

# CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Helder).

**Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.**

Agent voor Ned. Indië: H. VAN INGEN, Soerabaya.

*Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.*

---

**N<sup>o</sup>. 16. Amsterdam, 16 Januari 1904. 1<sup>e</sup> Jaargang.**

---

INHOUD: Dr. B. SJOLLEMA, Over Perchloraat in Chilisalpeter. — P. M. VAN HAARST, Over in citraat oplosbaar phosphorzuur. — Prijsvraag. — Laboratorium-ervaringen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Verbetering. — Boek-aankondiging. — Vragenbus. — Correspondentie.

---

## Over Perchloraat in Chilisalpeter

DOOR

DR. B. SJOLLEMA.

In de aflevering van 19 December jl. zegt Dr. VERWEY, dat Prof. BECKURTS in 1886 perchloraat in Chilisalpeter heeft ontdekt en daaromtrent in het Archiv. der Pharmacie 1886, blz. 333, mededeelingen deed. Deze bewering van den Heer VERWEY gaf mij aanleiding het bovengenoemde artikel te lezen. Ik bemerkte daarbij tot mijn niet geringe verbazing, dat uit de bedoelde publicatie, getiteld: „Ueber den Gehalt des Salpeters an chlorsaurem Salz”, niet blijkt, dat BECKURTS perchloraat heeft aangetoond, noch in kalisalpeter, noch in Chilisalpeter.

BECKURTS vond in zeven salpetermonsters na het smelten eene sterkere chloorreactie dan vóór het smelten, en schreef dit toe aan de aanwezigheid van chloraten of perchloraten. (Hij plaatste „oder auch überchlorsauren Salze” tusschen haakjes).

Hij verrichtte twee quantitatieve bepalingen en vermeldt het resultaat woordelijk als volgt:

„Natr. nitric. puriss. 0,00296 Proc. chlorsaures Natrium. — Kal. nitric. puriss. 0,0674 Proc. chlorsaures Kalium.”

BECKURTS deelt verder mede, dat hij met indigo + SO<sub>2</sub> geen chloraat kon aantoonen, wegens de te geringe gevoeligheid dezer reactie, en vermeldt dan nog, dat het hem mogelijk was „das chlorsaure Salz” door reductie met waterstof in statu nascendi aan te toonen. Hij drukt het voornemen uit, om te onderzoeken,

of de herkomst er van in het ruwe Chilisalpeter moet gezocht worden, of dat het zout bij de zuivering gevormd wordt, en wijst er op, dat natriumchloraat moeilijk oplosbaar is en zich dus bij de zuivering uit de moederloog zal afscheiden.

BECKURTS was dus blijkbaar van meening, dat hij met chloraat te doen had.

Uit zijne mededeeling, dat met waterstof in statu nascendi reductie intrad, mag afgeleid worden, dat inderdaad chloraat in zijne monsters aanwezig was, want perchloraat laat zich langs den natten weg hoogst moeilijk reduceeren.

Alleen met een pap, verkregen door menging van  $\text{FeSO}_4$  en  $\text{NaOH}$  gelukte mij de reductie langs den natten weg. Geschiedt de menging in een bepaalde verhouding, dan is de reductie quantitatief.

BECKURTS heeft dus geen perchloraat aangetoond. Van het constateeren van groote hoeveelheden perchloraat in salpeter, — de Heer V. noemt 8% — is geen sprake; dit is den Heer V. dan zeker in „eene persoonlijk gevoerde correspondentie met Prof. BECKURTS” medegedeeld.

Verder haalt de Heer V. nog drie publicaties aan, alle voorkomende in de Chem. Zeitung van 1894.

HELLICH, wiens artikel getiteld „Zur Prüfung des Kalisalpeters” het eerst verscheen, concludeert: „Ich bin nun der Ansicht, dass die Verunreinigung des Salpeters von Superchloraten herrührt” en verder zegt hij: „Man wird sicher nachweisen können, ob meine Ansicht die richtige ist oder nicht, wenn man die Verunreinigung durch fractionnierte Krystallisation abgeschlossen haben wird”.

In de beide andere publicatiën worden gevallen genoemd van toename der chloorreactie door gloeien van kalisalpeter, bestemd voor buskruitfabrikatie. Een positief bewijs voor de aanwezigheid van perchloraat ontbreekt ook daarin.

*In geen der publicatiën, door den Heer V. aangehaald, is dus de aanwezigheid van perchloraat in kalisalpeter bewezen, terwijl Chilisalpeter door niemand onderzocht werd.*

Nu ben ik het eens met den Heer V., dat, indien mij één of meer der vier bovenvermelde publicatiën bekend waren geweest, zij mij bij het zoeken van dienst hadden kunnen zijn, doch die dienst zou slechts klein zijn geweest, want de totaal analyses (= analyse tot 100%) leerden al spoedig, dat behalve de gewone zuren nog

een onbekend zuur aanwezig moest zijn. Het aantal zuren, dat aanwezig kon zijn, was slechts klein, en dus was al heel spoedig de aandacht op de oxyzuren van chloor gevestigd. Nadat deze gevonden waren, diende te worden uitgemaakt, of chloraat, perchloraat of wel beide aanwezig waren. Van het chemisch gedeelte van het vraagstuk, waarvoor ik geplaatst was, was dit de eenige moeilijkheid; ze werd met volkomen zekerheid door mij opgelost. Een andere chemische verdienste, dan het positief bewijs voor de aanwezigheid van perchloraat in Chilisalpeter geleverd te hebben, kan, geloof ik, niet in mijn onderzoek gezien worden.

Bij het landbouwkundig gedeelte van het vraagstuk deden zich meerdere moeilijkheden voor. Op enkele daarvan moet ik hier wijzen, in verband met het antwoord van den Heer V.

De Heer V. meent blijkbaar nog altijd, dat uit de analyses van gemiddelde monsters, genomen uit een aantal zakken Chilisalpeter, kan blijken, of het Chilisalpeter al of niet schadelijk voor rogge zal zijn. Mijn eigen onderzoekingen (zie o. a. Chemiker Ztg. 1896 en Maandblad van Oud-Leerlingen der R. Landbouwschool 1898) en die van anderen hebben het tegendeel duidelijk aangetoond. Het perchloraat komt in „nesten” voor. Sommige zakken uit een partij zijn dus vergiftig en andere niet. Ik heb enkele malen roggevelden gezien, waar duidelijk de grens tusschen de gedeelten, die Chilisalpeter hadden gekregen uit twee verschillende zakken, was te zien. De ruïnes, die de Heer V. door Chilisalpeter veroorzaakt zag, zullen vrij zeker aan perchloraat te wijten zijn, al bevatten de gemiddelde monsters slechts 0.2%. Mij zijn zelfs gevallen van perchloraatziekte, met hare zeer karakteristieke verschijnselen, bekend, waarbij niet alleen rogge te gronde ging, maar ook de na het onderploegen der rogge gebouwde aardappelplanten (niettegenstaande deze voor perchloraat zeer weinig gevoelig zijn), zeer ziek werden, terwijl het perchloraatgehalte van het gemiddelde monster lager dan 1% was.

In deze ongelijkmatigheid is een der hoofdoorzaken te zoeken van de bestrijding, welke ik in de eerste jaren ondervond. Niet alleen doordat men ten onrechte meende, door analyseering der monsters, te kunnen uitmaken, of al of niet perchloraat de oorzaak van de geconstateerde schade kon zijn geweest, maar ook omdat, waar meerdere landbouwers Chilisalpeter van eenzelfde partij voor rogge hadden aangewend, bij sommigen niet en bij anderen wel schade werd veroorzaakt. De door den Heer V. aangehaalde

bestrijding van Prof. WAGNER is om dezelfde reden waardeloos. WAGNER is trouwens thans overtuigd van de vergiftigheid van het perchloraat.

Het bewijs van de schadelijke werking van perchloraat heb ik, behalve door opzettelijke proeven, (in potten en op het veld) kunnen leveren, doordat ik enkele malen nog een monster uit één of slechts enkele zakken vergiftige Chilisalpeter kon in handen krijgen, en daarin een hoog gehalte aan perchloraat aantoonde.

Een andere moeilijkheid was een gevolg van de zeer uiteenlopende gevoeligheid der verschillende gewassen voor perchloraat. Ze gaf aanleiding tot waarnemingen, die moeilijk vereenigbaar schenen te zijn met eene vergiftiging, veroorzaakt door Chilisalpeter (resp. perchloraat), o. a. het optreden van de karakteristieke ziekteverschijnselen bij rogge in den herfst, zonder dat Chilisalpeter was aangewend. Het onderzoek dezer gevallen leerde, dat aan de rogge een voor perchloraat weinig gevoelig gewas, bijv. aardappelen, was voorafgegaan, en dat dit in het voorjaar met Chilisalpeter was bemest geworden. Mijn onderzoekingen toonden aan, dat het perchloraat langen tijd in den bodem blijft en zelfs na een jaar nog schade kan veroorzaken. De ziekte was vrij zeker ontstaan door het perchloraat, dat voorkwam in het in het voorjaar aangewende Chilisalpeter.

De Heer V. haalt het gezegde van WAGNER aan, dat Chilisalpeter niet plotseling vergiftig kan zijn geworden. Daarop kan geantwoord worden, dat vele fabrieken altijd goede Chilisalpeter hebben geleverd. Sommige fabrieken echter waren, naar mij door deskundigen is medegedeeld, eenige jaren geleden begonnen te dikwijls dezelfde moederloog te gebruiken. Dit, in verband met het plaatselijk voorkomen van veel perchloraat in het Caliche, zoude de hoofdoorzaak zijn geweest, dat eerst sedert 1892 zich gevallen van schadelijke werking hebben voorgedaan. In de laatste jaren is perchloraat in het groot uit het ruwe zout bereid, wat het gevaar natuurlijk vermindert.

Het nut, dat de perchloraatbeweging heeft opgeleverd, is vooral, dat de fabrikanten tot meerdere zorg bij de fabricatie zijn aangespoord.

Ten slotte nog een enkele opmerking naar aanleiding van beweringen van den Heer V.

De Heer V. wilde in zijn eerste artikel slechts een kort overzicht leveren „over Chilisalpeter”; hij had dan van de perchloraat-

kwestie met een enkel woord de opvatting, die thans bij alle onpartijdige deskundigen bestaat, behooren weer te geven, en niet moeten ingaan op de onderzoekingen van LAUFFS, wiens conclusiën geheel in strijd zijn met de — zooals nu gebleken is ook aan hem bekende — resultaten van een reeks van onderzoekingen, verricht door veel meer bevoegde deskundigen, en zeer zeker niet de voorstelling mogen geven, dat door de onderzoekingen van LAUFFS men algemeen tot een geheel ander inzicht was gekomen.

Dat aan de onderzoekingen van LAUFFS de bewijskracht wordt ontzegd door zeer deskundige personen en dat na het verschijnen van zijn dissertatie door nieuwe proefnemingen de vergiftigheid van perchloraat voor sommige gewassen nog meer bevestigd werd, heb ik in mijn vorig artikel voldoende aangetoond.

Groningen, December 1903.

---

### Over in citraat oplosbaar phosphorzuur.

DOOR

P. M. VAN HAARST, Technoloog,

Assistent aan het Rijkslandbouwproefstation te Goes.

Sedert gebleken is, dat thomasslakken een gunstigen invloed op den plantengroei hebben, werd getracht hunne waarde te bepalen naar de hoeveelheid phosphorzuur, daarin in een voor de plant assimileerbaren vorm aanwezig.

Uit bemestingsproeven is duidelijk gebleken, dat de hoeveelheid nuttig phosphorzuur niet evenredig is met de hoeveelheid totaal phosphorzuur, in de slakken aanwezig.

Een overzicht der bemestingsproeven laten wij achterwege, daar wij alleen wenschen te bespreken enkele der belangrijkste methoden ter bepaling van het in citraat oplosbaar phosphorzuur, en wij deze methoden alléén wenschen te beschouwen als analytische methoden. In hoeverre zij resultaten geven, overeenkomende met die, bij bemestingsproeven verkregen, bespreken wij hier dus niet.

Voor al in Duitschland houdt men zich met deze zaak bezig, zonder eigenlijk nog tot een goed resultaat gekomen te zijn.

Het lag voor de hand, dat men allereerst moest vinden een reagens, dat zoodanig op thomasslakkenmeel inwerkt, dat men eene oplossing verkrijgt, waarin de hoeveelheid phosphorzuur,

die er in oplost, overeenkomt met de hoeveelheid phosphorzuur, die door de planten kan worden opgenomen.

Na tal van onderzoekingen heeft men gemeend in citroenzuur dit reagens gevonden te hebben. Men meent namelijk, dat een verdunde citroenzuuroplossing een werking uitoefent, overeenkomende met die der zuren, welke in de wortels der planten gevonden worden.

WAGNER is de eerste geweest, die een bepaalde methode van onderzoek aangegeven heeft, welke methode berustte op door hem zelf genomen bemestingsproeven. Wij geven hier niet de volledige beschrijving van deze methode, met alle door WAGNER zelf aangegeven wijzigingen, doch zullen alleen de beschrijving geven, zooals zij nu moet worden uitgevoerd.

Vooraf ga een overzicht van de wijze, waarop deze methode in Duitschland onderzocht is en van de besluiten, die naar aanleiding van dit onderzoek genomen zijn.

Door de vereeniging van landbouwproefstations in Duitschland werd een commissie benoemd, die tot opdracht kreeg, de methode WAGNER nader te onderzoeken.

In Februari 1894 besloot de commissie van onderzoek aan eenige proefstations zooveel mogelijk bepalingen te doen volgens de methode WAGNER<sup>1)</sup> en tevens aan die proefstations, welke daartoe in de gelegenheid waren, ook zooveel mogelijk bemestingsproeven te nemen.

Al spoedig was men het er over eens, dat er een zekere betrekking bestond tusschen het citraatoplosbaar phosphorzuur en het phosphorzuur, dat nuttig werkt voor de plant. Dit gold voorloopig alleen voor de werking van het thomasmeel in het eerste jaar.

Wat de nawerking betref, ging MAERCKER na, of die thomaslakken, welke betrekkelijk minder in citraat oplosbaar phosphorzuur bevatten, ook het volgend jaar een grootere nawerking hadden.

Dit bleek echter niet het geval te zijn.

Dat de methode WAGNER door de Vereeniging van landbouwproefstations niet dadelijk werd ingevoerd, had tot reden, dat

<sup>1)</sup> Litteratuur over de methode WAGNER. Düngerfragen von WAGNER, Heft 1, 1894. Chem. Ztg. 1894, 1153 en 1934. Chem. Ztg. 1895, 1413. Methode zur Ermittlung der citrat-löslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen von WAGNER (THIELE, Halle 1895). Chem. Ztg. 1897, 905. Die Bestimmung citratlöslicher Phosphorsäure in Thomasmehlen. Als manuscript gedruckt. (WINTER, Darmstadt 1898).

men de methode eerst grondig wenschte te onderzoeken niet alleen, maar voornamelijk dat men te groote afwijkingen kreeg tusschen de bepalingen aan verschillende proefstations, niet aan een en hetzelfde proefstation.

Uit verdere onderzoekingen, waarbij aan tien verschillende proefstations met dezelfde thomasslakken gewerkt werd, bleek dat het bepaald noodig was zeer nauwkeurig volgens de voorschriften te werken, ook wat betreft het uitschudden.

Hiertoe moest een zelfde schudapparaat gebruikt worden.

Nadat hierop in 't bijzonder gelet werd, verkreeg men beter overeenstemmende resultaten.<sup>1)</sup>

In verband hiermede werd dan ook in September 1895 door de Vereeniging der Proefstations besloten om de waarde der thomasslakken te bepalen naar het gehalte aan in citraatoplosbaar phosphorzuur. Men meende dan de fijnmeelgarantie te kunnen laten vervallen, omdat het in het eigen belang der fabrikanten lag, de slakken zoo fijn mogelijk te maken, daar dan het phosphorzuur gemakkelijker in oplossing ging. Hierbij zij opgemerkt, dat niet bepaald werd, welk schudapparaat gebruikt zou worden.

In het volgende jaar ging men tot wijziging der toegepaste methode over en wel in dier voege, dat men het phosphorzuur direct met magnesiमितuurstuur uit de citraatoplossing precipiteerde.

Men kreeg bij de eerste proeven reeds uitkomsten, die vrij goed overeenkwamen met die, welke men volgens de Wagner'sche methode verkregen had. Alleen te Hildesheim werden verschillen gevonden van 0,64 %. Men veronderstelde, dat het kiezelzuur daar een voorname rol gespeeld had. Deze directe methode werd dan ook nog niet verbindend gemaakt.

Intusschen ging men natuurlijk ook nog voort met de methode WAGNER nader te onderzoeken. Daarbij deden zich altijd nog veel zwarigheden voor, waardoor de nauwkeurigheid wel wat te wenschen overliet. GERLACH had bijvoorbeeld opgemerkt, dat wanneer men bij de Wagner'sche methode te lang verwarmde, er dan tevens kiezelzuur werd neergeslagen, waardoor de resultaten te hoog werden gevonden. Hetzelfde had ook SJOLLEMA opgemerkt, evenals WAGNER zelf, die daarom dan ook voorschreef, dat men gedurende 10 minuten moest verwarmen bij 70 à 80° C.

Nadat BÖTTCHER zijn methode bekend gemaakt had om uit de

<sup>1)</sup> Tabellen: Vers. Stat. 57, 153.

Wagner'sche oplossing direct het phosphorzuur neer te slaan, ging men ook deze vergelijken met die van WAGNER.

Over 't algemeen werden vrij goede resultaten verkregen <sup>1)</sup> terwijl in 't oog gehouden werd, dat er geschud moest worden in een omgeving van 17 à 18° R.

De verschillen bij bepalingen, door verschillende analytici gedaan, waren bij deze methode geringer dan bij de Wagner'sche.

Voorloopig werd zij nog niet verbindend gemaakt, doch men zou in 1898 een besluit nemen.

Intusschen maakte WAGNER de volgende opmerkingen :

1. dat wanneer men het phosphorzuur neerslaat door uitroeren met een alkalische citraatoplossing en magnesia-mixtuur, men zelfs ook bij kiezelzuurrijke thomasslakken geen kiezelzuur mede neergeslagen krijgt.

2. dat de citraatoplossing bij het bewaren oogenschijnlijk niet verandert, doch dat zij toch ongeschikt wordt om daaruit direct het phosphorzuur neer te slaan, omdat dan bij de toevoeging van de alkalische citraatoplossing kiezelzuur in vlokken wordt afgescheiden.

3. dat, wanneer men de alkalische citraatoplossing vooraf mengt met het magnesiagemixtuur, er geen afscheiding van kiezelzuur plaats heeft. <sup>2)</sup>

In Januari 1898 werd nu bepaald, dat de directe methode volgens WAGNER-BÖTTCHER, alsmede de methode NAUMAN <sup>3)</sup> voor de bepaling van het in citraat oplosbare phosphorzuur mochten gebruikt worden, doch dat bij geschillen de Wagner'sche molybdeenmethode moest beslissen.

Nog in het zelfde jaar moest er wijziging in de wijze van werken gebracht worden, doordat gebleken was, dat de Wagner'sche citroenzure ammoniumcitraatoplossing te zwak zuur was.

Wat was hiervan de oorzaak?

Uit onderzoekingen van WAGNER en HOYERMANN <sup>4)</sup> was vroeger reeds gebleken, dat het kalkgehalte in thomasslakken van invloed was op de oplosbaarheid van phosphorzuur in de citraatoplossing, en dat kiezelzuur de oplosbaarheid verhoogde.

<sup>1)</sup> Vers. Stat. **59**, 231.

<sup>2)</sup> Voorschrift Vers. Stat. **50**, 181 en Chem. Ztg. **1897**, 905.

<sup>3)</sup> Chem. Ztg. **1903**, 120.

<sup>4)</sup> Die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure im Thomasmehl, von HOYERMANN, Hannover 1894.



Toen nu in Duitschland besloten was de waarde der thomas-slakken te bepalen naar het gehalte van het in citraat oplosbaar phosphorzuur, was het natuurlijk gevolg, dat de fabrikanten opzettelijk het kalkgehalte in de slakken gingen wijzigen en kiezelzuur in den vorm van zand toevoegden, om daardoor een meerwaardig product te verkrijgen. Dit had tengevolge dat de alkaliniteit der slakken veel grooter werd, waardoor in de Wagner'sche vloeistof te weinig vrij zuur bleek aanwezig te zijn om het phosphorzuur op te lossen. De meerdere kalk bond natuurlijk meer zuur.

WAGNER ging daarom in verband met bemestingsproeven zijn vloeistof sterker zuur maken.

Tegelijkertijd werd door WAGNER nog eene andere wijziging aangebracht, die niet minder van belang was.

Dit onderzoekingen van GERLACH<sup>1)</sup> aan het proefstation te Posen was gebleken dat het ammoniumcitraat in de Wagner'sche vloeistof eigenlijk geen werking uitoefende. Hij berekende de hoeveelheid vrij citroenzuur, die in deze vloeistof voorkomt; dit is 14 gr. per liter.

GERLACH nam nu een waterige oplossing van 14 gram citroenzuur per liter en liet deze oplossing op thomasmeel inwerken. Bijna in alle gevallen kreeg hij dezelfde resultaten als bij gebruik van de Wagnersche vloeistof.

WAGNER,<sup>2)</sup> die het hiermede eens was, verklaarde nu ook, dat men een 2%-ige waterige citroenzuuroplossing kon gebruiken. Zijn verdere voorschriften bleven onveranderd.

Het gebruik van een gewone citroenzuuroplossing was van veel belang. Het bereiden van de zure ammoniumcitraatoplossing had zijne bezwaren, waarop meermalen de aandacht was gevestigd. Nu had men eene oplossing, die op eenvoudige wijze was te verkrijgen.

Ofschoon de vroegere beschouwingen en opmerkingen aangaande de Wagner'sche methode hiermede niet vervielen, werd het nu toch noodzakelijk, deze nieuwe methode met de oude niet alleen te vergelijken, maar ze ook in verband met nieuwe bemestingsproeven te onderzoeken. De resultaten waren van dien aard, dat men niet twijfelde om in het vervolg volgens deze nieuwe methode te werken.

<sup>1)</sup> Vers. Stat. 47, 157.

<sup>2)</sup> Vers. Stat. 52, 10.

In October 1898 deelt MAERCKER het volgende hieromtrent mede: <sup>1)</sup>

1e dat de nieuwe methode van WAGNER betere uitkomsten geeft, zoowel bij de molybdeenmethode als bij het direct neerslaan, dan de oude.

2e dat aan de verschillende proefstations beter overeenkomende resultaten worden verkregen.

3e dat volgens de molybdeenmethode meer afwijkingen in de resultaten zich voordoen dan bij de methode BÖTTCHER.

Blijkbaar krijgt men bij slechts een geringe afwijking van het voorschrift direct veel grooter verschillen dan wanneer men wat afwijkt van het voorschrift volgens BÖTTCHER.

Volgens MAERCKER zou men dan ook nu de afwijking in de analyse in plaats van 0,75% kunnen terugbrengen tot 0,5%, wat men dan ook in 1899 gedaan heeft.

Dr. HAGEN <sup>2)</sup> kwam echter in 1899 op tegen het gebruik van de methode BÖTTCHER en wel, omdat hij gevonden had dat bij het toevoegen van de citraatoplossing en het magnesiainmixtuur, de vloeistof groen tot zwart gekleurd werd en daarbij ijzer zou worden neergeslagen, dat de neerslagen niet helder wit waren en dat zij zich zeer vast hechtten op het glas.

Volgens hem waren dit redenen om geen betrouwbare uitkomsten te verkrijgen. In 't algemeen was men het met Dr. HAGEN niet eens. MAERCKER o. a. merkte op, dat het er volstrekt niet op aan kwam, dat de neerslagen niet volkomen wit waren; de methode is een compensatiemethode, waarbij juist zooveel onreinheden worden neergeslagen als er phosphorzuur niet wordt neergeslagen.

Wanneer men dus het verkregen neerslag, zooals Dr. HAGEN gedaan had, ging oplossen en uit de verkregen oplossing de hoeveelheid phosphorzuur bepaalde, dan sprak het van zelf, dat men minder moest vinden.

Voor de verschillen, die gevonden werden aan de verschillende proefstations bij gebruik van de molybdeenmethode, meende SOXHLET de oorzaak te moeten zoeken in de verschillende voorschriften, die WAGNER gegeven had.

Deze voorschriften zijn zeer onduidelijk, wat natuurlijk maakt,

<sup>1)</sup> Vers. Stat. 52, 84.

<sup>2)</sup> Vers. Stat. 54, 14.

dat er aan de verschillende stations ook op eene verschillende wijze gewerkt zal worden

Bovendien acht SOXHLET het practisch onmogelijk, de temperatuur tijdens het schudden op  $17,5^{\circ}$  C. te houden, terwijl WAGNER zelf heeft opgemerkt, dat de afwijkingen van deze temperatuur aanleiding kunnen geven tot groote fouten.

EMMERLING <sup>1)</sup> heeft eenige neerslagen onderzocht, die verkregen waren zoowel door direct neer te slaan als volgens de molybdeenmethode.

Hij vond, dat beide neerslagen verontreinigd waren, wat op zich zelf niets zegt, omdat beide methoden te beschouwen zijn als compensatie-methoden. Hij besluit dat het neerslaan van ijzer en kiezelzuur niet de reden is, waarom beide methoden verschil in uitkomsten geven, maar dat in de neerslagen, verkregen volgens de molybdeenmethode, te veel magnesium voorkomt.

Deze hoeveelheid magnesium neemt toe, wanneer men na het afkoelen bij kamertemperatuur de vloeistof langer laat staan.

Omtrent dit afkoelen geeft WAGNER geen voorschrift.

EMMERLING wil dan ook dat in deze richting onderzoekingen worden gedaan.

Naar aanleiding van de opmerkingen omtrent de molybdeenmethode werd door de Vereeniging der Proefstations in 1900 besloten, dat bij eventueele geschillen de methode BÖTTCHER de beslissende zal zijn.

(Wordt vervolgd).

---

### Prijsvraag.

Het Ministerie van Financiën van Rusland heeft de volgende prijsvraag uitgeschreven :

## CONCOURS

### pour la découverte d'un dénaturant de l'alcool.

#### Conditions du Concours.

L'alcool dénaturé, affranchi de l'impôt fiscal, trouve une large application dans les petites entreprises industrielles, chimiques et techniques ; il est employé comme agent d'énergie calorifique,

---

<sup>1)</sup> Vers. Stat. 56, 16.

lumineuse et motrice dans un très grand nombre d'exploitations rurales et urbaines, dans les industries, se rattachant à l'agriculture, aux chemins de fer, aux mines, à la marine; il est enfin d'un usage de plus en plus fréquent comme combustible dans l'économie domestique. Naturellement, c'est l'alcool dénaturé, circulant en toute franchise, en dehors de tout contrôle du fisc, qui est l'objet de la plus grande consommation. Dans ces conditions, il est nécessaire que l'alcool dénaturé ne serve jamais qu'à sa destination directe et qu'il ne puisse en aucun cas être converti en boissons spiritueuses; il doit être rendu tout à fait impropre à cet usage tant directement, qu'après renaturation, tout en conservant néanmoins ses propriétés pour les usages techniques.

Il est évident par conséquent combien est grande l'importance des matières dénaturantes, comme moyens, qui permettent d'utiliser l'énergie solaire, condensée dans l'alcool par la culture agricole, pour des usages qui aboutissent à la création de nouvelles richesses techniques et industrielles.

Les matières pour dénaturer l'alcool, dont on se sert actuellement dans les différents Etats de l'Europe, telles que: l'esprit de bois, contenant l'acétone et d'autres produits de la distillation sèche du bois, les bases pyridiques, les huiles d'acétone, le goudron de houille \*) ne peuvent pas satisfaire complètement aux exigences susmentionnées. Quelques unes ne possèdent la propriété dénaturante qu'à un faible degré et ne peuvent être employées qu'en grandes quantités; d'autres, à cause de leur nature chimique, n'ont qu'un cercle d'application très limité, qui n'embrasse pas toutes les industries techniques; d'autres encore ne garantissent pas suffisamment de la possibilité de renaturer l'alcool ou bien enfin sont trop coûteuses.

En conséquence et vu la grande importance des matières dénaturantes, le Ministère des Finances de la Russie ouvre **un concours international, offrant un prix de Rbl. 50,000—** à celui, soit Russe, soit étranger, qui trouvera **une matière dénaturante, répondant sous tous les rapports aux exigences suivantes:**

### § I.

Art. 1. Les matières dénaturantes ne doivent pas modifier la

---

\*) Pour la dénaturation incomplète, lors des livraisons d'alcool, faites sous un contrôle rigoureux, un emploi encore: la térébenthine, le camphre, le benzol, l'huile animale et divers autres produits.

nature de l'alcool au point de le rendre impropre à être employé aux usages techniques.

Art. 2. Les matières dénaturantes ne doivent pas contenir d'éléments, donnant des produits caustiques, comme le soufre, le phosphore, l'arsenic, les halogènes.

Art. 3. Les matières dénaturantes ne doivent pas contenir de produits, qui, après l'évaporation de l'alcool, ou lorsqu'il a fini de brûler, donnent des résidus minéraux ou organiques solides, qui seraient de nature à endommager les méches ou les parties métalliques de moteurs.

Art. 4. Elles ne doivent pas non plus avoir de propriétés toxiques.

## § II.

Art. 5. La matière dénaturante doit rendre l'alcool parfaitement impropre à être employé immédiatement comme boisson.

Art. 6. Elle ne doit pas répandre une odeur désagréable et suffocante, qui rendrait l'alcool dénaturé incommode ou nuisible, soit pour les usages domestiques, soit dans la petite industrie, soit enfin dans les fabriques.

Art. 7. La matière à trouver doit posséder les propriétés dénaturantes au plus haut degré, de manière à pouvoir être employé en quantité minime ; elle doit revenir à un prix assez modique pour que la dénaturation n'influe que très insensiblement sur le prix de vente de l'alcool dénaturé.

## § III.

Art. 8. La présence de la matière dénaturante doit être facilement constatée au moyen de procédés suffisamment sensibles.

Art. 9. La séparation de la matière dénaturante de l'alcool, en vue des abus possibles avec l'alcool renaturé, doit offrir de grandes difficultés et entraîner de telles dépenses, que la renaturation en soit onéreuse. La quantité d'alcool, qui pourrait être complètement renaturée à l'aide de tous les moyens frauduleux existants, tant chimiques que physiques, doit former une dose tout à fait insignifiante de l'alcool soumis à la renaturation, de manière à ce que la plus grande partie reste impropre à la consommation et qu'il soit toujours possible de prouver — dans le produit obtenu, ou les boissons, qu'il aura servi à fabriquer — la présence de la matière dénaturante.

*Le terme, auquel doivent être présentées au concours les matières*

*dénaturantes, est fixé au 1<sup>r</sup> juillet 1905.* Les concurrents devront présenter à la Direction Générale des contributions indirectes et de la vente des alcools :

a) un échantillon du dénaturant trouvé, du poids de 10 kilogr ;  
 b) une note exposant le résultat des recherches, avec la description de la matière trouvée, ainsi que l'indication du prix pour la fabrication en grand ;

c) un pli cacheté, contenant le nom de l'auteur et portant en suscription la devise inscrite sur la note explicative. Les matières dénaturantes présentées seront soumises à l'étude, relativement à leur propriété dénaturante et aux procédés de renaturation, dans les trois laboratoires chimiques du Ministère des Finances : à Odessa, à St. Pétersbourg et à Moscou.

Les résultats de ces études seront communiqués à la Commission du concours, nommée par le Ministre des Finances, laquelle, après un examen des résultats obtenus, décide sans appel sur l'attribution du prix.

*Le prix de Rbl. 50,000*— sera décerné pour les matières dénaturantes, qui auront été trouvées répondant aux exigences du concours proposé.

Dans le cas où deux compétiteurs auront résolu d'une manière également satisfaisante le problème posé, le prix pourra être partagé entre eux, conformément aux qualités des matières dénaturantes, présentées au concours.

Le procédé de dénaturation, qui aura obtenu le prix, devient propriété du Trésor.

---

### Laboratorium-ervaringen.

Onder dit hoofd zullen wij gaarne opnemen korte mededeelingen, betreffende ervaringen in het laboratorium opgedaan, die bijv. niet van zoodanigen aard zijn, dat zij tot eene afzonderlijke publicatie aanleiding zouden geven, maar die toch van meer of minder gewicht kunnen zijn voor anderen. RED.

---

### Nederl. Natuur- en Geneeskundig Congres.

Het tiende Nederl. Natuur- en Geneeskundig Congres zal in April 1905 te Arnhem vergaderen. Algemeen voorzitter is Dr. A. C. H. MOLL te Arnhem, algemeen penningmeester Dr. C. KERBERT

te Amsterdam (bij wien men zich voor het lidmaatschap kan opgeven), algemeen secretaris de heer P. RIBBIUS, arts, te Arnhem. Voorzitter van de subsectie voor scheikunde is Prof. Dr. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

---

## Nederlandsche Chemische Vereeniging.

### CANDIDAAT-LEDEN.

Prof. Dr. L. ARONSTEIN, Delft, voorgesteld door Prof. Dr. E. COHEN en Prof. Dr. F. A. H. SCHREINEMAKERS.

Dr. D. P. HOYER, Rotterdam, voorgedragen door Mej. A. GRUTTERINK en Dr. W. P. JORISSEN.

---

### VERBETERING.

Op blz. 198, reg. 16 v. b., staat: „Lombardstraat”, lees „Lombardstraat 7”.

---

### Boekaankondiging.

D. INGERMAN, Onderwerpen uit de warenkennis I, Zwolle, W. E. J. TJEENK WILLINK, 1903, 153 pp.; f 1.60, geb. f 1.80.

Dit boekje is bestemd voor leerlingen aan de Openbare Handelsschool te Amsterdam en zal zeer zeker, wat de warenkennis zelf betreft, goed aan zijne bestemming voldoen.

Anders is het met de chemische bijzonderheden, die de schrijver hier en daar invoegde, en de inleiding. Wat te denken van de duidelijkheid en juistheid der volgende aanhaling uit de inleiding:

„Bij ontleding neemt men aan, dat de scheikundige aantrekkingskracht of *affiniteit* vermindert; bij verbindingen daarentegen vermeerderd. Deze *affiniteit* moet werken tusschen de chemische deelen der molekulen, waarvan de kleinste *atomen* heeten. Want als een samengestelde stof ontleed wordt, wordt ook elke molekuul daarvan gesplitst; zoo bevat b. v. een molekuul ijzerroest deeltjes ijzer, die kleiner zijn dan dat molekuul. Kleine hoeveelheden van stoffen, die bij elektrolytische dissociatie ontstaan, noemt men *ionen*.”

En van de volgende opmerkingen:

„Ammonia is een wit, onaangenaam ruikend gas. De oplossing in water, die opgevat moet worden als een verbinding =  $(\text{NH}_4)\text{OH}$ ,” enz.

„Het platina, dat daarop (op het platina-asbest) in uiterst fijn verdeelden toestand aanwezig is, wekt de affiniteit op en zoo ontstaat:  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ . Deze methode wordt *kontakt-methode* genoemd of door *katalyse*.”

Dat men uit dit  $\text{SO}_3$  tegenwoordig zwavelzuur op groote schaal bereidt (*ook hier te lande*) wordt niet vermeld.

„De affiniteit tusschen koolstof en waterstof in acetyleen is vrij zwak, want het is ontplofbaar.”

En zoo zijn er vele. Slaat men de „theoretische” beschouwingen van den schrijver echter over, dan is het boekje goed bruikbaar.

C. R. KONING, Onderwerpen uit de warenkennis II, Zwolle, W. E. J. TJEENK WILLINK, 1903, 128 pp.

Als tweede deeltje van bovenstaand boekje geschreven, omvat het een ander gedeelte der warenkennis; de volgende onderwerpen worden er in behandeld: koffie, thee, cacao, suiker, tabak, rijst, specerijen, kaneel, vanille, kina, indigo, caoutchouc, getahpercha, balata, gom en hars, vetten, spinstoffen. Voor zoover wij bij eene vrij oppervlakkige kennismaking kunnen beoordeelen, lijkt ons dit deeltje zeer goed samengesteld, vooral wanneer men daarbij den kleinen omvang in aanmerking neemt.

### Vragenbus.

v. D. H. v. D. B. te d. B. vraagt, of wellicht een der lezers in het bezit is van „C. GISTANNER, Neue chemische Nomenclatur für die deutsche Sprache”, Berlin, J. F. UNGER, 1791, en zoo ja, of de bezitter dat exemplaar een paar dagen ter inzage zou willen afstaan.

v. S. te R. vraagt, of er ook proeven bekend zijn over het gehalte aan zuiver koolzuur in lucht, dat zonder nadeel kan verdragen worden.

Kan een onzer lezers ons misschien hieromtrent inlichten?

### Correspondentie.

*Lid der N. C. V.* — Over *radioactiviteit* vindt u overzichten in:

K. HOFMANN, Die radioactiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis, Leipzig, J. A. BARTH 1903, 54 p. p.;

SKŁODOWSKA CURIE, Recherches sur les substances radioactives, Ann. chem. phys., Sept., Oct. et Nov. 1903.

Over *elektronen* vindt u populair een en ander in:

J. J. THOMSON, On bodies smaller than atoms, the Popular Science Monthly Aug. 1901 en HARPER'S Monthly Magazine Jan. 1903; H. A. LORENTZ, Verslag Natuur- en Geneesk. Congres 1901, p. 35; O. LODGE, Nature, March 12, 1903; J. STARK, Die Dissozierung und Umwandlung chemischer Atome, Braunschweig, F. VIEWEG & SOHN 1903, 35 pp.; G. MIE, Die neueren Forschungen über Ionen und Electronen, Stuttgart, F. ENKE, 1903, 40 p. p.

Ook de „Chemische Zeitschrift” gaf verschillende mededeelingen op dit gebied. Als lid der N. C. V. kost u dit tijdschrift per jaar 14 Mark, in plaats van 20 Mark. (Jaargangen I en II kunt u ontvangen voor 10 Mark elk).