

# 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, Soerabaia.

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

---

**N<sup>o</sup>. 50. Amsterdam, 10 September 1904. 1<sup>e</sup> Jaargang.**

---

INHOUD: Dr. W. P. JORISSEN, Fysisch-chemisch onderzoek van zeewater (*Vervolg*)— Verslag van den keuringsdienst van eet- en drinkwaren te Leiden, over 1903. — Personalia. — Errata. — Correspondentie. — Ingekomen verhandeling.

---

## Physisch-chemisch onderzoek van zeewater

DOOR

W. P. JORISSEN.

(*Vervolg*).

§ 9. In de voorgaande paragraaf was sprake van de verandering, die zeewater ondergaat, wanneer het water in vasten toestand verwijderd wordt. In het kort zij in het hier volgende gewezen op de onderzoekingen, waarbij het aankomt op het verwijderen van het water door verdamping.

Meer dan vijftig jaar geleden heeft USIGLIO<sup>1)</sup> reeds nagegaan, wat er geschiedt, wanneer zeewater bij constante temperatuur wordt ingedampt. Hij verhitte het water in een droogstoof, waarin de temperatuur eenige dagen lang op 40° kon gehouden worden, in een luchtstroom, die gedroogd werd door ongebluschte kalk.

Maar in plaats van ook bij die temperatuur de moederloog van de uitgekristalliseerde stoffen te scheiden, liet hij telkens, wanneer hij het resultaat der indamping wilde nagaan, de schaal buiten de droogstoof tot gewone temperatuur afkoelen, filtreerde de afgescheiden stoffen door een gewogen filter af, perste dit tusschen filtreerpapier, en droogde het ten slotte in een droogstoof, waarna hij het weder woog. Verder werd de hoeveelheid vloeistof, die na de gedeeltelijke indamping over was, gemeten en haar soortelijk gewicht bepaald.

---

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (3) **27**, 172 (1849). In datzelfde deel behandelt hij op pag. 92 de chemische samenstelling van het water der Middellandsche zee.

Het resultaat van de indamping van 5 L. zeewater, wegende 5,129 K.G. (soortel. gew. 3,°5 Baumé), was, omgerekend op 1 L., het volgende: <sup>1)</sup>

Graden Baumé der moederloog.	Volume der moederloog.	Afgescheiden stoffen.							
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	NaCl	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaBr	KCl
7,1	0,533 L.	0,003	0,0642	—	—	—	—	—	—
11,5	0,316 "	—	sporen	—	—	—	—	—	—
14,0	0,245 "	—	"	—	—	—	—	—	—
16,75	0,190 "	—	0,0530	0,5600	—	—	—	—	—
20,6	0,1445 "	—	—	0,5620	—	—	—	—	—
22,0	0,131 "	—	—	0,1840	—	—	—	—	—
25,0	0,112 "	—	—	0,1600	—	—	—	—	—
26,25 <sup>2)</sup>	0,095 "	—	—	0,0508	3,2614	0,0040	0,0078	—	—
27,0	0,064 "	—	—	0,1476	9,8500	0,0130	0,0356	—	—
28,5	0,039 "	—	—	0,0700	7,8960	0,0262	0,0434	0,0728	—
30,2	0,0302 "	—	—	0,0144	2,6240	0,0174	0,0150	0,0358	—
32,4	0,023 "	—	—	—	2,2720	0,0254	0,0240	0,0518	—
35,0 <sup>3)</sup>	0,0162 "	—	—	—	1,4040	0,5382	0,0274	0,0620	—
Totale hoeveelheid afgescheiden stoffen:..		0,0030	0,1172	1,7488	27,1074	0,6242	0,1532	0,2224	—
Nog aanwezig in de 0,0162 L. moederloog van 35° B. ....		—	—	—	2,5885	1,8545	3,1640	0,3300	0,5339
Totale hoeveelheid stoffen in 1 L. zeewater		0,0030	0,1172	1,7488	29,6959	2,4787	3,3172	0,5524	0,5339
Totale hoeveelh. dier stoffen volgens directe analyse.....		0,0030	0,1170	1,760	30,183	2,5410	3,302	0,570	0,518
Verschillen...		—	—	-0,011	-0,4871	-0,0623	+0,0152	-0,0176	+0,0159

USIGLIO merkt op, dat hetgeen door hem in het klein is verricht, volkomen overeenkomt met hetgeen in het groot geschiedt in de salinen te Cette, totdat de moederloog een s.g. van 25° B. verkregen heeft. Tot 30° B. is de overeenkomst ook nog vrij goed, maar daarboven, en vooral tegen dat een s.g. van 35° B. wordt bereikt, is het verschil grooter, daar de verschillen in temperatuur tusschen dag en nacht het verschijnsel zeer samengesteld maken.

<sup>1)</sup> Begrijpelijkerwijs werden door de analyse alleen gevonden: H<sub>2</sub>O, CaO, MgO, Br, Cl en SO<sub>3</sub>. De omrekening tot de hier vermelde zouten heeft dus wel iets willekeurigs. <sup>2)</sup> s. g. = 1,21. <sup>3)</sup> s. g. = 1,32.

In verband met het door hem waargenomene bij zijne proeven, raadt hij voor de bewerking in het groot (van af 35° B.) het volgende aan:

Uit water van 35° B., dat men des avonds in een dunne laag laat staan, zet zich des nachts veel magnesiumsulfaat af, dat bijna zuiver is; de moederloog is 32° tot 33° B. Wordt deze moederloog weer overdag ingedampt door de zonnearmte, dan scheidt zich een mengsel van keukenzout en magnesiumsulfaat af. Des nachts komt uit de vloeistof weer laatstgenoemd zout te voorschijn. Bij indamping van de moederloog (33 tot 34° B.) den volgenden dag, zeltten zich af magnesiumsulfaat, schöniet ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ), keukenzout, magnesiumchloride en magnesiumbromide. Is tegen 2 of 3 uur het s.g. 35° 5 B. geworden, dan decanteert men opnieuw. Daalt de temperatuur dan tegen 3 of 4 uur, dan begint zich af te scheiden carnalliet ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ); gedurende den nacht komt hierbij dikwijls ook weer schöniet. Den volgenden dag kan het s.g. tot 37° B. stijgen, zonder dat zich iets afscheidt. Begint de temperatuur, die tot 50° kan gestegen zijn, na 3 uur te dalen, dan komt bijna zuiver carnalliet voor den dag; des nachts scheidt zich daarbij soms nog magnesiumsulfaat af. Is eindelijk een s.g. van 38° B. bereikt en is dit door afkoeling tot 36 of 37° gedaald, dan bevat de moederloog slechts weinig keukenzout en magnesiumsulfaat, doch veel magnesiumchloride. Bij afkoeling tot 5 à 6° in den herfst, komt hieruit veel goed gekristalliseerd magnesiumchloride voor den dag.

Onder de door hem genoemde zouten ontbreken o.a. anhydriet,  $CaSO_4$ , polyhaliet,  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot (CaSO_4)_2 \cdot 2H_2O$  en kieseriet,  $MgSO_4 \cdot H_2O$ , zeer bekende zouten van de uit zeewater gevormde Stassfurter zoutbeddingen. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> KRECKE, Handleiding der chemische technologie, 1881, blz. 182, deelt het volgende mede: „Wanneer zeewater bij de gewone temperatuur verdampt, dan scheidt zich daaruit eerst ijzeroxyd en koolzure kalk (als bicarbonaat in het zeewater voorhanden) af; vervolgens begint gips zich af te scheiden en daarna keukenzout, totdat het soort. gewicht der pekels tot 1,267 is gestegen. Daarna zet zich een mengsel van keukenzout en zwavelzure magnesia af, hetwelk *gemengd zout* (sel mixte, gemischtes Salz, mixed salt) wordt genoemd, totdat de pekels een soort. gewicht van 1,30 bezit. Vervolgens scheiden zich zwavelzure magnesia, zwavelzure potasch, chloormagnesium, chloorkalium en broomnatrium af, tot de pekels 1,32 soort. gewicht heeft verkregen. Verder kan zij aan de lucht niet worden uitgedampt. Dit laatste mengsel wordt *zomerzout* (sel d'été, Sommersalz, summersalt) genoemd. De moederloog bevat nog het volgende

Drie der vier hoofdlagen toch, waartoe de verschillende lagen gerekend kunnen worden te behooren, worden zelfs naar deze genoemd <sup>1)</sup>.

In 1887 werden door VAN 'T HOFF <sup>2)</sup> de vorming en de ontleding van een dubbelzout der Stassfurter beddingen, het astrakaniet of blödiet,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , onderzocht, hetgeen ook kort daarop door BAKHUIS ROOZEBOOM <sup>3)</sup> geschiedde.

In 1889 vestigde VAN BEMMELEN, in eene te Leiden uitgesproken rede <sup>4)</sup>, er naar aanleiding van deze onderzoekingen de aandacht op, hoe het mogelijk moest zijn op overeenkomstige wijze de andere verbindingen der Stassfurter zoutbeddingen te onderzoeken. „Ofschoon nu”, zegt hij, „reeds vele dezer dubbelzouten kunstmatig gemaakt zijn, zoo is thans de tijd gekomen om de voorwaarden voor hunne vorming en ontleding, voor hunnen kristalvorm, hun kristalwatergehalte, hunne samenstelling, methodisch na te speuren, alles in afhankelijkheid van de moederoplossing, door wijziging van temperatuur, druk, concentratie. Ongetwijfeld zullen daarbij nog een tal van nieuwe verbindingen ontdekt worden. Daarvoor is het noodig, dat het onderzoek in de nieuwe richting zich niet bepale tot de verschijnselen van verbinding en ontleding, maar ook tot de chemische omruiling”.

Ook MEYERHOFFER zeide eenige jaren later <sup>5)</sup>: „Van de vorming der zoutlagen in Stassfurt, Wieliczka en op andere plaatsen, voor zoover zij van maritiemen oorsprong zijn, kan niet eerder eene gedetailleerde verklaring gegeven worden, vóór dat de oplosbaarheid en de evenwichtstoestanden van de in de zee voorkomende zouten aan een systematisch onderzoek onderworpen worden”.

---

zoutmengsel opgelost:  $\text{MgCl}_2$  37,32;  $\text{NaCl}$  30,52;  $\text{MgSO}_4$  21,88;  $\text{KCl}$  6,30;  $\text{NaBr}$  3,98. Wanneer de moederloog een soort gewicht van 1,32 heeft bereikt, is het uitkristalliseeren der verschillende zouten afhankelijk van de temperatuur. De alsdan afgescheiden zouten zijn dezelfde als die, welke in het „Abraumsalz” van Stassfurt voorkomen”.

<sup>1)</sup> Zie VAN 'T HOFF, Acht Vorträge über physikalische Chemie, Braunschweig, 1902, 62.

<sup>2)</sup> Recueil trav. chim. Pays-Bas 1837, 1; Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 170.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 518.

<sup>4)</sup> De nieuwe richting in de anorganische chemie; redevoering uitgesproken op den 31<sup>sten</sup> verjaardag der universiteit te Leiden, 8 Febr. 1889, door den rector-magnificus Dr. J. M. VAN BEMMELEN, Leiden 1889.

<sup>5)</sup> Sitz. Ber. Wiener Akad. 1835; math. Classe 104. Abth. 11b.

In VAN 'T HOFF'S laboratorium waren toen reeds nader onderzocht schöniet  $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ <sup>1)</sup>, kalium-astrakaniet of leoniet  $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ <sup>1)</sup> en carnalliet<sup>2)</sup>.

Te Berlijn is door VAN 'T HOFF<sup>3)</sup> met MEYERHOFFER en vele andere medewerkers het probleem verder uitgewerkt en bijna tot een einde gebracht.

Deze onderzoekingen hebben van de meeste der Stassfurter dubbelzouten doen kennen de omstandigheden, waaronder vorming, ontleding en omzetting plaats vinden en hebben ook de verklaring gegeven, waarom USIGLIO bij zijne proeven slechts enkele er van in handen gekregen heeft. De invloed, dien niet alleen de samenstelling der oplossing, maar ook de temperatuur, de druk en de tijd op den aard der uitkristalliseerende stoffen uitoefenen, werd vastgesteld. Er werden verbindingen gevonden, welker verschijning, bij het doen kristalliseeren op de gewone wijze, in hooge mate vertraagd wordt.

De uitkomsten, door VAN 'T HOFF en zijne medewerkers verkregen, doen de vraag rijzen of eene herhaling van USIGLIO'S proeven niet van belang zou zijn, nu een goede leiddraad aanwezig is en de hulpmiddelen voor het indampen van groote hoeveelheden zeewater bij constante temperatuur, voor het bij bepaalde temperatuur scheiden van moederloog en uitgekristalliseerde stoffen en voor het onderzoeken van deze zooveel beter zijn dan voor vijftig jaren.

Ter bespreking blijft nog over het indampen bij hoogere temperaturen. Eenig experimenteel materiaal kan daarover reeds verzameld worden. Het heeft betrekking op de ketelsteenvorming<sup>4)</sup>. Zeewater werd vroeger als voedingswater van de stoomketels gebruikt. Zoolang men ketels gebruikte, waarbij de temperatuur beneden  $140^\circ$  bleef (lagedrukketels), kon men door dikwijls spuien en brijnen de ketelsteenvorming grootendeels voorkomen. Door het groote warmteverlies, dat van deze bewerkingen het gevolg was, kwam men er toe den afgewerkten stoom te condenseren door oppervlaktecondensators. Het onvermijdelijke water-

1) VAN DER HEIDE, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 416, (1893).

2) LÖWENHERZ, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 458 (1894).

3) Maandbl. v. Natuurwétensch. 1897 en 1898; Sitz. Ber. Akad. Wissensch. Berlin 1897 tot 1904; zie ook: Acht Vorträge, etc. blz. 61—81.

4) Vergelijk JORISSEK, Ketelsteenvorming en hare voorkoming, Tijdschr. voor toegep. scheikunde Juli 1902; Leerboek der chemie II, 46—51 (1903).

verlies werd echter aangevuld met zeewater. Dit „suppletie-geven” geschiedt thans veelal door aan boord medegenomen zoet water of wel door gedestilleerd water, geleverd door den verdamp(er) (waarin zeewater wordt gedestilleerd)<sup>1)</sup>. In de hoogedrukketels (druk op den manometer afgelezen boven 3 atm., dus werkelijke druk boven 4 atm., temp. boven 144°) bleek zeewater niet als suppletiewater te kunnen dienen; praktisch al het gips zet zich dan uit het water af als harde ketelsteen.

Dit verschijnsel kan gemakkelijk afgeleid worden uit hetgeen over de oplosbaarheid van gips in zeewater bekend is. Deze is bij temperaturen beneden 100° en niet ver boven 100° grooter dan die in zuiver water. Zoo is bij 103° de oplosbaarheid in zeewater 0,500, terwijl zij in zuiver water bij 100° 0,18 (gew. d. in 100 gew. d. water) bedraagt. Bij 121° is zij echter nog slechts 0,183, bij 124° 0,140, bij 127° 0,097, bij 130° 0,060, bij 133° 0,023<sup>2)</sup>. Zij neemt dus bij stijging der temperatuur sterk af en zal boven 140° wel praktisch nul zijn; in zuiver water is zij bij die temperatuur 0,078, bij wat hooger temperatuur wordt zij daarin ook praktisch nul.

Dat het gips als halfhydraat voor den dag zal komen<sup>3)</sup> volgt uit de onderzoekingen van VAN 'T HOFF en ARMSTRONG<sup>4)</sup>; voor den overgang van dit metastabiele hydraat in anhydriet zij men verwezen naar die van VAN 'T HOFF, HINRICHSSEN en WEIGERT<sup>5)</sup>. Alleen zij er op gewezen, dat zoowel de overgangstemperaturen van hydraat in halfhydraat als die van halfhydraat in anhydriet verlaagd worden door keukenzout.

Volgens ROHLAND<sup>6)</sup> komt er meer anhydriet dan halfhydraat voor in ketelsteen, volgens RIDENOUR<sup>7)</sup> zou daarin alleen anhydriet aangetroffen worden.

Eentweede verschijnsel, waarop gewezen moet worden, is het

<sup>1)</sup> Volgens de methode van LEWES (Inst. of Naval Arch. 1889; Service Chemistry 1895, 128) kan zeewater geschikt gemaakt worden tot suppletiewater door 7 KG. gekrist. soda per M<sup>3</sup>. toe te voegen, in een gesloten ijzeren ketel bij 110° te verhitten en het gevormde te neerslag laten bezinken.

<sup>2)</sup> COUSSE, Ann. des mines (5) 5, 140; zie ook OUDEMANS, Tijdschrift v. Nijverheid 1876, 257.

<sup>3)</sup> Waargenomen door JOHNSON, Amer. Journ. of Science (2) 5, 112 (1848).

<sup>4)</sup> Sitz. Ber. Akad. Wissensch. Berlin, 31 Mai 1900.

<sup>5)</sup> Sitz. Ber. Akad. Wissensch. Berlin, 9 Mai und 28 Nov. 1901; Arch. néerl. (2) 6, 479 (1901); Zeitschr. f. anorg. Chem. 29, 173 (1901).

<sup>6)</sup> Chem. Ztg. 26, 806 (1902); Der Stuck- und Estrichgips, Leipzig, 1904, 31; zie ook LEWES, Chem. News 1899, 59, 222.

<sup>7)</sup> Journ. Franklin Inst. 152, 114 (1901).

voorkomen van weinig calciumcarbonaat in ketelsteen, gevormd uit zeewater. Eene analyse van dergelijke steen, door LEWES <sup>1)</sup> opgegeven, is de volgende :

CaCO <sub>3</sub>	0,97%
CaSO <sub>4</sub>	85,53 ,,
Mg(OH) <sub>2</sub>	3,39 ,,
SiO <sub>2</sub>	1,10 ,,
NaCl	2,79 ,,
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,32 ,,
H <sub>2</sub> O	5,90 ,,
Organische stof	spoor

In eenige door hem vermelde analyses van ketelsteen, verwijderd uit verschillende deelen van de ketels van een tweetal oorlogsschepen en waarschijnlijk alleen gevormd uit zeewater, komt in het geheel geen calciumcarbonaat voor.

In bovenvermelde analyse is de verhouding tusschen CaCO<sub>3</sub> en CaSO<sub>4</sub> 1:88, in zeewater, volgens DITTMAR, ongeveer 1:10.

Nu vond PFEIFER <sup>2)</sup>, bij indamping van calcium- en magnesiumzouten bevattend zoetwater op het waterbad, onder vervanging van het gekookte water door gedestilleerd water, dat alleen afscheiding van calciumcarbonaat plaats vond en het magnesiumgehalte zeer weinig of niet verminderde, indien er slechts eene voldoende hoeveelheid Ca aanwezig was om met het aanwezige HCO<sub>3</sub> of CO<sub>3</sub> calciumcarbonaat te vormen.

Werd het water daarentegen verhit onder druk, dus bij temperaturen boven 100°, dan scheidde zich weinig CaCO<sub>3</sub> en betrekkelijk veel Mg(OH)<sub>2</sub> af, ten gevolge van eene omzetting tusschen de calcium- en magnesiumzouten. Ter verdere illustratie zij eene proef van CHEVALET <sup>3)</sup> vermeld, die in een stoomketel, waarvan de wand met veel calciumcarbonaatbevattende ketelsteen bedekt was, 60 K.G. magnesiumchloride bracht. Na 18 uur bleek het water nog slechts eene geringe hoeveelheid magnesiumchloride te bevatten. De rest had zich met het calciumcarbonaat omgezet tot calciumchloride, magnesiumhydroxyde en kool-dioxyde.

<sup>1)</sup> Service Chemistry.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 193; zie ook LEWES, Service Chemistry, p. 125.

<sup>3)</sup> 1898, geciteerd door PFEIFER.

Dit verklaart het voorkomen van slechts weinig calciumcarbonaat, naast betrekkelijk veel magnesiumhydroxyde, in ketelsteen uit zeewater gevormd. Daar zeewater tot bijna droog kan worden ingedampt zonder dat zoutzuur ontwijkt, ten gevolge van de aanwezigheid van de groote hoeveelheid keukenzout, kan het magnesiumhydroxyde niet gevormd zijn door omzetting van magnesiumchloride met water.

Een onderzoek naar hetgeen zich uit zeewater bij temperaturen boven  $140^{\circ}$  afscheidt, en trouwens ook het experimenteel bestudeeren van het geheele ketelsteenvraagstuk, lijkt mij niet van belang ontbloomt <sup>1)</sup>.

§ 10. Het was TORNÖE <sup>2)</sup>, die het eerst de hoeveelheden bicarbonaat en carbonaat, welke in zeewater voorkomen, bepaalde. Hij vond, dat zeewater alkalisch reageert, hetgeen ook wel reeds door VON BIRBA <sup>3)</sup> en door GUIGNET en TELLES <sup>4)</sup> was waargenomen, maar waarop latere onderzoekers, zocals JACOBSEN <sup>5)</sup> en BUCHANAN <sup>6)</sup> geen acht geslagen hadden.

TORNÖE wees er nu op, dat zeewater dus niet een grooten overmaat aan vrij koolzuur kon bevatten, naast geringe hoeveelheden van zure carbonaten, zooals velen aangenomen hadden.

De wijze, waarop hij zijn onderzoek uitvoerde, kwam in hoofdzaak overeen met de methode van CLASSEN <sup>7)</sup> voor de bepaling van koolzuur in carbonaten. Eene bepaalde hoeveelheid zeewater werd, na toevoeging van een zeker volume getitreerd zwavelzuur, onder langzaam doorvoeren van koolzuurvrije lucht gekcoekt en het koolzuur opgevangen in getitreerd barytwater. Na afloop van deze proef, die de totale hoeveelheid koolzuur deed kennen, werd het zeewater teruggetitreerd, waardoor de hoeveelheid vast gebonden koolzuur berekend kon worden.

Hij vond op deze wijze  $52,78 \pm 0,083$  mgr. neutraal gebonden

<sup>1)</sup> In een noot bij eene verhandeling over „Schmelzpunkte und Ausscheidungsfolge von Mineralien” (Zeitschr. f. Kryst. **36**, 596 (1902) schrijft MEYERHOFFER: „Beiläufig sei bemerkt, dass die so wichtige Kesselsteinfrage bisher wohl noch nicht richtig aufgefasst ist. Dieselbe ist in den wesentlichen Stücken ein Gleichgewichtsproblem und sollte auch von diesem Standpunkte aus behandelt werden”.

<sup>2)</sup> Norske Nordhavs-Expedition 1876—78; ook Journ. f. prakt. Chem. N. F. **20**, 50 (1879).

<sup>3)</sup> Lieb. Ann. **77**, 90 (1851).

<sup>4)</sup> Compt. rend. **83**, 919 (1876).

<sup>5)</sup> Lieb. Ann. **167**, 1 (1873).

<sup>6)</sup> Proc. Roy. Soc. **22**, 192, 483.

<sup>7)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. **15**, 288.



en  $43,64 \pm 0,16$  los gebonden kooldioxyde. DITTMAR's proeven <sup>1)</sup>, kort daarna verricht, leverden een daarmee overeenkomend resultaat. Zijne gemiddelden zijn respectievelijk 54,9 en 43,6. Als hydrocarbonaat komen dus voor 87 mgr. kooldioxyde, als carbonaat 9 tot 11 mgr.

DITTMAR <sup>2)</sup> bepaalde door schudden met lucht ook de dissociatiespanning van de bicarbonaten in zeewater. Bij temperaturen tusschen  $18^\circ$  en  $21^\circ$  bleek deze ongeveer 0,0005 atmosfeer te zijn, dat is dus grooter dan de spanning van het kooldioxyde in de lucht, die ruim 0,0003 atm. bedraagt.

Indien DITTMAR's proeven juist zijn, zou het zeewater bij genoemde temperaturen kooldioxyde aan de lucht moeten afstaan en zou het alleen bij zoodanige lagere temperaturen, waarbij de dissociatiespanning kleiner dan 0,0003 atm. is, kooldioxyde uit de lucht kunnen opnemen. Eene nauwkeurige herhaling van zijne proeven is mijns inziens niet van belang ontbloomt, vooral in verband met de proeven van COHEN en RAKEN <sup>3)</sup>. Deze bereidden kunstmatig zeewater, gebruik makende van DITTMAR's analyses <sup>4)</sup>. Alleen het calciumcarbonaat werd daarbij weggelaten. De oplossing werd nu gebracht in twee flesschen, welke in een thermostat volkomen constant op eene temperatuur van  $15^\circ$  werden gehouden. Op den bodem der flesschen werd een groote overmaat zuiver geprecipiteerd calciumcarbonaat gebracht en deze stof werd goed door de vloeistof heengeroerd door een luchtstroom, die eveneens constant op  $15^\circ$  verwarmd werd en 0,029 tot 0,032 vol. % kooldioxyde bevatte.

Twee proeven werden als volgt verricht:

a. Gedurende 8 dagen en nachten werd lucht doorgevoerd (41100 L. of 108 L. per uur); door de heldere, gefiltreerde oplossing werd gedurende  $4\frac{1}{2}$  uur koolzuurvrije, met waterdamp verzadigde lucht gevoerd, ten einde het bicarbonaat te ontleden. Daarna werd met zoutzuur behandeld en het ontwijkende kooldioxyde in natronkalk opgevangen, daarbij volgende de methode KOLBE-FRESENIUS. <sup>5)</sup>.

b. Hierbij werd 17 dagen en nachten lucht doorgevoerd en

<sup>1)</sup> Challenger-Report I, 210 (1884).

<sup>2)</sup> l. c. p. 212.

<sup>3)</sup> Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 9, 29 (26 Mei 1900).

<sup>4)</sup> Chem. Weekblad blz. 730. In regel 7 staat:  $MgSO_4$ , 0.217, lees:  $MgBr_2$ , 0.217.

<sup>5)</sup> Anleitung z. quant. chem. Analyse I, § 449 en volgende (1875).

door de gefiltreerde oplossing 100 uren lang koolzuurvrije lucht.

Bij deze proeven werd per liter gevonden respectievelijk 53,9 en 57,3 mgr. kooldioxyde, terwijl **TORNÖE** en **DITTMAR** in zeewater vonden 52,8 en 54,9.

**COHEN** en **RAKEN** besluiten hieruit, dat zeewater verzadigd is aan calciumcarbonaat, of liever, dat zooveel carbonaat en bicarbonaat aanwezig zijn, als bij gewone temperatuur en een koolzuurdruk van 0,0003 atm. mogelijk is.

**DUBOIS** <sup>1)</sup> gebruikte deze uitkomsten bij zijne beschouwingen over „de grootte van den kringloop der koolzure kalk en de ouderdom der aarde”.

Bovengenoemde proeven brachten hem tot het besluit, „dat al de koolzure kalk, welke de rivieren onophoudelijk aan de zee toevoeren, overmaat is.” <sup>2)</sup>

**SCHLOESING** <sup>3)</sup> heeft reeds 25 jaar geleden er op gewezen, dat de zee de groote regelaar is voor het kooldioxydegehalte der lucht. Volgens **DUBOIS**' berekening vindt men in den oceaan 26,5 maal zooveel kooldioxyde in „losgebonden” toestand als in de lucht in vrijen toestand aanwezig is. Daar in 1 L. zuiver water van 0°, in aanraking met lucht, waarin de koolzuurspanning 0,0003 atm. is, slechts ongeveer 1 mgr. CO<sub>2</sub> oplost, is in zeewater slechts uiterst weinig vrij koolzuur te verwachten.

Het bovenvermelde zich afzetten van calciumcarbonaat in vasten toestand, vindt grootendeels plaats door de in zee levende organismen met kalkschalen.

Dat dit vormen van kalkschalen geen zeer eenvoudig proces is, hebben de tot nu toe verrichte onderzoekingen wel geleerd <sup>4)</sup>, eveneens dat op dit gebied nog veel te experimenteeren valt. Dat niet alleen het calcium, dat aequivalent is met het aanwezige CO<sub>3</sub> en HCO<sub>3</sub>, aan het proces deelneemt, is duidelijk.

In hoeverre ammonia, bij de stofwisseling van de in zee levende organismen gevormd, een rol speelt, zooals **MURRAY** en **IRVINE** <sup>5)</sup> veronderstellen, dient nog nader onderzocht te worden <sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **9**, 12 (26 Mei 1900).

<sup>2)</sup> Hij berekent, dat jaarlijks 2 biljoen KG. calciumcarbonaat uit den opgelosten toestand in den vasten toestand overgaan.

<sup>3)</sup> Compt. rend. **90**, 1410 (1880).

<sup>4)</sup> Zie de literatuur bij **O. von FÜRTH**, Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere, Jena, 1903, blz. 575–585.

<sup>5)</sup> Proc. Roy. Soc. Edinburgh **17**, 90 (1889).

<sup>6)</sup> Over het voorkomen en de opsporing van ammonia in zeewater zie men: **K. BRANDT**, Der Stoffwechsel im Meere; Wissensch. Meeresuntersuch. Abth. Kiel, N. F. Bd. **4** (1899) en Bd. **6** (1902), blz. 46.

Dikwijls nemen ook magnesiumzouten en phosphaten deel aan de schelpvorming.

Ten slotte zij nog vermeld eene interessante waarneming van MURRAY en RENARD <sup>1)</sup>. Terwijl op diepten van 700 tot 1000 vademen nog groote hoeveelheden calciumcarbonaat op den bodem der zee gevonden worden, begint deze bij 1800 tot 2000 vademen <sup>2)</sup> reeds geringer te worden; op diepten van 3000—3500 vademen bleek het calciumcarbonaatgehalte van het bodemmonster nog slechts 0,88% te zijn; bij 3500—4000 vademen en dieper werd of geen of een spoor calciumcarbonaat aangetroffen. Blijkbaar worden de kalkschalen op hun weg naar den bodem reeds opgelost. Het duurt toch 3 tot 6 dagen, eer een schelp eene diepte van 2500 vademen bereikt; vermoedelijk is het koolzuurgehalte <sup>3)</sup> op die groote diepten veel groter dan dicht bij de oppervlakte en wellicht speelt ook de hooge druk <sup>4)</sup> een rol <sup>5)</sup>.

(Wordt vervolgd.)

### Verslag van den keuringdienst van eet- en drinkwaren te Leiden, over 1903.

Aan dit verslag ontleenen wij het volgende:

Over het algemeen werd in vele winkels een merkbare verbetering waargenomen, vooral wat de hoedanigheid der uitgestalde voedingsmiddelen betref. Door het maken van aanmerkingen op de vaak hoogst onzindelijke en daardoor onhygiënische wijze van bewaren van sommige artikelen zijn verbete-

GEELMUYDEN, Om kwantitatief bestemmelse af sövandets kvælstofholdige bestanddele, Videnskabselskabets Skrifter. I. Math. naturv. Kl. Christiania 1902, n<sup>o</sup>. 6.

NATTERER, Chem. Untersuch. im östl. Mittelmeer, Denkschr. Akad. Wissensch. Wien, Math. naturw. Cl. Bde 59 und 60 (1893).

ROMJN, Zur hygienischen Untersuchung des Meerwassers, Ber. deutsch. pharm. Ges. 1898, Heft 9.

BAKHUIS ROOZEBOOM, Recueil d. trav. chim. des Pays-Bas 10, 91 (1891).

Zelf vond ik aan boord v. d. „Wodan” in water van de oppervlakte der Noordzee slechts éénmaal ammonia, n.l. 0.03 mgr. per L. (23 Juli 1903, tusschen 55°35' N.B., 3°24' O.L. en 56°8' N.B., 2°33' W.L.) en nabij May-Island, waaraan de oppervlakte geen ammonia werd aangetroffen, in het water van het bodemmonster (47 M. diepte) 0,05 mgr. per L. (24 Juli).

<sup>1)</sup> Challenger-Report, Deep Sea Deposits, 1891, 278; Proc. Roy. Soc. Edinb. 17, 79—109 (1889).

<sup>2)</sup> 1 vadem = 1,829 M.

<sup>3)</sup> Bij de ontbinding van de doode organismen komt veel koolzuur vrij.

<sup>4)</sup> Op eene diepte van 3500 vademen is de druk meer dan 600 atm.

<sup>5)</sup> Zie over de verandering der oplosbaarheid door druk, BAKHUIS ROOZEBOOM, Die heterogene Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, II, 408 (1904).

ringen tot stand gekomen, al werd geenszins een volmaakte toestand verkregen. Steeds wordt getracht langs minnelijken weg het gewenschte resultaat te verkrijgen, en alleen in geval van keuringsweigering, of wanneer bij herhaling vervalsching geconstateerd is, wordt tot verbaliseeren overgegaan. Vele winkeliers bleken met de keuring ingenomen te zijn en riepen meermalen de hulp van den dienst hiertoe in. De benoeming van de ambtenaren van den Keuringsdienst tot onbezoldigd *Rijksveldwachter* had in verschillende gevallen goede gevolgen.

In het geheel zijn 3102 monsters onderzocht, als volgt verdeeld:

A. Contrôlemonsters „.....	329
B. Gekeurde monsters „.....	2703
C. Monsters, van gemeentewege gezonden .....	58
D. Monsters, op verzoek van particulieren genomen	12

Contrôlemonsters werden genomen van *volle melk*, *tapte-melk*, *karnemelk*, *boter* en *brood*. Onder de gekeurde monsters bevonden zich monsters water, melk, kaas, grutterswaren, azijn, bier, gebruiksartikelen enz. Van gemeentewege werden ingezonden monsters water, levensmiddelen, verfstoffen, ontsmettingsmiddelen etc., terwijl voor particulieren volle melk en duinwater onderzocht werd.

Gedurende de eerste zeven maanden van het jaar werd, evenals vorige jaren, het *water* uit de drinkwaterleiding onderzocht. Verder werden 19 *watermonsters* uit *putten* en *regenbakken*, door de politie genomen, ten onderzoek aangeboden. Evenals uit de onderzoekingen van vorige jaren, bleek ook dit jaar, dat het Leidsche bodemwater onbruikbaar is. De overgrote meerderheid der monsters vertoonde een te hoog gehalte aan organische stof, gepaard met de aanwezigheid van groote hoeveelheid ammoniak of nitraten, terwijl ook het chloorgehalte ver boven dat van goed drinkwater steeg.

De contrôle op den verkoop van *volle melk* had geregeld plaats; zoowel in den winkel als op straat worden monsters genomen. Bij onderzoek bleek, evenals het vorige jaar vermeld is, dat in gevallen van vervalsching gewoonlijk de slijter de schuldige is. De resultaten waren bevredigend. Van de 731 monsters waren 63 of 8.6% van minder deugdelijke en 31 of 4.2% van onvoldoende samenstelling. Het aantal opgemaakte processen-verbaal bedroeg 16, het aantal waarschuwingen 14.

Het gemiddeld vetgehalte der gekeurde monsters over het geheele jaar bedroeg 3,08.

Er werden eenige *bacteriologische onderzoeken* van monsters gesteriliseerde en gepasteuriseerde melk verricht. De uitkomsten van dit onderzoek waren niet zeer bevredigend. Werkelijk steriel waren slechts monsters van één fabrikant, terwijl in vele monsters gepasteuriseerde melk bacteriën werden aangetroffen, welke door verhitting gedurende een half uur op 70° C. werden gedood. In het verslag wordt in verband met deze uitkomst gewezen op de wenschelijkheid, dat van overheidswege voorschriften worden uitgevaardigd, aangevende de eischen waaraan dergelijke melk moet voldoen. Wanneer zich gevallen van febris typhoïdea voordeden, werden vanwege den dienst inlichtingen ingewonnen omtrent de herkomst der door de patienten genuttigde melk, ten einde langs dien weg zoo mogelijk de bron der infectie te leeren kennen.

De kwaliteit der *karnemelk*, die in Leiden verkocht wordt, blijft in het algemeen beslist slecht, een gevolg van de nog steeds heerschende gewoonte om bij het karnen aan de melk water toe te voegen, ten einde z.g. ze op bepaalde temperatuur te brengen. Bovendien bleek dit water in vele gevallen slecht putwater te zijn. Het gehalte aan vetvrije vaste stof schommelde tusschen 3,7 en 9,2%. Toevoeging van 80—135% water aan de verwerkte melk was geen zeldzaamheid.

Enkele partijen *kaas*, op de markt aangeboden, moesten worden afgekeurd. In één geval werden toxinen uit de kaas afgescheiden. Het afkeuren van partijen kaas heeft ten gevolge gehad, dat kaas, waaraan in verregaanden toestand van ontbinding verkeerende stukken voorkomen, bijna niet meer ten verkoop wordt aangeboden. Zoowel onder de duurdere als onder de goedkoopere soorten werd nagenoeg vetvrije kaas aangetroffen.

Bij een uitvoerig *broodonderzoek* bleek, dat wat onder den naam *melkbrood* verkocht wordt, in verreweg de meeste gevallen of als waterbrood of wel als brood, bereid met verdunde of afgeroomde melk, is op te vatten. De wenschelijkheid wordt uitgesproken, dat op het brood worde aangegeven, of het al of niet met volle melk bereid is. Toevoeging van aluin of andere minerale bestanddeelen werd dit jaar niet aangetroffen.

Evenals het vorige jaar werd sterk vervalschte *peper* aange-

troffen. Geconstateerd werd toevoeging van zand, cement, krijt, meel, doodedop, aardnotendoppen, *glaspoeder!* enz. Eén monster vertoonde een aschgehalte van bijna 50%.

In een monster *kaneel* werd poeder van sigarenkistjeshout gevonden. Ook *saffraan* werd tweemaal vervalscht bevonden.

In *bessensap* werd steeds *salicylzuur* aangetroffen, in één monster zelfs **1.34 gram** per Liter. Bij de vermelding van dit feit wordt in het verslag de wenschelijkheid betoogd om vruchtensappen gesteriliseerd in den handel te brengen.

Bij hooge uitzondering werd, in tegenstelling met vroeger, *azijn* aangetroffen die minder dan 2.5% azijnzuur bevatte, hetgeen wordt toegeschreven aan krachtig optreden aan gehouden besprekingen met verschillende leveranciers.

In een partij *koffiestroop* werden loodverbindingen gevonden; arseenhoudende koffiestroop werd niet aangetroffen.

De „asch” van een partijtje *chocolade-sigaren* bestond uit een zinkverbinding.

Uit 12 stuks *aarden pannen* werd bij uitkoken met verdund azijnzuur van 5 tot 163 mg. lood afgescheiden. De winkeliers zijn gewaarschuwd en gewezen op het strafbare feit van het verkoopen van waren, welke voor het leven of de gezondheid schadelijk zijn. Mocht deze maatregel geen verbetering aanbrengen, zoo zal tot verbaliseeren worden overgegaan.

Wegens overtreding der verordening op de keuring van eet- en drinkwaren van 20 Juni 1901 werden 23 *processen-verbaal* opgemaakt, waarvan:

16 wegens het ten verkoop hebben van volle melk van ondeugdelijke samenstelling,

4 wegens het ten verkoop hebben van specerijen van ondeugdelijke samenstelling,

1 wegens weigering van keuring,

1 wegens het afleveren van chocolade-sigaren, ondeugdelijk van samenstelling,

1 wegens belediging van een ambtenaar in de uitoefening zijner bediening.

„In al deze gevallen volgde veroordeeling tot 2 à f 20 boete (subs. 1—5 dagen hechtenis), welke, voor zoover de gevallen betrekking hebben op de verordening op de keuring van eet- en drinkwaren, door B. en Ws. in overeenstemming met art. 5 dezer

verordening in een der plaatselijke nieuwsbladen is bekend gemaakt, een maatregel, die uitstekend werkt, en zonder welken het aantal processen-verbaal ongetwijfeld veel grooter zou zijn."

Het verslag eindigt met de volgende opmerking:

„De resultaten, dit jaar verkregen, zijn, de geringe krachten van den dienst in aanmerking genomen, bevredigend.

Gebleken is dat door strenge contrôle een merkbare verbetering is tot stand te brengen.

Het aantal buiten consumptie gebrachte partijen voedingsmiddelen bedroeg 331 of 12.8% tegen 92 of 4.5% in het vorige jaar; dat dit aantal zooveel grooter is moet hieraan worden toegeschreven, dat het eerste jaar de meeste winkeliers er met eene waarschuwing afkwamen (aantal waarschuwingen 395 of 19% in 1902 en 110 of 4.2% in 1903), terwijl, nu de dienst meer algemeen bekend is, strengere maatregelen kunnen worden genomen."

---

### Personalia, Industriële Mededeelingen, enz.

Bij Kon. Besluit is benoemd tot leeraar aan de R. Hoogere Burgerschool te Groningen Dr. A. W. VISSER, aldaar, thans tijdelijk leeraar.

Aan de Hoogere Burgerschool met vijfjarigen cursus te 's-Gravenhage is benoemd tot tijdelijk leeraar in de scheikunde Dr. J. J. ATTEMA, aldaar.

Bij beschikking van den Minister van Binnenl. Zaken is benoemd, aan de Polytechnische School te Delft, voor het tijdvak van 3 Sept. 1904 tot en met 31 Augustus 1905, tot assistent voor de scheikunde de Heer B. F. P. RÖMER, mijningenieur te Delft.

Aan de pharmaceutisch-chemische afdeling van het chemisch laboratorium der universiteit van Amsterdam is voor het studiejaar 1904/05 benoemd tot assistent de heer J. A. ROBORGH aldaar.

Dezer dagen is aan de vrienden, oud-leerlingen en leerlingen van den onlangs overleden hoogleeraar C. A. LOBRY DE BRUIJN eene circulaire verzonden van den volgenden inhoud:

„L. S.

De firma ADOLF ECKSTEIN te Charlottenburg heeft, op ons verzoek, op zich genomen een heliogravure (formaat 26 × 20 cM.) naar een portret van onzen betreunden LOBRY DE BRUIJN, uit te voeren.

Indien voor pl.m. 50 exemplaren wordt ingeteekend, zal zij het portret voor *f* 2.50 (portovrij) aan de intekenaars toezenden.

Indien ge de heliogravure wenscht te ontvangen, wil dan aan een van ons beiden vóór 10 September a.s. een postwissel van bovengenoemd bedrag doen toekomen.

ERNST COHEN.

P. VAN ROMBURGH."

Mochten er onder onze lezers zijn, die deze circulaire niet ontvangen hebben, dan wordt hun hiermede de gelegenheid geopend zich alsnog vóór 20 September a.s. bij een der genoemde hoogleraren te Utrecht, aan te melden. RED.

Te Utrecht is overleden in den ouderdom van 55 jaar Dr. J. J. COUVÉE, Schoolopziener in het arrondissement Loenen.

De Stct. No. 208 bevat de statuten der Naaml. Vennootsch. Koninklijke Papierfabriek, voorheen Pannekoek en compagnie, te Heelsum, gemeente Renkum. Doel: het vervaardigen van en het handel drijven in papier en wat daartoe in den ruimsten zin behoort. Kapitaal *f* 200,000, waarvan *f* 65,000 geplaatst.

Te Loenen aan de Vecht is gevestigd de Naaml. Vennootsch. chemische en verffabriek „de Vecht”, goedgekeurd bij Kon. Besl. van 11 Aug. 1904; directeuren zijn de H.H. Dr. W. MIDDELBERG en N. K. SCHOUTEN. Doel der vennootschap is de vervaardiging van chemische voortbrengselen en verfstoffen en de handel in deze en aanverwante artikelen.

Met de vestiging dezer vennootschap houdt de firma GRIFIOEN en SCHOUTEN op te bestaan.

---

### Errata.


Blz. 730, regel 7, staat:  $MgSO_4$  0,217, lees:  $MgBr_2$  0,217.

„ 738, „ 8, „ : — 1,181, lees: — 2,181.

---

### Correspondentie.

Hot levensbericht van wijlen Prof. LOBRY DE BRUYN zal door Prof. COHEN en Dr. BLANKSMA gezamenlijk geschreven worden.

 *Boekenlijst Chemisch Jaarboekje.* — Ons wordt verzocht mede te deelen, dat de boeken, aanwezig in het Rijkslandbouwproefstation te Groningen, *niet* worden uitgeleend.

---

### Ingekomen verhandeling.

Dr. F. H. VAN LEENT, De reactiën voorkomende bij de bepaling van het joodgetal.