., Velp (Gld.), Biesdelselaan 22 D.

### Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie.

Symposium over procesontwikkeling, 7 October te Delft. Voorlopige aankondiging.

De Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging en de Afdeling voor Chemische Techniek van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs zullen op Donderdag 7 October a.s. te Delft een Symposium organiseren getiteld:

*Studies betreffende procesontwikkeling, zoals deze in de laboratoria voor Chemische- en Fysische Technologie te Delft worden verricht.*

Nadere bijzonderheden over het programma zullen binnenkort bekend worden gemaakt.

### Sectie voor Organische Chemie

Symposium over Stereochemische Problemen  
21 en 22 October 1954 te Amsterdam.

De Sectie voor Organische Chemie zal op Donderdag 21 en Vrijdag 22 October een symposium over Stereochemische Problemen houden in het Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit, de Laressestraat 174 te Amsterdam. Het programma vermeldt een viertal voordrachten:

1. Prof. Dr. E. Havinga, Grondslagen der stereochemie; verband tussen vorm en moleculen en fysische eigenschappen.
2. Dr. H. Kloosterziel, Sterische beïnvloeding van chemische eigenschappen.
3. Dr. E. C. Kooyman, Dynamische Stereochemie.
4. Prof. Dr. H. Veldstra, Stereochemie in de levende cel.

Binnenkort zullen nadere mededelingen over programma en aanmelding volgen.

### Commissies

Commissie voor Uitgebreidere Theoretische Kennis van Gediplomeerde Analysten.

(Commissie U.T.K.).

#### Mededeling.

Op de Huishoudelijke Algemene Vergadering van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging, welke op Dinsdag, 20 Juli j.l. te Arnhem werd gehouden, is een door de Commissie U.T.K. ingediend voorstel aangenomen tot wijziging van artikel 6 van haar reglement. Dit artikel, dat de eisen vermeldt waaraan moet worden voldaan om tot de U.T.K.-tentamens te worden toegelaten, luidt thans:

### Artikel 6.

Degenen, die in het bezit zijn van een diploma van een der analystexamens tweede gedeelte, kunnen aan elk der tentamens deelnemen. Aan hen, die zulk een diploma niet bezitten, doch wel het getuigschrift van het Algemeen Analystexamen eerste gedeelte, is slechts toegestaan deel te nemen aan het tentamen Wiskunde, en, nadat dit met goed gevolg is afgelegd, aan een van de andere tentamens naar keuze. De Commissie heeft het recht van deze bepalingen in bijzondere gevallen af te wijken.

Deze nieuwe regeling is voor het eerst van toepassing bij de tentamens, die in 1955 zullen worden afgenomen.

### Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.

#### Algemene Index van de delen LI—LX.

De Algemene Index van de delen LI—LX (1933 t/m 1942) van het Recueil is verschenen. Aan hen, die bij voorinschrijving een of meer exemplaren hadden besteld, zijn deze door de uitgever, de N.V. D. B. Centen's Uitgevers-Maatschappij, 1e Weteringplantsoen 8, Amsterdam-C., toegezonden. Mocht een der bestellers het bestelde exemplaar niet hebben ontvangen, dan wordt aangeraden hiervan de firma Centen in kennis te stellen. Betaling van het verschuldigde, waartoe de firma Centen aan iedere besteller een factuur heeft toegezonden, dient aan die firma en niet aan de Kon. Ned. Chem. Vereniging te geschieden.

Zoals vroeger aangekondigd, is de prijs van deze Algemene Index nu verhoogd tot f 25.— per exemplaar. Gebonden exemplaren zijn niet voorhanden.

### Mededelingen van verwante verenigingen

#### The Faraday Society.

General Discussion on Coagulation and flocculation  
15—17 September 1954, Sheffield.

Ten vervolge op de desbetreffende mededeling op blz. 89 over deze in de Universiteit van Sheffield te houden General Discussion mogen hier nog enige gegevens volgen uit het thans verschenen programma, dat op het Redactie bureau ter inzage ligt.

#### Programma:

Woensdag 15 September.

2.15—17.30 h. General Discussion.

19.30 h. Informal guest night dinner.

Donderdag 16 September.

9.15—12.30 h.

14.15—17.15 h. } General Discussion.

Vrijdag 17 September.

9.15—12.30 h. General Discussion.

Verder vermeldt het programma de volgende onderdelen en daarbij de onderstaande bijdragen van landgenoten:

#### 1. Classical coagulation.

Prof. Dr. J. Th. G. Overbeek en Dr. M. J. Sparnaay, London—van der Waals attractions between macroscopic objects.

Prof. Dr. J. Th. G. Overbeek en H. Koelmans, Stability and electrophoretic deposition of suspensions in non-aqueous media.

Prof. Dr. J. Th. G. Overbeek en Dr. H. Reerink, The rate of coagulation as a measure of the stability of silver iodide sols.

Dr. G. H. Jonker en Prof. Dr. H. R. Kruyt, Flocculation and recrystallisation in freshly prepared silver bromide sols.

#### 2. Coacervation.

#### 3. Biological systems.

### Mededelingen van verschillende aard

Bedrijfssectie van de Vereniging voor Statistiek en Stichting Kwaliteitsdienst voor de industrie.

#### Industriële Statistiek-dag.

Vrijdag 10 September in „Esplanade”, Lucas Bolwerk te Utrecht.

#### Programma:

9.30—9.40 u.: Opening door de Voorzitter van de Bedrijfssectie, de heer A. J. de Jong, Vlaardingens.

9.40—10.30 u.: „Naar efficiënte experimenten”, door Dr. H. C. Hamaker, Eindhoven.

ratorium en bedrijf veel proeven

Ter verbetering van de kwaliteit worden in laboratorium en bedrijf veel proeven genomen. Men vindt echter dikwijls niet of slechts in geringe mate de informatie die men zoekt. Door de methode van verzamelen der gegevens te wijzigen, ofwel door de proef iets anders op te zetten en de resultaten aan een doeltreffende analyse te onderwerpen, kan de informatie die een proef oplevert vaak belangrijk toenemen. Statistische denk- en werkwijze hebben geleid tot belangrijke verbetering in de methodes van experimenteren. Dit zal aan de hand van technische voorbeelden worden toegelicht.

10.30—11.00 u.: „Kwaliteitsnormen”, door de heer J. M. Wijfenburg, Ulfst.

Het vaststellen van objectieve kwaliteitseigenschappen van DRU-producten heeft o.a. geleid tot het invoeren van een keurkaart, welke enerzijds gegevens voor de statistische kwaliteitsbeheersing van het productieproces verschaft en anderzijds aan afnemers een constante reproduceerbare kwaliteit garandeert. Deze methode maakt tevens een juiste vergelijking van kwaliteit met gelijksoortige producten van ander fabrikaat mogelijk. Aan de hand van voorbeelden uit de praktijk zal een en ander worden toegelicht.

11.00—11.30 u.: Koffiepauze.

11.30—12.00 u.: „Statistische beschouwingen in verband met Textiel”, door Ir. J. W. van Dalftsen, Enschede.

Op grond van statistische beschouwingen blijkt dat uit vezels opgebouwde garens te allen tijde een variatie in massa per lengte eenheid vertonen. In deze variatie treedt een langs elektronische weg meetbare periode op, die samenhangt met de lengte van de vezels. Deze metingen worden door vele spinnerijen reeds gebruikt bij hun fabricagecontrole; bij verkeerde machineafstellingen kunnen immers additionele variaties optreden. Zij zijn evenzeer van belang voor de garenverbruikende industrie.

12.00—12.10 u.: „De Stichting Kwaliteitsdienst voor de Industrie”, door Drs. J. D. N. de Fremery, 's-Gravenhage.

Organisatie, doel en werkwijze van deze Stichting zullen in het kort uiteengezet worden.

12.10—13.00 u.: Film: „Fabricagecontrole in de praktijk”, opgenomen bij de N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven en toegelicht door Ir. A. H. Schaafsma, Eindhoven.

Deze film zal voorbeelden tonen van kwaliteitsbeheersing in de praktijk bij machinaal-, hand- en montagewerk.

13.00—14.30 u.: Gezamenlijke koffietafel.

14.30—15.30 u.: „Planning in een machinefabriek”, door de heer J. Sittig, 's-Gravenhage.

Vanwege een zeer afwisselend en veelzijdig fabricageprogramma was een volledige „legpuzzle”-planning in een machinefabriek onmogelijk en planning op statistische basis de enige oplossing. Deze planning eist kennis van de factoren waarvan de doorlooptijd van een order afhangt. Het centrale probleem van planning in dit soort gevallen is het geven van voorschriften voor een zodanige regeling van de stroom van orders, dat een rationeel evenwicht wordt bereikt tussen lange doorlooptijden met daarbij behorende rente-, ruimte- en materiaalverliezen enerzijds en korte doorlooptijden anderzijds met de risico's van te late levering, die zij inhouden.

15.30—16.00 u.: Theepauze.

16.00—16.30 u.: „Gebruik van multimomentopnamen”, door de heer K. T. Sparnaay, Amsterdam.

In een gieterij kost het maken van werkmetingen en toeslagmetingen voor zich herhalend groot werk (fundatieplan, framekasten, cyl. balken) waarvan de bonttijd ligt tussen 50—400 uur, veel tijd en geld. Werkmetingen van enige objecten tegelijk of van ploegen bij enkele objecten, leveren via de m.m.-opname-techniek volkomen betrouwbare resultaten. Bij het in serie bouwen en lassen van allerlei soort fundatieplaten, frames etc. speelt het routine-effect een rol. De invloed van dit effect wordt sterk gestimuleerd door een meer of minder verzorgde werkvoorbereiding. Het vooraf calculeren is onbegonnen werk, omdat

weinig regelmaat in bouwmallen en constructie-elementen is te vinden. Met behulp van multimomentopnamen wordt dit werk aanzienlijk bekort met een voldoende grote nauwkeurigheid.

16.30—17.00 u.: „Het oordeel van een bedrijfsleider over de toepassing van de statistiek in het bedrijf”, door de heer L. Th. Meys, 's-Gravenhage/Utrecht.

De volgende punten zullen o.m. besproken worden:

- het verschil in de incidentele en systematische toepassing van statistische technieken,
- wat er te pas komt bij invoering ten aanzien van kosten en vereiste mentaliteit,
- de problemen ten aanzien van het levend houden der toepassingen en resultaten op langere termijn.

17.00 u.: Sluiting.

Aanmelding (voor 1 September a.s.) en inlichtigen bij het organisatie-adres van deze dag: Wassenaarseweg 24, 's-Gravenhage, tel. 01700—115840, waar men zich ook kan opgeven voor de koffiemaaltijd (lunchpakket à f 4.—).

## Beurzen voor studie in het buitenland voor vrouwen.

De Nederlandse Vereniging van Vrouwen met Academische Opleiding deelt mede, dat wederom, voor 1 October a.s., sollicitaties kunnen worden ingezonden voor beurzen voor studie in het buitenland voor vrouwen, die aan een Nederlandse Universiteit of Hogeschool haar studie hebben voltooid. Nadere inlichtingen verstrekt de Secretaresse van de Beurzencommissie, Mevr. G. J. de Jong-Hommes, Kloveniersbrugwal 82, Amsterdam-C., tel. K 2900—62233, toestel 249.

## Répertoire des périodiques étrangers reçus par les bibliothèques suisses.

De vereniging van Zwitserse bibliothecarissen heeft besloten de 4e druk van bovengenoemd zaakregister in de lente van 1955 te laten verschijnen. Het zal ongeveer 750 bladzijden (4°-formaat) tellen en 34349 titels van buitenlandse periodesieken, aanwezig in 711 Zwitserse bibliotheken, omvatten. De inschrijvingsprijs bedraagt tot 31 December 1954 fr. 95.—. De prijs in de boekhandel zal daarna ongeveer fr. 125.— bedragen. Het adres voor inschrijvingen is: Association des bibliothécaires suisses, Hallwylstrasse 15, Bern.

## Nederlandse Vereniging voor logica en wijsbegeerte der exacte wetenschappen.

Herdenkingsbijeenkomst Bernard Nieuwentijt  
31 Augustus 1954 te Purmerend.

In samenwerking met het Genootschap voor de Geschiedenis der Geneeskunde, Wiskunde en Natuurwetenschap en het Gemeentebestuur van Purmerend zal de Nederlandse Vereniging voor logica en wijsbegeerte der exacte wetenschappen op Dinsdag 31 Augustus plechtig het feit herdenken, dat Bernard Nieuwentijt 300 jaar geleden geboren werd. Het voorlopige programma luidt:

's Morgens herdenkingszitting, waarschijnlijk in de Raadszaal, waar de Burgemeester zal spreken over de persoon van Nieuwentijt in het algemeen, terwijl verder een referaat zal gehouden worden over zijn wetenschappelijke betekenis.

Na een gemeenschappelijke lunch zal des namiddags een bijeenkomst worden gehouden, waar enige wetenschappelijke voordrachten plaats zullen vinden.

Daar het voor de regeling van groot belang is tijdig te weten hoeveel personen aan deze herdenking zullen deelnemen, verzoeft de Regelingscommissie het voornemen daartoe zo spoedig mogelijk mede te delen aan de heer H. Meijer, Cort van der Lindenlaan 12, Enschede.

## Vraag en Aanbod

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Kon. Ned. Chem. Vereniging.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overneming gevraagd:  
Eerste plaatsing.

\* Ruys, Leerb. d. microbiol. en immunol.

Sarles, c.s., Microbiology.  
Wild, Charact. o. org. compounds.  
Shriner & Fuson, Ident. o. org. compound.

#### Ter overneming aangeboden:

##### 1e plaatsing.

- F. A. F. C. Went, Leerb. d. algem. plantkunde 1923.  
T. E. Butterfield, B. H. Jennings, A. W. Luce, Steam and gas engineering, 4e druk, 1947.  
R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, Statistical thermodynamics, 2e dr. 1949.  
A. M. Schwartz, J. W. Perry, Surface active agents. Their chemistry and technology 1949.  
J. H. Perry, Chem. Engineers Handbook, 2e druk 1941.  
F. D. Rossini, c.s., Selected values of properties of hydrocarbons 1947.  
\* Reilly and Ray, Physico-chemical methods vol. 3 (1948).  
\* H. R. Kruyt, Colloid science I en II.  
A.S.T.M. Standards on rubber products 1948.  
Fred. Shuh, Leerb. d. elem. theor. rekenkunde.  
\* Natuurkundige beschrijving der insecten, wormen en slakken, schulpdieren, hoorens, zeegewassen en plantdieren volgens het zamenstel van C. Linnaeus met handgekleurde platen. 10 delen. 1766.  
Nederlandsche Apotheek (Ed. 11.) 1871.  
J. P. C. v. Tricht, Woordenboek der scheikunde 12 delen 1870.  
Pharm. Weekblad 1939 en 1940, geb.  
J. R. Marrack, The chem. of antigens and antibodies, 1934.  
G. Papacostas & J. Gaté, Les associations microbiennes.  
M. Schoen, Faits nouveaux et nouvelles hypothèses dans la chimie des fermentations. 1939.  
A. Calmette, Manuel technique de microbiologie et sérologie, 1925.  
P. Nicolle & A. Boquet, Elements de microbiologie générale & d'immunologie, 1926.  
Ned. Phaeacopee Ed. 1905.  
Sobernheim, Theoretische en practische geneesmiddelenleer (vert. Verwey), 1861.  
W. F. Koppeschaar, Leerb. d. chemie, dl. 1. 1877.  
P. Hauduroy, Les ultravirus et les formes filtrantes des microbes, 1929.  
\* Pohl, Einführ. Mech. u. Akustik, 2e druk.  
v. Dranen, Contr. to the theory of quant.-mech. methods in chemistry.  
Medische klapper, Org. chem.

*De enige van een inzender afkomstige opgave of de eerste van een serie van eenzelfde inzender afkomstige opgaven is met een ster gemerkt.*

*Reflectanten kunnen daardoor volstaan met insluiting van eenmaal porto voor doorzending van brieven welke betrekking hebben op van eenzelfde inzender afkomstige opgaven.*

## Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 33.

N.V. Philips' Phonographische Industrie, Baarn, vraagt voor het chemisch laboratorium een scheikundige (Ir., Dr. of Drs.).

Iron Ore Mining Company in West-Africa vraagt een „Senior Analytical Chemist“.

Bij het Research Laboratorium te Arnhem van de N.V. Biliton Maatschappij kan een scheikundig ingenieur of een universitair gevormd scheikundige worden geplaatst.

## Gevraagde betrekkingen

883. Chemisch doctorandus, 41 jaar, met 17 jaar laboratoriumervaring, de laatste 5 j. gecombineerd met onderwijs lyceum, zoekt werkkring (lieft in het buitenland).

## Agenda van vergaderingen

- 25 Juni—19 September: Rijksmuseum voor de Geschiedenis der Natuurwetenschappen. Tentoonstelling „2½ eeuw microscopie“. Zie Chem. Weekblad pg. 447.  
20 Aug.—5 Sept.: Wereldcongres over synthetische wasmiddelen (Parijs). Zie Chem. Weekblad pg. 110.

- 23—28 Aug: Internationaal Fotobiologisch Congres (Amsterdam). Zie Chem. Weekblad pg. 294.  
25—26 Aug: Ver. v. leraren in natuur- en scheikunde en Ned. Natuurkundige Ver. (Arnhem). Vacantiecursus. Zie Chem. Weekblad pg. 366, 397 en 498.  
28 Aug.—12 Sept.: Internationale Jaarbeurs te Stockholm. Zie Chem. Weekblad pg. 399.  
30 Aug.—3 Sept.: Oostenrijkse Chemische Vereniging (Gmunden, Salzkammergut). Vijfde internationaal colloquium over spectroscopie. Zie Chemisch Weekblad 279, 348 en 430.  
30 Aug.—3 Sept.: Commissie voor Vacantiecursussen (Delft): Vacantiecursus microanalyse. Zie Chem. Weekblad pg. 397.  
30 Aug.—3 Sept.: Fifth international symposium on combustion. (Pittsburgh). Zie Chem. Weekblad pg. 188.  
30 Aug.—5 Sept.: Wereldcongres over synthetische wasmiddelen. (Sorbonne, Parijs). Zie Chem. Weekblad pg. 110.  
1—2 Sept.: Vacantiecursus voor leraren bij de N.V. Philips-Roxane te Weesp. Zie Chem. Weekblad pg. 413.  
2—6 Sept.: Union Intern. de Chimie pure et Appliquée (Münster). Colloquium anorganische Chemie. Zie Chem. Weekblad pg. 382 en 547.  
2—9 Sept.: Internationaal Mathematisch Congres (Amsterdam). Zie Chem. Weekblad pg. 499.  
6—11 Sept.: 46th Annual autumn meeting of the Inst. of Metals (Zürich). Zie Chem. Weekblad pg. 547.  
9, 14 en 15 Sept.: Interterra N.V. (Utrecht). Voordrachten over De ultracentrifuge in haar nieuwste vorm. Zie Chem. Weekblad pg. 562.  
10 Sept.: Industriële Statistiek-dag (Utrecht). Zie Chem. Weekblad, pg. 590.  
10—24 Sept.: Eerste internationale instrument congres en tentoonstelling (Philadelphia). Zie Chem. Weekblad pg. 111, 247, 515 en 531.  
10—15 Sept.: Gesellschaft Deutscher Chemiker (Freiburg). Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 561.  
11 Sept.: Ned. Natuurk. Ver. en Ned. Astronomenclub (Utrecht). Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 561.  
11—14 Sept.: 46th Annual autumn meeting of the Inst. of Metals (Montreux). Zie Chem. Weekblad pg. 547.  
11—19 Sept.: 27e Internationaal congres voor industriële chemie. (Brussel). Zie Chem. Weekblad pg. 531.  
11—26 Sept.: Internationale Jaarbeurs der Vlaanderen (Gent). Zie Chem. Weekblad pg. 562.  
13—17 Sept.: Derde Internationale Voedingscongres (Amsterdam). Zie Chem. Weekblad pg. 90.  
14—16 Sept.: Cursus over de plantenwortel in de landbouw. Zie Chem. Weekblad pg. 480.  
15—17 Sept.: The Faraday Society (Sheffield). Discussion on coagulation and flocculation. Zie Chem. Weekblad pg. 89.  
17—18 Sept.: Interacademiaal congres ('s-Gravenhage). Vrijheid en gebondenheid der wetenschap. Zie Chem. Weekblad pg. 498.  
20—21 Sept.: Fédération Européenne du Génie Chimique (Luxemburg). Zie Chem. Weekblad pg. 499.  
23—28 Sept.: Eerste Europese congres voor klinische chemie (Amsterdam). Zie Chem. Weekblad 1953 pg. 986 en 1954, pg. 262 en pg. 561.  
27 Sept.—3 Oct.: Internationaal symposium over macromoleculen (Turijn—Milaan). Zie Chem. Weekblad pg. 175.  
29 Sept.—10 Oct.: 1st European Plastics Exhibition (Turijn). Zie Chem. Weekblad pg. 562.  
30 Sept.—2 Oct.: 6de internationaal plastics congres (Turijn). Zie Chem. Weekblad pg. 562.

Voor de agenda van later in 1954 vallende, in het Chemisch Weekblad aangekondigde, bijeenkomsten zie pg. 548.

Voor agenda's van belangrijke internationale bijeenkomsten, zie blz. 190 t/m 192, 224, 350 t/m 353 en 564.