

# 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.*

---

Nr. 23.

Amsterdam, 9 Juni 1906.

3<sup>e</sup> Jaargang.

---

INHOUD: J. G. MASCHHAUPT, Welke methoden voor het stellen van normaalzuren verdienen de voorkeur met het oog op de gewenschte eenheid van titerstelling tusschen verschillende laboratoria. — Dr. C. VAN EIJK, Het onderzoek naar de aanwezigheid van witten phosphorus in lucifers. I. — Dr. J. DOCTERS VAN LEEUWEN, Een gewijzigd extraktietoestel. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, enz. — Correspondentie.

---

---

## Mededeeling uit het Rijkslandbouwproefstation Goes.

Welke methoden voor het stellen van normaalzuren verdienen de voorkeur met het oog op de gewenschte eenheid van titerstelling tusschen verschillende laboratoria

DOOR

J. G. MASCHHAUPT,

*Scheikundige aan het Rijkslandbouwproefstation, Goes.*

Op de laatste drie Internationale Congressen voor toegepaste scheikunde heeft de kwestie der „Urtitersubstanzen” een onderwerp van bespreking uitgemaakt. Het gold hier niet de vraag, welke stof voor geregelde titerstelling in het laboratorium de meest geschikte is, doch het vinden van die verbinding, welke gerechtigd is in hoogste instantie uitspraak te doen, wanneer geschillen rijzen omtrent den juiststen titer eener normaalvloeistof, in een of ander laboratorium gebruikt. Op het Congres in 1903 te Berlijn gehouden, is de oplossing van dit vraagstuk opgedragen aan eene Commissie, onder voorzitterschap van LUNGE.

De kwestie der titerstelling is hiermede wederom aan de orde ge-

steld en de vakliteratuur der laatste paar jaren geeft uitgebreide verhandelingen over dit onderwerp van SEBELIEN,<sup>1)</sup> SÖRENSEN<sup>2)</sup> en ANDERSEN.

Bij het stellen van normaalzuren is het ons, volgens SEBELIEN, te doen om het H-ion, bij normaalloog om 't OH-ion; gewichtsanalytische methoden zijn dus principieel verkeerd. Ook JUL. WAGNER, O. KÜHLING<sup>3)</sup> en LUNGE<sup>4)</sup> laten zich in denzelfden zin uit. Geheel juist is mijns inziens deze redeneering niet. Zij was dit wèl, wanneer we een directe methode hadden ter bepaling van de H-ionen (resp. OH-ionen). Eene gewichtsanalytische titerstelling is theoretisch evengoed als eene titrimetrische; het onderscheid ligt alleen hierin, dat men bij de eerste zekerheid moet hebben betreffende samenstelling en zuiverheid van het te stellen zuur, terwijl men bij de titrimetrische methode volkomen zeker moet zijn van de samenstelling en zuiverheid der stof, waarmede men het zuur stelt.

SÖRENSEN<sup>5)</sup> wijst op 't groote belang van het onderzoek op vochtgehalte van de „Urtitersubstanz”. Stoffen, welke zich bij verhitting onder vorming van water ontleden, zijn beslist te verwerpen. De eischen, waaraan de stof moet voldoen, worden door hem in dezelfde verhandeling als volgt geformuleerd:

a. „Die Reinheit einer Urtitersubstanz soll durch qualitative Prüfungen untersucht werden, deren Ausführung und deren quantitativer Wert für jede einzelne Urtitersubstanz genau zu bestimmen sind. Jede neu dargestellte Portion einer Titersubstanz muss selbstverständlich der Reinheitsprüfung unterzogen werden.

b. „Ob eine Substanz, deren Reinheit auf die unter a. erwähnte Weise festgestellt ist, als Urtitersubstanz anwendbar ist, muss auf verschiedene Weise, jenach den verschiedenen Substanzen geprüft werden. Diese Prüfung muss aber einen möglichst hohen Grad von Genauigkeit zulassen und braucht nur ein für allemal ausgeführt werden.”

1) Zur Frage der Titerstellung von Normalsäuren von JOH. SEBELIEN, Chem. Zeitung, 47, 638 (1905).

2) Ueber die Anwendung des normalen Natriumoxalats in der Maassanalyse von S. P. L. SÖRENSEN. Zeitschr. f. anal. Chem. 1903, 333.

Ueber die Prüfung und die Anwendung normalen Natriumoxalats in der Titiranalyse, zelfde tijdschrift 1903, 512.

Zur Frage über einheitliche Titersubstanzen, ibid. 1905, 141.

Ueber die Anwendung von Natriumoxalat und Natriumcarbonat als Urtitersubstanzen in der Azidimetrie von SÖRENSEN und ANDERSEN, ibid. 1905, 156.

3) Bericht des intern. Kongresses für angew. Chemie, Bd. I.

4) Chem. technische Untersuchungsmethoden, 1 Bd., 5de druk.

5) Zur Frage über... etc., Zeitschr. f. anal. Chemie, 1905, 141.

Het onderzoek op zuiverheid en bruikbaarheid voor het door SÖRENSEN aanbevolen normale natriumoxalaat wordt in deze publicatie uitvoerig behandeld.

Bij de vraag, welke stof voor het stellen onzer normaaloplossingen in 't laboratorium het meest geschikt is, mogen ongetwijfeld bovenstaande beschouwingen niet uit 't oog verloren worden. Maar aan den anderen kant moet voor dit doel de manipulatie eenvoudig zijn en ook in handen van minder ervaren analytici zekere resultaten geven.

De eerste voorwaarde, waaraan de stof ook voor ons doel moet beantwoorden, is: constante samenstelling. Eene verbinding als het kaliumtetraoxalaat, nog onlangs door F. MACH <sup>1)</sup> aanbevolen, is te verwerpen, omdat de samenstelling niet constant is. MACH zelf geeft aan, dat de zuiverheid gecontroleerd moet worden door eene kalium- en eene oxaalzuurbepaling. Tegen een dergelijk quantitatief onderzoek op zuiverheid bestaat in principe geen bezwaar: slechts moeten de onvermijdelijke analysefouten dier bepalingen zóó klein zijn, dat ze niet in aanmerking komen bij de grootte der fouten, welke aan de later uit te voeren titreering verbonden zijn. Dit nu is niet het geval bij de kalium- en oxaalzuurbepaling in 't tetraoxalaat.

Stoffen, welke kristalwater bevatten, zijn altijd bedenkelijk; 1<sup>o</sup>. omdat zij aan verweering onderhevig zijn; 2<sup>o</sup>. omdat men zich niet gemakkelijk kan overtuigen of ze nog hygroscopisch vocht bevatten, en ze niet verhit kunnen worden om mogelijk aanwezig hygroscopisch water te verwijderen.

Daar we aan de bruikbaarheid voor geregelde controle onzer normaalvloeistoffen iets van de zekerheid, welke ideale „Urtitersubstanzen” bieden, moeten opofferen, dienen we als stelregel aan te nemen dat de normaalvloeistoffen steeds op twee verschillende verbindingen gesteld worden.

De volgende methoden werden door mij met elkander vergeleken bij de bepaling van de sterkte van  $\frac{N}{2}$  zwavelzuur.

1. De bariumsulfaatmethode.
2. Droogdampen met ammoniak en wegen van het gevormde ammoniumsulfaat.
3. Neutraliseeren van het zuur met eene bekende hoeveelheid ammoniak, verkregen door destillatie van zuiver ammoniumsulfaat met magnesiumoxyde.

<sup>1)</sup> Die Bestimmung des Titers der für Stickstoffbestimmungen dienenden Lauge, von F. MACH, Landw. Vers.st Bd. 63, 71 (1905).

4. Het stellen met watervrij oxaalzuur.
5. " " " natriumcarbonaat.
6. " " " natriumoxalaat.

Het zwavelzuur, dat voor het onderzoek gebruikt werd, diende om bij ammoniakdestillaties (eiwitbepalingen) voorgelegd te worden. De sterkte zal daarom worden uitgedrukt in het aantal cc.  $\frac{N}{10}$  zuur, waarmede 10 cc. van het zuur corresponderen.

De gevonden cijfers zijn samengebracht in twee tabellen.

Tabel I heeft betrekking op den eersten voorraad zuur.

" II. " " " " " tweeden " "

1. *Bariumsulfaatmethode*. Vooral deze methode werd jaren lang als een zeer nauwkeurige beschouwd. De omzetting toch zou volkomen zijn, terwijl de uiterst geringe oplosbaarheid van het  $BaSO_4$  ook bij langdurig uitwasschen elk verlies buitensloot. Wel was bekend dat, wanneer de præcipitatie plaats had in tegenwoordigheid van andere stoffen, deze soms hardnekkig door 't neerslag werden vastgehouden, doch bij de titerstelling waren dergelijke bronnen van fouten buitengesloten. Later bleek, dat bij snelle præcipitatie  $BaCl_2$  meegesleurd wordt.

Naar aanleiding van de zeer uiteenlopende resultaten verkregen bij de bepaling van het zwavelgehalte in een en hetzelfde pyrietmonster door verschillende laboratoria, werd door LUNGE en STIERLIN <sup>1)</sup> de invloed van het meer of minder snel toevoegen van het chloorbarium nagegaan. Hun bleek, dat bij langzame præcipitatie de fout door meesleepen van bariumchloride nagenoeg gecompenseerd wordt door 't in oplossing blijven van wat bariumsulfaat. Het resultaat zou 0,05 % te laag zijn. Werd het bariumchloride in eens toegevoegd, dan werd ongeveer 9 × meer bariumchloride meegesleurd en het zwavelzuurgehalte 0,4 % te hoog gevonden.

De resultaten, verkregen bij langzame præcipitatie, zouden volgens LUNGE en STIERLIN met die langs titrimetrischen weg gevonden overeenstemmen.

De bepaling werd door mij op de volgende wijze uitgevoerd. 10 cc. van het te stellen zuur (ongeveer  $\frac{1}{2}$  N) werden verdund tot  $\pm$  250 cc. onder toevoeging van 5 cc. zoutzuur (1 : 10). Bij de kokende vloeistof werd vervolgens druppel voor druppel 8—9 cc. eener heete  $BaCl_2$ -op-

<sup>1)</sup> Zur Bestimmung der Schwefelsäure durch die Chlorbariumfällung bei der Gegenwart störender Substanzen, von G. LUNGE und S. STIERLIN, Zeitschr. f. angew. Chemie 1905, 1921.

lossing (1 : 10) gevoegd, waarna het bekersglas eenige uren boven een kleine vlam werd geplaatst. Na affiltreeren van de heldere vloeistof werd 't neerslag opgekookt met 50 cc. water en 1 cc. verdund zoutzuur. Filter met neerslag werden na drogen te zamen verascht.

Drie bepalingen gaven resp.:

BaSO <sub>4</sub>	0.5843	0.5844	0.5856 gram.
Normaliteit van het zuur	0.5005	0.5006	0.5017
	gemiddeld	0.5010	

Vervolgens werd het zwavelzuur gepræcipiteerd door het BaCl<sub>2</sub> nu niet druppelsgewijze doch in eens toe te voegen. Gevonden werd:

BaSO <sub>4</sub>	0.5908	0.5896	0.5890 gram.
Normaliteit van het zuur	0.5061	0.5051	0.5046
	gemiddeld	0.5053.	

In het tweede geval was het resultaat dus 0.8 % hooger dan in 't eerste; een verschil  $2 \times$  zoo groot als door LUNGE en STIERLIN gevonden.

Reeds de invloed, welken het resultaat ondervindt van de wijze van præcipitatie, maakt deze methode niet aanbevelenswaardig voor 't stellen van normaalvloeistoffen. Wil men zekerheid hebben dat op verschillende laboratoria, welke zich bezig houden met dezelfde soort onderzoekingen (b.v. de landbouwproefstations), de normaaloplossingen onderling overeenstemmen, dan is deze wijze van stellen bepaald te verwerpen. Verder bestaat de kans dat het glas van de flesch, waarin men het normaalzuur bewaart, op den duur wordt aangetast, waardoor de normaliteit van het zuur terugloopt, hetgeen wel aan 't licht komt bij een herhaling van het stellen langs titrimetrischen weg, doch niet bij bepaling van het SO<sub>4</sub>-ion. Ook wanneer bij de bereiding van het normaalzuur een zuur is gebruikt, dat verontreinigd is met andere zuren of met sulfaten, komt men tot een foutieven titer.

2. *Bepaling als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.* Deze methode is het'eerst aanbevolen door M. WEINIG<sup>1)</sup>. Ze is zeer zeker aanlokkelijk door eenvoudigheid en snelheid van uitvoering. 10 cc. van het zuur worden in een gewogen platinaschaal met een overmaat ammoniak drooggedampt en vervolgens gedurende een half uur bij 115°–120° gedroogd. Het (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is niet hygroscopisch, zoodat de weging geen bezwaar oplevert. F. S. SHIVER<sup>2)</sup> wees er op dat eenmaal droogdampen met NH<sub>3</sub> niet voldoende is, omdat zich bij het indampen een zuur zout

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 204 en Zeitschr. f. anal. Chem. 1893, 450.

2) Journ. of the Amer. Chem. Soc. 17, 351; Zeitschr. f. anal. Chem. 1898, 385.

vormt. Na tweemaal droogdampen wordt echter steeds een gewicht gevonden, dat bij herhaling der bewerking niet meer verandert.

Het nadeel, aan deze methode verbonden, is hetzelfde als dat waarop bij de  $\text{BaSO}_4$ -methode gewezen werd: bij gebruik van niet volkomen zuiver  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , of bij aantasten van het glas der flesch, krijgt men onjuiste resultaten.

3. *Destillatie van  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .* Worden de normaaloplossingen hoofdzakelijk gebruikt voor stikstofbepalingen, dan heeft deze methode voor dat men de titratie onder dezelfde condities ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oplossing van dezelfde concentratie, — zelfde indicator) werkt als bij de bepalingen, waarvoor het normaalzuur bestemd is <sup>1)</sup>. Het ammoniumsulfaat wordt verkregen door het zuivere zout uit den handel twee maal om te kristalliseeren, en de koude, verzadigde oplossing van het gezuiverde zout onder gedurig roeren te laten druppelen in het dubbele volume sterken alcohol. Het zoo verkregen amorphe zout wordt op een zuigtrechter gebracht, met alcohol en daarna met afgekoeld water nagewassen, en vervolgens gedroogd en fijn gewreven.

Voor iedere titerstelling wordt eene kleine hoeveelheid (zóó gekozen dat men later slechts met enkele cc.  $\frac{N}{10}$  loog behoeft terug te titreeren), nogmaals in een weegfleschje in de waterstof een paar uur gedroogd, en vervolgens met  $\text{MgO}$  gedestilleerd, waarbij het te stellen zuur wordt voorgelegd. Voor het opvangen van het destillaat mag slechts een kolf van JENA-glas gebruikt worden, omdat anders bij het uitkoken van het destillaat niet onbelangrijke fouten kunnen ontstaan. Steeds moet een blinde proef gedaan worden, waarvan de uitkomst opgeteld wordt bij het aantal cc.  $\frac{N}{10}$  loog, waarmee na de  $\text{NH}_3$ -destillatie wordt teruggetitreerd.

Bij het titreeren werd als indicator lakmoïd gebruikt.

4. *Het stellen met watervrij oxaalzuur.* Afgezien van de vraag of men het watervrije oxaalzuur beschouwen mag als een „Urtiter-substanz”, heeft het toch ongetwijfeld dit groote voordeel, dat men zich gemakkelijk voor tal van jaren door ééne bereiding tenminste een onveranderlijke, al is het misschien ook niet een absoluut juiste, basis voor het stellen zijner normaaloplossingen kan verschaffen.

Het watervrije oxaalzuur werd door mij als volgt bereid. Zuiver oxaalzuur uit den handel wordt opgelost in kokend zoutzuur van 1.07 s. g. Onder voortdurend roeren koelt men snel met ijs af; het

<sup>1)</sup> F. MACH. l. c.

aldus verkregen fijne kristalmeel wordt op een zuigtrechter gebracht en een paar maal met HCl gedekt. Daarop wordt het nogmaals uit zoutzuur, en vervolgens op dezelfde wijze eenige malen uit water omgekristalliseerd, totdat het oxaalzuur geen chloorreactie meer vertoont. Nadat het kristalmeel aan de lucht gedroogd is, wordt het 5 à 6 uur op 60° verhit, waardoor bijna al het kristalwater verdwijnt. Voor elke titerstelling wordt de hiervoor benodigde hoeveelheid oxaalzuur nogmaals 3 à 4 uur bij  $\pm 70^\circ$  gedroogd.

Het stellen van het half normaal zwavelzuur werd nu zóó uitgevoerd dat na elkander 10 cc. van het zuur en een bekende hoeveelheid oxaalzuur met dezelfde loog getitreerd werden, terwijl de hoeveelheid oxaalzuur zóó gekozen werd, dat bij de beide titraties ongeveer evenveel cc. loog verbruikt werden. Hierdoor is men onafhankelijk van de juistheid van de buret en van het meer of minder „naloopen.”

Voor het oplossen van het oxaalzuur moet natuurlijk gedestilleerd water gebruikt worden, dat vooraf in een kolf van JENA-glas is uitgekookt. Verder dient men er voor te zorgen, dat bij beide titraties het vloeistofvolume hetzelfde is, b.v. 100 cc.

5. *Het stellen met natriumcarbonaat.* De watervrije soda voor de titerstelling wordt verkregen door verhitting van natriumbicarbonaat of van de waterhoudende verbinding. Bij de verhitting vormt zich echter altijd wat natriumhydroxyde, waarom LUNGE voorgesteld heeft om niet boven 300° te verhitten. Zelfs dan nog ontwijkt er wat CO<sub>2</sub>; de invloed hiervan op het resultaat is echter zóó gering, dat ze voor ons doel buiten rekening kan blijven<sup>1)</sup>. Ook SÖRENSEN<sup>2)</sup> acht het natriumcarbonaat voor gewone onderzoeken evengoed als het oxalaat; het moet bij 360° gedroogd worden boven een spiritusvlam, en, wanneer groote nauwkeurigheid vereischt wordt, moet men steeds eene bepaling van het CO<sub>2</sub>-verlies uitvoeren. In eene onlangs verschenen verhandeling<sup>3)</sup> komen SÖRENSEN en ANDERSEN tot de conclusie dat het CO<sub>2</sub>-verlies, wanneer men bij 270–295° droogt, zelfs bij zeer nauwkeurige bepalingen niet in aanmerking komt.

Het natriumbicarbonaat, voor deze proeven gebruikt, werd bereid door het inleiden van CO<sub>2</sub> in een koud verzadigde natriumcarbonaat-

1) SEBELIEN l.c.

2) Ueber die Anwendung von Natriumoxalat und Natriumcarbonat als Urtitersubstanz in der Azidimetrie, Zeitschr. f. anal. Chem. 1905, 156.

3) Ibid. 1906, 217.

oplossing, welke verkregen was door het zuivere zout uit den handel vijfmaal om te kristalliseeren.

Het stellen van het zuur geschiedde op de volgende wijze. Het bicarbonaat werd een half uur in een gewogen platinakroes verhit boven een spiritusvlammetje van  $\pm 4$  cm., waarvan de punt bijna den bodem der kroes raakte (temperatuur naar schatting ruim  $300^\circ$ ). Na afkoeling boven zwavelzuur werd de kroes gewogen en vervolgens geplaatst in een hoog JENA-bekerglas, waarin van te voren 10 cc. van het zuur gepipetteerd waren. Om eene te plotseling inwerking van het zuur, waardoor kans op verlies zou kunnen ontstaan, te voorkomen, werd eerst in de kroes wat gedestilleerd water gebracht en pas daarna omgekanteld. Op een waterbad werd vervolgens de grootste hoeveelheid  $\text{CO}_2$  uitgedreven. De inhoud werd nu overgespoeld in een Erlenmeyer van JENA-glas, het volume op 300 cc. gebracht, en de vloeistof zoolang gekookt, tot het volume vermindert was tot 200 cc. SÖRENSEN voert gedurende het koken  $\text{CO}_2$ -vrije lucht door; dit werd door mij achterwege gelaten, omdat deze bewerking voor ons doel te omslachtig is. De geringe sporen  $\text{CO}_2$ , die misschien nog achterblijven, leveren bij 't titreeren met phenolphthaleïne als indicator geen moeilijkheden op. Wel kan 't gebeuren dat de oplossing een oogenblik zwak rood getint is, om daarna weer kleurloos te worden, maar of dit wel een gevolg is van de aanwezigheid van sporen  $\text{CO}_2$  valt te betwijfelen; 't lijkt mij niet onwaarschijnlijk dat hier de hydrolyse van het natriumzout van phenolphthaleïne in 't spel is; phenolphthaleïne toch gedraagt zich als een zeer zwak zuur. Het toevoegen van  $\frac{N}{10}$  loog wordt voortgezet totdat de vloeistof, bekeken tegen een witten achtergrond, slechts nauwelijks zichtbaar rose is getint, en deze kleuring gedurende enkele minuten zichtbaar blijft. Zooals uit tabel I blijkt, werd volgens deze methode een belangrijk lagere sterkte voor het zuur gevonden dan met de andere methoden, de bariumsulfaatmethode uitgezonderd. Daar dit resultaat zoo afwijkend was van het door SÖRENSEN e.a. gevonden, werd deze wijze van titerstelling herhaald met zuiver watervrij natriumcarbonaat van E. MERCK <sup>1)</sup>. De uitkomsten zijn te vinden in tabel II, zij stemmen nu beter met de overige cijfers overeen. Welke verontreiniging de oorzaak is van de te lage uitkomst is nog niet nader nagegaan.

<sup>1)</sup> Daar de voorraad zuur, waarmede de eerste bepalingen werden gedaan, verbruikt was, moest dit geschieden met nieuw zuur. De cijfers, op dit zuur betrekking, hebbende, zijn opgenomen in tabel II.



Om te zien, welken invloed te sterk gloeien op 't resultaat heeft, werden twee bepalingen gedaan, waarbij met een flinke spiritusvlam verhit werd gedurende drie kwartier. De uitkomsten waren: 10 cc. zuur = 50,30 - 50,36 cc.  $\frac{N}{10}$ , gemiddeld dus 50,33, terwijl op de boven beschreven wijze verhit als resultaat werd gevonden 50,42. De invloed van te sterk verhitten is dus niet zóó groot dat men, althans voor ons doel, angstvallig met een thermometer de temperatuur zou behoeven te controleren.

Met het niet gedroogde natriumcarbonaat werd gevonden 10 cc. = 50,59 cc.  $\frac{N}{10}$ .

6. *Het stellen met Natriumoxalaat.* Hiervoor kan in hoofdzaak verwezen worden naar de verhandelingen van SÖRENSEN. Gebruikt werd het door KAHLBAUM in den handel gebrachte „Natriumoxalaat nach SÖRENSEN.” Bij gebrek aan een spiritusbrander moest de verhitting van het oxalaat geschieden met een lichtgasvlam, wat volgens SÖRENSEN slechts geringe verschillen zou geven.

In een platinakroes werd afgewogen  $\pm$  650 mgr. natriumoxalaat; eerst werd met gesloten kroes zacht verhit om verstuiving te voorkomen en daarna sterker. Om alle kool te verbranden moet de massa ten slotte gesmolten worden. Noodzakelijk is dit laatste niet, de kleine hoeveelheid kool hindert bij het titreren weinig. Is de hoeveelheid kool te groot dan kan men affiltreren, wat geen bezwaar is, omdat de vloeistof dan nog slechts enkele cc. vrij zuur bevat. De behandeling na 't gloeien is dezelfde als bij 't natriumcarbonaat.

Vergelijkt men in de tabellen I en II de uitkomst der titerstelling met natriumoxalaat met de andere cijfers, dan blijkt dat bij de eerste reeks bepalingen deze methode een betrekkelijk hoogere uitkomst heeft gegeven dan bij de tweede reeks. B.v. tabel I: met natriumoxalaat 50,28 en volgens de destillatiemethode 50,30, verschil - 0,02; tabel II: met natriumoxalaat 50,44, volgens de destillatiemethode 50,53, verschil - 0,09. Het verschil zit misschien hierin, dat bij de eerste reeks de platinakroes bij 't gloeien geplaatst was in een driehoek en de kroes dus geheel door de verbrandingsgassen omgeven was, terwijl bij de tweede reeks bepalingen de kroes geplaatst was in een asbestplaat van  $\pm$  18 cm<sup>2</sup>, zooals in de laatste publicatie van SÖRENSEN<sup>1)</sup> wordt

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1906, 217.

aanbevolen; op deze wijze werkende, zou elke opname van zwavelzuur uit 't lichtgas zijn buitengesloten 1).

De verschillende methoden nagaande, kom ik, ook in verband met cijfers der tabellen, tot de volgende conclusies:

1. De bariumsulfaatmethode en de methode: droogdampen met ammoniak verdienen geen aanbeveling.
2. De oxaalzuur-methode geeft nog al uiteenloopende cijfers.
3. De titerstelling door destillatie van ammoniumsulfaat geeft wel onderling goed overeenstemmende, doch ten opzichte van de natriumoxalaat-methode te hooge cijfers 2).
4. De methoden: verhitten van natriumcarbonaat-MERCK en van natriumoxalaat geven goed overeenstemmende resultaten. — De verschillende cijfers der Na-oxalaat-methode loopen echter nogal uiteen.

TABEL I.

	Barium-sulfaat-methode	Droogdampen met NH <sub>3</sub>	Destillatie van (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Oxaalzuur	Verhitting van NaHCO <sub>3</sub>	Natrium-oxalaat
10 cc. zuur =	<b>50,06</b> cc. $\frac{N}{10}$	50,29 cc. $\frac{N}{10}$	50,29 cc. $\frac{N}{10}$	50,27 cc. $\frac{N}{10}$	<b>50,07</b> cc. $\frac{N}{10}$	50,26 cc. $\frac{N}{10}$
	50,06 "	<b>50,20</b> "	50,31 "	50,16 "	50,13 "	50,22 "
	<b>50,17</b> "	50,29 "	50,30 "	50,24 "	<b>50,16</b> "	50,28 "
		50,35 "	<b>50,27</b> "	50,20 "	50,14 "	50,31 "
		50,32 "	<b>50,32</b> "	<b>50,11</b> "	50,08 "	50,32 "
		50,29 "		<b>50,33</b> "	50,08 "	50,26 "
		<b>50,41</b> "			50,12 "	50,22 "
		50,33 "			50,16 "	<b>50,21</b> "
						50,38 "
						50,28 "
						<b>50,39</b> "
						50,26 "
Gemiddeld	<b>50,10</b> cc. $\frac{N}{10}$	<b>50,31</b> cc. $\frac{N}{10}$	<b>50,30</b> cc. $\frac{N}{10}$	<b>50,22</b> cc. $\frac{N}{10}$	<b>50,12</b> cc. $\frac{N}{10}$	<b>50,28</b> cc. $\frac{N}{10}$

1) Dit punt zal nog nader onderzocht worden.

2) Volgens GLASER (Indikatoren der Alkalimetrie und Azidimetrie, S. 37) zouden met ammoniumsulfaat of — chloride meestal te hooge resultaten gevonden worden door de aanwezigheid van pyridinverbindingen, die niet door omkristallisatie verwijderd worden. Dit zal nog nader onderzocht en nagegaan worden of het niet mogelijk is een volkomen zuiver zout te bereiden, b.v. door verhitting van het sulfaat met sterk zwavelzuur om de pyridinverbindingen te destrueeren en vervolgens het ammoniak af te destilleeren in zuiver zwavelzuur.

Op grond van dit onderzoek meen ik, dat de meeste aanbeveling verdienen de methoden: destillatie van ammoniumsulfaat en verhitten van natriumcarbonaat (MERCK). Niet alleen dat deze methoden cijfers geven, die onderling minder verschillen dan bij de andere me-

TABEL II.

	Verhitting van NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> van MERCK	Natrium- oxalaat	Destillatie van (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Oxaalzuur
10 cc. zuur =	<b>50,35</b> cc. $\frac{N}{10}$	<b>50,45</b> cc. $\frac{N}{10}$	<b>50,40</b> cc. $\frac{N}{10}$	50,56 cc. $\frac{N}{10}$	50,50 cc. $\frac{N}{10}$
	50,36 "	50,41 "	50,40 "	50,50 "	50,49 "
	50,37 "	<b>50,39</b> "	<b>50,50</b> "		50,49 "
	<b>50,39</b> "	50,43 "	50,46 "		
Gemiddeld	<b>50,37</b> cc. $\frac{N}{10}$	<b>50,42</b> cc. $\frac{N}{10}$	<b>50,44</b> cc. $\frac{N}{10}$	<b>50,53</b> cc. $\frac{N}{10}$	<b>50,50</b> cc. $\frac{N}{10}$

thoden het geval is, ze laten bovendien aan eenvoudigheid van uitvoering niets te wenschen over, waardoor ze voor ons doel te verkiezen zijn boven het stellen met behulp van natriumoxalaat. Wil men ten overvloede nog een derde cijfer verkrijgen, dan is aan te bevelen voor nauwkeurige analyses het natriumoxalaat van SÖRENSEN of anders het watervrije oxaalzuur.

Ten slotte zou het aanbeveling verdienen, dat de laboratoria, die zich willen verzekeren van de onderlinge overeenstemming hunner normaaloplossingen, *gezamenlijk* de benodigde reagentia aanschaffen; hiermede is de laatste kans voor het optreden van verschillen buitengesloten.

GOES, Mei 1906.

## Het onderzoek naar de aanwezigheid van witten phosphorus in lucifers

DOOR

C. VAN EIJK.

I.

Vroeger<sup>1)</sup> heb ik reeds met een enkel woord gewezen op het belang van een goede methode van phosphorbepaling in lucifers en ook op de moeilijkheden, die zich bij toepassing van de methode van

<sup>1)</sup> Dit weekblad, 1905, No. 34.

MITSCHERLICH kunnen voordoen, en zooals ik daarbij mededeelde lag het in mijn plan het phosphoronderzoek later uitvoeriger te bespreken.

Hoewel ik over de omzetting van rooden in witten phosphorus nog geen volledige quantitatieye uitkomsten heb, meen ik de mededeeling van mijn resultaten niet langer te moeten uitstellen, waar in dit weekblad <sup>1)</sup> door prof. ARONSTEIN een methode voor phosphorbepaling wordt beschreven, die het gevolg is van mijn onderzoek over het phosphoresquisulfuur.

\* \* \*

Hoewel in de Phosphorluciferswet 1901, die is uitgevaardigd om de arbeiders te beschermen tegen het nekrosegevaar, in de eerste plaats is opgenomen het verbod van fabrikage van witten-phosphorus-houdende lucifers, komen er ook bepalingen in voor om het verkoopen en het invoeren uit het buitenland van deze lucifers te beletten.

Dit laatste klaarblijkelijk met het doel om de Nederlandsche fabrikanten te beschermen tegen buitenlandsche concurrentie. Het ligt trouwens voor de hand, dat een groote onbillijkheid zou worden begaan, wanneer verbod van fabrikage niet gepaard ging met verbod van invoer en verkoop.

Bij de toepassing van de Boterwet is het gebleken en ook bij de Phosphorluciferswet, van hoe grooten invloed de methode van chemisch onderzoek is op de uitwerking, die deze wetten zullen hebben.

Voor een goede toepassing der Phosphorluciferswet is het van belang, dat de methode van onderzoek altijd juiste resultaten geeft, zeer gevoelig is, en ook dat een eenmaal vastgestelde methode niet vervangen wordt door andere, die in gevoeligheid veel van de eerste verschillen.

De toepassing van een onjuiste methode, zooals b.v. de MITSCHERLICH'sche methode is, geeft aanleiding dat aan de fabrikanten geweigerd wordt ook phosphorvrije sesquisulfuurlucifers te vervaardigen, waardoor zij in hun bedrijf geschaad kunnen worden. Een gevoelige methode is wenschelijk, omdat bij het verwerken van de pâte de witte phosphorus gedeeltelijk geoxideerd wordt en de grondstoffen dus altijd grooter hoeveelheid phosphorus bevatten dan in de lucifers kan worden aangetoond.

Indien bij wisseling van methoden de gevoeligheid verkleind wordt, kan het voorkomen, dat de invoer wordt toegestaan van lucifers, die te voren door de Nederlandsche fabrikanten niet vervaardigd mochten worden. Wel zal bij de verandering van de methode ook het ver-

<sup>1)</sup> No. 18, 1906.

vaardigén weer toegestaan zijn, doch de schade van het vroegere verbod is daarmee niet hersteld.

\* \* \*

De methode van onderzoek, ingevolge art. 9 der Phosphorluciferswet voorgeschreven, is de methode van MITSCHERLICH, met dien verstande, dat — indien bij het volgen van die methode geen witte phosphorus wordt gevonden — de lucifers met benzol zullen worden geëxtraheerd en na van benzol te zijn bevrijd opnieuw volgens de methode van MITSCHERLICH zullen worden onderzocht.

Het extraheeren met benzol heeft ten doel de terpentijn te verwijderen, indien deze is bijgevoegd om het lichten van den phosphorus te verhinderen.

Afgezien van dit uittrekken met benzol, waardoor niet alleen de terpentijn maar ook de witte phosphorus wordt verwijderd, zou de methode van MITSCHERLICH van toepassing kunnen zijn, indien witte phosphorus de eenige stof was, die het bekende lichten vertoonde.

Dat ook phosphorsesquisulfaat,  $P_4S_3$ , een dergelijk lichtverschijnsel geeft bij de MITSCHERLICH'sche proef, heb ik op de volgende wijze aangetoond.<sup>1)</sup>

250 mgr. phosphorsesquisulfaat van de firma SIEGFRIED te Zofingen (dat zooals mij later bleek reeds vrij was van witten phosphorus), aan de proef van MITSCHERLICH onderworpen, vertoonde een duidelijk, hoewel zwak lichtverschijnsel, dat bij destillatie meer dan 30 uur aanhield.

Het samengaan van het zwakke lichten met den längen duur van het lichten maakte het reeds waarschijnlijk dat hier aan een andere oorzaak dan de witte phosphorus moest gedacht worden.

Om dit te bewijzen werd het sesquisulfaat herhaalde malen uit  $CS_2$  omgekristalliseerd. Ook dit omgekristalliseerde  $P_4S_3$  vertoonde nog hetzelfde lichten als vóór het omkristalliseeren en van niet korteren duur.

Hoewel het nu waarschijnlijk was dat het zwakke lichten moest worden toegeschreven aan het sesquisulfaat, dat reeds beneden  $100^\circ C.$  van zelf ontbrandt, zou het toch ook nog het geval kunnen

<sup>1)</sup> Dit onderzoek en ook de gewijzigde methode van MITSCHERLICH, zijn in Januari 1903 medegedeeld in een rapport, door Mej. NUYSINK, adjunct-inspectrice van den arbeid en mij, als deskundigen, bedoeld bij art. 9 der Phosphorluciferswet, uitgebracht. Zie ook MAI und SCHAFFER, Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch., Maart 1903; VIGNON, Comptes Rendus, Mei 1905.

Later is mij gebleken, dat Prof. MÖRNER in een Zweedsch pharmaceutisch tijdschrift in 1901 hetzelfde verschijnsel reeds medegedeeld heeft.

zijn, dat bij het omkristalliseeren niet alle witte phosphorus verwijderd werd.

Voor de aannahme, dat  $P_4S_3$  in het donker licht, hoewel pas bij hooger temperatuur dan de witte phosphorus, pleitte ook nog de volgende proef.

In een waterbad werden tegelijkertijd verhit een reageerbuis met 250 mgr. uit  $CS_2$  omgekristalliseerd phosphorsesquisulfaat en een reageerbuis met 250 mgr. van hetzelfde sesquisulfaat, waarbij geringe sporen witte phosphorus, n.l. 0.02 %, gevoegd waren.

De tweede reageerbuis begon reeds beneden  $60^\circ C.$  te lichten, de eerste pas boven  $70^\circ C.$

(Waarschijnlijk zou ook hierop een methode te baseeren zijn, om witten phosphorus naast phosphorsesquisulfaat aan te toonen).

Om echter volkomen zekerheid te hebben moesten het sesquisulfaat en de witte phosphorus gescheiden worden. Pogingen om dit met een of ander oplosmiddel te doen mislukten.

Beter resultaat gaf de volgende methode.

Wordt omgekristalliseerd sesquisulfaat in den toestel van MITSCHERLICH gedestilleerd met een oplossing van loodacetaat, dan wordt geen lichtverschijnsel waargenomen. Het sesquisulfaat wordt n.l. door het loodacetaat ontleed.<sup>1)</sup>

Daar witte phosphorus door de loodacetaatoplossing niet wordt aangetast, was hiermede aangetoond dat het lichtverschijnsel aan het sesquisulfaat zelf was toe te schrijven.

Het toevoegen van loodacetaatoplossing stelt nu ook in staat om witten phosphorus naast phosphorsesquisulfaat aan te toonen en wel bleek bij nader onderzoek dat nog zeer kleine hoeveelheden phosphorus met zekerheid aan te wijzen zijn.

Om de gevoeligheid van deze gewijzigde methode van MITSCHERLICH te beproeven werd als volgt te werk gegaan.

Verschillende mengsels van phosphorsesquisulfaat en phosphorus werden in zwavelkoolstof opgelost en daarna in een koolzuurstream van de zwavelkoolstof bevrijd. Het residu werd dan gebracht in een kolf, waarin te voren een loodacetaatoplossing is verwarmd, b.v. 100 cM<sup>3</sup>. water met 25 cM<sup>3</sup>. verzadigde loodacetaatoplossing.

Bij destillatie was dan duidelijk een voortschrijdende lichtende ring waar te nemen, indien de hoeveelheid witte phosphorus niet kleiner was dan 0.02 mgr.

<sup>1)</sup> Bij het onderzoek van lucifers kreeg ik ook sesquisulfaatlucifers onder handen, die niet lichtten; in de p ate van deze lucifers kwam ook een loodzout voor.

De hoeveelheid sesquisulfuur had geen invloed; of bij de 0.02 mgr. witte phosphorus 10 mgr. sesquisulfuur gemengd was (d.i. 0.2 % P) of b.v. 40 mgr. (d.i. 0.05 % P) sesquisulfuur, het lichten was even duidelijk waar te nemen. De gevoeligheid van deze methode kan nog vergroot worden door een kleine wijziging aan den koeler. Hierop kom ik terug bij de bespreking van den invloed, dien terpen-tijn op het lichten heeft.

Onder de „strike-anywhere” lucifers, die ter vervanging van de witte-phosphorlucifers gefabriceerd worden, komt tegenwoordig veel in den handel voor een soort, waarvan de pâte rooden phosphorus bevat.

En ook de roode phosphorus kan aanleiding geven tot een licht-verschijnsel, indien voor het onderzoek de MITSCHERLICH'sche methode wordt toegepast.

Bij het onderzoek van lucifers volgens deze methode was mij opgevallen, dat behalve het phosphorlichten en het zwakkere sesquisul-fuurlichten somtijds een flikkerend licht verschijnsel werd waargenomen, dat bij het onderzoek van dezelfde soort lucifers niet altijd optrad.

Het bleek mij, dat dit altijd het geval was bij lucifers, die rooden phosphorus bevatten en waarvan de houtjes gezwaveld waren.

Bij niet gezwavelde houtjes kwam het verschijnsel niet voor. De zwavel scheen dus de oorzaak te zijn, dat roode phosphorus lichtte.

Zekerheid hieromtrent gaven de volgende proeven.

Verschillende mengsels van zuiveren rooden phosphorus en zuivere zwavel (die te voren op de aanwezigheid van witten phosphorus waren onderzocht), werden met water gedestilleerd en al deze mengsels gaven het bovengenoemde lichtverschijnsel, indien de hoeveelheid zwavel niet grooter genomen werd dan 4 S op 1 P. Vooral, wanneer loodacetaat wordt toegevoegd om 't  $H_2S$ , dat gevormd wordt, te binden, is het lichten duidelijk te zien.

Wanneer de verwarming met water plaats heeft aan een terugvloei-koeler in een  $CO_2$ -stroom, dan zet zich witte phosphorus in de koelbuis af. <sup>1)</sup>

Niet alleen het phosphoresesquisulfuur maar ook roode phosphorus kan dus bij toepassing van de MITSCHERLICH'sche methode aanleiding tot lichten geven.

Wat de roode phosphorus betreft, kan dit echter voorkomen worden door de lucifers met  $CS_2$  uit te trekken, de  $CS_2$ -oplossing te verdampen en het residu op witten phosphorus te onderzoeken.

*Breda*, 26 Mei 1906.

<sup>1)</sup> Quantitatieve gegevens hoop ik later te publiceeren.

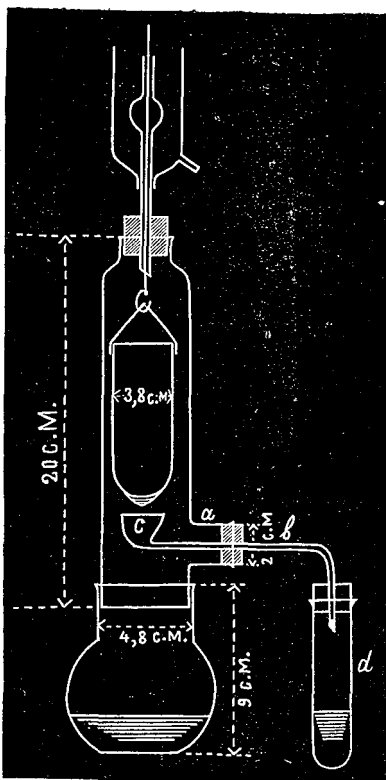
## Laboratoriummededeeling.

## Een gewijzigd extraktietoestel.

DOOR

J. DOCTERS VAN LEEUWEN.

Het hierbij afgebeelde extractie-toestel is een wijziging van het toestel van J. C. BERNTRUP, dat dient om betrekkelijk groote hoeveelheden vet in korten tijd te kunnen extraheeren.<sup>1)</sup>



Aan het cilindrisch bovenstuk is nu een zijbuis *a* aangebracht, die tijdens de extractie met een kurk of glazen stop is afgesloten.

De huls met het te extraheeren materiaal is opgehangen, hetzij aan een touwtje, dat door den koeler gaat, of, zoo de koeler dit niet toelaat, aan een dun koperdraadje van eenige  $\frac{1}{10}$  m.M. dikte, dat dan tusschen de kurk van den koeler en het cilindrische bovenstuk vastgeklemd wordt. De huls houdt men eerst  $\frac{1}{2}$  uur omlaag in de kokende extractievloeistof, terwijl de zijbuis *a* afgesloten is, daarna haalt men ze omhoog en extraheert dan nog 1 uur, zorg dragende, dat de druppels uit den koeler midden in de huls blijven vallen.

Om de extractievloeistof af te destilleeren, maakt men nu niet het toestel los, om tusschen het cilindrische bovenstuk en den koeler

een of ander verticaal toestelletje in te lasseten ter opvang van de vloeistof, of na verwijdering der huls een glaasje in te hangen, dat de vloeistof zal opvangen, maar men maakt eenvoudig de kurk of stop bij *a* los, en schuift vlug daarin een kurk met buisje *b* (midd.

<sup>1)</sup> Tijdschrift voor toegepaste Scheikunde en Hygiëne, Deel IV, 190, (1900–1901); Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 121.



3 m.M.), dat aan den eenen kant een komvormig gedeelte *c* (midd. 15 m.M.) heeft en aan den anderen kant een omgebogen einde met aanhangende wijde reageerbuis *d*.

De druppels der extractievloeistof vallen nu in *c* en komen van zelf in de buis *d* terecht, zonder dat er dampen door de buis *b* ontwijken.

Nadat de vloeistof is afgedestilleerd, neemt men het toestelletje weg, maakt het kolfje met vet los en verwijdt dan het cilindrische bovenstuk en de huls.<sup>1)</sup>

Heeft men meerdere extractieapparaten, dan neemt men bij alle de opening der buis *a* even groot en kan dan met hetzelfde toestelletje *b*, *c*, *d* de verschillende vloeistoffen afdestilleeren.

Het systeem, om de huls aan een touwtje, door den koeler gaande, of aan een koperdraadje op te hangen, kan ook bij gebruik van een SOXHLET-extractieapparaat leiden tot groote vereenvoudiging.

Vroeger moest na afloop van de extractie het SOXHLET-apparaat weggenomen worden en het kolfje met een koeler worden verbonden, om de extractievloeistof af te destilleeren.

Hangt men de huls aan een touwtje of koperdraadje, dan trekt men ze na afloop van de extractie eenvoudig omhoog.

De extractievloeistof kan nu gemakkelijk in het onderste deel van het SOXHLET-apparaat worden verzameld, omdat hier door het ophalen der huls meer ruimte is ontstaan.

Daarna kan men het kolfje met vet en dan de SOXHLET met vloeistof wegnemen.

*Amsterdam*, 12 Mei 1906.

## Nederlandsche Chemische Vereeniging.

### *Adresveranderingen:*

A. J. GODRON, te Rotterdam, Delftsche straat 29.

Dr. J. POTTER VAN LOON, te Amsterdam, 16 Commelinstraat.

### *Candidaat-Leden:*

J. J. VAN HEST, Bacterioloog aan de Bierbrouwerij „d'Oranjeboom" te Rotterdam, Oranjeboomstraat 93,

J. G. MASCHHAUPT, Scheikundige a/h. Rijkslandbouwproefstation, te Goes,

Dr. C. VAN EIJK, te Breda, Academiesingel 50,

voorgesteld door: Dr. W. P. JORISSEN, Helder en Dr. D. J. HISSINK, Goes.

Dr. K. H. M. v/d. ZANDE, Directeur v/h. Rijkslandbouwproefstation te Hoorn,

voorgesteld door: Dr. B. SJOJLEMA, Groningen en Dr. D. J. HISSINK, Goes.

<sup>1)</sup> Het geheele toestel werd vervaardigd bij G. B. SALM, Amsterdam, Reguliersbreestraat 31, en voldeed uitstekend.

- G. H. LEOPOLD, Chem. doct., te Amsterdam, 2e Oosterparkstraat 215,  
voorgesteld door: Dr. B. R. DE BRUIJN en  
Dr. G. L. VOERMAN, beiden te Amsterdam.
- S. DEL MONTE, Technoloog, te Rotterdam, Nesserdijk 370,  
voorgesteld door: C. M. M. VRIJNS, Bergen op Zoom en  
H. VAN DER WAERDEN, 's-Gravenhage.
- J. BEUKER, Directeur v/d. Papierfabriek te Renkum,  
voorgesteld door: Prof. Dr. H. P. WIJSMAN, Leiden en Dr. D. J. HISSINK, (Goes  
D. J. HISSINK, *Secretaris*, Goes.

### Personalialia, enz.

Geslaagd aan de Technische Hoogeschool te Delft voor het propaedeutisch examen voor scheidkundig ingenieur de dames E. MAC GILLAVRY, O. B. VAN DER WEIDE en J. P. ROMBACH en de Heeren D. VAN DER WANT, J. J. WERST, L. G. LANGGUTH STEUERWALD, C. J. M. MILO en J. W. A. SMIT en voor het propaedeutisch examen voor mijnningenieur de Heeren J. VAN DULJEN, E. H. TH. WICHERLINK, P. J. BEENHAKKER, J. E. DEELKEN en A. D. VALK.

Zaterdag 2 Juni heeft Dr. C. VAN WISSELENGH het ambt van hoogleeraar in de wis- en natuurkunde aan de Hoogeschool te Groningen aanvaard met een rede over: „De maatschappelijke positie van den apotheker”.

Naar wij vernemen is dr. C. HOITSEMA, controleur-generaal aan 's Rijks munt te Utrecht, officieus uitgenoodigd den nieuwen leerstoel in anorganische en physische chemie aan de Technische Hoogeschool, te Delft, in te nemen. De heer HOITSEMA heeft echter voor deze uitnoodiging bedankt.


(Prov. Gron. Ct.).

De Heer J. A. GRUTTERINK, mijnningenieur, benoemd bij Kon. besluit van 18 Mei tot hoogleeraar in de Delfstof- en Aardkunde aan de Technische Hoogeschool te Delft, werd den 20<sup>sten</sup> October 1879 geboren te Apeldoorn, volbracht zijn studie aan de H. B. S. met 5-jarigen cursus en werd in 1897 ingeschreven aan de Polytechnische school, waar hij in 1902 zijn diploma als mijnningenieur behaalde. Hierna maakte hij, bestemd voor den dienst in Oost-Indië, de voorgeschreven studiereis, doch volgde zijne bestemming niet, daar hij na het overlijden van prof. J. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK bij Kon. besluit van 8 Augustus 1905, tijdelijk werd belast met het geven van onderwijs in Delfstof- en Aardkunde, welke tijdelijke waarneming nu is bestendigd.

Tot leden van de sectie van Natuur- en Geneeskundige Wetenschappen van het Provinciaal Utrechtsch Genootschap zijn benoemd o.a. de Heeren J. H. ABERSON, te Wageningen, Dr. F. M. JÄGER, te Zaandam, en Dr. W. P. JORISSEN, te Helder.

Bij Koninklijk besluit is, voor het tijdvak van 1 September 1906 tot en met 31 Augustus 1907, benoemd tot leeraar aan de rijks hogere burger-school te Meppel, dr. G. SCHENK, aldaar.

### Correspondentie.

 Daar de correctie van het verslag der Algemeene Vergadering te Wageningen, waarvan de drukproef aan allen, die aan de discussies deelnamen, werd toegezonden, niet bijtijds gereed kon zijn, blijft het verslag tot de volgende aflevering liggen.