

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. 38. Amsterdam, 22 September 1906. 3^e Jaargang.

INHOUD: Prof. Dr. F. A. H. SCHREINEMAKERS en J. TH. BORNWATER, Iets over den invloed van het lithiumsulfaat op de lagenvorming in het stelsel: Water-alkohol-ammoniumsulfaat. — G. B. VAN KAMPEN, De methode Woy ter bepaling van phosphorzuur. — Boekaankondigingen. — Nederl. Chem. Vereeniging. — Personalìa, wetenschappelijke en industriele mededeelingen, enz. — Correspondentie. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Vraag en aanbod. — Errata Chemisch Jaarboekje 1906-'07.

Iets over den invloed van het lithiumsulfaat op de lagenvorming in het stelsel:

Water - alcohol - ammoniumsulfaat

DOOR

F. A. H. SCHREINEMAKERS en J. TH. BORNWATER.

Het gedeelte, dat wij hier mededeelen, maakt een onderdeel uit van een grooter onderzoek, door een onzer ondernomen, om de evenwichten in het quaternaire stelsel: water-alkohol-ammoniumsulfaat-lithiumsulfaat te leeren kennen. Wij zullen ons bij deze mededeeling echter beperken tot enkele der bij 30° optredende evenwichten.

Uit de vorige mededeeling¹⁾ over het stelsel: water-alkohol-lithiumsulfaat blijkt, dat bij 30° hierbij geen twee vloeistofphasen kunnen optreden.

Uit een vroeger onderzoek van den heer B. DE BRUYN²⁾ over het stelsel: water-alkohol-ammoniumsulfaat blijkt, dat dit hierbij wel het geval is. Men heeft n.l. bij deze temperatuur twee reeksen van oplossingen, die met vast zout in evenwicht kunnen zijn; eene reeks van oplossingen, die twee aan twee met elkaar in evenwicht kunnen

1) Dit weekblad, blz. 557.

2) Dissertatie, Leiden 1899.

zijn en twee oplossingen, die niet alleen met elkaar, maar tevens ook met vast zout in evenwicht zijn.

Waar nu bij 30° in het stelsel: water-alkohol-Li₂SO₄ niet, in het stelsel: water-alkohol-(NH₄)₂SO₄ wel splitsing in twee vloeibare fasen plaats vindt, was het ten eerste van belang om na te gaan, wat er bij deze temperatuur in het stelsel: water-alkohol-LiNH₄SO₄ zou plaats grijpen. Het onderzoek heeft geleerd, dat hierbij geene splitsing in twee vloeibare fasen optreedt. (Bij hogere temperatuur, b.v. bij 50°, is dit wel het geval en heeft een onzer deze verschijnselen dan ook reeds nader onderzocht).

Als men de uitkomsten van ons onderzoek op de gewone wijze in een driehoek voorstelt, waarbij wij als componenten: water, alcohol en het dubbelzout LiNH₄SO₄ kiezen, dan krijgt men eene zeer eenvoudige verloopende kromme lijn, waarvan het eene eindpunt op de zijde water-LiNH₄SO₄, het andere op de zijde alcohol-LiNH₄SO₄ ligt.

TABEL I.

Samenstelling in gewichtsprocenten der oplossingen bij 30° verzadigd met LiNH₄SO₄.

No.	% alk.	% Li ₂ SO ₄	% (NH ₄) ₂ SO ₄	% LiNH ₄ SO ₄
1	0	16.30	19.57	35.87
2	8.84	11.93	13.70	25.63
3	16.69	9.09	10.99	20.08
4	23.47	7.08	8.23	15.31
5	36.93	3.38	3.93	7.31
6	45.57	1.96	2.35	4.31
7	70.06	0.151	0.178	0.329
8	83.84	0.022	0.026	0.048

Met behulp der bepalingen, in de bovenstaande tabel 1 vereenigd, kan men deze oplosbaarheidslijn van het LiNH₄SO₄ in water-alkoholmengsels gemakkelijk in teekening brengen. Om de oplosbaarheid van het LiNH₄SO₄ te bepalen, werd van de oplossing het alcoholgehalte bepaald en tevens die van het Li₂SO₄ en van het (NH₄)₂SO₄. In moleculen uitgedrukt moest de oplossing gelijke hoeveelheden dezer beide zouten bevatten; de proef bevestigde dit telkenmale. Men ziet gemakkelijk in, dat deze bepalingen noodzakelijk zijn om het gedrag van het dubbelzout te leeren kennen. Men kan zich n.l. twee gevallen voorstellen. Brengt men het dubbelzout in een water-alkoholmengsel, dan kan dit daarin zonder ontleding oplossen, zoodat

TABEL 2.

Samenstelling in gewichtsprocenten bij 30°.

N ^o .	der bovenlaag		der benedenlaag		der rest		Vaste phase
	$\frac{0}{0}$ alk. Li_2SO_4	$\frac{0}{0}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\frac{0}{0}$ alk. Li_2SO_4	$\frac{0}{0}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\frac{0}{0}$ alk. Li_2SO_4	$\frac{0}{0}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2$	
1	57	0	5.7	0	—	—	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
2	63.50	0.09	3.82	3.21	—	—	"
3	66.91	0.11	3.47	5.01	1.44	1.35	"
4	67.37	0.12	3.45	5.69	—	—	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{LiNH}_4\text{SO}_4$
5	65.91	0.14	3.79	5.90	1.95	35.32	LiNH_4SO_4
6	49.53	1.07	7.29	8.72	3.10	32.67	"
7	48.93	1.09	7.37	8.79	4.09	26.81	"
8	39.12	2.61	10.97	9.43	5.94	30.81	"
9	35.10	3.51	12.98	9.23	6.26	30.59	"
10	33.95	6.24	16.29	12.76	6.07	33.51	"
11	39.31	5.03	12.94	14.78	5.40	40.27	$\text{LiNH}_4\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
12	30.99	8.63	20.20	12.01	9.02	50.13	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
13			23.36	7.71	11.83	26.92	LiNH_4SO_4
14			24.72	9.87	5.90	63.44	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

alc.-(NH₄)₂SO₄-water of alc.-(NH₄)₂SO₄-Li₂SO₄; de projecteerende lijnen loopen evenwijdig aan de zijde: water-Li₂SO₄ van den tetraëder).

Met behulp van tabel 1 krijgt men dan eene lijn, zooals in de figuur schematisch voorgesteld door de lijn, die op de linkerzijde van den driehoek eindigt.

Wij zullen thans den invloed nagaan, die door toevoeging van Li₂SO₄ op de lagenvorming in het stelsel water-alkohol-ammoniumsulfaat wordt uitgeoefend. Bij 30° kunnen in dit stelsel twee vloeistofphasen optreden, die tegelijkertijd met vast ammoniumsulfaat verzadigd zijn; de waterige laag bevat dan ¹⁾ 5.7 % alcohol en 37.5 % (NH₄)₂SO₄, de alcoholische 57 % alcohol en 2.3 % (NH₄)₂SO₄. Zet men deze beide vloeistofphasen in de figuur uit, dan krijgt men twee punten, n.l. *c* en *c*¹; het laatste punt echter is, om het overzicht duidelijker te maken, veel te hoog geteekend. Om in de teekening aan te geven dat die beide vloeistofphasen met elkaar in evenwicht kunnen zijn, hebben wij ze door eene stippellijn met elkaar verbonden.

Denken wij ons nu het hiervóór beschouwde ternaire evenwicht: L + L₁ + (NH₄)₂SO₄, waarin L en L₁ de beide vloeistofphasen voorstellen en voegen wij nu een weinig Li₂SO₄ toe. Dit lithiumsulfaat zal zich nu tusschen de beide vloeistofphasen verdeelen, maar dit zal tengevolge hebben dat deze ook hun alcohol- en hun ammoniumsulfaat gehalte iets zullen veranderen; daardoor zal dan ook de hoeveelheid van het vaste (NH₄)₂SO₄ iets vermeerderen of verminderen. Het nieuwe stelsel: L + L₁ + (NH₄)₂SO₄ onderscheidt zich nu van het voorgaande doordat de oplossingen niet meer ternair maar quaternair zijn; tevens veranderen L en L₁ hunne samenstelling, naar gelang de hoeveelheid toegevoegd Li₂SO₄ verandert. Hieruit volgt dus dat de punten, die de oplossingen L en L₁ voorstellen, ieder eene kromme lijn moeten beschrijven; deze zijn in de figuur door *cd* en *c*¹*d*¹ voorgesteld.

Met behulp der bepalingen 1, 2, 3 en 4 der tabel 2 zijn deze lijnen gemakkelijk te teekenen. Niet alleen uit de figuur, maar vooral uit de tabel, is het duidelijk welken invloed het lithiumsulfaat op de samenstelling der beide vloeistofphasen uitoefent. Het alcoholgehalte der alcoholische laag wordt er door verhoogd, dat der waterige laag er door verkleind, zoodat, wat het alcoholgehalte betreft, de beide vloeistoflagen zich nog meer van elkaar in samenstelling verwijderen.

¹⁾ Door interpolatie uit de bepalingen van B. DE BRUYN l.c. afgeleid.

Als men doorgaat met lithiumsulfaat bij het stelsel $L + L_1 + (NH_4)_2SO_4$ te voegen, dan komt er een oogenblik dat er zich eene nieuwe vaste stof afscheidt n.l. het dubbelzout, zoodat een nieuw evenwicht optreedt, n.l. $L + L_1 + (NH_4)_2SO_4 + LiNH_4SO_4$; men heeft dan twee vloeistofphasen tegelijk met twee vaste stoffen verzadigd. In tabel 2 zijn de samenstellingen dezer vloeistoffen onder n^o. 4 opgegeven; in de figuur zijn zij door de punten d en d' voorgesteld. Bij nog verdere toevoeging van lithiumsulfaat treedt het stelsel: $L + L_1 + LiNH_4SO_4$ op; en daar de beide vloeistofphasen bij toevoeging van Li_2SO_4 hunne samenstelling veranderen, zoo zullen de samenstellingen der oplossingen L en L_1 weer door de punten van twee kromme lijnen worden voorgesteld.

Men ziet uit de bepalingen 4—9 der tabel 2 dat bij toenemend Li_2SO_4 gehalte der beide oplossingen deze meer en meer in samenstelling tot elkander naderen. Het alcoholgehalte der bovenlaag neemt n.l. voortdurend af, dat der benedenlaag voortdurend toe; het ammoniumsulfaatgehalte der bovenlaag neemt voortdurend toe en dat der benedenlaag af. Als men de bepalingen 4—9 in de figuur uitzet, dan krijgt men twee krommen d e en d'e'; als men deze verlengt dan gaan ze in het punt f in elkaar over. Dit punt f stelt eene quaternaire kritische oplossing voor, n.l. eene oplossing, die ontstaat doordat twee oplossingen, in ons geval de boven- en de benedenlaag, identiek worden.

Daar in het stelsel, uit de componenten water, alcohol en $LiNH_4SO_4$ opgebouwd, bij 30° geene ontmenging optreedt, zoo moet deze kritische oplossing f aan dezelfde zijde der oplosbaarheidslijn van het dubbelzout liggen als de takken d e en d'e'.

Merkwaardig is het nu dat aan de andere zijde van deze oplosbaarheidslijn een nieuw ontmengingsgebied optreedt, dat in de teekening door twee kromme lijnen, n.l. g h m en g'h'm, wordt voorgesteld; de punten g en m stellen weer kritische oplossingen voor, punt g eene kritische oplossing naast vast $LiNH_4SO_4$ en punt m eene naast vast $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. Eigenlijk bestaat elk der takken g h m en g'h'm nog uit twee deelen, die in de punten h en h' elkaar onder een hoek ontmoeten. Elk der oplossingen van tak h g kan in evenwicht zijn met eene van h'g en met vast $LiNH_4SO_4$; elk der oplossingen van tak h m kan met eene van h'm in evenwicht zijn en met vast $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. Slechts drie dezer oplossingen zijn proefondervindelijk bepaald en in tabel 2 onder n^o. 10, 11 en 12 aangegeven.

Wij hebben hier dus reeds in het eerste onderzochte quaternaire

stelsel met twee vloeistofphasen een zeer eigenaardig geval, n.l. dat er bij 30° twee geheel van elkaar gescheiden ontmengingsvelden optreden; bij een verder onderzoek heeft een onzer gevonden dat bij 50° deze beide velden reeds met elkaar versmolten zijn. Wij kunnen hierop echter niet verder ingaan, daar een duidelijk inzicht alleen met behulp van ruimtefiguren is te geven.

Wij hebben verder nog de samenstelling van twee oplossingen bepaald, in de tabel onder n^o. 13 en 14 aangegeven. N^o. 13, die met LiNH_4SO_4 is verzadigd, wordt door een punt tusschen de verzadigingslijn van het dubbelzout en h g h' voorgesteld, n^o. 14 is verzadigd met $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en wordt door een punt tusschen h m h' en de zijde Li_2SO_4 -Alk aangegeven.

In een vroeger opstel ¹⁾ heeft een onzer zijne methode besproken om in ternaire stelsels de samenstelling der vaste stof te bepalen, ook als het niet mogelijk is deze van de aanhangende moederloog te bevrijden. Men kan deze „restmethode” ook in quaternaire stelsels toepassen; zeer eenvoudige constructies, die op een andere plaats zullen besproken worden, leiden dan tot het doel. Met behulp van de samenstellingen der resten in tabel 2 opgegeven vindt men dan dat de vaste stoffen de samenstellingen hebben als in de laatste kolom opgegeven. Hierbij dient echter het volgende te worden opgemerkt: in de bepalingen 12 en 14 is als vaste phase opgegeven $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; de restmethode wijst er echter op dat dit geen zuiver $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is maar dat het eenige procenten $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bevat. Ook bij 50° bleek het Li_2SO_4 steeds eenige procenten $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ te bevatten.

Reeds bij een vroeger onderzoek ²⁾ in het stelsel: ammoniumlithiumsulfaat en water werd bij 30° iets dergelijks opgemerkt, maar aan analysefouten toegeschreven, zoodat dit daar niet is vermeld; bij 50° doet zich in ditzelfde stelsel echter weer hetzelfde verschijnsel voor, zoodat wij thans tot de meening overhellen dat het $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ of met het $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ of met het LiNH_4SO_4 mengkristallen kan vormen. Een nader onderzoek kan hierover echter alleen zekerheid geven.

Leiden.

Anorg. Chem. Lab.

1) F. A. H. SCHREINEMAKERS, dit Weekblad, 1904, n^o. 25.

2) F. A. H. SCHREINEMAKERS en D. H. COCHERET, dit Weekblad, 1905, n^o. 48.

De methode WOY ter bepaling van phosphorzuur

DOOR

G. B. VAN KAMPEN,

Assistent a/h. R. L. P., Wageningen.

In het „Chemisch Weekblad” II, 115 (1905) werd door DR. D. J. HISSINK in een artikel over phosphorzuurbepaling reeds de opmerking gemaakt, dat men niet anders dan met eenige verwondering kan lezen de zinsnede uit het leerboek van TREADWELL: „Weit schneller und, wie ich glaube, weit genauer kommt man nach einer der folgenden Methoden, besonders nach der von Woy, zum Ziele.”

Volgens TREADWELL zou dus de methode van Woy ter bepaling van het totaal en van het in water oplosbare phosphorzuur, wat snelheid en nauwkeurigheid van uitvoering betreft, de voorkeur verdienen boven de molybdeenmethode, die tot het jaar 1905 aan de Rijkslandbouwproefstations als de eenige officiële methode voor bepaling van beide phosphorzuurvormen in gebruik was. Zij is dat nog voor zoover betreft de bepaling van het totaal phosphorzuur; voor die van het in water oplosbare is daarnaast ook de methode van GRETE gekomen.

Daar het aan de verschillende proefstations (tenminste in den laatsten tijd) gebruikelijk is om alle analyses in duplo te verrichten, was het de moeite waard om, in afwachting tot eventueel de vlug uitvoerbare, en, in geoefende handen zeer betrouwbare methode van PEMBERTON in de officiële methoden zal zijn opgenomen, na te gaan in hoeverre de genoemde voordeelen der methode Woy van practische waarde tegenover die der Mo-methode zouden blijken.

Uit het onderstaande moge men dit beoordeelen.

De methode van Woy berust op het gloeien en wegen van het neerslag, dat gevormd wordt, door onder bepaalde omstandigheden eene oplossing van molybdeenzuurammoniak te voegen bij de oplossing van een fosphaat.

Hieruit volgt onmiddellijk, dat het gele aanslag (zooals we het gemakshalve zullen noemen) eene constante samenstelling moet hebben, hetgeen onder de omstandigheden, waarbij het neerslaan plaats vindt, ook werkelijk het geval is. Trouwens, deze omstandigheden zijn nagenoeg gelijk aan die, waarbij de vorming van het gele

neerslag bij de methode PEMBERTON, welke reeds bij honderdtallen van analyses beproefd gebleken is, plaats heeft.

Woy gebruikt bij zijn methode de volgende oplossingen :

1. Een 3 % oplossing van molybdeenzuurammoniak, verkregen door oplossen van 120 gr. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4 \text{H}_2\text{O}$ tot 4 L. (1 cc. van deze oplossing slaat 1 mgr. P_2O_5 neer).
2. Een oplossing van amm.nitraat verkregen door oplossen van 340 gr. NH_4NO_3 tot 1 L.
3. Salpeterzuur van s.g. 1.153 (bevat 25 % NHO_3).
4. Een mengsel van 200 gr. amm.nitraat en 160 cc. HNO_3 (3) tot 4 L. als waschvloeistof.

„Voor de analyse gebruikt men 50 cc. fosphaatoplossing, die hoogstens 0.1 gr. P_2O_5 mag bevatten. Bevat ze meer dan 0.1 gr. P_2O_5 per cc., dan gebruikt men een deel der oplossing en vult met water tot 50 cc. aan. De zoo verkregen 50 cc. van de neutrale of zwak salpeterzuurhoudende oplossing brengt men in een bekerglas van 400 cc., voegt voor 0.1 gr. P_2O_5 30 cc. ammoniumnitraat (2) en 10–20 cc. salpeterzuur (3) toe en verhit tot het ontstaan van gasbellen. Gelijkzeitig verhit men de noodige hoeveelheid (in dit geval 120 cc.) molybdeenzuurammoniak (1) in een 2^{de} bekerglas eveneens tot het ontstaan van gasbellen en giet deze door een kraantrechtter in dunnen straal onder voortdurend omschudden, midden in de heete fosphaatoplossing. Het phosphor-molybdeenzuurammoniak scheidt zich onmiddellijk kwantitatief af. Men schudt nog één minuut om en laat dan $\frac{1}{4}$ uur staan, giet de bovenstaande vloeistof door een filter, dekanteert eenmaal met 50 cc. heete waschvloeistof, lost het neerslag op in 10 cc. 8 % ammoniak, voegt 20 cc. amm.nitraat (2), 30 cc. water en 1 cc. molybdeenzuuramm. toe, verhit tot het ontstaan van gasbellen en voegt 20 cc. warm salpeterzuur (3) door den kraantrechtter druppelsgewijs toe onder omschudden. Het neerslag scheidt zich dadelijk weer af en is nu zuiver.

Men filtreert door een Gooch'sche kroes en wast uit met een mengsel van amm.nitraat en salpeterzuur (4), totdat met ferrocyaan-kalium geen bruinkleuring meer optreedt. Woy geeft aan ook met alcohol, daarna met aether uit te wasschen. Kroes met neerslag worden nu gegloeid, waarbij een blauwzwarte massa achterblijft van de samenstelling $24 \text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ met 3.946 % P_2O_5 . Het gloeien van het neerslag geschiedt als volgt:

Men legt op den bodem van een nikkelen kroes een 2 mM. dikke schijf van uitgegloeide asbestpap of het filtreerplaatje van een Gooch-

sche kroes, zet de G-kroes in den nikkelen kroes, bedekt met een horlogeglas en verhit eerst zwak, daarna sterker, echter zoo dat de bodem van den nikkelen kroes slechts zwak roodgloeiend wordt. Wanneer de inhoud van den kroes gelijkmatig blauwzwart gekleurd is, laat men in een exsiccator bekoelen en weegt.

Deze methode is snel uitvoerbaar en levert ook bij aanwezigheid van ijzer en aluminium goede resultaten".

Het omschudden gedurende het vormen van het gele neerslag bleek hier, evenals bij de methode PEMBERTON, voor de kwantitatieve afscheiding van het neerslag van overwegend belang.

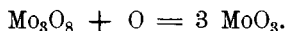
Bij de analyse van zes monsters Thomasphosphaat werden de volgende cijfers verkregen :

Loopend Nummer	Methode Woy.	Molybdeenmethode.
4226	{ 16.2 16.3	{ 16.2 16.5
4229	{ 16.7 16.9	{ 16.7 16.9
4230	{ 15.8 16.0	{ 16.2 16.2
4057	15.8	{ 15.8 16.1
4327	{ 17.6 17.7	17.8
4329	15.3	{ 15.2 15.4

In eene oplossing van 3.8366 gr. KH_2PO_4 per Liter, die dus per 50 cc. 100 mgr. P_2O_5 bevatte, werd verder gevonden als gemiddelde van 3 bepalingen volgens Woy 100.44 mgr. P_2O_5 en volgens de molybdeenmethode 100.25 mgr. P_2O_5 .

De uitvoering van de methode biedt geen bijzondere moeilijkheden. Inplaats van in een nikkelen kroes werd de Gooch'sche kroes met het neerslag geplaatst op een zeefflaatsje in een porceleinen kroes en deze met een deksel gesloten. Nu werd eerst zwak verwarmd om de nog aanwezige waschvloei-stof te verdampen en daarna op een volle Bunsenvlam gegloeid, totdat het neerslag gelijkmatig de blauwzwarte kleur had aangenomen. Op deze wijze werden steeds goede cijfers verkregen en kon niet geconstateerd worden, zooals CHRISTENSEN aangeeft in eene in het Deensch geschreven verhandeling over de bepaling van het phosphorzuur in kunstmest, waarbij ook de methode Woy besproken wordt, dat de duur van het gloeien invloed oefent op de resultaten.

Volgens CHRISTENSEN vallen de P_2O_5 bepalingen, wanneer men het neerslag weegt nadat dit de donkerblauwe kleur heeft aangenomen, dus na \pm 20 minuten gegloeid te hebben, te laag uit. Zette hij het gloeien voort, dan werd het gewicht van het neerslag regelmatig hooger, tot het, na voor de zesde keer 20 minuten gegloeid te zijn, constant was gebleven ¹⁾. Hij schrijft dit toe aan de aanwezigheid van een lager molybdeen-oxyd, en wel van Mo_3O_8 , dat na langdurig gloeien onder opnemen van zuurstof zou overgaan in MoO_3 :



Ter controle werd het P_2O_5 -gehalte van de in de kroesjes achtergebleven massa bepaald, door deze te smelten met een mengsel van soda en salpeter, en tenslotte bij de met ammoniak alkalisch gemaakte vloeistof magnesiमितxtuur te voegen.

2 gram van het neerslag, op deze wijze behandeld, gaven 123 mgr. $Mg_2P_2O_7$, waaruit een gehalte van 3.94 % P_2O_5 volgt. Dit stemt zeer voldoende met de door Woy aangegeven samenstelling 24 MoO_3 , P_2O_5 .

Ook de volgens HUNDESHAGEN verrichte molybdeenbepaling ²⁾ (waarbij door het ammoniakale filtraat van het door magnesiमितxtuur gevormde phosphorzuur-neerslag zwavelwaterstof wordt geleid, tot de vloeistof een levendig roode kleur heeft aangenomen, en daarna met zoutzuur het molybdeensulfide wordt neergeslagen), gaf voldoende nauwkeurige uitkomsten.

Het bezwaar, waardoor echter m. i. deze elegante methode niet voor „Massenanalysen” in aanmerking zal kunnen komen, is de filtratie van het neerslag. Deze kost n.l. vrij wat tijd, en vooral wanneer het geheele neerslag zich op het asbestfilter in de kroes bevindt, begint het filtraat, niettegenstaande sterk zuigen, langzaam door te loopen. Daardoor neemt ook het volledig uitwasschen geruimen tijd in beslag. Verder moeten na iedere bepaling de asbestfilters vernieuwd worden, zoodat men voor iedere volgende bepaling ook opnieuw het kroesje moet wegen.

Het ware echter mogelijk dat aan deze technische bezwaren door eene gepaste inrichting grootendeels werd tegemoet gekomen.

Rijkslandbouwproefstation Wageningen, Augustus 1906.

¹⁾ Om Metoder til Bestemmelse af Fosforsyre i Kunstgoedning af P. CHRISTENSEN, pag. 101.

²⁾ Zeitschrift für anal. Chemie **28**, 142, (1889).

Boekaankondigingen.

G. ROMIJN, De balans, Zalt-Bommel, H. J. VAN DE GARDE & Co., 1906, 34 p.p., f0.35.

Dit boekje, dat geschreven is voor apothekers en apotheekhoudende geneeskundigen, zal ook menigen chemicus van dienst kunnen zijn.

Het is verdeeld in een theoretisch en een practisch gedeelte en bevat menige opmerking, die men in natuurkundeboeken niet aantreft. De prijs is zoo gering, dat het boekje in handen van velen kan komen.

De correctie geschiedde niet overal even nauwkeurig.

Op blz. 15 regel 6 leze men in plaats van $G + d \sin. \alpha$ $Gd \sin. \alpha$, terwijl pL en $\cos. \alpha$ niet op twee regels behooren te staan. Op blz. 16 staat:

$$tg. \alpha = P \frac{L}{Gd + 2 Pa}, \text{ lees: } tg. \alpha = p \frac{L}{Gd + 2 Pa}.$$

Verder staat op blz. 16 regel 2 van onderen $2 Ga$ in plaats van $2 Pa$ en op den onderste regel Pd in plaats van Gd .

Herhaaldelijk worden komma's in plaats van accenten (of indices) gebruikt.

* * *

M. DENNSTEDT, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse für wissenschaftliche und technische Zwecke; zweite Auflage, Hamburg, OTTO MEISSNERS Verlag, 1906, 98 p.p., 2.40 M.

Hun, die de DENNSTEDT'sche methode voor elementairanalyse toepasten en hier en daar op moeielijkheden stuitten, zal het verschijnen van deze tweede editie zeer welkom zijn. Van de ervaringen, die de schrijver en diens assistenten in de 3 jaren, die sedert de eerste uitgave verliepen, bij het toepassen der methode opdeden en van de opmerkingen, die hij van verschillende gebruikers ontving is blijkbaar veel gebruik gemaakt, zoodat het hier en daar schijnt, alsof de methode ingrijpend gewijzigd is. Uitvoeriger dan vroeger wordt het overkomen van allerlei moeielijkheden behandeld. Ieder, die de DENNSTEDT'sche methode toepast en vooral hem, die haar probeerden, maar na korten tijd verwierpen, wordt de aanschaffing van dit werkje ten zeerste aangeraden.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-Lid:

Dr. S. TRIMSTRA BZN., Zijlweg 29A, Haarlem,
voorgesteld door: Dr. W. E. RINGER en Dr. W. P. JORISSEN.

D. J. HISSINK, *Secretaris*, Goes.

De contributie der Nederl. Chem. Vereeniging bedraagt f7.50, het entreegeld f2.50.

De leden ontvangen het *Chemisch Weekblad* (voor niet-leden f5.20), het *Chemisch Jaarboekje* (voor niet-leden f2.25), de *Statuten* en verdere publicaties der Vereeniging (bijv. de Boekenlijst der Historische Commissie) gratis.

De *Chemische Zeitschrift* kunnen de leden ontvangen tegen betaling van 14 Mark per jaar, in plaats van 25 Mark, de jaargangen I en II voor slechts 10 Mark elk.

Art. 6 der Statuten luidt: „Om Lid te worden, moet men door 2 gewone Leden worden voorgedragen. Deze voordracht wordt aan den Secretaris toegezonden. De naam van het candidaat-lid wordt aan de leden schriftelijk bekend gemaakt en binnen drie weken na deze bekendmaking kunnen bezwaren tegen de toetreding van het candidaat-lid aan den Secretaris worden toegezonden.

Het Algemeen Bestuur beslist over de toelating, waarbij het candidaat-lid minstens 5 stemmen op zich moet vereenigen.”

Ledenlijsten zijn op aanvraag verkrijgbaar bij Dr. D. J. HISSINK, Goes.

Personalialia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Aan de Rijksuniversiteit te Utrecht is, voor het tijdvak van 13 Sept. tot en met 31 December, benoemd tot assistent voor de pharmacie de Heer M. G. J. M. KERBOSCH.

* *

Bij Kon. besl. van 18 dezer is benoemd tot leeraar aan Rijks H.B.S. te Assen Dr. H. VERMEULEN, thans assistent aan de Rijks-universiteit te Groningen.

* *

Bij Kon. besl. van 19 dezer is, voor het tijdvak van 1 Oct. a.s. tot en met 31 Aug. 1907, benoemd, tot leeraar aan de Rijks H.B.S. te Heereveen, de Heer B. H. VAN RUIJVEN, technoloog, tijdelijk leeraar aldaar.

* *

Bij beschikking van den Minister van Binnenlandsche Zaken is de waarneming van de betrekking van inspecteur van het middelbaar onderwijs voor de provinciën Zuid-Holland, Noord-Holland, Friesland, Groningen en Drenthe, voor het tijdvak, ingaande op 18 dezer en eindigende op 9 October of zooveel eerder als de inspecteur Dr. J. CAMPERT uit het buitenland zal terugkeeren, opgedragen aan den Heer K. TEN BRUGGENCATE, inspecteur van het middelbaar onderwijs te 's-Gravenhage.

* *

Aan de Technische Hoogeschool te Delft hebben zich voor de propaedeutische examens 192 deelnemers doen inschrijven, waarvan 39 voor scheikundig- en 8 voor mijn-ingenieur.

* *

Stbl. no. 229 bevat een Kon. Besl. van 22 Augustus 1906, waarbij, met intrekking van het Kon. Besl. van 12 Februari 1904 (Stbl. no. 43), worden aangewezen de buitenlandsche instellingen en de buitenlandsche getuigschriften, bedoeld in artikel 134 der hooger-onderwijs-wet.

Het Kon. Besl. van 22 Augustus luidt:

Art. 1. Met het getuigschrift, vermeld in artikel 11 der hooger-onderwijs-wet, worden onder het in artikel 134 dier wet gestelde voorbehoud gelijkgesteld:

In alle faculteiten:

10. het getuigschrift van met goed gevolg afgelegd „matriculation examination” aan „the University of the Cape of Good Hope” te Kaapstad;

20. het getuigschrift van met goed gevolg afgelegd „examen du baccalaureat es lettres” voor eene „faculté des lettres” in Frankrijk;

30. het „Maturitäts Zeugnis”, verkregen na met goed gevolg afgelegde „Maturitätsprüfung” aan een gymnasium in een der Staten van het Deutsche Rijk of in Oostenrijk;

40. het getuigschrift van met goed gevolg afgelegd „propaedeutisch examen” in Zweden voor de faculteit, waarin men examen wenschte af te leggen;

50. het getuigschrift van met goed gevolg afgelegd „klassiek examen artium” aan een Rijksgymnasium, aan eene gemeentelijke of particuliere inrichting, aan wie het recht is toegekend dit examen af te nemen, of voor de daartoe aangewezen Staatscommissie in Noorwegen;

60. het getuigschrift van met goed gevolg afgelegd „examen de maturité

des études gymnasiales (Reifeprüfung für Gymnasialstudien) in het Groot-Hertogdom Luxemburg;

70. het getuigschrift van met goed gevolg afgelegd examen, waarbij door eene der navolgende universiteiten in de Vereenigde Staten van Noord-Amerika de graad „Bachelor of Arts” is verleend:

- a. University of California te Berkeley, California;
- b. Catholie University of America, Washington D. C.;
- c. The University van Chicago, Chicago, Illinois;
- d. Clark University, Worcester, Massachusetts;
- e. Columbia University, New-York City, New-York;
- f. Cornell University, Ithaca, New-York.
- g. Harvard University, Cambridge, Massachusetts;
- h. The John Hopkins University, Baltimore, Maryland;
- i. The Leland Stanford Jr. University, Palo Alto, California;
- k. University of Michigan, Ann Arbor, Michigan;
- l. University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania;
- m. Princeton University, Princeton, New-Jersey;
- n. University of Wisconsin, Madison, Wisconsin;
- o. Yale University, New Haven, Connecticut;

80. het getuigschrift van met goed gevolg afgelegd examen, ter verkrijging van den graad van „Master of Arts” aan „the University of Edinburgh”;

90. het „Maturitätszeugnis”, verkregen na met goed gevolg afgelegde „Maturitätsprüfung” in groep I en II aan een gymnasium van het kanton Bern (Zwitserland).

In de faculteiten der geneeskunde en der wis-
en natuurkunde:

10. het getuigschrift van met goed gevolg afgelegd „examen de sortie de la rhétorique latine” aan een „athénée royal” in België;

20. het getuigschrift van met goed gevolg afgelegd „afgangs-examen” van de mathematische afdeling aan eene openbare „laerde skole” of eene bijzondere school, aan welke vergunning is gegeven dit examen af te nemen, in Denemarken.

Artikel 2. Het Koninklijk besluit van 12 Februari 1904 (Stbl. no. 43) is ingetrokken.

* * *

Prof. Dr. A. Smits. De onlangs aan de Technische Hoogeschool te Delft benoemde hoogleraar in de physische en anorganische chemie, Dr. ANDREAS SMITS, werd 14 Juni 1870 te Woerden geboren. Hij studeerde van 1889—1896 aan de Universiteit te Utrecht en was van 1894 tot 1898 assistent in de anorganische chemie aldaar. In 1892 legde hij het examen middelb. onderwijs K₃ af, waarna hij in 1896 te Giessen, magna cum laude, promoveerde tot doctor phil. op een proefschrift getiteld: „Untersuchungen mit dem Mikromanometer”.

In 1898 werd hij tot eersten scheikundige aan de Gemeente-gasfabrieken te Amsterdam benoemd. Een jaar later verkreeg hij op voorstel van den directeur dier fabrieken de toestemming van B. en W. om zijne werkzaamheden aan het chem. universiteitslaboratorium bij Prof. BAKHUIS ROOZBOOM uit te voeren, terwijl hij tevens diens colleges en die van Prof. VAN DER WAALS volgde. In 1901 werd hij toegelaten als privaatchemist in de technische chemie, waaraan in 1903 de physische chemie werd toegevoegd. Een jaar later (1904) volgde zijne benoeming tot lector in de technische chemie, waarbij zijne betrekking van 1^{sten} scheikundige aan de gasfabrieken werd veranderd in die van scheikundig adviseur dier fabrieken.

Behalve zijne dissertatie, die ook in de „Arch. Néerl.” (2) 1 (1887) is opgenomen, schreef hij de volgende verhandelingen:

1. Sur l'azote et le magnésium, Rec. trav. chim. **12**, 198 (1893);
2. zelfde onderwerp, *ibid.* **15**, 135 (1896).
3. Over een toestel om de spanning boven eene kokende vloeistof constant te houden, Versl. Koninkl. akad. 27 Nov. 1897; zie ook: Ueber einen Manostat, Ztschr. f. phys. Chem. **33**, 39 (1900).
4. Ueber den Verlauf des Faktors i bei mässig verdünnten wässerigen Lösungen als Funktion der Konzentration, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 385 (1902); zie ook: Onderzoekingen met den micromanometer, Versl. Koninkl.

akad. 30 Sept. 1899, Bepaling der dampspanningsvermindering van oplossingen door middel van de bepaling der kookpuntsverhooging, Versl. Koninkl. akad. 27 Jan. 1900, Bepaling van de dampspanningsvermindering en kookpuntsverhooging van verdunde oplossingen, Versl. Koninkl. akad. 21 April 1900, Eenige opmerkingen over de resultaten verkregen bij de bepaling der dampspanningsvermindering en vriespuntsverlaging van niet-zeer verdunde oplossingen, Versl. Koninkl. akad. 26 Jan. 1901, Over het verloop van den factor i als functie van de concentratie, Versl. Koninkl. akad. 30 Maart 1901, Onderzoekingen met den micromanometer, Versl. Koninkl. akad. 28 Sept. 1901.

5. Ueber eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung von Kohlenoxyd in Leuchtgas (met H. RAKEN en P. C. E. MEERUM TERWOEGT), Zeitschr. f. angew. Chemie **40** (1900).

6. Over zeepoplossingen, Versl. Koninkl. akad. 30 Juni 1900; zie ook: Ueber Seifenlösungen, Ztschr. f. phys. Chem. **45**, 608 (1903).

7. Bepaling der dampspanningsvermindering van NaCl-oplossingen bij hoogere temperaturen, Versl. Koninkl. akad. 26 Jan. 1901.

8. Over het terugdringen der ionisatie van NaOH, Na₂CO₃- en NaHCO₃-oplossingen door toevoeging van NaCl (met L. K. WOLFF), Versl. Koninkl. akad. 25 Mei 1901.

9. Ueber die racemische Natur der i-Usninsäure, Lieb. Ann. **325**, 339 (1902).

10. De omzettingen van kooloxyde I, Versl. Koninkl. akad. 27 Dec. 1902, II. ibid. 30 Dec. 1903; zie ook: Ueber die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds (met L. K. WOLFF), Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 199 (1903).

11. Over Cyaanwaterstofabsorptie uit steenkoolgas: theorie en praktijk, Het Gas 1903.

12. Bijdrage tot de kennis van het verloop der dampspanningsvermindering bij waterige oplossingen, Versl. Koninkl. akad. 27 Febr. 1904; zie ook: Beitrag zur Kenntnis des Verlaufs der Dampfspannungsniedrigung bei wässrigen Lösungen, Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 33 (1905).

13. Een nieuw apparaat voor de bepaling der kookpuntsverhooging, Chem. Weekblad 1904, 32.

14. Ueber die Erscheinungen welche auftreten wenn die Faltenpunktskurve der Löslichkeitskurve begegnet (Erste Mitteilung), Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 193 (1905); zie ook: Die Löslichkeitskurve in der kritischen Gegend, Zeitschr. f. Elektrochem. **33**, 663 (1903); Het beloop der oplosbaarheidskromme in het gebied der kritische temperaturen van binaire mengsels, Versl. Koninkl. akad. 26 Sept. 1903; Het beloop der oplosbaarheidskromme in het gebied der kritische temperaturen bij binaire mengsels, Versl. Koninkl. akad. 30 Jan. 1904.

15. Ueber die Erscheinungen welche auftreten, wenn bei binären Gemischen die Faltenpunktskurve der Löslichkeitskurve begegnet (zweite Mitteilung), Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 587 (1905); zie ook: De verschijnselen, die optreden, wanneer bij een binair stelsel de plooiingskromme de oplosbaarheidskromme ontmoet, Versl. Koninkl. akad. 25 Juni 1904.

16. Over de verborgen evenwichten in de p-x-doorsneden van een binair stelsel tengevolge van het optreden van vaste stoffen, Versl. Koninkl. akad. 24 Juni 1905; zie ook: Ueber die verborgenen Gleichgewichte in den p-x-Durchschnitten eines binären Systems, die durch das Auftreten fester Stoffe verursacht werden, Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 498 (1906).

17. Bijdrage tot de kennis der p, x- en p, t-lijnen voor het geval twee stoffen eene verbinding aangaan, welke in de vloeistof- en gasphase is gedissocieerd, Versl. Koninkl. akad. 24 Juni 1905; zie ook: Beitrag zur Kenntniss der p, x- und p, t-Linien für den Fall dass zwei Stoffe eine Verbindung eingehen, welche in der Flüssigkeits- und Gasphase dissociert, Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 513 (1906).

18. Ueber die relativen Dampfspannungen der drei verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen, Ber. deutsch. chem. Ges. **38**, 4027 (1905).

19. Over de invoering van het begrip metaalonen-oplosbaarheid bij het electromotorisch evenwicht, Versl. Koninkl. akad. 27 April 1906.

20. Over den loop der p, t-lijnen voor vast-fluide bij standvastige samenstelling, Versl. Koninkl. akad. 27 April 1906.

Verder schreef hij nog eenige kleinere verhandelingen in „Het Gas” en eene „Handleiding voor de quantitative analyse”.

Correspondentie.

Adresveranderingen wordt men verzocht te willen opgeven aan den Heer D. B. CENTEN, uitgever, 115 O.Z. Voorburgwal, Amsterdam. Hun, die lid der Nederl. Chem. Ver. zijn, wordt verzocht tevens hiervan bericht te zenden aan Dr. D. J. HISSINK, Goes.

Chemisch Jaarboekje. Door eene omstandigheid, buiten schuld der redactie, verschijnt het Chem. Jaarb. 1906-'07 een tweektal weken later dan zij mocht verwachten. Het zal nu in den loop der volgende week verzonden worden.

De Redactie.

Verhandelingen voor dit Weekblad wordt men verzocht op *aan ééne zijde beschreven* bladen te willen zenden aan Dr. W. P. JORISSEN, Helder of aan Dr. L. TH. REICHER, 44 Groeneburgwal, Amsterdam. De bijdragen worden door den uitgever gehonoreerd.

Met de toezending van mededeelingen op het gebied van dit Weekblad, boeken ter recensie, brochures en separatafdrukken ter aankondiging, uitknipsels met vermelding van de bron, enz. verplicht men de redactie zeer.

Van scheikundigen in Nederland en Nederl.-Indië en van Nederl. scheikundigen in het buitenland zullen gaarne geregeld de veranderingen van ambt of betrekking en adres in dit Weekblad opgenomen worden.

De redactie zal het zeer op prijs stellen, indien de Leden der Nederl. Chem. Vereeniging en ook de andere lezers haar willen helpen de rubriek *Industriële Mededeelingen, Personalía, Vacatures*, enz., zoo volledig mogelijk te maken.

H.H. Inzenders van verhandelingen, waarin teekeningen voorkomen, wordt beleefd verzocht, deze laatstgenoemde te willen zenden in een vorm, waarin zij voor clichéering geschikt zijn. Hiertoe moet de teekening, met niet te dunne lijnen met Oost-Indischen inkt op dun wit karton worden aangebracht, terwijl letters en cijfers, eveneens *duidelijk* met Oost-Indischen inkt geschreven, niet te klein mogen zijn. Bij grafische voorstellingen op millimeterpapier moeten indeelingen, zooals temperaturen e. d., met *niet te dunne* zwarte streepjes of punten worden aangegeven.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

E. COHEN en P. VAN ROMBURGH, Vorlesungen über anorganische Chemie für Studierende der Medizin, Leipzig, WILHELM ENGELMANN, 1906; 15 M., geb. 16 M.
N. SCHOORL, Overzichten en tabellen ten gebruike bij de chemische analyse; tweede, nieuw bewerkte druk, Amsterdam, D. B. CENTEN, 1906.

Vraag en aanbod.

(Ruil en verkoop van boeken, tijdschriften, separatafdrukken, enz.).

Te koop aangeboden: Zeitschr. f. analyt. Chem. (FRESENIUS), jaarg. 1899 tot en met 1904 en Central-Blatt f. Bakteriologie und Parasitenkunde, van 1896, 1897 en 1898, beide afd. en van 1899, 1900 en 1901 de 2de afd., gebonden in halffinnen.

Errata Chemisch Jaarboekje 1906—'07.

Blz. 279 staat: Gouwentak (A.), lees: Gouwentak (H.).

De redactie verzoekt den chemici, die dit boekje gebruiken, dringend hun naam in de adreslijsten te willen opzoeken en mogelijke onjuistheden aan haar te willen melden. Deze worden dan in dit Weekblad vermeld.