

# 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, Soerabaja.

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

N<sup>o</sup>. 28.

Amsterdam, 9 April 1904.

1<sup>e</sup> Jaargang.

INHOUD: Prof. Dr. F. A. H. SCHREINEMAKERS, De ammoniumchromaten. — Dr. A. J. J. VANDEVELDE, Over de giftigheid van chloraat en perchloraat. — Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN, Koninklijke Akademie van Wetenschappen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Ontwerp Huishoudelijk Reglement der Nederl. Chem. Vereeniging. — 76e Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Breslau. — Chemisch Jaarboekje. — Ingekomen boeken, separaat-afdrukken, enz. — Personalía.

## De ammoniumchromaten

DOOR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

In 1889 is door E. JAEGER en G. KRÜSS <sup>1)</sup> een onderzoek medegedeeld over de verschillende ammoniumchromaten, van welke zij enkele eigenschappen, den kristalvorm en de bereidingswijzen beschreven. Het ammoniummono- en -dichromaat zijn uit waterige oplossingen van ammoniak en chroomzuur zeer gemakkelijk onder bepaalde voorzorgen te verkrijgen. Het ammoniumtrichromaat bereidden zij op de bekende wijze, door het dichromaat met salpeterzuur van bepaalde sterkte te behandelen, en het tetrachromaat werd op dezelfde wijze uit het trichromaat verkregen. Zij vonden echter dat het trichromaat ook verkregen kon worden door bichromaat onder verwarming op te lossen in chroomzuuroplossingen en na indampen te laten uitkristalliseeren. Dit is dan ook het geval, maar, zooals wij straks zien zullen, kan op deze wijze ook het tetrachromaat gevormd worden en is het van de concentratie afhankelijk, of het tri- dan wel het tetrachromaat zich zal afscheiden.

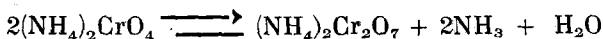
Doel van dit onderzoek was, na te gaan, of deze verschillende

<sup>1)</sup> B. B. 22, 2028.

chromaten al dan niet uit hun waterige oplossing kunnen afgescheiden worden, met welke oplossingen zij in evenwicht kunnen zijn, en hoe zij zich in elkander kunnen omzetten.

Dit onderzoek is echter tot slechts ééne temperatuur, nl. 30°, beperkt, zoodat de hieruit getrokken besluiten ook slechts voor deze temperatuur geldig zijn.

Het ammoniumchromaat  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  werd bereid door bij eene waterige oplossing van  $\text{CrO}_3$  ammoniak in overmaat te voegen. De oplossing werd daarna zoover ingedampt, tot zij bij de gewone temperatuur het verlangde zout kon afzetten en dan nogmaals met sterke ammoniakoplossing oververzadigd. De afgescheiden kristallen werden van de moederloog afgezogen en boven ongebluschte kalk gedroogd. Daar de reactie:



plaats grijpt, moet men eenige voorzorgen nemen. Het monochromaat zet zich nl. zelfs in oplossing onder voortdurend ammoniakverlies in het dichromaat om; bij hoogere temperatuur is deze reactie veel sneller dan bij lagere. Men kan dan ook het monochromaat niet bij 100° drogen, zonder dat een gedeelte in dichromaat wordt omgezet. Bij lagere temperatuur gaat dit echter wel, als men nl. droogt in eene afgesloten ruimte boven ongebluschte kalk, die wel het water maar niet het ammoniak wegneemt.

Het ammoniumdichromaat is gemakkelijker te verkrijgen; men kan gerust zelfs een zoo groote overmaat ammoniak bijvoegen, dat zich een mengsel van mono- en dichromaat afscheidt. Bij het drogen wordt het monochromaat dan toch ontleed in dichromaat. Beide chromaten, nl. mono- en dichromaat, zijn, zooals wij verder zullen zien, in water ontleed oplosbaar, wat met het tri- en tetrachromaat niet het geval is.

De analyses in dit stelsel zijn op de volgende wijze verricht. Het chroomzuur werd op de bekende wijze titrimetrisch bepaald, door nl. bij de oplossing een overmaat van joodkalium en daarna verdund zwavelzuur te voegen en het gevormde jodium met natriumthiosulfaat te titreeren. Het ammoniak werd bepaald door de oplossing met kaliumhydroxyde te oververzadigen en het vrijgemaakte ammoniak over te destilleeren, waarna dit met verdund zwavelzuur getitreerd werd.

De uitkomsten van dit onderzoek zijn in de volgende tabel aangegeven, die voor 30° geldt:

Temperatuur = 30°.

No.	Gew. procenten.		Mol. procenten.		Vaste phase.
	CrO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	
1	6.933	22.348	1.306	24.693	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
2	9.966	16.529	1.934	18.817	"
3	14.486	10.780	2.939	12.829	"
4	16.973	8.197	3.530	10.002	"
5	18.98	6.43	4.03	8.01	"
6	19.728	6.32	4.218	7.928	"
7	22.53	6.37	4.95	8.22	"
8	27.09	6.87	6.24	9.28	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
9	26.92	6.59	6.19	8.89	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
10	26.19	5.70	5.98	7.63	"
11	25.99	5.10	5.92	6.82	"
12	25.43	4.34	5.77	5.77	"
13	30.16	3.50	7.19	4.89	"
14	35.07	3.22	8.84	4.75	"
15	38.89	3.10	10.25	4.80	"
16	42.437	3.1483	11.684	5.085	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
17	44.08	2.271	12.40	3.75	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
18	47.45	1.589	13.96	2.74	"
19	52.91	1.107	16.81	2.06	"
20	54.566	1.0335	17.76	1.97	"
21	56.571	0.9696	18.97	1.91	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>10</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> O <sub>13</sub>
22	56.62	0.9496	19.006	1.870	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> O <sub>13</sub>
23	58.21	0.7181	20.031	1.450	"
24	58.87	0.6485	20.471	1.323	"
25	59.06	0.648	20.60	1.33	"
26	61.886	0.473	22.604	1.013	"
27	62.481	0.4636	23.050	1.003	"
28	63.60	0.3991	23.92	0.88	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> O <sub>13</sub> + CrO <sub>3</sub>
29	63.665	0.4077	23.96	0.90	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> O <sub>13</sub> + CrO <sub>3</sub>
30	62.944	0.2094	23.41	0.46	CrO <sub>3</sub>
31	62.28	—	22.91	—	"

De samenstelling der oplossingen, die met een of meer vaste fasen in evenwicht kunnen zijn, zijn op twee manieren aangegeven, nl. in gewichtsprocenten en in molecuulprocenten. Nemen wij b. v. No. 1. Uit de tabel blijkt dat de oplossing in gewichtsprocenten bevat: 6,933 % CrO<sub>3</sub> en 22,348 % NH<sub>3</sub> en dus

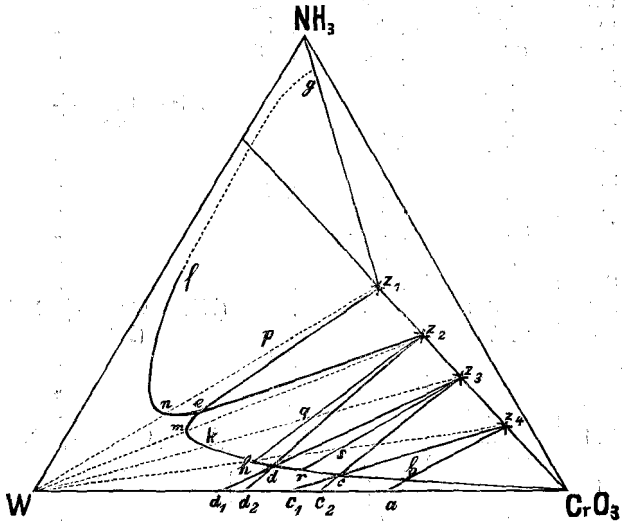
$$(100 - 6,933 - 22,348) \% \text{H}_2\text{O}.$$

Neemt men echter als eenheid van hoeveelheid 100 moleculen, dan blijkt uit de tabel dat de oplossing

$$1,306 \text{ Mol CrO}_3, 24,693 \text{ Mol NH}_3$$

en dus 100 — 1,306 — 24,693 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  bevat. In de laatste kolom is aangegeven, met welke vaste phase de oplossing in evenwicht is. Men ziet dat de oplossingen 1—7 alle in evenwicht zijn met vast  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ ; oplossing 8 is in evenwicht met mono- en dichromaat; oplossing 9—15 met dichromaat enz.

Met behulp van deze tabel kan men de isotherme van  $30^\circ$  in een driehoek teekenen, waarbij men natuurlijk zoowel gewichts- als molecuulprocenten kan uitzetten. In de figuur heb ik ge-



wichtsprocenten uitgezet; de lezer kan zelf met behulp der tabel eene teekening met molecuulprocenten ontwerpen. De drie componenten: water, chroomzuuranhydrid en ammoniak zijn door de hoekpunten W,  $\text{CrO}_3$  en  $\text{NH}_3$  aangegeven. Ter afkorting zullen wij het monochromaat in de teekening aangeven door  $Z_1$ , het di- door  $Z_2$ , het tri- door  $Z_3$  en het tetrachromaat door  $Z_4$ . Het monochromaat bevat 65,75 %  $\text{CrO}_3$ , 22,41 %  $\text{NH}_3$  en dus 11,84 %  $\text{H}_2\text{O}$ , zoodat de plaats van  $Z_1$  gemakkelijk is aan te geven.<sup>1)</sup> De plaats van  $Z_2$  is gemakkelijk te vinden, daar het dichromaat 79,34 %  $\text{CrO}_3$  en 13,52 %  $\text{NH}_3$  bevat. Eveneens zijn  $Z_3$  en  $Z_4$  in de figuur aan te wijzen, als men hun gehalte aan  $\text{CrO}_3$  en  $\text{NH}_3$  uitrekent.

Deze vier punten liggen, zooals in de figuur te zien is, op eene door hoekpunt  $\text{CrO}_3$  gaande rechte lijn. Dat dit ook het geval moet zijn is duidelijk. Zooals wij nl. vroeger zagen (l.c.) geven alle

<sup>1)</sup> Vergelijk hierover mijn vorig opstel in dit Weekblad (blz. 329).

punten eener door punt  $\text{CrO}_3$  gaande lijn fasen aan, voor welke de verhouding tusschen water en ammoniak konstant is. In al deze verbindingen komen nu op ieder molecuul  $\text{H}_2\text{O}$  twee moleculen  $\text{NH}_3$  voor; wij kunnen de chromaten nl. alle schrijven als  $(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CrO}_3)_n$ . De verhouding tusschen het ammoniak- en het watergehalte is dus als  $2 \times 17,064 : 18,018$ , iets waarvan wij later nog gebruik zullen maken.

Brengt men nu bij  $30^\circ$  water, chroomzuuranhydrid en ammoniak bij elkaar, dan blijkt, dat naar gelang van de verhoudingen, waarin deze bij elkaar worden gebracht, als vaste stoffen daarbij kunnen optreden: óf het chroomzuuranhydrid, óf  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  of  $Z_4$ .

In ons vorig opstel (l.c.) hebben wij gezien dat de isotherme dan moet bestaan uit vijf takken, waarvan ieder eene rij van oplossingen aangeeft, die met een dezer vaste fasen in evenwicht kan zijn. In de figuur zijn deze 5 takken geteekend; om dit overzicht echter gemakkelijker te maken is de figuur een weinig geschematiseerd, daar zij anders veel te groot zou moeten zijn om een duidelijk overzicht te kunnen geven.

Beginnen wij met het monochromaat  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ , in de figuur door  $Z_1$  aangegeven. De oplosbaarheid van  $Z_1$  in water wordt door punt  $n$  aangegeven, dat natuurlijk op de lijn  $Z_1W$  moet liggen.

In onze tabel wordt deze oplosbaarheid aangegeven door no. 5: de analyse der oplossing in molecuulprocenten geeft 4,03 %  $\text{CrO}_3$  en 8,01 %  $\text{NH}_3$  of in gewichtsprocenten 18,98 %  $\text{CrO}_3$  en 6,43 %  $\text{NH}_3$ . Hieruit volgt dat bij  $30^\circ$  in 100 Gr. water 40,59 — 40,24 Gr.  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  kunnen oplossen. (40,59 Gr. berekend uit het gevonden  $\text{CrO}_3$ -gehalte, 40,24 Gr. berekend uit het gevonden  $\text{NH}_3$ -gehalte). Alle oplossingen, die bij  $30^\circ$  verder met  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  in evenwicht kunnen zijn, worden door de punten der kromme  $e n f$  aangegeven; deze kromme is bepaald door de oplossingen 1—8 van de tabel. Gaat men in de figuur van  $f$  uit langs de kromme  $f n e$ , dan neemt het  $\text{CrO}_3$ -gehalte voortdurend toe; het  $\text{NH}_3$ -gehalte neemt van  $f$  tot  $n$  snel af, daarna zeer langzaam om verder nog even te rijzen. In de tabel ziet men dan ook dat, terwijl het  $\text{CrO}_3$ -gehalte van 6,933 % tot 27,09 % toeneemt, het  $\text{NH}_3$  gehalte eerst van 22,348 % daalt tot 6,32 % om daarna tot 6,87 % te rijzen. Tak  $f n e$  eindigt eenerzijds in het punt  $e$ , waar naast het monochromaat tevens het dichromaat optreedt; anderzijds zal de tak zich doorzetten in het gestippelde gedeelte  $f g$ . Hoever

dit het geval is, heb ik niet nader bepaald; van *f* naar *g* neemt het  $\text{NH}_3$ -gehalte steeds toe, zoodat de druk weldra boven één atmosfeer komt. Het punt met het hoogste  $\text{NH}_3$ -gehalte is in de tabel door no. 1 aangegeven; deze oplossing bevat dus reeds ruim 22 % ammoniak en haar dampdruk is bij  $30^\circ$  reeds ongeveer een atmosfeer. Bij lagere temperatuur kan men tak *enf* natuurlijk verder vervolgen. Zoo heb ik bij  $0^\circ$  nog eene oplossing gehad, die 1,469 %  $\text{CrO}_3$  en 42,313 %  $\text{NH}_3$  bevatte; de vaste phase, die met deze oplossing in evenwicht was, bleek niettegenstaande het hoge ammoniakgehalte toch het monochroomaat te zijn en niet eene verbinding, die meer  $\text{NH}_3$  bevatte. Misschien dat bij nog hooger  $\text{NH}_3$  gehalte der vloeistof ook een ander chromaat optreedt, misschien ook niet; daar dit niet bepaald is heb ik het stuk *fg* slechts gestippeld en niet getrokken.

Aan tak *fne* sluit zich tak *emkhd* aan, die de oplossingen aangeeft, welke met  $\text{Z}_2$ , dus  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , in evenwicht kunnen zijn. De zuivere oplosbaarheid van het dichroomaat wordt aangegeven door punt *m*, het snijpunt van den isothermtak met de lijn  $\text{WZ}_2$ . In de tabel wordt deze oplossing aangegeven door no. 12; de oplossing bevat dan nl. in molecuulprocenten 5,77 %  $\text{CrO}_3$  en 5,77 %  $\text{NH}_3$ , dus evenveel moleculen  $\text{CrO}_3$  als  $\text{NH}_3$ , zooals het in het dichroomaat zelf ook het geval is. Hieruit volgt dat bij  $30^\circ$  in 100 Gr. water 47,17 Gr. dichroomaat kunnen oplossen.

Het blijkt dus dat het ammoniumdichroomaat in water meer oplosbaar is dan het monochroomaat. Gaat men langs de kromme *emkhd* van *e* naar *d*, dan daalt het ammoniakgehalte der vloeistoffen voortdurend (alleen in de onmiddellijke nabijheid van *d* stijgt dit gehalte misschien een weinig (zie no. 15 en 16 der tabel); met het  $\text{CrO}_3$ -gehalte is het echter anders, dit neemt van *e* uit eerst af en vervolgens toe.

In punt *d* treedt eene nieuwe vaste phase op, nl. het trichroomaat  $(\text{HN}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ , en tak *dc* geeft de oplossingen aan, die met dit trichroomaat in evenwicht kunnen zijn; no. 16 der tabel geeft punt *d* en no. 21 punt *c* aan; in punt *d* heeft men nl. naast het trichroomaat nog als tweede vaste phase het dichroomaat; in punt *c* is het echter het tetrachroomaat, dat naast het trichroomaat als vaste phase optreedt. Zooals uit de tekening en eveneens uit de tabel te zien is, neemt bij toenemend  $\text{CrO}_3$ -gehalte het  $\text{NH}_3$ -gehalte der oplossingen af. In punt *c* begint de nieuwe tak *cb*, waar  $\text{Z}_4$  of  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$  de vaste phase is; de samenstelling van oplossing *c*

wordt door no. 21 en die van *b* door no. 28 en 29 aangegeven. Zooals men ziet neemt het  $\text{CrO}_3$ -gehalte voortdurend toe en het  $\text{NH}_3$ -gehalte af. In punt *c* treedt naast het tetrachroomaat als tweede vaste phase nog het trichroomaat op; in punt *b* echter het chroomzuuranhydrid. In punt *b* sluit de nieuwe tak *ab* aan, waar het chroomzuuranhydrid de vaste phase is. Dit takje is echter slechts zeer klein en het chroomzuuranhydrid-gehalte neemt hier, in tegenstelling met den vorigen tak, af, als het ammoniakgehalte afneemt. In punt *b* bestaat het chroomzuuranhydrid naast het tetrachroomaat; punt *a* geeft de bij  $30^\circ$  verzadigde oplossing aan van chroomzuuranhydrid in water. In de tabel vindt men onder no. 31 de samenstelling dezer oplossing aangegeven: 100 Gr. dezer oplossing bevatten 62,28 Gr.  $\text{CrO}_3$  en dus 37,72 Gr. water; of wel 100 Gr. water lossen 165,1 Gr. chroomzuuranhydrid op. In moleculen uitgedrukt vindt men dat op 100 moleculen 22,91 mol.  $\text{CrO}_3$  en dus 77,09 mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aanwezig zijn, of wel 100 mol. water lossen 29,7 mol.  $\text{CrO}_3$  op. Volgens MYLIUS en FUNK <sup>1)</sup> lossen 100 mol. water bij  $15^\circ$  29,8 en bij  $50^\circ$  32,7 mol.  $\text{CrO}_3$  op.

Gaan wij nu na wat er zal gebeuren als wij water, ammoniak en chroomzuuranhydrid in willekeurige verhoudingen bij elkaar brengen.

Voor zoover onderzocht bestaat het oververzadigde gedeelte (zie vorig opstel l.c.) uit vijf sectoren en vier driehoeken. De sectoren zijn:  $1^\circ$ .  $\text{CrO}_3$ . *ab*; alle complexen binnen dezen sector splitsen zich in vast  $\text{CrO}_3$  en eene oplossing van kromme *ab*;  $2^\circ$ . sector  $Z_4$  *bc*; alle complexen binnen dezen sector scheiden vast tetrachroomaat af;  $3^\circ$ . sector  $Z_3$  *cd*; alle complexen binnen dezen sector scheiden het trichroomaat af;  $4^\circ$ . sector  $Z_2$  *dhkme*; alle complexen binnen dezen sector scheiden bichroomaat af en eindelijk  $5^\circ$ .  $Z_1$  *enf*, waarbinnen afscheiding van het monochroomaat plaats vindt.

De vier driehoeken zijn:  $1^\circ$ . driehoek  $Z_1Z_2e$ ; complexen, binnen dezen driehoek gelegen, scheiden een mengsel af van monochroomaat;  $2^\circ$ . driehoek  $Z_2Z_3d$ ; hierbinnen vindt afscheiding plaats van een mengsel van bi- en trichroomaat;  $3^\circ$ . driehoek  $Z_3Z_4e$ , binnen welken afzetting van tri- en tetrachroomaat plaats vindt en eindelijk  $4^\circ$ . driehoek  $Z_4b$ .  $\text{CrO}_3$ , waarbinnen splitsing in tetrachroomaat naast chroomzuuranhydrid optreedt.

<sup>1)</sup> Wiss. Abh. der Phys. Techn. Reichsanstalt. III. 451.

Wil men dus eene oplossing maken, die bij  $30^\circ$  het dichromaat zal afscheiden, dan moet men de drie componenten in zoodanige verhouding bij elkaar brengen, dat dit complex door een punt binnen sector  $Z_2 emkhd$  wordt aangegeven. Moet de oplossing het trichromaat afscheiden, dan moet het bij elkaar gevoegde complex door een punt binnen sector  $Z_3 dc$  worden voorgesteld. Het tetrachromaat is, zooals hiervoor reeds gezegd, ook op deze wijze te verkrijgen, als men nl. slechts zorgt dat het bij elkaar gevoegde complex door een punt binnen sector  $Z_4 cb$  wordt aangegeven.

Om deze complexen te bereiden is het natuurlijk niet noodig, uit te gaan van de drie componenten; men kan even goed een of meer der zouten nemen. Veronderstel dat wij het monochromaat hebben en dat wij dit in een der hogere chromaten willen omzetten. Stel wij voegen bij dit monochromaat zooveel water, dat het complex door punt  $p$  wordt voorgesteld. Dit complex bestaat dan uit de verzadigde oplossing  $n$  en het vaste monochromaat. Voegen wij nu  $\text{CrO}_3$  toe. Het punt, dat de samenstelling van het nieuwe complex aangeeft (zie vorig opstel l.c.), zal dan op de lijn  $p.\text{CrO}_3$  moeten liggen en wel des te dichter bij het hoekpunt  $\text{CrO}_3$ , naarmate er meer chroomzuuranhydrid is toegevoegd.

Denken wij ons dit  $\text{CrO}_3$  nu voortdurend in zeer kleine hoeveelheden toegevoegd en gaan wij na, welke veranderingen er achtereenvolgens in de oplossing en de vaste stof zullen plaats grijpen. Denken wij ons in de figuur de lijn  $p.\text{CrO}_3$  getrokken; het punt, dat het complex aangeeft, beweegt zich dus langzaam langs deze lijn van  $p$  naar  $\text{CrO}_3$ . Als er nog slechts weinig  $\text{CrO}_3$  is toegevoegd, bevindt het punt zich nog binnen sector  $Z_1 enf$ ; de vaste phase is dus nog het monochromaat. Als het punt op de lijn  $Z_1 e$  is gekomen dan is de vaste stof nog monochromaat; het is alleen de oplossing, die hare samenstelling verandert heeft; zij wordt nu nl. door voorgesteld. Meerdere toevoeging van chroomzuuranhydrid doet het complex binnen driehoek  $Z_1 Z_2 e$  komen; de oplossing blijft dus onveranderd de samenstelling  $e$  houden, maar naast het monochromaat ontstaat dichromaat. Er wordt dus monochromaat in dichromaat omgezet. Er grijpt derhalve de volgende reactie plaats:  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , welke reactie zóólang doorgaat, tot het complex op de lijn  $Z_2 e$  is gekomen. De oplossing is dus nog onveranderd  $e$  gebleven, maar al het monochromaat is in dichromaat omgezet. Verdere toevoeging van



chromozuuranhydrid heeft in den beginne nu geen invloed op de vaste phase; wel verandert de oplossing hare samenstelling. Lig het complex b.v. op de lijn  $Z_2W$ , dan wordt de oplossing door  $m$  voorgesteld, en naarmate men meer chromozuuranhydrid toevoegt verandert de oplossing meer hare samenstelling naar  $d$  toe. Zoodra het complex de lijn  $Z_2d$  bereikt heeft begint de vaste phase, die tot nu toe onveranderd bichromaat was, zich om te zetten in trichromaat. Zoolang het complex nl. binnen driehoek  $Z_2Z_3d$  blijft, grijpt de reactie:  $(NH_4)_2Cr_2O_7 + CrO_3 = (NH_4)_2Cr_3O_{10}$  plaats, waarbij de oplossing onveranderd hare samenstelling  $d$  behoudt.

Eindelijk bereikt het complex de lijn  $Z_3d$ ; de geheele vaste stof is nu omgezet in trichromaat en het complex treedt thans sector  $Z_3dc$ , dus het bestaansgebied van het trichromaat binnen. Heeft men nu verder zooveel chromozuuranhydrid toegevoegd, dat het complex op de lijn  $Z_3c$  is gekomen, zoodat de oplossing hare samenstelling van  $d$  naar  $c$  heeft veranderd, dan treedt de reactie:  $(NH_4)_2Cr_3O_{10} + CrO_3 = (NH_4)_2Cr_4O_{13}$  op, dus eene omzetting van het tri- in het tetrachromaat. Als men nu verder zooveel chromozuuranhydrid toegevoegd heeft, dat het complex op  $Z_4c$  is gekomen, dan is al het trichromaat in tetrachromaat omgezet, en treedt men sector  $Z_4cb$  binnen, dus het bestaansgebied van het tetrachromaat. De oplossing verandert hierbij hare samenstelling van  $c$  naar  $b$ , welke laatste bereikt wordt als het complex op de lijn  $Z_4b$  is gekomen.

Verdere toevoeging van chromozuuranhydrid doet het complex binnen driehoek  $Z_4bCrO_3$  komen en men ziet dat het dezen niet meer kan verlaten. Eene reactie grijpt hier niet meer plaats, want deze driehoek geeft als vaste fasen aan tetrachromaat en chromozuuranhydrid. Het tetrachromaat wordt dus door het chromozuuranhydrid niet verder omgezet, maar beide blijven naast elkaar bestaan.

Het blijkt dus dat men uitgaande van het monochromaat alle andere chromaten kan verkrijgen door toevoeging van chromozuuranhydrid, en dat het van de hoeveelheden afhankelijk is, welk zout of welk mengsel van zouten zal optreden.

In onze vorige beschouwingen zijn wij uitgegaan van het feit dat tak *fne* de oplossingen aangeeft die met het monochromaat, tak *emkhd* die met het dichromaat, tak *de* die met trichromaat en *cb* die met tetrachromaat in evenwicht zijn. De vraag doet zich

nu voor, op welke wijze dit is te vinden. Brengt men nl.  $Z_1$  of  $Z_2$  samen met water en chroomzuuranhydrid en schudt men, om het evenwicht te bereiken, gedurende enkele dagen bij constante temperatuur, dan moet men niet alleen de samenstelling der oplossing kennen, maar tevens weten welke de vaste phase is, die zich heeft afgescheiden.

Als de verschillende zouten eene verschillende kleur hebben, dan is dit gemakkelijk uit te maken; anders is het echter als zij, zooals in ons geval, wanneer wij het monochroomaat uitzonderen, op het oog geheel op elkaar lijken, vooral in de donkergekleurde oplossingen. In dit geval kan alleen eene analyse der vaste stof beslissen. Daar deze zouten echter moeielijk van de aanhangende moederloog te bevrijden waren, heb ik deze analyses verricht met behulp der methode, in het vorige opstel (dit weekblad l. c.) beschreven.

Als men water, chroomzuuranhydrid en een der zouten  $Z_1$  of  $Z_2$  bij elkaar weegt, kan men natuurlijk gemakkelijk uitrekenen, wat de samenstelling van dit complex is, uitgedrukt in de componenten water, chroomzuuranhydrid en ammoniak. Zij  $q$  in de figuur het punt, dat de samenstelling van dit complex aangeeft. Vindt men nu verder dat  $h$  de oplossing is, die met de vaste phase in evenwicht is, dan moet de samenstelling van het vaste zout dus worden aangegeven door een punt der lijn  $hq$  aan de andere zijde van  $q$  gelegen dan  $h$ . Verlengen wij nu de lijn  $hq$ , dan blijkt het dadelijk door welke der mogelijke vaste stoffen:  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  of  $Z_4$  deze heengaat en welk dezer zouten dus de vaste stof is. In ons geval gaat deze lijn door punt  $Z_2$  en heeft zich dus het dichroomaat afgezet. Hebben echter het afgewogen complex en de hieruit ontstane oplossing de samenstelling  $s$  en  $r$  dan gaat de lijn  $rs$  door  $Z_3$  en is het trichroomaat dus de vaste phase.

Zooals uit de figuur te zien is, heeft eene fout in de ligging der punten  $r$  en  $s$  ook eene afwijking der lijn  $rs$  tengevolge, en deze afwijking zal grooter zijn, naarmate  $r$  en  $s$  dichter bij elkaar liggen. Het is dus zaak te zorgen dat  $r$  en  $s$  zoover mogelijk van elkaar liggen. Men kan dit doen door in plaats van  $s$  een ander punt te nemen. Verwijdert men nl. de oplossing zooveel mogelijk van de vaste stof, dan ligt deze rest natuurlijk verder van  $r$  verwijderd dan  $s$ ; men kan dus, in plaats van het complex door afwegen te bepalen, de rest analyseeren. Ik heb dan ook, om de samenstelling der vaste stof te bepalen, deze twee wegen gevolgd,

nl. uit oplossing met complex of uit oplossing met rest.

In plaats van gebruik te maken van deze graphische methode, kan men ook de samenstelling der vaste phase door berekening vinden. Men kan deze berekening zoowel in gewichts- als in molecuulprocenten verrichten. In het volgende neem ik gewichtsprocenten.

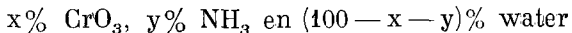
Stel de oplossing bestaat uit:



en het complex of de rest uit:



Laat de vaste stof, die zich afgescheiden heeft bestaan uit:



Het is natuurlijk dat wij hebben:

$$C + N + W = 100 \text{ en } C_1 + N_1 + W_1 = 100$$

Wij hebben slechts twee onbekenden, nl.  $x$  en  $y$ . In ons geval weten wij reeds dat de zouten eene samenstelling hebben van den vorm:  $(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CrO}_3)_n$ . Op elke 2 mol.  $\text{NH}_3$  komt dus 1 mol. water voor. Hieruit volgt dat  $\frac{y}{100 - x - y} = \frac{2}{1}$  is, als wij alles uitdrukken in molecuulprocenten, of  $\frac{2 \times 17.064}{1 \times 18.018}$ , als wij alles in gewichtsprocenten nemen. Stellen wij deze laatste waarde  $k$  dan heeft men dus:

$$y = k(100 - x - y) \quad (1)$$

Een paar andere vergelijkingen vindt men op de volgende manier. Het complex of de rest moet natuurlijk uit de oplossing en de vaste stof gevormd kunnen worden. Stellen wij dat één hoeveelheid van rest of complex opgebouwd kan worden uit  $n$  hoeveelheden der oplossing en  $m$  hoeveelheden der vaste stof.

Past men dit toe op elk der drie componenten, dan volgt hieruit:

$$nC + mx = C_1 \quad (2)$$

$$nN + my = N_1 \quad (3)$$

$$nW + m(100 - x - y) = W_1 \quad (4)$$

Telt men (2) (3) en (4) samen en bedenkt men dat

$$C + N + W = 100 \text{ en } C_1 + N_1 + W_1 = 100$$

dan volgt:

$$n + m = 1 \text{ of } n = 1 - m \quad (5)$$

Substitueert men deze waarde van  $n$  in (2) en (3) dan volgt na verdrijving van  $m$ :

$$\frac{C_1 - C}{N_1 - N} = \frac{x - C}{y - N} \quad (6)$$

Verdrijft men nu uit (1) en (6) de  $y$ , dan kan men de waarde van  $x$  schrijven als volgt:

$$x = \frac{K(C_1 W - C W_1) + (N_1 C - N C_1)}{K(W - W_1) + (N_1 - N)} \quad (7)$$

waarin  $k$  de hierboven aangegeven waarde heeft. Een overeenkomstige waarde van  $y$  kan men natuurlijk eveneens vinden.

Als voorbeeld moge het volgende dienen. Voor de bepaling van no. 18 woog ik bij elkaar: 16,08 Gr.  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 22,26 Gr.  $\text{CrO}_3$  en 23,00 Gr. water; dit complex bestaat dus uit 57,09%  $\text{CrO}_3$ , 3,54%  $\text{NH}_3$  en 39,37%  $\text{H}_2\text{O}$ . Men heeft dus:

$$C_1 = 57,09, N_1 = 3,54 \text{ en } W_1 = 39,37$$

Volgens no. 18 bestaat de vloeistof uit 47,45%  $\text{CrO}_3$ , 1,589%  $\text{NH}_3$  en dus 50,961%  $\text{H}_2\text{O}$ . Men heeft derhalve:

$$C = 47,45, N = 1,589 \text{ en } W = 50,961$$

Substitueert men deze waarde in (7), dan vindt men  $x = 85,74$ . Dit beteekent dus dat de vaste phase 85,74%  $\text{CrO}_3$  bevat. Nu moet het trichromaat 85,20%  $\text{CrO}_3$  bevatten, terwijl het dichromaat 79,34% en het tetrachromaat 88,47% bevat. De vaste stof is dus zeker het trichromaat, ofschoon het  $\text{CrO}_3$ -gehalte 0,54% te hoog uitvalt. De oorzaak ligt natuurlijk in de analysefouten bij de bepaling der vloeistof en verder in de weegfouten bij het afwegen van het complex; daar oplossing en rest verder ook niet zoo heel veel in samenstelling verschillen, gaan deze fouten sterk vergroot in de uitkomst over en kan de afwijking 0,5% bedragen. Door in plaats van het complex de rest te nemen, kan de nauwkeurigheid, zooals wij gezien hebben, vergroot worden. In enkele gevallen nl., om te onderscheiden of er naast het tetrachromaat (met 88,47%  $\text{CrO}_3$ ) nog een penta- (met 90,56%  $\text{CrO}_3$ ) of hooger chromaat optrad, heb ik dit dan ook gedaan. Om nu te onderscheiden welke de vaste fasen waren, die zich hadden afgezet, werd telkenmale formule 7 toegepast. Om de volgende bepalingen te kunnen be-

oordeelen, bedenke men dat het monochromaat 65,75%, het dichromaat 79,34%, het trichromaat 85,20%, het tetrachromaat 88,47 % en, als bestaanbaar, het pentachromaat 90,56 %  $\text{CrO}_5$  bevat.

De bepalingen- no. 2 en 7 gaven 65,88 en 65,62%  $\text{CrO}_3$ ; de vaste phase voor deze beide en de tusschenliggende oplossingen was dus het monochromaat.

Uit de bepalingen no. 10, 11, 14 en 15 volgde dat de vaste phase 79,33%, 79,22%, 80,23% en 79,37%  $\text{CrO}_3$  bevatte; zij is dus het ammoniumdichromaat.

De vaste phase op tak *drc* bleek volgens de bepalingen 17, 18 en 19 te bevatten 85,59 %, 85,74 % en 85,82 %  $\text{CrO}_3$ , zoodat zij het ammoniumtrichromaat was.

Om de samenstelling der vaste phase van tak *cb* te bepalen werden twee oplossingen in de nabijheid van *c* en ééne in de nabijheid van *b*, ieder met hun rest, geanalyseerd. Uit no. 23 volgde voor de vaste phase 88,25 %, uit no. 24 88,31 % en uit no. 27 88,30 %  $\text{CrO}_3$ , zoodat deze het ammoniumtetrachromaat was.

Het ammoniummono- en dichromaat kunnen uit een waterige oplossing zonder ontleding worden omgekristalliseerd, als men nl. bij het monochromaat zorgt dat de oplossing geen ammoniak aan de lucht verliest.

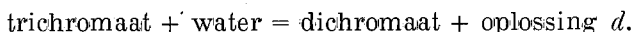
Neemt men nl. een waterige oplossing van het dichromaat, dan wordt deze voorgesteld door een punt der lijn  $\text{WZ}_2$ . Stel dat deze oplossing door een punt van  $\text{Wm}$  wordt voorgesteld, zoodat zij onverzadigd is. Als wij nu bij constante temperatuur water verdampen, dan schuift de oplossing van  $\text{W}$  naar  $m$  om aldaar in eene verzadigde over te gaan. Bij verder koncentreeren zou de oplossing op deel  $m\text{Z}_2$  komen, dus binnen sector  $\text{Z}_2emkhd$ , derhalve binnen het gebied van het dichromaat. Zij zal dus de verbinding  $\text{Z}_2$  afscheiden, terwijl de oplossing de samenstelling  $m$  blijft behouden.

Als men omgekeerd aan het dichromaat langzamerhand water toevoegt, heeft dit tengevolge dat de oplossing  $m$  ontstaat, waarnaast nog vast dichromaat over blijft, dat eerst bij verdere toevoeging van water oplost.

Geheel anders zijn echter de verschijnselen, die zich voordoen, als men het trichromaat met water behandelt. In de litteratuur vindt men aangegeven dat dit zout aan vochtige lucht ontleed

wordt en dichromaat vormt. Met behulp der figuur kunnen wij dit thans ook verklaren en nog meer afleiden. Als aan  $Z_3$  water toegevoegd wordt doorloopt het complex de lijn  $Z_3W$  van  $Z_3$  naar  $W$ . Deze lijn doorsnijdt eerst driehoek  $Z_3Z_2d$ ; elk punt binnen dezen driehoek geeft een complex aan, bestaande uit dichromaat ( $Z_2$ ), trichromaat ( $Z_3$ ) en oplossing  $d$ . Daarna doorsnijdt de lijn  $Z_3W$  het bestaansgebied van het dichromaat, nl. sector  $Z_2ed$ .

Nemen wij nu trichromaat en laten wij dit aan vochtige lucht water opnemen of wel, voegen wij een weinig water toe, dan komt men binnen driehoek  $Z_2Z_3d$  en er treden dus op: trichromaat, dichromaat en oplossing  $d$ . Naarmate er meer water bij komt nadert het complex meer de lijn  $Z_2d$ ; als het deze bereikt dan heeft men dichromaat en oplossing  $d$ . Men ziet dus dat, zolang het complex binnen den driehoek blijft, zich de reactie:



afspeelt en dat deze bij watertoevoeging doorgaat tot al het trichromaat in dichromaat is omgezet. Als men dus trichromaat aan vochtige lucht water laat opnemen, dan zal het zich langzamerhand in dichromaat omzetten, terwijl tevens eene vloeistof ontstaat, wier samenstelling door  $d$  is aangegeven. (dus bij  $30^\circ$  no. 16 der tabel). Voegt men nog meer water toe, dan komt het complex binnen sector  $Z_2ed$  en bestaat het dus uit dichromaat naast eene oplossing. De samenstelling dezer oplossing is nu niet meer onveranderd  $d$  maar verandert van  $d$  naar  $k$ ; is het complex b.v. in  $q$ , dan wordt de oplossing door  $h$  voorgesteld enz. Men ziet dus dat men het trichromaat niet met water in aanraking kan brengen, zonder dat ontleding plaats vindt. Voegt men weinig water toe, dan ontstaat een mengsel van di- en trichromaat; met meer water alleen dichromaat of eene onverzadigde oplossing. Voor het ammoniumtetrachromaat geldt iets dergelijks als voor het trichromaat. Voegt men weinig water toe, dan komt het complex binnen driehoek  $Z_3Z_4c$ , zoodat het tetrachromaat ten deele omgezet wordt in trichromaat en oplossing  $c$ . Voegt men meer water toe, zoodat het complex binnen sector  $Z_3dre$  komt, dan wordt al het tetrachromaat omgezet in trichromaat en de vloeistof verandert hare samenstelling van  $c$  naar  $d$ . Als het complex binnen driehoek  $Z_2Z_3d$  komt wordt ook het trichromaat verder omgezet in dichromaat, en bij nog verdere toevoeging van water ontstaat eene onverzadigde oplossing.

Het blijkt dus dat ook het tetrachroomaat niet in water ontleed oplosbaar is; met weinig water krijgt men nl. een mengsel van tetra- en trichroomaat, met meer water alleen trichroomaat, met nog meer water een mengsel van tri- en bichroomaat, en daarna alleen bichroomaat.

Uit al het voorafgaande volgt dus: het mono- en dichroomaat zijn in water ontleed oplosbaar, het tri- en tetrachroomaat worden echter door water ontleed. Men kan zich nu de vraag stellen, of het tri- en tetrachroomaat misschien door  $\text{CrO}_3$  houdend water niet ontleed zullen worden.

Met behulp der figuur zullen wij deze vraag beantwoorden. Verlengen wij de lijnen  $Z_2d$ ,  $Z_3d$ ,  $Z_4c$  en  $Z_3e$  tot ze de zijde  $W-\text{CrO}_3$  in de punten  $d_2$ ,  $d_1$ ,  $e_1$  en  $e_2$  snijden. Nemen wij nu eene waterige oplossing van  $\text{CrO}_3$ , wier samenstelling door een punt tusschen  $d_1$  en  $e_2$  wordt aangegeven. Voegen wij nu aan deze oplossing  $Z_3$  toe; de eerste hoeveelheden trichroomaat lossen op, maar zoodra het complex tak  $drc$  bereikt, is de oplossing verzadigd geworden, en daar bij verdere voeging van trichroomaat het complex binnen sector  $Z_3drc$  komt, blijft het trichroomaat nu als vaste phase. Men ziet dus dat men het trichroomaat kan brengen in eene oplossing van chroomzuur in water, zonder dat er ontleding plaats vindt, als deze oplossing nl. door een punt tusschen  $d_1$  en  $e_2$  wordt aangegeven. Bevat de oplossing echter minder  $\text{CrO}_3$ , zoodat zij door een punt links van  $d_1$  aangegeven wordt, dan zal er afscheiding van dichroomaat plaats vinden; bevat de oplossing meer  $\text{CrO}_3$  dan met punt  $e_2$  overeenkomt, dan zal zich eerst tetrachroomaat vormen.

Overeenkomstige beschouwingen gelden ook voor de andere chromaten. Nemen wij b.v. het dichroomaat; de lijn  $Z_2d$  snijdt de zijde  $W-\text{CrO}_3$  in  $d_2$ ; de lijn  $Z_2e$  snijdt de zijde  $W-\text{CrO}_3$  niet, maar wel de zijde  $W-\text{NH}_3$ ; dit snijpunt is niet geteekend; noemen wij het echter  $e_2$ . Men ziet dan dat het dichroomaat zonder ontleding oplosbaar is zoowel in water als in waterige oplossingen van  $\text{CrO}_3$ , wier  $\text{CrO}_3$ -gehalte kleiner is dan dat van  $d_1$ , en dat het tevens in waterige ammoniak zonder ontleding kan oplossen, als het ammoniak-gehalte kleiner is dan met  $e_2$  overeenkomt.

Er zijn enkele oplossingen die iets eigenaardigs hebben; nemen wij b.v. die, wier  $\text{CrO}_3$ -gehalte tusschen  $d_1$  en  $d_2$  ligt. Brengt men in deze oplossingen dichroomaat, dan wordt dit niet ont-

leed; brengt men er trichromaat in, dan zal dit eveneens zonder ontleding als vaste phase blijven bestaan. Overeenkomstige eigenschappen hebben de vloeistoffen tusschen  $c_1$  en  $c_2$  voor het tri- en tetrachromaat.

Leiden, April 1904.

## Over de giftigheid van chloraat en perchloraat

DOOR

DR. A. J. J. VANDEVELDE (*Gent*).

Met de meeste belangstelling heb ik kennis genomen van de mededeelingen van DR. B. SJOLLEMA <sup>1)</sup> en van DR. A. VERWEY <sup>2)</sup> in dit tijdschrift. Mijn doel is hier niet mijn woord te willen uitspreken over deze interessante discussie, maar enkel mijne vroegere persoonlijke onderzoekingen mede te deelen over de giftigheid van chloraat en perchloraat.

Deze giftigheid heb ik onderzocht op plantenzaden <sup>3)</sup>, op epidermische cellen <sup>4)</sup> van *Allium cepa* (roode varieteit) en op gistcellen <sup>5)</sup>; daarom ook wordt deze kleine bijdrage in drieën verdeeld, namelijk onderzoekingen over kieming, over plasmolyse en over gisting.

I. De proeven over kieming werden genomen met een groot getal zaden van *Pisum sativum*, ten einde de kiemkracht en de kiemingsenergie te bepalen. Uit vroegere onderzoekingen was gebleken, dat een klein aantal zaden tot zeer veranderlijke resultaten leiden kan; mathematische waarnemingen van HOLLEMAN, RODEWALD en KAPTEIN over waarschijnlijkheidsrekening hebben bewezen, dat, om zekerheid te bekomen, men met ten minste 400 individuen moet te werk gaan, wanneer de kiemkracht 95%, 600 wanneer de kiemkracht 75% en 800 wanneer de kiemkracht 50% bedraagt.

De kiemkracht van het door mij gebruikte materiaal was 90% minimum, en is bepaald met eene hoeveelheid van 600 zaden. De volgende resultaten van 5 achtereem genomen proefnemingen bewijzen, dat men altijd tot constante waarden komt, en dat deze

<sup>1)</sup> Chem. Weekblad, 1903, I, 125 en 1904, I, 201.

<sup>2)</sup> Tijdschr. v. toeg. Scheik., 1903, VI, 353 en Chem. Weekblad, 1903, I, 155.

<sup>3)</sup> Botan. Centralbl., 1897, 69, (No. 11).

<sup>4)</sup> Handelingen 4e Vlaamsch Natuur- en Geneesk. Congres, Brugge 1901, 4e mededeeling over plasmolyse.

<sup>5)</sup> Handelingen 6e Vlaamsch Natuur- en Geneesk. Congres, Kortrijk. 1902.



waarden bijna zoo nauwkeurig zijn als die eener scheikundige analyse :

reeks I: 600 zaden, 591 gekiemde zaden, kiemkracht	98.50 %.
reeks II: 600 " 592 " " " "	98.66 %.
reeks III: 800 " 786 " " " "	98.25 %.
reeks IV: 800 " 791 " " " "	98.99 %.
reeks V: 800 " 792 " " " "	99.00 %.

De kiemingsenergie wordt door middel van de GALTON-curve berekend, en drukt in dagen en verdeelingen van den dag uit, het oogenblik waarop het 50e zaadprocent kiemt; de energie wordt dus bepaald door de loodrechte ordinaat op het getal 50 van de abscissenas.

De onderzoekingen werden gedaan met gewijzigde KÖNIG's kiemingstoestellen, waarin terzelfder tijd 5400 zaden konden onderzocht worden. De zaden waren gedurende 24 uren in de oplossingen der onderzochte zouten gedompeld en daarna ter kieming in den toestel van KÖNIG gebracht.

De resultaten waren als volgt:

	Kiemkracht %	Kiemingsenergie.
Droge zaden . . . . .	98.50	5.0
Zaden 24 uren in water geweekt	98.66	2.0
Kaliumchloraat 1 % . . . . .	98.67	6.9
do. 3 % . . . . .	84.00	6.7
do. 5 % . . . . .	72.33	6.5
Kaliumperchloraat 1 % . . . . .	97.50	3.0

De schadelijke werking van perchloraat is dus gering, minder dan die van chloraat.

II. In mijne onderzoekingen over plasmolyse had ik mij ten doel gesteld, de toxiciteit van de zoogenoemde giftige zouten te bepalen en daarvan het critisch coëfficiënt te berekenen. Zeer verwonderd was ik, reeds in het begin van de proeven, dat een aantal zouten de plasmolyse op de fraaiste wijze te weeg brengt. Zooals bekend, is de plasmolyse alleen mogelijk bij levende cellen, en bij gebruik van een aantal zouten, waaronder kaliumchloraat en -perchloraat, alsook natriumchloraat en -perchloraat, bleven de cellen gansch normaal in leven. De oplossingen hadden dus in dit geval geen schadelijke werking.

Zeer merkwaardig achten wij het schoon plasmolyseerend vermogen van het chloraat en perchloraat der metalen kalium en natrium; de onderzoekingen van DE CALUWE <sup>1)</sup> over Chilisalpeter hadden tot de conclusie geleid, dat deze zouten schadelijk werken, en vooral natriumperchloraat. De cellen van *Allium*, die in de oplossingen van deze zouten werden gebracht, schenen daarvoor hoegenaamd niet te lijden, en zelfs was het mogelijk de plasmolyse met water te doen verdwijnen en in dezelfde cellen door chloornatrium of zelfs door perchloraat opnieuw te doen te voorschijn komen. Het door mij gebruikte natriumchloraat en -perchloraat was dezelfde als dat van DE CALUWE, die mij persoonlijk monsters van de door hem onderzochte zouten zeer vriendelijk schonk.

Stellig kan kaliumperchloraat alleen de plasmolyse niet te voorschijn roepen, daar de oplosbaarheid daarvan te klein is; maar door tusschenkomst van eene suikeroplossing, waaraan het zout werd toegevoegd, kan de plasmolyse waargenomen worden in zoo gunstige omstandigheden als in zuivere suiker.

III. Op het gebied van gisting heb ik alleen het natriumchloraat onderzocht, daar ik mij ten doel stelde den invloed van sterke zoutoplossingen op de alcoholische gisting te bepalen.

De proeven werden op een zeer eenvoudige wijze genomen; de gisting geschiedde in kolven van ERLÉNMEYER van 250 ccm., die met een kurken stop gesloten waren. Door iedere stop was een glazen huisje van 6 cm. gestoken, waarin zich een wattenpropje bevond, ten einde de ontwijkende gassen te drogen, en bij gevolg het koolzuurgas, door de gisting voortgebracht, alleen te laten ontsnappen. In ieder kolf werden 10 ccm. van eene oplossing van rietsuiker à 50 GV%, dus 5 gr. suiker, alsook 5 gr. gist, gebracht. Stellig was voor al de proeven derzelfde reeks de gist dezelfde, en daar de proeven van iedere reeks ook onder normale voorwaarden, dus met een zuivere suikeroplossing zonder zouten, genomen werden, was het mij veroorloofd met den invloed van de veranderlijkheid der gist en der temperatuur geen rekening te houden.

Het volumen van de oplossing in iedere kolf was op 50 ccm. gebracht met water en met zoutoplossingen, ten einde toe te laten de verschillende concentratiën te bestudeeren.

<sup>1)</sup> 3e Vlaamsch Natuur- en Geneesk. Congres, Antwerpen, 1899.

Door wegingen der kolven kon ik gemakkelijk den gang van de gisting vaststellen, daar het verschil tusschen de gevonden gewichten met de hoeveelheid ontwikkeld koolzuurgas overeenkwamen.

De resultaten van de proef met natriumchloraat waren als volgt:

Mol. Ctgr. in 100 Kcm.	Gr. CO <sub>2</sub> in vrijheid gesteld na dagen:				
	1	2	4	6	9
0 (controleproef)	4.57	2.18	2.31	2.36	2.40
10	0.40	0.76	1.45	2.01	2.36
9	0.53	1.10	1.78	2.28	2.42
8	0.59	1.24	1.96	2.33	2.41
7	0.74	1.48	2.21	2.40	2.46
6	0.83	1.73	2.30	2.41	2.45
5	1.03	1.98	2.38	2.45	2.50
4	1.10	2.06	2.34	2.39	2.42
3	1.24	2.12	2.34	2.39	2.42
2	1.33	2.06	2.29	2.35	2.37
1	1.52	2.11	2.27	2.34	2.35
0 (2e controleproef)	2.55	2.25	2.36	2.33	2.45

Uit deze cijfers blijkt, dat de gistingskracht dezelfde is voor al de onderzochte concentratiën, zelfs in de contrôleproeven zonder zout, maar dat de gistingsenergie van de concentratie afhangt.

De werking van chloraat en perchloraat schijnt dus volgens het onderzocht materiaal nog al veranderlijk.

Gent, 20 Febr. 1904.

### Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

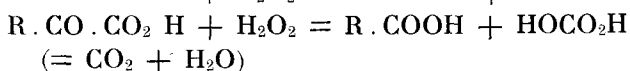
*Zitting van 19 Maart 1904.*

C. L. JUNGUS. Van d-glucose zijn twee pentacetaten bekend, die als  $\alpha$  en  $\beta$  worden aangeduid, en bij 112°, resp. bij 134° smelten. Zij kunnen in elkander overgaan; door smelting met droog zinkchloride, of door oplossen in chloroform, die SO<sub>3</sub> bevat, gaat het  $\beta$ -isomeer in  $\alpha$  over. In eene oplossing in azijnzuur-auhydried, 2% ZnCl<sub>2</sub> bevattende, ontstaat een evenwichtstoestand tusschen beide, die bij 88%  $\alpha$ -vorm en 12%  $\beta$ -vorm bereikt is, onverschil-

lig van welke der beide men uitgaat. De snelheid der omzetting werd bij verschillende temperaturen gemeten. — Het derde isomere pentacetaat van glucose, dat TANRET meendè gevonden te hebben, is een mengsel van  $\alpha$  en  $\beta$ .

J. J. BLANKSMA. Over de substitutie in de benzolkern. Hoofdzakelijk literatuur overzicht over dit vraagstuk.

A. F. HOLLEMAN. Over de inwerking van waterstofsperoxyde op diketonen 1,2 en op  $\alpha$ -ketonzuren. Het 30%ige  $H_2O_2$  van MERCK is in staat genoemde stoffen, in waterige of azijnzure oplossing, vrij wel quantitatief te splitsen volgens de vergelijkingen:



A. F. H.

---

### Nederlandsche Chemische Vereeniging.

#### AANGENOMEN ALS LID:

Dr. B. R. DE BRUIJN, v. h. Scheik. Zuivelcontrôle-Station der Friesche Mij. v. Landbouw, Spanjaardslaan 12, Leeuwarden.

#### CANDIDAAT-LID:

J. C. BERNTROP, 1e assistent-scheikundige bij het Scheikundig Laboratorium van den Gemeent. Gezondheidsdienst te Amsterdam, Nicolaas Beetsstraat 150, Amsterdam. Voorgesteld door Dr. L. TH. REICHER te Amsterdam en Dr. W. P. JORISSEN te Den Helder.

#### ADRESVERANDERINGEN.

N. H. COHEN, Laan v. Meerdervoort 246, Den Haag.

Dr. J. DOCTERS VAN LEEUWEN, Palestrinastraat 23, Amsterdam.

Daar het blijkt, dat in de aanwezige adreslijst fouten voorkomen, verzoekt de Secretaris allen Leden beleefd doch dringend hem per briefkaart mededeeling te willen doen van alle titels en van het juiste adres. Aan H.H. Leden, die binnenkort verhuizen, wordt verzocht het nieuwe adres en den datum van adresverandering mede op te geven.

Ter voorkoming van misverstand wordt medegedeeld, dat het Chemisch Jaarboekje op 1 September a.s. zal verschijnen.

JAN RUTTEN, *Secretaris*.

Stationsweg 84, 's-Gravenhage.

---

# ONTWERP HUISHOUDELIJK REGLEMENT

DER

'NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING'

vastgesteld op de Bestuursvergadering van 2 April 1904.

---

## I. VAN DE LEDEN.

### ARTIKEL 1.

Ieder, die als Lid is aangenomen, ontvangt daarvan eene kennisgeving door of namens het Alg. Bestuur.

### ART. 2.

Wenscht men op te houden Lid of Donateur van de Vereeniging te zijn, dan moet men van dit verlangen vóór 1 Oct. van het loopend Vereenigingsjaar schriftelijk aan den Secretaris kennis geven.

## II. VAN DE GELDMIDDELEN.

### ART. 3.

De jaarlijksche bijdrage en het entréegeld der Leden worden telken jare op de in Art. 17 der Statuten genoemde Algemeene Vergadering vastgesteld; de jaarlijksche minimum-bijdrage van Donateurs bedraagt *f* 15.—.

## III. VAN HET ALGEMEEN BESTUUR.

### ART. 4.

De volgens Art. 13 der Statuten nieuw gekozen Leden van het Algemeen Bestuur worden in een Bestuursvergadering, te houden in December van ieder jaar, geïnstalleerd.

### ART. 5.

Bij aftreding van den Secretaris of den Penningmeester geschiedt de overgave en overname van het archief en van de geldswaarden binnen veertien dagen na het in functie treden der nieuw-benoemden, bij proces-verbaal. Deze verbaalen worden aan den Voorzitter toegezonden en door hem in de eerstvolgende Bestuursvergadering ter tafel gebracht.

## ART. 6.

De Bestuursvergaderingen worden door of namens den Voorzitter belegd en het tijdstip daarvan zoo mogelijk 8 dagen en ten minste 24 uren vóór de vergadering aan de Leden van het Alg. Bestuur bekend gemaakt; in dezen oproepingsbrief worden de te behandelen onderwerpen in het kort meedeeld.

## ART. 7.

De Voorzitter is verplicht eene Bestuursvergadering te beleggen binnen 8 dagen na ontvangst van het daartoe strekkend schriftelijk verzoek van twee Bestuursleden, welk verzoek tevens het te behandelen onderwerp moet vermelden. Dit onderwerp wordt dan na de vaststelling der notulen van de voorgaande Bestuursvergadering, het eerst aan de orde gesteld.

## ART. 8.

Van de Bestuursvergaderingen worden door den Secretaris afzonderlijke notulen gehouden. Van deze notulen mag alleen aan de Leden van het Alg. Bestuur mededeeling gedaan worden.

## ART. 9.

De Leden van het Algemeen Bestuur ontvangen, wanneer zij eene Bestuursvergadering buiten hunne woonplaats bijwonen, schadeloosstelling voor gemaakte reis- en verblijfkosten.

## ART. 10.

Het Algemeen Bestuur dient jaarlijks op de Algemeene Vergadering een begrooting voor het volgende jaar in.

## ART. 11.

De Secretaris heeft het archief onder zijne bewaring en draagt zorg voor de geregelde afdoening van ingekomen brieven en stukken.

## ART. 12.

De Secretaris houdt den Voorzitter op de hoogte van den huishoudelijken gang van zaken.

## ART. 13.

De Secretaris verwittigt de Leden, die tot eenige commissie benoemd zijn, van die benoeming en van den aard der commissie.

## ART. 14.

Bij afwezigheid of ziekte van den Secretaris benoemt de Voorzitter een der Leden van het Alg. Bestuur tot waarn. Secretaris.

## ART. 15.

De Penningmeester draagt zorg voor de inning der contributie en entréegelden van de Leden en van alle verdere aan de Vereeniging verschuldigde gelden, alles op de wijze door het Algem. Bestuur vast te stellen. Hij zorgt voor eene geregelde boekhouding en administratie en voor een zuinig beheer. Hij doet alle uitgaven, waartoe hij door het Alg. Bestuur gemachtigd is.

## ART. 16.

De aan de Vereeniging toebehoorende papieren van waarde, zooals effecten, hypothekaire inschrijvingen, enz. en het gereede kasgeld bewaart de Penningmeester op de wijze, zooals de Algem. Vergadering zulks vaststelt. Voor de bewaring der in kas zijnde gelden is de Penningmeester verantwoordelijk.

## ART. 17.

Onverhoopte verliezen, niet voortspruitende uit een zorgeloos beheer, worden gedragen door de kas der Vereeniging.

## ART. 18.

De Penningmeester sluit de boeken af met ultimo December van elk jaar.

## IV. VAN HET BUREAU VAN CONSULTATIE.

## ART. 19.

De wijze van aftreding der Leden en de werkzaamheden van het Bureau worden bij afzonderlijk Reglement geregeld.

## V. VAN DE VERGADERINGEN.

## ART. 20.

Ieder Lid, dat eene vergadering komt bijwonen, teekent zijn naam in een register, hetwelk gereed ligt in de vergaderzaal.

## ART. 21.

Ieder Lid heeft het recht van introductie. Leidt hij een vreemdeling binnen, dan geeft hij daarvan kennis aan den Voorzitter, die beslist over de toelating.

## ART. 22.

Bij het opnemen van stemmen vraagt de Voorzitter het gevoelen van de Leden naar de orde, waarin zij zich in het register hebben ingeschreven, en brengt daarna zijn eigen stem uit. Ingeval van staking der stemmen beslist de stem van den Voorzitter.

## ART. 23.

Bij stemmingen, hetzij die geschieden bij ballotage, bij gesloten briefjes, bij luider stemme of bij zitten of opstaan, worden de stemmen steeds opgenomen door een der leden van het Algem. Bestuur met een lid buiten het Alg. Bestuur, beiden door den Voorzitter aan te wijzen.

Bij stemmingen over personen ontvangt elk Lid een biljet, waarop hij zijn stem uitbrengt.

Bij verkiezingen van personen, zal, indien hij de eerste twee vrije stemmingen de vereischte volstrekte meerderheid van de uitgebrachte geldige stemmen niet bereikt wordt, eene herstemming moeten plaats hebben uit het dubbeltal der candidaten, die de meeste stemmen op zich vereenigd hebben.

Bij bedanken van een gekozene of van een Lid, dat in herstemming is, heeft opnieuw eene vrije stemming plaats.

Deze wijze van stemming voorziet in al die gevallen, waarvoor in de Statuten op geen andere wijze is voorzien.

## VI. ALGEMEENE BEPALINGEN.

## ART. 24.

Wanneer vijf of meer Leden wijzigingen in deze verordeningen verlangen, moeten zij die tijdig opgeven aan het Algem. Bestuur, opdat dit het voorstel, behoorlijk toegelicht, kunne voordragen.

Omtrent zulke veranderingen of bijvoegingen wordt bij meerderheid van stemmen beslist. Zij worden vooraf aan de Leden bekend gemaakt.

---

**76<sup>e</sup> Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Breslau**

*18 bis 24 September 1904.*

---

Door het bestuur der afdeeling voor **Chemie en Electrochemie** is voor de bovenstaande vergadering een uitnoodiging ter deelname verzonden.



Hierbij wordt hen, die op genoemde bijeenkomsten een voordracht zouden willen houden, verzocht hiervan, indien mogelijk, **vóór 15 Mei** kennis te willen geven aan **Geheimrat Prof. Dr. Ladenburg, Breslau XIII, Kaiser Wilhelmstrasse 108.**

Voordrachten, die na den genoemden termijn worden opgegeven, kunnen slechts dan in aanmerking komen wanneer hiertoe nog tijd beschikbaar blijft.

Door even als bij vroegere gelegenheden, wetenschappelijke vraagstukken van algemeen belang zooveel mogelijk in *gemeenschappelijke zittingen van verschillende afdelingen* zullen behandeld worden, wordt verzocht, van eventueele wenschen in dit opzicht tijdig kennis te geven.

De afdelingen bestaan uit 14 voor de natuurwetenschappelijke en 17 voor de medische hoofdgroep.

Van de eerstgenoemde zijn van speciaal chemisch belang:

Afd. 2. Natuurkunde, instrumentenkunde en wetenschappelijke fotografie.

„ 4. Chemie en Electrochemie.

„ 5. Toegepaste chemie en levensmiddel-chemie.

„ 5a. Landbouwchemie en werkzaamheid der landbouwproefstations.

„ 12. Wiskundig en natuurwetenschappelijk onderwijs.

De *algemeene vergaderingen* worden op 19 en 23 September gehouden.

Den 22 September des voormiddags heeft een *algemeene vergadering der beide wetenschappelijke hoofdgroepen* plaats. Hierin zal het vraagstuk van het wiskundig-natuurwetenschappelijk hooger onderwijs behandeld worden.

Op denzelfden datum des namiddags vinden *gemeenschappelijke vergaderingen voor elk der beide hoofdgroepen* plaats. Voor de medische hoofdgroep zijn de onderwerpen nog niet vastgesteld.

In de natuurwetenschappelijke hoofdgroep zullen voordrachten gehouden worden over *de ijsperiode in de gebergten der aarde.*

De vergaderingen der afdelingen zullen gehouden worden op 19 September des namiddags, op 20 en 21 Sept. des voor- en namiddags en eventueel op 23 September des namiddags.

Zij, die geen leden zijn van de „Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte”, maar toch toezending wenschen van het uitvoerig programma, dat in het begin van Juli verschijnt, richten

hun verzoek hiertoe aan het volgende adres: „An die Geschäftsstelle der 76. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte, Breslau X, Matthiasplatz 8<sup>III</sup>.”

---

### Chemisch Jaarboekje.

Daar dit Jaarboekje tevens het *Jaarboekje der Nederl. Chem. Vereeniging* is, zal de redactie gaarne zooveel mogelijk rekening houden met de wenschen van de leden dier Vereeniging betreffende den inhoud.

Voor de tabellen, die nu ter afdrukking gegeven zijn, kwamen reeds eenige verbeteringen in.

De redactie zal het zeer op prijs stellen, ook op- en aanmerkingen aangaande den verderen inhoud van het boekje te ontvangen.

Inzendingen worden verwacht bij ondergeteekende.

W. P. JORISSEN

---

### Ingekomen boeken, separatafdrukken, enz.

G. C. SCHMIDT, Die Kathodenstrahlen, Braunschweig, F. Vieweg en Sohn, 1904; 120 pp.

L'office chimique, L'indicateur des industriels et commerçants, des ingénieurs et chimistes, des représentants et agents.

Algem. Nederl. Exportblad No. 514, bevattend o.a. The Superphosphate-Industry in Holland.

De Suikerindustrie IV, No. 3 (Maart 1904).

Mededeelingen Coöp. Apoth. Ver. „De Onderlinge Pharm. Groot-handel”. Jan., Febr. en Maart 1904, Utrecht.

---

### Personalia.

Te Scheveningen is overleden de Heer J. A. GROSHANS, oud-notaris, bekend door zijne berekeningen op chemisch gebied.

Aan de gemeentelijke drinkwaterleiding te Rotterdam is benoemd tot scheikundige-bacterioloog de Heer A. VAN DELDEN, technoloog, assistent aan de Polytechnische School te Delft.

De opening van het laboratorium van prof. dr. COHEN te Utrecht, waarbij prof. VAN 'T HOFF uit Berlijn tegenwoordig zal zijn, zal plaats hebben op 16 Mei e.k.