

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. 39. Amsterdam, 29 September 1906. 3^e Jaargang.

INHOUD: Dr. W. E. RINGER, Stikstofverbindingen en kiezelzuur in zee-water. — Boekaankondiging. — Nederl. Chem. Vereeniging. — Personalialia, industrieele medededeelingen, enz. — Boekenlijst Chemisch Jaarboekje. — Adreslijst Chemisch Jaarboekje. — Ingekomen verhandelingen. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

Stikstofverbindingen en kiezelzuur in zeewater

DOOR

W. E. RINGER.

In het duitsche laboratorium voor zeeonderzoek te Kiel zijn door Dr. E. RABEN de methoden ter bepaling van stikstofverbindingen in zeewater uitvoerig onderzocht en hij is na zeer vele en groote moeilijkheden er eindelijk in geslaagd de vroeger gebruikelijke methoden zoo te veranderen, dat de meestal uiterst kleine hoeveelheden dezer stikstofverbindingen, n.l. ammoniak, salpeterigzuur en salpeterzuur met tamelijke nauwkeurigheid bepaald kunnen worden. Tevens heeft hij zich met het bepalen van het eveneens meestal uiterst kleine bedrag van kiezelzuur bezig gehouden.

Vóór we tot het beschrijven van deze methoden overgaan, zal het wellicht niet ondienstig zijn, de beschouwingen mee te deelen, welke tot deze onderzoekingen geleid hebben.

Door prof. BRANDT is reeds in 1898 gewezen op het groote belang der stikstofverbindingen in de zee. Hij stelde zich o. a. ten doel, te onderzoeken of de zeevisscherij, zooals die thans bedreven wordt, op de meest economische wijze werd uitgevoerd, dan wel of het mogelijk zoude zijn deze te verbeteren. Dit vraagstuk is van het hoogste belang; het zou kunnen zijn, dat er b.v. te veel gevischt werd, wat op den duur tot een achteruitgang der visscherij moest

voeren, het zou ook kunnen zijn, dat men echter nog meer kon visschen zonder dat de opbrengst de productiviteit van de zee overschreed.

In de eerste plaats moest dus deze productiviteit nader onderzocht worden. Deze productie gaat van de planten uit, die onder de werking van het licht¹⁾ organische stoffen kunnen opbouwen uit eenvoudige constituenten. De planten, die we in de zee aantreffen, zijn in de eerste plaats de grootere aan de kusten: zeegras, algen enz. Verder vinden we ook in de open zee, als bestanddeel van het plankton, kleine zwevende plantaardige organismen. Volgens BRANDT zijn de laatste, die we dus niet alleen aan de kusten en op ondiepe plaatsen, maar door de geheele zee heen aantreffen, voor de productie het belangrijkste. Het komt er dus op aan de productie der zee aan deze organismen quantitatief na te gaan. Dit is mogelijk, door quantitatief plankton te visschen, b.v. volgens de methode aangegeven door HENSEN²⁾. Deze bestaat hierin, dat men met een net uit zeer fijn gaas met openingen van b.v. 0.048 mM. en met een opening van boven van bekende grootte, een zuil water quantitatief afvischt door dit net met een zekere snelheid op te halen. Hierbij moet men rekening houden hiermee, dat steeds een deel water op zij gedrongen zal worden, afhangende van de snelheid waarmede wordt opgehaald en dus de afgevischte kolom kleiner is dan de door de opening beschrevene; volgens HENSEN zal, wanneer het net met eene opening van 0.1 M². 20 M. wordt opgehaald, slechts 1.66 M³. water werkelijk gefiltreerd zijn.

In de tweede plaats moet men bij het quantitatief planktonvisschen

1) Er zijn bacteriën bekend (nitrificeerende bacteriën, nitromonaden), die zonder licht uit koolzuur en water een koolhydraat vormen met zuurstofproductie.

E. SCHULZE: Ueber die Entstehung der salpetersauren Salze im Boden Landw. Jahrb. d. Schweiz. 4 Bd. 1890.

KRAMER: Die Bakteriologie in ihren Beziehungen zur Landwirthschaft. Wien 1890.

2) Zie b.v. over plankton:

V. HENSEN: Ueber die Bestimmung des Planktons oder des im Meere treibenden Materials an Pflanzen und Thieren, 5 Ber. Komm. Wiss. Unters. der Meere, Berlin 1887.

SCHÜTT: Analytische Plankton-Studien, Kiel 1892.

V. HENSEN: Methodik der Untersuchungen, Ergebn. d. Plankton-Exped. Kiel 1895.

APSTEIN: Das Süßwasserplankton, Kiel 1896.

HENSEN und APSTEIN: Die Nordsee-Expedition 1895 des deutschen Seefischerei-Vereins. Wissensch. Meeresunters. Bd. 2. Heft 2. Kiel 1897.

BRANDT: Beiträge zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung des Planktons. Wissensch. Meeresunters. Bd. 3. Heft 3. Kiel 1898.

P. J. v. BREEMEN: Planktononderzoekingen in de Noordzee. Mededeelingen over Visscherij, 1904, blz. 78.

rekening houden met de onvolkomen filtratie. Van de kleine soorten organismen worden vele doorgelaten. KOFOLD heeft er op gewezen ¹⁾ dat dikwijls groote verliezen op deze wijze ontstaan en hij beweert zelfs, dat door het gebruikelijke gaas soms slechts ongeveer 5 % van het totale aantal organismen wordt tegengehouden. De gebruikelijke gaassoorten hebben eene wijdte van mazen van 0.048 tot 0.08 mM.

Met de allerkleinste planktonorganismen, die door de gewone netten niet worden tegengehouden, heeft zich vooral LOHMANN beziggehouden. Met fijne filtreermiddelen werden een groot aantal organismen gevonden, die niet onbelangrijk zijn als voedsel voor sommige diersoorten, met afmetingen van b.v. $\frac{1}{100}$ mM. Toch zullen deze zeer kleine soorten het belang van de met HENSEN's net uitgevoerde planktononderzoekingen niet zeer verminderen, aangezien hun totale massa met betrekking tot de wel tegengehouden organismen klein blijft.

Men geeft dikwijls op, hoeveel planktonorganismen zich bevinden onder 1 M². van de oppervlakte; de concentratie der planktonorganismen neemt op grootere diepten af.

De quantitative planktonvangsten moeten dan door telling nader onderzocht worden, dan eerst weet men hoeveel planten of producenten en hoeveel dieren, consumenten, in het water voorkomen.

Verder kan men, door ze te laten bezinken in een meetcylinder, het schijnbare volume bepalen, dat evenwel slechts zeer ruw een denkbeeld van het volume aangeeft, daar dit sterk van de soort organismen afhangt. Zoo zullen diatomeeën in den regel op deze wijze een te groot volume geven tengevolge van hunne uitsteeksels.

Van belang verder zijn chemische analyses van het plankton, zooals die door BRANDT uitgevoerd zijn. ²⁾

Bij de quantitative planktononderzoekingen zijn interessante feiten voor den dag gekomen.

In de eerste plaats zijn de ondiepere wateren in de nabijheid der kusten rijker aan plankton dan de diepe open zee.

In de tweede plaats heeft men tegen de verwachting in gevonden, dat de grootste planktonrijkdom in de noordelijke en antarktische zeeën gevonden wordt. Op het land vindt men in de tropische streken, voor zoover er geen gebrek aan water is, een zeer rijke flora en fauna, die naar de polen voortdurend afnemen en op hooge

¹⁾ On some important sources of error in the Plankton method. Science. Vol. VI. Dec. 1897.

²⁾ K. BRANDT: Beiträge zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung des Planktons. Wissenschaftl. Meeresuntersuch. N. F. Bd. 3 Abth. Kiel (1898).

breedten zeer arm worden. Dit schijnt in de zee geenszins het geval te zijn. Zoowel de ontwikkeling der zeeplanten aan de kusten, als de planktonorganismen schijnen in de tropen armer dan in de koudere streken te zijn.

SCHIMPER ¹⁾ zegt b.v. „Im Gegensatz zu der Landvegetation ist die tropische Meeresvegetation weniger üppig und anscheinend weniger formenreich als diejenige der temperirten und polaren Zonen.“

Hij komt ook tot de slotsom, dat de noordelijker kusten, b.v. die van de Riviera, rijker aan planten als b.v. algen zijn dan de tropische b.v. op de Antillen, bij Singapore en op Java. In de arktische zeeën vinden we een rijken plantengroei. In het boek van SCHIMPER wordt nog het volgende aangehaald:

„Man steht, sagt KJELLMAN, dem wir die Kenntniss der arktischen Algen-Vegetation in erster Linie verdanken, wie vor einem unlöslichen Räthsel, wenn mit dem Schleppnetze aus der Tiefe des Meeres diese von ungebeugter und üppiger Lebenskraft zeugenden kräftigen Pflanzenformen heraufgeholt werden, während eine mächtige Eisdecke sich über das Meer ausbreitet, die Temperatur der Luft äusserst niedrig ist und nächtliche Finsterniss auch zur Mittagszeit herrscht.“

Men weet, dat in de arktische en antarktische zeeën ook de grootste zeedieren gevonden worden als walvisschen, en van sommige vischsoorten worden ontzaglijke massa's aangetroffen. De zoo belangrijke visscherij van Noorwegen wordt voor 80 % aan de noordelijke helft van Noorwegens kust uitgeoefend. (HJORT).

BRANDT ²⁾ citeert nog vele andere voorbeelden, waaruit de rijkdom der koude zeeën blijkt. SCHMARDA ³⁾ b.v. zegt over de noordelijke ijszee, dat deze is „das Reich der Meersäugethiere und der Amphipoden, ueberhaupt ist die Thiermenge in den nördlichen Meeren eine ungeheure und steht in Kontrast zur Armuth des festen Landes; es finden sich sogar die grössten Thiere in dieser Region. Sie finden ihren Unterhalt in der unermesslichen Individuenzahl der niederen Formen. So existiert im Belsund, einer kleinen Bucht an der Westseite Spitzbergens (ruim 77° N.B.), ein Reichthum an Thieren welchen KROYER anderswo nirgends übertroffen oder selbst nur erreicht gesehen hat. Der Boden des Meeres war ohne Uebertreibung, mit verschiedenen Arten von Ascidien und Conchylien bedeckt. Die

¹⁾ SCHIMPER, Pflanzengeographie auf physiologischer Grundlage. Jena 1898.

²⁾ K. BRANDT: Ueber den Stoffwechsel im Meere; Wissenschaftl. Meeresuntersuchungen, Abtheil. Kiel. N. F. Bd. 6. (1902). S. 27.

³⁾ Zoologie, Wien 1871, 1 Bd. S. 136 en L. SCHMARDA, die geografische Verbreitung der Thiere. 3 Buch, Wien 1853. S. 535.

kleinen den Fischern onder dem Namen Tangflöhe bekannten und zu den Amphipoden gehörenden Thiere sind in Grönland so zahlreich, dass sie in einer Nacht den grössten Seehund verzehren können; so dass bloss das Skelet übrig bleibt."

v. BAER wijst ook op den rijkdom der noordelijke zeeën, b.v. op de reeds eeuwen lang bedreven walvischvangst tusschen Groenland en Spitsbergen en de groote massa's planktonorganismen, waarmede deze dieren zich voeden.

CH. DARWIN geeft in zijne reisbeschrijvingen ook aan den rijkdom der kust in Patagonië, b.v. de groote ontwikkeling van de Kelp (*Macrocystis pyrifera*). Hij zegt, deze groote onderzeesche wouden van het zuidelijk halfrond alleen met de landwouden in de tropen te kunnen vergelijken.

Op een reis van den vorst van Monaco naar het Noorden werden ten Westen van de Lofodden op 1095 M. diepte, waar de temperatuur was -0.8° , 50 haringen neergelaten in een engmazig net; na 24 uur waren alleen de skeletten nog over. In het net werden eenige groote amphipoden (van 7 cM. lengte) en duizenden van kleine (van 1—2 cM. lengte) gevonden.¹⁾

KÜKENTHAL²⁾ zegt op grond van zijn waarnemingen over den zeebodem bij Ternate: „Ein Vergleich mit der unter ähnlichen Bodenbedingungen vorkommenden reichen Litoralfauna des arktischen Gebietes fällt, was die Fülle des Thierlebens betrifft, entschieden zu Ungunsten dieses tropischen Gebietes aus. Was die Quantität der Litoralthiere des Arktis betrifft so ist sie meiner Ueberzeugung nach eine grössere als die der Tropenmeere."

Uit deze aanhalingen kan men wel reeds besluiten, dat in de koude zeeën de ontwikkeling van de planktonorganismen in de volle zee en van de flora en fauna aan de kusten zeker niet ten achter staat bij die in de tropen.

Meer quantitatief schijnt dit nog te volgen uit de systematische quantitatieve planktononderzoekingen.

Zoodanige onderzoekingen zijn b.v. verricht:

1. gedurende vele jaren in de Kieler Bocht door BRANDT en APSTEIN;
2. in het arktisch gebied in de Karajakfjord in noordwestelijk Groenland (70° N.B.) door VANHÖFFEN (1892—93);

¹⁾ Zie J. RICHARD, Les Campagnes scientifiques de S. A. S. le Prince ALBERT I (1900).

²⁾ KÜKENTHAL. Forschungsreise in den Molukken und Borneo. Frankfurt a. M. 1896.

3. in de Middell. Zee, straat van Messina, door LOHMANN (1896—97) en in open zee bij Syrakuse, door LOHMANN (1900—1901); in de golf van Napels door SCHÜTT (1888—89) en door APSTEIN 1895—96);
4. in de tropen in de bocht van Ralum, (Nieuwpommeren), door DAHL (1896—97).

BRANDT¹⁾ geeft een overzicht van deze onderzoekingen, hij beschouwt de volumina en geeft er grafische voorstellingen van.

Eene beschouwing van deze grafische voorstellingen doet ons zien, dat voor de Kieler Bocht een eerste maximum van het volume optreedt in Maart en April (tot 97.7 c.c.). Een tweede maximum treedt dan op in October (tot 7.2 c.c.).

In de Karajakfjord vinden we een sterke rijzing in Mei, die doorgaat tot September (maximum 170 c.c.). Deze rijzing is al duidelijk bemerkbaar, vóór dat de ijsbedekking verdwenen is.

Ook in de golf van Napels en bij Syrakuse zien we nog sterke maxima optrepen, hoewel de volumina niet zoo groot schijnen te worden als in het noorden. In het tropisch gebied (de bocht van Ralum) zien we niet zulke groote woekerperioden optreden, de volumina blijven steeds vrij klein.

Ook onderzoekingen door KRÄMER gedaan voerden hem tot het resultaat, dat „der offene Ocean der Tropen allenthalben um ein deutliches ärmer ist, als der der gemässigten Zonen, und dass im offenen Ocean überhaupt allenthalben eine gewisse Armuth vorherrscht.”

BRANDT zoekt nu naar de mogelijke oorzaken van het merkwaardige feit, dat in de koude zeeën de productiviteit zeker niet minder is dan in de tropen. In de eerste plaats wijst hij er op, dat voor de zeeplanten niet die verschillen in vochtigheidstoestand bestaan, die voor de landvegetatie van belang zijn. Verder is ook de temperatuurverdeeling in de zee veel gelijkmatiger dan op het land. Terwijl op het land temperaturen voorkomen van $+65^{\circ}$ (Thibet) en -66.6° (in Siberië), zijn de hoogste en laagste temperaturen in de zee $33^{\circ}.8$ en -2.8° .

Met dat al is evenwel de zonnestralingsintensiteit, die toch ook voor de zeevegetatie de oorsprong van productiviteit moet zijn, in de koude zeeën zeer veel minder dan in de tropen.

Behalve temperatuur en licht is er nog een voornamelijk factor, die den groei van planten beïnvloedt, n.l. de aanwezigheid der benodigde voedingsstoffen. De planten zullen zoo veel organische stoffen produceren als onder de omstandigheden, waarin ze leven, en de hoe-

¹⁾ l. c. blz. 31.

veelheid aanwezige anorganische voedingsstoffen mogelijk is; is er echter een enkele benodigde voedingsstof afwezig, dan kan de plant niet groeien. Is er van een of meerdere benodigde voedingsstoffen slechts een zeer kleine hoeveelheid aanwezig, zoo zal de groei der planten in de eerste plaats van deze quantiteiten afhankelijk zijn. Ook al zijn alle overige benodigde voedingsstoffen in ruime overmaat aanwezig, dan zal toch de productie gering kunnen zijn. Dit principe, dat door LIEBIG het eerst is uitgesproken, roept BRANDT nu te hulp ter verklaring van de in de zee gevonden anomalieën.

Bij de landplanten zijn de minimaal aanwezige voedingsstoffen dikwijls de stikstofverbindingen. Door bemesting met stikstofhoudende stoffen kan de vruchtbaarheid van den grond gewoonlijk zeer verhoogd worden.

De meeste zeeplanten halen het benodigde voedsel uit het omringende water. In verband met het vermelde principe van LIEBIG volgt nu het groote belang gelegen in het opsporen in zeewater van die plantenvoedingsstoffen, die slechts in sporen voorkomen.

En het ligt voor de hand, daarbij in de eerste plaats weer te denken aan de stikstofverbindingen; BRANDT denkt verder ook aan phosphorzuur, koolzuur en kiezelzuur.

Hij gelooft dat het vooral de stikstofverbindingen zijn, die den toon zullen aangeven. Hij wijst er op, dat b.v. karpervijvers, die met gemeste landerijen in verbinding staan, beter voor de karperteelt zijn dan andere. Verder vond hij, dat planktonrijke wateren meer salpeterzuur bevatten dan planktonarme.

Nu is het merkwaardig, dat in 't algemeen het gehalte van zeewater aan stikstofverbindingen zoo gering is, daar toch voortdurend van het land groote massa's er in gebracht worden.

BRANDT rekent bij groote benadering de quantiteit stikstofverbindingen uit, die in de zee gebracht worden. Hij vindt voor het stroomgebied van den Rijn 224000 vierkante kilometer; per seconde worden 2000 M.³ in de zee gebracht en elke M.³ bevat minstens 2—3 gr. stikstof in gebonden toestand. Voor de overige groote stroomgebieden vindt hij in HICKMANN's Universal-Taschen-Atlas te samen 50.936.000 vierkante kilometer, d. i. 244 maal zoo groot als van den Rijn. Men kan, daar de kleinere rivieren hierin niet begrepen zijn, dit op 300 afronden. De Rijn levert jaarlijks 65336 millioen M³. Bevat elke M.³ 2 gr. gebonden stikstof, zoo levert hij dus aan de zee per jaar 130636 millioen gr. stikstof. Op deze wijze vindt men voor alle rivieren te samen 39.180.800 millioen gr. stikstof.

De totale watermassa van de oceanen is 1286 millioen kilometers. Er zou zoo per jaar 1 gram stikstof komen op 32.789 M³. water. In een millioen jaren zou, zonder ontleding of verbruik, het stikstofgehalte tot 30 gr. per M³. gestegen moeten zijn. Hierbij is nog niet berekend de hoeveelheid, die door atmosferischen neerslag er in gebracht wordt, die door lucht-electriciteit gevormd is.

Een dergelijk hoog gehalte zou het zeewater voor planten en dieren ongeschikt maken.

Waarschijnlijk is het bedrag aan stikstofverbindingen, dat door visschen en zeeplanten aan het water wordt onttrokken, slechts een zeer klein deel van wat door de rivieren jaarlijks geleverd wordt. ¹⁾ Dat toch de concentratie der stikstofverbindingen in zeewater zoo gering is, wordt door BRANDT toegeschreven aan de werking van de denitrificeerende bacteriën. De stikstofverbindingen toch zijn kwalitatief en quantitatief afhankelijk van de belangrijke stikstofbacteriën, de nitrificeerende en de denitrificeerende. De eerste oxydeeren ammoniak tot salpeterigzuur en salpeterzuur, de laatste reduceeren de nitraten en nitrieten tot stikstof, die dan als zoodanig ontwijkt en voor den kringloop voorloopig verloren is.

BRANDT vermoedt nu, dat de stikstofverbindingen in de zee door de denitrificeerende bacteriën op laag peil worden gehouden, tevens echter, dat hierin de verklaring te zoeken is van de relatieve armoede der tropische zeeën. Bij de daar heerschende hooge temperatuur zouden de denitrificeerende bacteriën zeer sterk op den voorgrond treden; hierdoor zou dus ook de productiviteit daar door gebrek aan die voedingsstof laag moeten worden.

Onderzoekingen over denitrificeerende bacteriën in zeewater zijn op verzoek van BRANDT gedaan door Dr. BAUER. ²⁾

Deze bestudeerde twee soorten. De eerste, bacterium actinopelte BAUER, is in reinkultuur te herkennen aan het troebel worden van den voedingsbodem en verder door vorming van gasbellen en schuim. Het gas is stikstof met soms wat stikstofoxyd. Deze bacterie ontleedt nitrieten en nitraten; de zuurstof van deze wordt voor ademhaling gebruikt. De bacterie kan dan ook bij aanwezigheid van nitriet zonder zuurstof leven (anaërob).

Nu bleek de werking van deze bacterie ten zeerste van de tempe-

¹⁾ Vgl. E. SCHULZE; Die Stickstoffversorgung der Pflanze und der Kreislauf des Stickstoffs in der Natur; Landw. Jahrb. d. Schweiz. 2 Bd. 1888. blz. 83.

²⁾ E. BAUER: Ueber zwei denitrificirende Bacteriën aus der Ostsee. Wissensch. Meeresuntersuch. Abth. Kiel, N. F. Bd. 6 blz. 11.

ratuur af te hangen. Bij 25° b.v. was de schuimvorming na 7–10 dagen afgelopen, bij 15° duurde dit echter 2 à 3 maal zoolang, bij 4 à 5° was na 3½ maand de schuimvorming nog niet afgelopen. Bij 0° werd in 3½ maand in 't geheel geen schuimvorming waargenomen.

De tweede bacterie (*bact. lobatum*. BAUER) ontleedt alleen nitrieten. De invloed van de temperatuur is ook hier zeer duidelijk. Het schuimen duurde bij 25°, 7 dagen; bij 15°, 10 à 11 dagen; bij 5° was na 31 dagen nog sterke schuimvorming waar te nemen. Bij 0° echter was bij deze bacterie ook schuimvorming waar te nemen, die na 3 weken begon maar na 3 maanden nog geenszins uit was.

Nu vond BAUER in alle zeewatermonsters uit de Kieler Bocht denitrificerende bacteriën in November 1900.

In Januari 1901 vond hij bij een luchttemperatuur van 10° echter op 10 monsters slechts bij 2 de bacteriën aanwezig.

Door deze onderzoekingen wordt het waarschijnlijker, dat de armoede aan stikstofverbindingen in de zee werkelijk door de denitrificerende bacteriën veroorzaakt wordt en ook dat de grootere productiviteit der koude zeeën door mindere activiteit der bacteriën veroorzaakt wordt.

De vraag is dus nu, of werkelijk de concentratie der stikstofverbindingen zóó gering is, dat de plantengroei zich daarnaar zal richten en of de hoeveelheid stikstof in de tropen nog geringer is dan in de koude zeeën.

JOHN MURRAY en IRVINE ¹⁾ hebben zich reeds met de stikstofverbindingen in zeewater beziggehouden. Zij komen tot het besluit: „The saline ammonia is more abundant in tropical oceanic waters than in water of temperate zones.” Vooral werd door hen veel ammonia gevonden in water, dat in aanraking was met blauw zeeslib. ²⁾

THOULET geeft aan, dat DIEULAFAIT in tropisch water waarden voor het ammoniakgehalte geeft, die niet grooter zijn dan de waarden van MURRAY en IRVINE voor Noordzeewater.

De monsters van MURRAY en IRVINE hebben wellicht, zooals BRANDT opmerkt, geruimen tijd gestaan, vóórdat ze onderzocht werden. Wanneer echter de monsters niet gesteriliseerd worden dan kan het stikstofgehalte in weinige dagen reeds aanmerkelijk veranderen.

Uitvoeriger onderzoekingen over het voorkomen van salpeterzuur,

1) JOHN MURRAY and ROBERT IRVINE, On the chemical changes which take place in the composition of the sea-water associated with blue muds on the floor of the Ocean. *Transact. R. Soc. Edinburgh*. Vol. 37. 1895.

2) MURRAY and IRVINE, On coral reefs and other carbonate of lime formations in modern seas. *Proceed. R. Soc. Edinburgh*. Vol. 17 (1891). blz. 79.

salpeterigzuur en ammoniak in zeewater zijn door NATTERER uitgevoerd ¹⁾. Hij deed de analyses direct na het scheppen der monsters aan boord.

Salpeterzuur kon hij met diphenylamine en zwavelzuur nooit quantitatief aantoonen, te meer omdat salpeterigzuur hiermede ook een reactie geeft.

Salpeterigzuur toonde hij aan met zinkiodide-stijfseloplossing en zwavelzuur. Het bleek hem, dat de hoeveelheid steeds zoo klein was dat ze ternauwernood quantitatief aangetoond kon worden.

NATTERER geeft nog aan dat monsters, die nagenoeg geen N_2O_3 en N_2O_5 bevatten, bij bewaren in het donker na eenige dagen betrekkelijk veel N_2O_3 bevatten, daarentegen geen N_2O_5 . Dit laatste werd wel langzaam gevormd, wanneer licht er op inwerkte.

In de oostelijke Middellandsche Zee werd op grootere diepte betrekkelijk veel N_2O_3 gevonden (b.v. 0.01 à 0.02 gr. per M^3).

Op minder groote diepte werd het gehalte minder en aan de oppervlakte werden slechts sporen of soms niets gevonden.

Van ammoniak werd door NATTERER ook steeds eene kleine hoeveelheid gevonden (0.0077 - 0.06 gr. in 1 M^3).

BRANDT ²⁾ berekent uit analyses van quantitative planktonvangsten in de Kieler Bocht de hoeveelheid stikstof, in het plankton chemisch gebonden, per M^3 aanwezig. Hij vindt hiervoor waarden van 0.0073 tot 0.039 gr. stikstof per M^3 water. Deze waarden komen ongeveer overeen met de gemiddelde waarden, die NATTERER vond voor het ammoniakgehalte in de Middellandsche Zee.

Om de mogelijkheid, dat ook phosphorzuur een groote rol zou spelen in zeewater, te onderzoeken, gaat BRANDT de bepalingen van deze stof na. Door C. SCHMIDT ³⁾ waren daarvan eenige analyses opgegeven, die echter bij de minimale hoeveelheden, die in zeewater voorkomen, wellicht niet geheel nauwkeurig zijn.

Uit zijne bepalingen vindt men voor de Witte Zee, de IJszee en de noorweegsche kust ten noorden van Bergen:

Op 1000000 deelen water 8.6-16.6 deel calciumphosphaat, voor de Zuid-chineesche Zee, de Indische Oceaan, de Roode Zee en het Suezkanaal 2.3-5.6 deel calciumphosphaat.

¹⁾ KONRAD NATTERER, chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer.

²⁾ K. BRANDT: Beiträge zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung des Planktons. Wiss. Meeresuntersuch. Bd. 3. Kiel 1898. Zie ook: Ueber den Stoffwechsel im Meere, *ibid.* Bd. 6, blz. 62 (1902).

³⁾ C. SCHMIDT: Hydrologische Untersuchungen. Bull. Acad. Petersburg. Bd. 24 (1878). Zie ook J. ROTH: Allgemeine und chemische Geologie. 1 Bd. Berlin 1879, blz. 505.

BRANDT tracht dit verschil te verklaren door de aanname, dat door een grooter koolzuurgehalte in de koude zeeën de oplossing van calciumphosphaat begunstigd wordt.

Nu is in de landplanten steeds meer stikstof dan phosphorzuur aanwezig, (volgens KNOP¹) gemiddeld 0.6% phosphorzuur en 1.5% stikstof). Bij de zeeplanten ditzelfde aannemende, zou men tot de conclusie komen, dat phosphorzuur in zeewater niet in zoo kleine hoeveelheid aanwezig is, dat het den groei der planten zal regelen in den zin van den regel van LIEBIG.

Want het gehalte van zeewater aan stikstofverbindingen is veel kleiner dan aan phosphorzuur (volgens de bepalingen van SCHMIDT).

De phosphorzuurbepalingen van Dr. RABEN te Kiel, die zich reeds geruimen tijd met het bepalen van de in minimale hoeveelheden voorkomende voedingsbestanddeelen voor planten in zeewater bezig houdt, hebben veel lagere waarden gegeven.²⁾

Deze vond in Februari tot Mei 0.14—0.25 mgr. P_2O_5 per liter, in den herfst meestal veel (in de Oostzee zelfs 1.46 mgr.) Nu krijgt men in den herfst een woekerperiode van een bepaalde soort organismen en deze sterke ontwikkeling wordt door BRANDT in verband gebracht met het hooge phosphorzuurgehalte, dat dan aanwezig is.³⁾ Systematische phosphorzuurbepalingen in zeewater en daarmede gepaard gaande planktonbepalingen zullen in deze nog meer licht moeten geven.

Het ligt voor de hand bij de ontwikkeling der diatomeeën aan het kiezelzuurgehalte van zeewater te denken. MURRAY en IRVINE vonden in goed gefiltreerd zeewater ongeveer 1 deel kiezelzuur op 200.000 tot 500000 deelen water. BRANDT berekent, hoeveel kiezelzuur in het plankton, bij de grootste ontwikkeling van diatomeeën, in de Kieler Bocht aanwezig was. Hij komt tot een bedrag van 1 deel kiezelzuur op 1 miljoen deelen zeewater.⁴⁾

Analysen van SCHMIDT gaven voor de koude gebieden meer kiezelzuur dan voor de warme zeeën. Voor de laatste vindt hij gemiddeld 3.2 deel SiO_2 op 1.000.000 deelen water. Dit zou voor de grootste diatomeeënwoekering nog voldoende zijn.

1) KNOP: Kreislauf des Stoffs, blz. 188 en 327.

2) Zie: Rapports et procès-verbaux du conseil permanent international pour l'exploration de la mer. Gesamtbericht ueber die Arbeit der Periode 1902—1904. Kopenhagen, 1905. Anlage Dr. BRANDT: Ueber die Produktion im Meere.

3) Door kunstmatige planktonkweeking is BRANDT bezig den invloed van verschillende sporen van stoffen, b.v. ook van phosphaten, op de ontwikkeling der plaats na te gaan. Toevoeging van sporen P_2O_5 bleek hem reeds van grooten invloed.

4) Wissenschaftl. Meeresuntersuch. Bd. 6, blz. 71 (1902).

Op de duitsche termijnvaarten werden door Dr. RABEN ¹⁾ steeds bepalingen van SiO_2 gedaan. Gemiddeld werd voor de Noordzee 0.84 mgr. SiO_2 per liter gevonden, voor de Oostzee 0.978 mgr. Er werd echter iets merkwaardigs gevonden, n.l. dat het kiezelzuurgehalte in 't algemeen met den tijd van 't jaar wisselt en dat deze wisselingen met planktonontwikkelingen samengaan.

In Februari of Maart heeft men meestal in onze streken een minimum van plankton. Daarop volgt dan een maximum in de lente. Dan volgt weer daling van Mei tot Juli of Augustus en daarop gewoonlijk nog een tweede maximum, hoewel minder sterk dan in 't voorjaar.

Het voorjaarsmaximum zou volgens BRANDT vooral begunstigd worden door de betrekkelijk groote hoeveelheid in den winter verzamelde voedingstoffen waaronder ook kiezelzuur. Nu was in Januari 1903 het SiO_2 -gehalte in het water hooger dan gewoonlijk, na de woekerperiode der diatomeeën echter in Mei was het sterk verminderd; tengevolge misschien van deze vermindering wordt de ontwikkeling der diatomeeën tot staan gebracht. In den zomer vermeerderd het SiO_2 -gehalte van het water weer, wat de tweede ontwikkeling der diatomeeën in den herfst zou kunnen verklaren. ²⁾

Hieruit volgt dus, dat waarschijnlijk dikwijls de stikstofverbindingen voor den groei der planktonorganismen in zoo kleine hoeveelheid aanwezig zijn, dat deze groei zich daarnaar regelt. Dat evenwel ook het kiezelzuurgehalte met de woekerperiode der diatomeeën in verband schijnt te staan. Behalve het kiezelzuur schijnt ook het phosphorzuur in zoo kleine quantiteiten aanwezig te zijn, dat het, evenals het kiezelzuur voor de ontwikkeling der organismen, althans soms, „massgebend” wordt.

Wij zullen nu bespreken op welke wijze RABEN de stikstofverbindingen en kiezelzuur in zeewater bepaalt. ³⁾

Wanneer de bepaling dezer verbindingen niet onmiddellijk aan boord gebeurt, is het noodig het zeewater te vergiftigen. RABEN gebruikt hiertoe sublumaat (concentratie 0.1 %).

De vrije ammoniak wordt met magnesiumoxyd afgedestilleerd. RABEN gebruikt 100 c.c. zeewater en 1 gr. MgO .

1) Zie Gesamtbericht l. c. blz. 10.

2) Gesamtbericht: l. c. blz. 11.

3) Dr. E. RABEN: Ueber quantitative Bestimmung von Stickstoffverbindungen im Meereswasser: Wissenschaftl. Meeresuntersuch. Abteil. Kiel N. F. Bd. 8. blz. 83.

Ongeveer $\frac{2}{3}$ wordt afgedestilleerd. In den ontvanger, die voor ammoniak in de laboratoriumlucht door een U-buis met in zwavelzuur gedrenkt puimsteen beschut is, wordt 5 c.c. gedestill. water met 2 druppels 1% zoutzuur gebracht. Voor deze afdestillatie van de vrije ammoniak behoeft de kwikverbinding niet verwijderd te worden, wat RABEN speciaal onderzocht. In het destillaat wordt de ammoniak colorimetrisch bepaald.

Bij het colorimetrisch bepalen van zulke kleine hoeveelheden ammoniak, als gewoonlijk in zeewater te verwachten zijn, moeten bijzondere voorzorgen genomen worden. Natuurlijk moeten alle gebruikte chemicaliën ammoniakvrij zijn. Verder is het noodig, dat het model en het monster gelijktijdig met NESSLER's reagens ingezet worden, aangezien de kleuring van den tijd afhangt. RABEN wacht 20 à 30 minuten. Hij gebruikt als colorimeters HEHNER'sche cylinders.

Er moet op gelet worden, dat het model en het monster gelijke temperatuur en alkaliteit hebben, daar verschillen hierin ook invloed op de kleur hebben.

De bodems van de colorimeters moeten beide van hetzelfde soort spiegelglas zijn; om zijlicht uit te sluiten omgeeft RABEN de colorimeters nog met een huls van papier. Wanneer men uit den eenen colorimeter een zeker volume heeft laten afloopen, om gelijkheid van tint te verkrijgen, dan moet vóór de definitieve vergelijking weer met gedestilleerd water bijgevuld worden, omdat 2 ongelijk hooge vloeistofkolommen niet evenveel licht zouden absorbeeren en ook omdat de kleur met NESSLER's reagens en sporen ammoniak bij groote verdunning eenigszins groenachtig begint te worden.

RABEN gebruikt voor de eindvergelijking een lantaarn met petroleumlamp, die het licht door middel van een spiegel vertikaal naar boven werpt op een melkglazen plaat, waarop een papieren scherm met 2 openingen, die juist met de openingen van de colorimeters correspondeeren. Boven op deze worden dan nog 2 papieren schijfjes met openingen gelegd zóó, dat men bij het doorzien alléén door de vloeistof en het spiegelglas van den bodem, echter niet door den zijwand ziet. Deze lantaarn wordt in de donkere kamer opgesteld. RABEN geeft op, dat het wenschelijk is, dat het ammoniakgehalte per liter ligt tusschen 0.1 mgr. en 0.02 mgr.

De vroegere onderzoekers, die zich met het bepalen van ammoniak in zeewater hebben bezig gehouden, onderwerpt hij aan een kritiek.

De betrouwbaarste bepalingen zijn wel die van NATTERER¹⁾, die ook met MgO afdestilleerde, maar slechts 40 c.c. zeewater gebruikte. Ook gebruikte hij niet de nauwkeurige colorimeters.

Op de bepalingen van MURRAY en IRVINE²⁾ is reeds gewezen en ook dat niet opgegeven wordt, hoe lang de niet vergiftigde monsters soms gestaan hadden.

In een aantal bepalingen wordt door hem het zeewater niet afgedestilleerd. Dit moet echter tot minder juiste bepalingen voeren, daar de colorimetrische bepaling met NESSLER's reagens door chlorieden beïnvloed wordt.

SCHMIDT³⁾ destilleerde zeewater met natronloog af, wat niet raadzaam is, omdat de eiwitten uit de organismen dan ammoniak kunnen afsplitsen. Na het afdestilleeren van de ammoniak reduceerde hij de nitraten en nitrieten met aluminium.

THOULET⁴⁾ heeft ammoniakbepalingen gedaan volgens de methode van NATTERER. Hij gebruikte 60 c.c. water, maar maakte ter vergelijking een schaal met verschillende quantiteiten chloorammonium van te voren klaar, zoodat model en monster dus geenszins even lang stonden na de toevoeging van NESSLER; dit is bij nauwkeurige bepalingen niet betrouwbaar.

Salpeterigzuur komt gewoonlijk in uiterst kleine hoeveelheden in zeewater voor; volgens NATTERER¹⁾ is het nauwelijks meer quantitatief te bepalen. Hij deed dit met zinkiodide-stijfseloplossing in het zee-

1) Aus den Denkschriften der Kaiserl. Akadem. d. Wissenschaften in Wien, B. LIX. Berichte der Kommission für Erforschung des östlichen Mittelmeers, I. Reihe. Chemische Untersuchungen im östl. Mittelmeer von Dr. CONRAD NATTERER, blz. 86 en 87, I. Reise S. M. Schiffes „Pola“ im Jahre 1890.

2) Transact. of the Edinburgh Society. Vol 37 (1895) „On the chemical changes, which take place in the composition of the seawater associated with blue muds on the floor of the ocean.”

Proc. of the Edinburgh Soc. (1889–1890) Vol 17. blz. 101. „On coral reefs and other carbonate of lime formations in modern seas.”

3) Bulletin de l'Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg. 1878. Hydrologische Untersuchungen von Prof. Dr. C. SCHMIDT in Dorpat. Bd. XXIII, Bladz. 423 Das Wasser des Baikal-Sees.

Zie verder VERNON: Mitteil. aus der Zoolog. Station zu Neapel. 1898–99. B. 13. blz. 344. „The relations between marine animal and vegetable life.”

DIEULAFAIT: Annales de Chimie et de physique. Série 5, B. 14. 1878. blz. 377. Sels ammoniacaux dans les mers actuelles et anciennes.

GEORG FORCHHAMMER: Philosophical Transact. of the royal soc. of London, 1865. B. 155, I. blz. 203. „On the composition of sea-water in the different parts of the ocean.”

4) Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par ALBERT Ier, Prince Souverain de Monaco, publiés sous sa direction avec le concours de M. JULES RICHARD. Fascicule XXII. „Echantillons d'eaux et de fonds provenant des campagnes de la „Princesse-Alice.” (1902).

water zelf, wat, naar RABEN opmerkt, niet betrouwbaar is, omdat de organische stof in zeewater invloed op de reactie heeft en de sporen ijzer, die in zeewater voorkomen, ook een blauwkleuring kunnen teweegbrengen.

Uitvoerige onderzoekingen over het voorkomen van salpeterigzuur in zeewater zijn door GEELMUYDEN ¹⁾ gedaan. Deze gebruikt als reagens het GRIES' reagens (sulfanilzuur— α -naphtylamine); hij destilleert het salpeterigzuur niet af en gebruikt als vergelijkingsvloeistof ook zeewater met bekende toegevoegde hoeveelheden nitriet.

RABEN isoleert het salpeterigzuur door destillatie en gebruikt de methode van PREUSSE en TIEMANN ²⁾ (metaphenyleendiamine en zwavelzuur) om het te bepalen. Hij neemt 100 c.c. zeewater, zuurt deze met 2 à 3 druppels 90 % azijnzuur aan en vangt het destillaat met de noodige voorzorgen op. Hij destilleert ongeveer een derde deel af. Hij brengt dan in een tweede kolfje evenveel gedestilleerd water en een bepaald volume van een nitrietoplossing, die per c.c. 0.01 mgr. N_2O_3 bevat; dan brengt hij hierin en in het destillaat 1 c.c. verdund zwavelzuur (1 + 3) en 1 c.c. metaphenyleendiamine-oplossing. Deze wordt aldus bereid: 1 gram metaphenyleendiaminechloride wordt in 180 c.c. water opgelost, de oplossing door koken met beenderenkool ontkleurd en aan het filtraat 20 c.c. verdund zwavelzuur toegevoegd. De oplossing is, voor licht en lucht zooveel mogelijk beschut, lang houdbaar.

RABEN laat dan het destillaat en de vergelijkingsvloeistof meerdere uren staan; daarna worden de vloeistoffen in HEHNER'sche colorimeters gebracht en bij daglicht de grove, in de donkere kamer op den lantaarn de nauwkeurige instelling verricht. De colorimeters, die hij hiervoor gebruikte, waren ruim 40 cm. lang; door de grootere lengte van de vloeistofkolom wordt de vergelijking nauwkeuriger.

Salpeterzuur komt in zeewater ook meestal in zeer kleine hoeveelheden voor; de gewone methoden, b.v. die van SCHULZE-TIEMANN, CRUM-LUNGE en MARX-TROMMSDORFF ³⁾, kunnen niet gebruikt worden. Een methode, die RABEN in de Chemiker-Zeitung vond, om salpeterzuur met brucin en zwavelzuur colorimetrisch te bepalen, geeft bij zeewater groote moeilijkheden. Bij het toevoegen van het zwavelzuur ontwikkelt

1) Zeitschrift für analytische Chemie, 22. blz. 276. Über die quantitative Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandteile des Meereswassers.

2) TIEMANN-GÄRTNER. Untersuchungen und Beurteilung der Wässer. 4e

3) " " blz. 152. Auflage, blz. 201.

zich zoutzuur, dat met het salpeterzuur reageert onder vorming van chloor en NOCl.

De methode van ULSCH ¹⁾ is volgens RABEN daarom niet bruikbaar, omdat het gereduceerde ijzer nooit vrij van ammoniumverbindingen is, wat bij fijn verdeelde stoffen zeer dikwijls voorkomt.

Bruikbaar wordt echter de methode bij aanwending van een ammoniumvrij reduceerend agens, zooals natriumamalgaam. Bij gebruik hiervan moet evenwel het sublumaat verwijderd worden, omdat het door het natriumamalgaam tot HgCl gereduceerd wordt, dat met ammoniak onoplosbaar mercurioammoniumchloried geeft. ²⁾

Om het HgCl₂ te verwijderen gebruikt RABEN metallisch magnesium in bandvorm of metallisch aluminium. Het laatste is het beste, omdat metallisch magnesium magnesiumnitrid kan bevatten ³⁾, dat bij de destillatie van ruw magnesium ontstaat. Dit Mg₃N₂ geeft met water ammoniak, wat dus tot fouten aanleiding moet geven. Het metallisch aluminium wordt ook in bandvorm gebruikt en voor het gebruik door afschuren uitwendig goed gereinigd.

RABEN bepaalt op de volgende wijze dus NH₃, N₂O₃ en N₂O₅ in éénzelfde monster zeewater :

100 c.c. van het met sublumaat vergiftigde water worden met 2 à 3 druppels azijnzuur van 90 % aangezuurd en 1/3 afgedestilleerd. In het destillaat wordt op de aangegeven wijze het salpeterigzuur bepaald.

In het overige 2/3 deel wordt nu 1 gram MgO gebracht en de vrije ammoniak afgedestilleerd en op de besproken wijze bepaald.

De rest bevat nu nog het salpeterzuur. Door toevoegen van metallisch aluminium wordt het sublumaat verwijderd, dan wordt na 2 à 3 dagen door natriumamalgaam gereduceerd, en de ontstane ammoniak met MgO afgedestilleerd. De reductie met natriumamalgaam heeft het bezwaar, dat de daarbij ontstaande loog uit het eiwit van de organische stof in zeewater ammoniak kan afsplitsen. RABEN vond dan ook bij de bepaling van de nitrieten en nitraten door reductie met dit agens steeds te hooge waarden. Het bleek, dat de reductie ook reeds volledig tot stand komt door het metallisch magnesium of aluminium, dat gebruikt werd om het sublumaat te verwijderen. RABEN onderzocht dit, door oplossingen met bekende hoeveelheden nitriet en nitraat met magnesium te behandelen, waar-

1) TIEMANN-GÄRTNER, blz. 164.

2) E. RABEN l.c. blz. 91.

3) O. DAMMER. Handbuch der anorganischen Chemie, II Band, 2 Teil, 1894, blz. 434. DEVILLE en CARON, Compt. rend. 44; 394.

bij bleek, dat bij die kleine hoeveelheden, die in zeewater voorkomen, dit als reductiemiddel voldoende is. ¹⁾

Een reeks contrôlebepalingen werd door hem uitgevoerd met oplossingen van ammoniak, nitriet en nitraat in vergiftigd zeewater. Hieruit berekent hij de gemiddelde fouten der methodes.

De uitkomsten vindt men in de volgende tabel:

CONTRÔLEBEPALINGEN.

No.	1 NH ₄ Cl + ammoniak v. h. zeewater		2 NaN ₂ O + HNO ₂ v. h. zeewater		3 KNO ₃ + HNO ₃ v. h. zeewater		4 Totaal NH ₃ na reductie met natrium- amalgiaan		Verschillen in procenten			
	gevonden mgr. N per liter.	voorhanden mgr. N per liter	gevonden mgr. N per liter	voorhanden mgr. N per liter	gevonden mgr. N per liter	voorhanden mgr. N per liter	gevonden mgr. N per liter	voorhanden mgr. N per liter	1	2	3	4
1	0.267	0.237	0.030	0.0582	0.067	0.100	0.344	0.395	13	48	33	+ 13
2	0.074	0.139	0.070	0.1042	0.149	0.165	0.277	0.405	47	33	10	+ 32
3	0.073	0.083	0.084	0.1032	0.050	0.066	0.132	0.252	12	18	24	+ 48
4	0.016	0.034	0.003	0.0572	0.034	0.078	0.086	0.169	53	95	56	+ 48
5	0.028	0.034	0.005	0.0142	0.069	0.118	0.068	0.166	18	64	42	+ 59
6	0.270	0.285	0.005	0.0042	0.067	0.089	0.247	0.378	5	19	25	+ 35
7	0.081	0.087	0.005	0.0042	0.061	0.116	0.120	0.207	7	19	47	+ 42
8	0.130	0.137	0.005	0.0042	0.054	0.087	0.181	0.228	5	19	38	+ 21
9	0.016	0.034	0.003	0.0042	0.052	0.066	0.155	0.104	53	28	21	- 49
10	0.032	0.034	0.004	0.0042	0.048	0.078	0.148	0.116	6	5	38	- 27
11	0.023	0.034	0.003	0.0042	0.053	0.115	0.134	0.153	32	28	54	+ 12
12	0.025	0.034	0.024	0.0572	0.036	0.066	0.0996	0.157	26	58	45	+ 37
13	0.043	0.034	0.009	0.0162	0.060	0.066	0.134	0.116	26	44	9	- 15
14	0.085	0.087	0.006	0.0042	0.050	0.066	0.133	0.156	2	43	24	- 15
15	0.115	0.137	0.005	0.0042	0.064	0.066	0.356	0.207	16	19	3	- 72
16	0.222	0.282	0.004	0.0042	0.074	0.066	0.315	0.352	21	5	12	+ 10
17	0.502	1.034	0.003	0.0042	0.134	0.066	1.030	1.104	51	28	103	+ 7
18	0.087	0.034	0.003	0.0042	0.080	0.066	0.172	0.104	156	28	21	- 70
19	0.062	0.026	0.004	0.0032	0.066	0.050	0.153	0.078	138	25	32	- 96
20	0.062	0.017	0.003	0.0021	0.065	0.033	0.102	0.052	285	43	97	- 96
									972	669	734	804
									fout ± 41%	± 28%	± 31%	± 34%

Deze bepalingen zijn uitgevoerd met magnesiumband als middel om het sublimaat te verwijderen en met natriumamalgiaan als reductie-

¹⁾ l. c. blz. 97.

middel. De bepalingen met aluminium, voor deze beide doeleinden aangewend, geven volgens RABEN nauwkeuriger resultaten. Ter vergelijking laten we hier enkele van zijne uitkomsten volgen, tevens om te doen zien om welke hoeveelheden het hier meestal handelt. Met één bezwaar had hij dikwijls te kampen, n.l. dat de destillaten, met magnesiumoxyd verkregen, bij toevoegen van NESSLER's reagens troebel werden. RABEN schrijft dit toe aan sporen van een vettige stof, in aether oplosbaar en volgens hem waarschijnlijk een hoogmoleculaire alcohol van de vetreeks. NATTERER¹⁾ vond dit ook reeds; hij geeft aan: „Beim Destillieren ging mit den Wasserdämpfen in ganz geringer Menge eine Substanz über, welche auf dem Wasser der Vorlage in kleinen, weissen, geruchlosen, sich mit Wasser nicht benetzenden, fettigen, festen Teilchen aufschwamm. Diese Substanz, von welcher nur wenige Centigramme erhalten wurden, besass folgende Eigenschaften: an freier Luft erhitzt verbrannte sie mit Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; in einem engen, einerseits offenen Röhrchen erhitzt, entwickelte sie Dämpfe von dem Geruch überhitzter Palmitin- und Stearinsäure.” NATTERER geeft als smeltpunt 98° op. Hij gelooft, dat de vetten der gestorven zeedieren door het alkalisch reagerende zeewater verzeept worden, waarbij dan glycerin, maar ook de vetzuren in oplossing zouden gaan.

In nevenstaande tabellen vindt men bepalingen, in Oostzeewater en Noordzeewater uitgevoerd met monsters van de duitsche termijnvaarten.

De totaal-stikstof werd ter contrôle bepaald. Hiertoe werden de nitraten en nitrieten gereduceerd en dan alle stikstofverbindingen tezamen als ammoniak bepaald.

Uit de analyses, door RABEN in 1904 van op de duitsche termijnvaarten²⁾ geschepte vergiftigde watermonsters gemaakt, ziet men dat vooral in het gehalte aan nitriet en nitraat verschillen bestaan in de verschillende jaargetijden.

BRANDT³⁾ geeft de volgende tabel (bladz. 020) voor de gemiddelde waarden, waarbij het aantal analyses tusschen haakjes is toegevoegd.

¹⁾ Berichte der Kommission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres, zweite Reihe. Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer von Dr. K. NATTERER. Dritte Reise S. M. Schiffes „Pola“ in Jahre 1892, blz. 51.

²⁾ Door de landen, die aan het internationale zeeonderzoek deelnemen, worden om de 3 maanden bepaalde vaarten ondernomen, waarop dan steeds op dezelfde stations waarnemingen gedaan worden.

³⁾ Die Beteiligung Deutschlands an der internationalen Meeresforschung III. Jahresbericht. Berlin 1906,

K. BRANDT: Bericht über allgemeine biologische Meeresuntersuchungen, blz. 29.

Oostzee. November 1904.

Station No.	PLAATS		A NH ₃ als N	B nitriet + nitraat als N	Totaal stik- stof N	A + B N	Verschil	
	N.B.	O.L.						%
miligram per liter								
1	54° 30'	10° 22'	0.045	0.068	0.114	0.113	- 1	1
2	54 56	10 13	0.045	0.072	0.109	0.117	+ 8	7
3	54 37	11 01	0.042	0.061	0.103	0.103	0	0
4	54 10	11 16	0.047	0.064	0.104	0.111	+ 7	7
5	54 28	12 15	0.042	0.070	0.098	0.112	+14	14
6	55 16.5	13 01	0.042	0.089	0.124	0.131	+ 7	6
7	55 06	13 06	0.053	0.063	0.116	0.116	0	0
8	54 54	13 12	0.088	0.072	0.139	0.155	+16	12
9	54 44	13 17	0.055	0.072	0.128	0.127	- 1	1
10	55 17	16 46	0.049	0.073	0.112	0.122	+10	9
11	54 54	19 15	0.047	0.068	0.117	0.115	- 2	2

Noordzee. November 1904.

Station No.	PLAATS		A NH ₃ als N	B nitriet + nitraat als N	Totaal stik- stof N	A + B N	Verschil		
	N.B.	O.L.						%	
miligram per liter									
1	0	54° 41'	6° 12'	0.035	0.097	0.102	0.132	+30	29
1	38	-	-	0.038	0.064	0.099	0.102	+ 3	3
2	0	55 22	4 18	0.043	0.058	0.101	0.101	0	0
3	0	56 02	3 16	0.029	0.095	0.106	0.124	+18	17
4	0	56 41	2 15	0.028	0.077	0.099	0.105	+ 6	6
4	84.5	-	-	0.028	0.112	0.135	0.140	+ 5	4
5	0	57 24	3 41	0.022	0.082	0.099	0.104	+ 5	5
6	0	57 55	4 45	0.036	0.115	0.158	0.151	- 7	5
7	0	58 10	5 12	0.028	0.111	0.150	0.139	-11	7
7	285	-	-	0.035	0.182	0.201	0.217	+16	8
8	0	58 22	5 31	0.029	0.123	0.154	0.152	- 2	2
9	0	57 52	7 20	0.140	0.118	0.260	0.258	- 2	1
10	0	57 32	7 36	0.042	0.115	0.145	0.157	+12	8
11	0	57 17	7 47	0.036	0.116	0.140	0.152	+ 8	6
12	0	57 11	7 52	0.042	0.107	0.138	0.149	+11	8
13	0	56 45	6 09	0.045	0.096	0.139	0.141	+ 2	2
14	0	56 13	7 21	0.042	0.101	0.137	0.143	+ 6	4
15	0	55 02	7 30	0.045	0.100	0.120	0.145	+25	21

Oppervlakte water der vrije Oostzee.

		mgr. per liter N (als ammoniak)	N als nitriet en nitraat
Februari	(13)	0.068	0.199
Mei	(13)	0.065	0.170
Augustus	(13)	0.057	0.095
November	(11)	0.050	0.070
Gemiddeld 1904	(50)	<hr/> 0.061	<hr/> 0.134

Oppervlakte water der vrije Noordzee.

		mgr. per liter N (als ammoniak)	N als nitriet en nitraat
Februari	(12)	0.068	0.216
Mei	(15)	0.065	0.217
Augustus	(13)	0.061	0.079
November	(15)	0.044	0.101
Gemiddeld 1904	(55)	<hr/> 0.058	<hr/> 0.152

BRANDT schrijft de sterke vermindering der nitraten en nitrieten in de warme jaargetijden toe aan de werking der denitrificeerende bacteriën, die bij hogere temperatuur zeer veel sterker werken dan bij lage.

Bij de bepaling van stikstofverbindingen in Zuiderzeewater bleek ons, dat ook hier in het warme jaargetijde eene vermindering viel te constateeren, in overeenstemming met het door RABEN waargenomene dus.

Ten slotte zij hier ter vergelijking eene serie door mij uitgevoerde bepalingen medegedeeld in vergiftigde monsters verzameld op de Nederlandsche termijnvaartstations in November 1905. (Zie blz. 605).

De bepalingen van het totale stikstofgehalte werden na reductie der nitraten met goed gereinigd metallisch aluminium uitgevoerd.

Bij deze bepalingen, waarbij het op den hoogsten graad van nauwkeurigheid aankomt, bleek het mij, dat men de gevoeligheid van het NESSLER's reagens niet altijd geheel in de hand heeft. Ofschoon op geheel dezelfde wijze bereid, was het soms voor de sporen ammoniak minder gevoelig dan gewoonlijk, zonder dat daarvoor een reden kon worden opgegeven. Ook traden soms, ofschoon steeds 2 keer gedestilleerd werd, nog lichte troebelingen op, die bij deze sporen ammoniak zeer storend kunnen werken. Het is daarom de vraag, of de nauw-

Noordzee, November 1905.

Station	PLAATS		NH ₃	NH ₃ als N	NH ₃ + N ₅ O ₂ + N ₂ O ₃ als N	N ₂ O ₅ + N ₂ O ₃ als N
	N.B.	O.L.				
milligram per liter						
H 1	53° 14'	4° 15'	0.069	0.057	0.117	0.060
H 2	53 44	3 28	0.041	0.034	0.082	0.048
H 3	54 05	2 57	0.064	0.053	0.112	0.059
H 4	54 24.5	2 16	0.024	0.020	0.042	0.022
H 4a	55 10	1 10	0.043	0.035	0.061	0.056
H 4b	55 10	W.L.	0.040	0.033	0.066	0.033
		O.L.				
H 4c	54 25	0 40	0.034	0.028	0.061	0.033
H 5	54 05	1 28	0.027	0.022	0.040	0.018
H 6	53 43	0 33	0.039	0.032	0.063	0.031
H 7	53 07	1 10	0.064	0.053	0.057	0.004
H 8	52 40	2 28	0.076	0.063	0.125	0.062
H 8bis	52 30	3 0	0.028	0.023	0.058	0.035
H 9	52 15	3 28	0.023	0.019	0.059	0.040

keurigheid dezer bepalingen wel zoo groot is, als RABEN verwacht. In alle geval schijnt het opgeven der uitkomsten in 2 decimalen mij zeer voldoende.

Overigens zijn ook door BRANDT wel eens gevallen geconstateerd, waarbij het scheen alsof RABEN's methoden niet de juiste waarden gaven. Zoo vond deze in het Papenwasser en in het Stettiner Haf ongeveer gelijke hoeveelheden nitraat en nitriet, n.l. in het Haf gemiddeld 0.086 mgr. en in het Papenwasser 0.099 mgr.

BRANDT zelf vond aan boord in het Hafwater bijna geen reactie met diphenylaminzwavelzuur, in het Papenwater echter steeds eene duidelijke reactie.¹⁾ Hij zegt „der Unterschied zwischen Haf- und Papenwasser war sehr viel stärker, als er in den Zahlen van Dr. RABEN zum Ausdruck kommt.”

Voor gefiltreerd bodemwater van verschillende plaatsen werden verschillen gevonden in omgekeerde richting als RABEN ze met vergiftigde monsters verkreeg. Verder werden aan boord door Dr. FETEL

¹⁾ Die Beteiligung Deutschlands an der internationalen Meeresforschung III. Jahresbericht. Berlin 1906, blz. 42.

bepalingen gedaan met NESSLER's reagens, die niet geheel met RABEN's bepalingen klopten.

Bij de uiterst kleine hoeveelheden verbindingen, waarom het hier te doen is, en die men wel niet anders dan colorimetrisch zal kunnen bepalen, schijnt het zeer moeielijk een absoluut betrouwbare wijze van bepaling te vinden met voldoende nauwkeurigheid. Intusschen hebben RABEN's onderzoekingen in 't algemeen aan BRANDT's opvattingen over de stofwisseling in de zee een krachtigen steun gegeven.

Ten slotte zij de methode, waarmede RABEN kiezelzuur in zee-water bepaald heeft, vermeld.

Hij filtreert aan boord ruim 3 liter water door een gehard SCHLEICHER-SCHÜLL'sch filter in zinken bussen.

In het laboratorium worden dan juist 3 liters in een groote platina-schaal (de door mij gebruikte schalen hebben een inhoud van ruim $\frac{1}{2}$ liter) ingedampt, na toevoeging van eenig zoutzuur.

Wanneer de zoutmassa droog is, wordt ze fijn gestooten met een platinaspatel en met zoutzuur bevochtigd, daarna weer op het waterbad gedroogd. Deze bewerking wordt in 't geheel 3 maal herhaald. Dan wordt ten slotte in een droogstoof op 120° verwarmd, tot het laatste spoor zoutzuur verdreven is.

De zoutmassa wordt dan met zoutzuur behandeld en na 20 minuten water toegevoegd en verwarmd, tot alles oplost. Het kiezelzuur wordt afgefiltreerd en uitgewasschen en op de gewone wijze bepaald. Het is noodig om ten slotte met fluorwaterstofzuur te behandelen ter contrôle.

Het op deze wijze bepaalde kiezelzuur valt iets te hoog uit, omdat volgens LOHMANN ¹⁾ sommige diatomeeën door het filtreerpapier heen gaan. ²⁾

1) Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen, herausgegeben von der Kommission zur Untersuchung der deutschen Meere im Kiel und der biologischen Anstalt auf Helgoland. Abteilung Kiel. N. F. Bd. 7. 1902.

Dr. H. LOHMANN: „Neue Untersuchungen über den Reichtum des Meeres an Plankton und über die Brauchbarkeit der verschiedenen Fangmethoden.

2) Zie voor vroegere kiezelzuurbepalingen in zee-water:

MURRAY und IRVINE: Proceed. of the Edinburgh. Soc. 1890-91. Vol. 18, blz. 229. „On silica and the siliceous remains of organismus in modern seas.”

FORCHHAMMER: Philosophical transactions of the Royal soc. of London for the year 1865. Bd. 155, 1 blz. 203. „On the composition of seawater in the different parts of the ocean.”

The depths of the sea. An account of the general results of the dredging cruises of H.M. S.S. „Porcupine” and „Lightning” during the summers of 1868, 69 and 70. By WYVILLE THOMSEN. London 1873. Appendix B. Results of the analyses of eight samples of seawater collected during the third cruise of the „Porcupine”. By Dr. FRANKLAND.

Jaar.	NOORDZEE.					OOSTZEE.					
	Maand.	Station.	Diepte.	Plaats. N.B. O.L.	Mgr. per liter. SiO ₂ .	Maand.	Station.	Diepte.	Plaats. N.B. O.L.	Mgr. per liter. SiO ₂ .	
1902	Augustus	14	0	56° 13' 7° 21'	1.08	Augustus	12	0	54° 54' 19° 15'	0.978	
	November	14	34		1.23	12	105			1.49	
2		0	0	55 22 4 18	0.768	November	7	41	55 06 18 06	1.27	
1904	8	0	0	58 22 5 31	0.570	12	0	104		1.10	
		0	0	54 41 6 12	0.990	12	0			1.36	
	1	1	39		0.733	Februari	1	0	54 30 10 22	0.80	
	1	1	0		0.60	1	19			0.83	
	14	0	0		0.70	8	0		54 54 18 12	0.90	
Mei	14	29	0		0.67	8	43			0.87	
	1	0	0		0.73	12	0			0.93	
	1	39	0		0.80	12	105			1.76	
	4	0	0	56 41 2 15	0.63	1	0			0.64	
Augustus	10	0	0	57 32 7 36	0.63	Mei	1	19		0.64	
	10	230	0		0.77		11	0	55 17 16 46	0.47	
	1	0	0		0.966		11	76			0.57
	1	38	0		1.13		12	0			0.80
Augustus	4	0	0		0.90	12	105			0.83	
	4	83	0		0.80	Augustus	1	0		0.78	
	8	0	0		0.86	1	18			1.07	
	8	310	0		0.97	8	0			0.94	
						Stettiner Haff	0			1.166	
						Papenwasser	0			5.40	

Uit RABEN's bepalingen volgt, dat in de Oostzee eene periodiciteit heerscht in het kiezelzuurgehalte. Dit is in Mei laag, in November en Februari hoog. In Mei was het op 0.65 mgr. per liter gedaald na de woekerperiode van de diatomeeën in Maart of April.

In de tabel op bladz. 607 vindt men eenige van RABEN's bepalingen.

De tot dusverre door mij uitgevoerde, weliswaar weinige kiezelzuurbepalingen in Noordzee- en Zuiderzeewater doen eene periodiciteit nog niet aan den dag treden; vooral in de Noordzee waren de uitkomsten zeer gelijkmatig.

Helder, Rijksinstituut voor het onderzoek der zee,
Augustus 1906. Oceanografisch laboratorium.

Boekaankondiging.

Chemisch Jaarboekje voor Nederland, België en Nederlandsch Indië, 1906—1907, tevens Jaarboekje der Nederlandsche Chemische Vereeniging, onder redactie van Dr. W. P. JORISSEN (Helder), B. A. VAN KETEL (Amsterdam), H. C. PRINSEN GEERLIJGS (Pekalongan), Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam), J. RUTTEN ('s-Gravenhage), Dr. A. J. J. VANDEVELDE (Gent), zevende jaargang, Amsterdam, D. B. CENTEN, 1906, 372 blz., gebonden f 2.25.

Inhoud: Kalender, feestdagen, logaritmen en antilogaritmen, tabellen (blz. 1—104), wetenswaardigheden omtrent verschillende bibliotheken, die chemische tijdschriften en werken bevatten (blz. 105—108), lijst van 550 tijdschriften met opgaaf van 26 bibliotheken, waarin zij aanwezig zijn (blz. 108—136), lijst van tijdschriften van chemischen, agricultuurchemischen of gemengd-natuurwetenschappelijken aard, aanwezig te Buitenzorg in de Bibliotheek van 's Lands Plantentuin en van de Kon. Natuurk. Vereeniging (blz. 137—144), tabel aangevende van 39 tijdschriften de nummers der deelen overeenkomende met de jaargangen (vanaf 1860 of later), en de jaren van oprichting (blz. 145—153), lijst van ongeveer 1500 boeken, vanaf 1865 verschenen¹⁾, met opgaaf van 19 bibliotheken, waarin zij aanwezig zijn: I. algemeene zaken (woordenboeken, tabellen, geschiedenis en alchemie, levensbeschrijvingen, briefwisselingen, diversen); II. theoretische chemie (algemeene of physische chemie); III. anorganische chemie; IV. organische chemie; V. chemische technologie en technische chemie; VI. analytische chemie (uitgezonderd onderzoek van voedings- en genotmiddelen); VII. onderzoek van voedings- en genotmiddelen; VIII. landbouwchemie; IX. gerechtelijke chemie, toxicologie; X. physiologische chemie; XI. photochemie en aanverwante zaken, o.a. spectraalanalyse; XII. kristallographie,

¹⁾ Voor boeken, verschenen vóór 1865, zie men Chem. Jaarb. 1905—'06 en Chem. Weekblad 1906, blz. 99—123.

mineralogie, geologie; XIII. physica; XIV. wiskunde; aanvulling boekenlijst (blz. 154—234); eerste hulp bij ongelukken (blz. 235—237); mededeelingen van verschillenden aard (blz. 238—241); eenige voorschriften (blz. 242—255); iets over verkopen, verzilveren, vergulden en platineeren (blz. 256—259); technische elektrische eenheden (blz. 260—261); statuten en huishoudelijk reglement der Nederl. Chem. Vereeniging (blz. 262—271); algemeen bestuur, contributie, enz., bibliotheekcommissie, historische commissie, tariefcommissie der Nederl. Chem. Vereeniging (blz. 272—273); adreslijst van de leden der Nederl. Chem. Ver. (blz. 273—290); adreslijst van chemici in Nederl. Oost-Indië (blz. 315—323); lijst van chemische fabrieken in Nederland (blz. 324—351); adreslijst van Belgische chemici (blz. 352—362); aanvullingen en verbeteringen (blz. 363—367); inhoudsopgave (blz. 366—372). De omvang van dezen jaargang is 36 blz. grooter dan die van den vorigen. De lijst der chemische fabrieken nam o.a. toe met 18 blz. Het boekje bevat de portretten van Dr. H. IJSEL DE SCHEPPER en van wijlen den Heer J. C. VAN MARKEN JZN.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Adresveranderingen:

Dr. W. MIDDELBERG, te Vreeland.
 H. J. W. J. REMMERS, Leeraar M. & H. O. te Zutphen, Coehoornsingel 82b.
 Dr. N. H. HOGERVORST, Leeraar a/d. Geref. Gymn. te Zetten (Nat. Scheik. en deel Wisk.) en te Amsterdam (Nat. en Scheik.), te Amsterdam, Bosb. Toussaintstraat 5.
 C. W. I. HOYER, te Rotterdam, 62 Maaskade W.Z.
 Dr. P. A. A. F. ELJKEN, te Salatiga.

Candidaat-Lede :

C. H. TEN BRUGGENCATE, Theor. Apoth., te Utrecht, Twijnstraat 7bis,
 voorgesteld door: Dr. D. J. HISSINK en J. G. MASCHHAUPT, beiden te Goes.
 Dr. A. H. I. BELZER, leeraar a/d. Koningin Wilhelminaschool, te Batavia,
 voorgesteld door: Dr. CH. M. VAN DEVENTER en
 Dr. P. ANEMA, beiden te Weltevreden.
 D. J. HISSINK, *Secretaris*, Goes.

Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Aan de Universiteit van Amsterdam is *cum laude* bevorderd tot doctor in de scheikunde, op proefschrift „Driephasenlijnen met minimumdruk bij chloraethylalcoholaat en zoutzuur-aniline”, de Heer G. H. LEOPOLD, geboren te Teteringen.

* * *

Voor het tijdvak van 1 October tot en met 31 Augustus 1907, is benoemd tot assistent voor de analytische scheikunde aan de Technische Hoogeschool te Delft de Heer A. SLINGERVOET RAMONDT, technoloog te Delft.

* * *

Benoemd tot assistent voor de analytische scheikunde, aan de Technische Hoogeschool te Delft, is de Heer M. J. C. GROENEVELD, technoloog,

* * *

Op zijn verzoek is eervol ontslag verleend aan Dr. S. THJMSMA BZN., assistent voor de hygiëne en bacteriologie aan de Rijks-universiteit te Leiden.

* *

Met ingang van 24 dezer is, op hun verzoek, eervol ontslag verleend aan dr. C. J. ENKLAAR en den Heer L. R. SINNIGE, als assistent voor de scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Utrecht, laatstgenoemde buiten bezwaar van 's rijks schatkist; voor het tijdvak van 24 dezer tot en met 31 December zijn benoemd tot assistent voor de scheikunde aan de Rijks-universiteit te Utrecht, de Heeren L. R. SINNIGE en J. W. LE HEUX, laatstgenoemde buiten bezwaar van 's rijks schatkist.

Boekenlijst Chemisch Jaarboekje.

Tengevolge van het besluit der Bibliotheekcommissie, de boeken, verschenen vóór 1865, niet meer op te nemen in de Boekenlijst, vervielen ongeveer 450 boeken. Daarentegen werden ruim 500 nieuwe boeken opgenomen. Het totale aantal bedraagt nu ongeveer 1500.

De rubriek „pharmaceutische chemie” kon dit jaar nog niet opgenomen worden.

Opmerkingen, aanvullingen en verbeteringen worden gaarne ingewacht bij den Secretaris H. BAUCKE.

Adreslijst Chemisch Jaarboekje.

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.

Ingekomen verhandelingen:

C. VAN ELJK, Het onderzoek naar de aanwezigheid van witten phosphorus in lucifers.

B. WIGERSMA, Iets over zelfstokers.

J. M. VAN BEMMELN, „LE BLANC en DIZÉ”.

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.

Correspondentie.

Een lid der N. C. V. vraagt in welke bibliotheek aanwezig zijn:
 W. H. WAHL, Practical Guide for the Gold and Silver Electro Plates, London.
 ROSELEUR, Galvanic Plastic Manipulation.
 SORE, Electro Metallurgy.