

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. 5. Amsterdam, 2 Februari 1907. 4^e Jaargang.

INHOUD: Dr. J. M. M. DORMAAR, Over de electrolytische antimoonbepaling. — Boekaankondiging. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industriele mededeelingen, enz. — Correspondentie.

Over de electrolytische antimoonbepaling

DOOR

J. M. M. DORMAAR.

De electrolytische afscheiding van antimonium uit de oplossing van zijn sulfozouten is de eenige electro-analytische methode, die voor dit metaal practische waarde bezit, wanneer het de quantitative bepaling daarvan geldt. Nadat door PARODI en MASCAZZINI ¹⁾ en later door LÜCKOW ²⁾ op de mogelijkheid van een dergelijke afscheiding gewezen was, is zij door CLASSEN ³⁾ en diens leerlingen voor het eerst als analytische methode in toepassing gebracht. Hij onderwierp de antimoonsulfozoutoplossing in een gematteerde platinaschaal, die hem als kathode diende, aan electrolyse ⁴⁾. Het metaal wordt dan aan de negatieve pool afgescheiden in den vorm van een lichtgrijs, goed hechtend neerslag.

CLASSEN werkte bij zijn eerste onderzoek met het ammoniumsulfzout en ofschoon een twaalfstal analyses op deze wijze uitgevoerd zeer goede resultaten gaf, nam hij bij zijn latere studiën inplaats van het ammoniumzout de corresponderende natriumverbinding, hoofd-

1) Zeitschr. für analyt. Chem. **18**, 587 (1879).

2) **19**, 13 (1880).

3) B. B. **14**, 1629 (1881); **17**, 2474 (1884).

4) Aangaande nadere bijzonderheden, zie CLASSEN Quant. Anal. durch Electrolyse. 3^e Aufl. Berlin 1892, bladz. 98.

zakelijk om den onaangename reuk van het gebruikte zwavelammonium of ammoniumsulfhydraat te vermijden. Deze verandering in werkmethode deed aan de uitkomsten geen schade.

Terwijl zich gedurende de electrolyse aan de kathode het metaal regulinisch afzet, heeft aan de positieve pool vorming van polysulfide en dientengevolge afscheiding van zwavel plaats. Tengevolge van deze polysulfid-vorming ontstaat de mogelijkheid, dat de metaalreductie niet meer quantitatief plaats heeft. Is namelijk zooveel polysulfide gevormd, dat het niet alleen als een zône rond de anode aanwezig is, maar zich door den geheelen electrolyt verspreid heeft, dan werkt het oplossend op het reeds afgezette metaal in. Hoe langer men de electrolyse voortzet, des te meer antimonium blijft er in oplossing, dat niet meer afgescheiden kan worden. Slechts door het tijdstip van de stroomonderbreking gelukkig te treffen, kan men den electrolyt antimonvrij vinden.

CLASSEN ¹⁾ trachtte aan dit fundamenteele bezwaar tegen deze methode tegemoet te komen door de polysulfiden vóór de electrolyse met hydroperoxyde tot sulfaat te oxydeeren. Dit middel is echter niet afdoende, want gedurende de electrolyse heeft opnieuw vorming van polysulfide plaats. Wel verkreeg hij goede uitkomsten, maar zijn uitgangsmateriaal, antimoontrisulfide, acht ik niet betrouwbaar. Verschillende onderzoekers, in 't bijzonder COOKE ²⁾, hebben er op gewezen, dat zuiver antimoontrisulfide, vrij van overmaat vrije of gebonden zwavel of andere verontreinigingen, niet dan met zeer groote voorzorgen te verkrijgen is. Van deze laatste is bij CLASSEN echter niets te vinden.

In plaats van de polysulfiden aanvankelijk met hydroperoxyde weg te nemen, hebben andere onderzoekers getracht door toevoeging van een geschikt reductiemiddel de vorming dezer hoogere sulfiden gedurende den geheelen duur der electrolyse te beletten. LECRENIER ³⁾ gebruikte daarvoor natriumsulfiet, HENZ ⁴⁾ en HOLLARD ⁵⁾ cyaankalium. Het laatste verdient door zijn grootere oplosbaarheid de voorkeur boven het eerste. Ten slotte hebben OST en KLAPROTH ⁶⁾ door de anode met een diaphragma te omgeven en de antimoonoplossing alleen in de kathoderuimte te brengen, getracht het metaal aan den oplossenden invloed van het anodische polysulfide te onttrekken. Ook door dit middel konden zij onder bepaalde omstandigheden de kathodevloeistof

1) B. B. **18**, 1104 (1885).

2) Proc. Amer. Acad. **13**, 1 (1878); **15**, 251 (1880).

3) Chem. Zeit. **13**, 1219 (1889).

4) Zeitschr. für anorg. Chem. **37**, 31 (1903).

5) Bull. Soc. Chim. de Paris **29**, 266 (1903).

6) Zeitschr. für angew. Chem. **14**, 828 (1900).

antimoonvrij krijgen. In eenvoudigheid van uitvoering staat het echter bij het gebruik van een reductiemiddel ten achter.

HENZ¹⁾ heeft een uitvoerige studie van deze electrolytische antimoonbepaling gemaakt en kwam tot de zeer belangrijke conclusie, dat uit een antimoonsulfozoutoplossing, waaraan cyaankalium is toegevoegd wel een volledige reductie van het metaal plaats heeft, maar het schijnbare antimoongehalte $\pm 1\%$ te hoog wordt gevonden. Merkwaardig genoeg is dit surplus onder gelijke omstandigheden nagenoeg constant, zoodat volgens hem de methode practische waarde blijft behouden, mits men maar „deze constante” van het gevonden antimoongehalte aftrekt. Het surplus bleek te stijgen met de hoeveelheid antimonium en met de stroomsterkte en door beide factoren te wijzigen, kon hij de fout doen varieeren tusschen 0.5 en 2%.

De proeven van LECRENIER²⁾ en die van HOLLARD³⁾ bevestigen niet alle deze waarneming. Beide onderzoekers vermelden echter niet, of hun vloeistof na de electrolyse volkomen antimoonvrij was. FISCHER⁴⁾ daarentegen vond bij geen enkele zijner electrolysen een surplus, maar verkreeg steeds een zeer goede overeenstemming tusschen het gewicht van het antimonium, waarvan hij was uitgegaan, en dat, hetwelk hij na electrolyse terug vond. Zijn wijze van werken maakt het echter onwaarschijnlijk, dat hij deze fout vinden kon. Hij sloeg namelijk uit oplossingen van SCHLIPPE-zout willekeurige hoeveelheden antimonium neer en woog het afgescheiden metaal. Daarna loste hij dit weer op in zwavelnatriumoplossing en electrolyseerde na toevoeging van cyaankalium het metaal quantitatief, waarna hij dit andermaal woog. Begin- en eindmateriaal was dus antimonium onder vrij wel gelijke omstandigheden verkregen, en aangezien de fout bij deze electrolyse onder gelijke omstandigheden zeer constant is, kan zoowel zijn uitgangs- als eindmateriaal er voor een gelijk bedrag door getroffen zijn.

HENZ heeft de oorzaak van dit surplus niet kunnen vinden: ⁵⁾ zijn onderzoek op zwavel en silicium viel negatief uit; evenzoo bleek de platinakathode op zich zelf bij een electrolyse van een zwavelnatriumoplossing, waaraan cyaankalium was toegevoegd, niet in gewicht toe te nemen.

Daar ik trachten wilde een methode ter atoomgewichtsbepaling van

1) l.c.

2) l.c.

3) l.c.

4) Ueber die electrolytische Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn aus ihren Sulfosalzlösungen. Diss. Aachen, Leipzig 1904.

5) Zie TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II Band 4^o Aufl. S. 164. Leipzig und Wien 1907.

antimonium langs dezen electrischen weg te vinden ¹⁾, begon ik met eenige electrolysen uit te voeren, met het doel mij ervan te overtuigen, of hier werkelijk een surplus gevonden wordt.

Ik ging daartoe uit van „Antimon KAHLBAUM”. Terecht beveelt HENZ dit als een zeer bruikbaar uitgangspunt voor antimoonestudien aan. Het bevat volgens zijne en eene door mij herhaalde analyse slechts 0.02 % aan metalen, wier sulfiden in zwavelnatrium onoplosbaar zijn, terwijl tin en arsenicum niet aanwezig zijn. Fijngepoederde, afgewogen hoeveelheden van dit metaal werden onder verwarming opgelost in een geconcentreerde zwavelnatriumoplossing (natrium sulfuratum, mono, sulfietvrij, DE HAËN). De zoo verkregen antimoonestoplossing werd met cyaankalium ontkleurd (KCN pro analysi e HCN KAHLBAUM) en afgefiltreerd van de zeer geringe hoeveelheid onoplosbare metaalsulfiden. Het filtraat werd in een gematteerde platinaschaal, die als kathode dienst deed, geëlectrolyseerd (temperatuur $\pm 60^\circ$, stroomdichtheid aanvankelijk 0.002 Amp.-cm² en na een kwartier geleidelijk opgevoerd tot 0.006 Amp.-cm²). Men krijgt onder deze omstandigheden schoon, lichtgrijze, zeer vasthechtende metaalneerslagen, die zich gemakkelijk laten wasschen en met alcohol en aether drogen.

Bij gebruik van 300 à 400 mgr. antimonium is de electrolyse binnen 3 uur geëindigd. De schaal werd dan, zonder den stroom te onderbreken, met gedestilleerd water uitgewasschen, afgespoeld met alcohol en aether en bij $\pm 70^\circ$ gedroogd. Na afgekoeld te zijn in een exsiccator werd ze ten slotte gewogen. Steeds overtuigde ik mij of de electrolyse volledig was geweest, door de vloeistof met verdund zwavelzuur aan te zuren. De daarbij afgescheiden zwavel was steeds volkomen wit, terwijl reeds een uiterst geringe hoeveelheid antimonium (sulfide) deze een oranje tint geeft.

Ik geef hier de resultaten van een viertal op deze wijze uitgevoerde electrolysen:

Nummer der proef.	Gebruikte hoeveelh. Sb. in grammen.	Gevonden hoeveelh. Sb. in grammen.	Surplus.
1	0.4228	0.4340	2.64 %
2	0.4235	0.4350	2.71 %
3	0.4228	0.4354	2.97 %
4	0.4220	0.4343	2.91 %

Een analogo resultaat dus, als waarvan HENZ melding maakt en in getalwaaarde dit zelfs nog overtreffende. Want terwijl HENZ nooit

¹⁾ Zie Dissertatie, Utrecht 1906.

meer dan 2% te hoog vond, gaven mijne proeven $\pm 3\%$ surplus. Dit bevestigt overigens HENZ' regel, dat de fout stijgt met de hoeveelheid antimonium, die zich in oplossing bevindt. Hij sloeg nooit meer dan 0.1087 gram metaal neer, terwijl ik steeds ruim 0.4 gr. had afgescheiden. Dat de fouten, bij gebruik van vrijwel gelijke hoeveelheden metaal en onder dezelfde omstandigheden, nog $\pm 0.4\%$ verschillen kunnen, was eveneens door HENZ waargenomen. Bij gebruik van ± 1 gram antimonium wisselde bij hem het surplus tusschen ruim 1 en 2%.

Na deze overeenstemming met HENZ' uitkomsten verkregen te hebben, begon ik een onderzoek naar de oorzaken van dit schijnbaar te hooge antimoongehalte.

Niet zonder reden besloot ik met een onderzoek op zuurstof in het afgescheiden metaal te beginnen. Immers DITTE en METZNER¹⁾ hebben aangetoond, dat metallisch antimonium zich aan de lucht merkbaar oxydeert. Deze waarneming schijnt vrijwel algemeen onbekend te zijn gebleven, althans vele onderzoekers achten, stilzwijgend, antimonium in deze richting een hoogst betrouwbaar materiaal.

Om na te gaan of oxydatie dit te hooge antimoongehalte veroorzaakte, verhitte ik het afgescheiden metaal in een waterstofstroom en ving het daarbij gevormde water op in droogbuizen.

Om duidelijk sprekende resultaten te verkrijgen, ging ik thans van grootere hoeveelheden antimonium uit: steeds ± 2 gram. Dit werd op dezelfde als vroeger beschreven wijze in oplossing gebracht en geëlectrolyseerd, maar met een twee à driemaal grootere stroomdichtheid dan vroeger. De platinaschaal diende nu als anode, terwijl een gematteerd platinablik, opgehangen aan een platinadraad, als kathode dienst deed. Als na afloop der electrolyse de kathode gewasschen en gedroogd was, werd deze met het afgescheiden metaal om een glasstaaf voorzichtig opgerold en in een vooraf uitgegloeide en gewogen buis van moeielijk smeltbaar Jena-glas geschoven. Deze buis werd dan weer gewogen. Trekt men van dit laatste gewicht dat van de buis en van het platinablik af, dan houdt men het gewicht van het op zuurstof te onderzoeken metaal over. Zooals te begrijpen is, liet het metaal bij het oprollen van de kathode gedeeltelijk los, zoodat nooit de geheele hoeveelheid afgescheiden metaal onderzocht kon worden. Dit hinderde echter voor de gestelde vraag: is zuurstof aanwezig? niet, want, zooals ik zooeven beschreef, werd het gewicht

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. (6) 29, 389 (1893).

van het in de buis aanwezige metaal steeds, nog vóór de verhitting in den waterstofstroom begon, bepaald.

De gebruikte waterstof werd ontwikkeld uit arseenvrij, gegranuleerd zink en zuiver zoutzuur en stroomde achtereenvolgens door twee spiraalwaschflesschen met sterke kaliloog, twee dergelijke flesschen met KMnO_4 -oplossing en een met sterk zwavelzuur gevuld, en vervolgens, om het van sporen zuurstof te bevrijden, streek de waterstof over een ± 80 cm. lange, dicht ineengewonden rol kopergeas, die in een moeielijk smeltbare buis in een elementairoven sterk werd verhit. Achter deze buis was een droogstelsel ingeschakeld, bestaande uit drie U-vormige buizen, gevuld met puimsteen, die gedrenkt was met sterk zwavelzuur ¹⁾. De laatste dezer drie droogbuizen was kleiner dan de beide andere en diende als contróle-apparaat. Ik noem deze buis A. Deze drie U-buizen waren van boven dichtgesmolten. Dan eerst volgde de buis van moeielijk smelgbaar Jena-glas, waarin de kathode aanwezig was. Deze verhittingsbuis (± 10 mm. wijd en 25 cm. lang) was aan haar eene uiteinde van een goed sluitende caoutchouc stop voorzien en aan 't andere uiteinde uitgetrokken, zoodat ze op de U-vormige buizen paste, die dienen moesten om het eventueel gevormde water op te nemen. Deze buizen, drie in getal, waarvan de laatste weer ter contróle diende, waren eveneens gevuld met puimsteen-zwavelzuur en aan de bovenuiteinden dichtgesmolten. We zullen deze buizen B, C en D noemen (D is het contróle-buisje). Een U-vormige buis, gevuld met hetzelfde droogmiddel en dienende ter bescherming tegen vocht uit de atmosfeer, vormde het einde van het toestel.

Ik voerde eerst „blinde” proeven uit; daartoe werden A, B, C en D en de verhittingsbuis gewogen, vervolgens op hun plaats in het toestel gebracht en waterstof in een langzamen stroom door het apparaat geleid, terwijl de buis met een TECLU-brander sterk verhit werd. Nadat de waterstofstroom ± 1 uur was doorgestaan, liet ik de buis, terwijl de gasstroom bleef doorgaan, afkoelen en zoog daarna, om de waterstof uit de te wegen buizen te verwijderen, gedurende ongeveer een half uur droge lucht door. Daarna werden de vier U-buizen, alsmede de verhittingsbuis in de balanskast gebracht en, na eenigen tijd daarin vertoeft te hebben, gewogen.

Een drietal „blinde” proeven heb ik op deze wijze uitgevoerd en ik geef in de nevenstaande tabel de resultaten weer.

¹⁾ Dit droogmiddel: puimsteen, gedrenkt met sterk zwavelzuur, is van STAS afkomstig en verdient alle aanbeveling.

Nummer der proef.	buis.	Gewichtsverandering in mgr. van			
		A	B	C	D
5	+ 0.3	+ 0.4	+ 0.3	- 0.2	- 0.2
6	- 0.4	+ 0.3	- 0.4	0.0	+ 0.4
7	0.0	+ 0.1	+ 0.1	+ 0.3	0.0

Hierin stelt het teeken + een gewichtsvermeerdering, het teeken - een gewichtsvermindering voor.

Deze geringe gewichtsveranderingen waren geen bezwaar om met de eigenlijke proeven te beginnen. Deze werden op geheel gelijke wijze, als boven beschreven werd, uitgevoerd, natuurlijk was nu de kathode met het neergeslagen metaal in de verhittingsbuis aanwezig. Reeds bij betrekkelijk lage temperatuur trad een vrij sterke watervorming op, een kwalitatief bewijs dus, dat het afgescheiden metaal zuurstofhoudend is. Om zeker te zijn, dat alle zuurstof in water was omgezet, werd de temperatuur zoo hoog opgevoerd, dat het antimonium zich met het platina allieerde, hetgeen met een heftig vuurverschijnsel en een samensmelten van beide metalen gepaard gaat.

In onderstaande tabel geef ik de uitkomsten van een viertal proeven.

Nummer der proef.	Gewicht v/h. onzuivere metaal.	Gewichtsverandering in mgr. van				
		buis.	A	B	C	D
8	1.4847	-	+ 0.2	+ 38.8	+ 0.6	- 0.2
9	2.4942	- 40.0	- 0.3	+ 43.9	+ 0.8	+ 0.4
10	2.3803	- 37.6	0.0	+ 44.3	- 0.3	0.0
11	2.1347	-	+ 0.1	+ 47.0	+ 0.7	- 0.2

Bij No. 8 en 11 kon het gewicht van de buis met de kathode na de reductie niet bepaald worden, aangezien zij bij de afkoeling gesprongen en in stukken uiteengevallen was.

Op grond van deze proeven meen ik de overtuiging te mogen uitspreken, dat het schijnbaar te hooge antimoongehalte, dat de electrolyse der sulfozoutoplossing van antimonium geeft, zeker voor een gedeelte aan oxydatie van het afgescheiden metaal moet worden toegeschreven. Of oxydatie de eenige oorzaak van het surplus is, zou ik op grond van deze gegevens alleen niet wagen te beslissen. Wel wordt door deze proeven duidelijk aangetoond, dat aanwezigheid van zuurstof de voornaamste oorzaak van de te hooge resultaten is.

Om uit te maken of het geheele te hoog, dat de electrolyse geeft, op rekening van zuurstof moet worden gesteld, was het noodig de inrichting der proeven zoodanig te wijzigen, dat de geheele, aan de kathode afgescheiden hoeveelheid, metaal (vertegenwoordigende het ingewogen materiaal) in den waterstofstroom werd gereduceerd. Verder

moest dan worden nagegaan of het gewicht van het metaal na de reductie gelijk was aan dat, waarvan men was uitgegaan, en of de gewichtsvermindering, die het afgescheiden metaal gedurende de reductie in den waterstofstroom onderging, correspondeerde met de gewichtsvermeerdering van de droogapparaten. Bij de tot dusver beschreven proeven werd, zooals ik vroeger reeds opmerkte, nooit de geheele hoeveelheid afgescheiden metaal onderzocht, omdat bij het oprollen der kathode steeds eenig metaal losliet en verloren ging. Bovendien kon de buis na de reductie van het metaal veelal niet meer teruggewogen worden, aangezien ze meestal bij afkoeling sprong en uiteenviel. Dit alles brengt mij er toe aan de proeven 8—11 meer een kwalitatief dan een kwantitatief karakter toe te kennen.

Door nu in plaats van een platina-blik een WINKLERSche draadnetelectrode als negatieve pool voor de electrolyse te gebruiken, slaagde ik er in ± 2.5 gram antimonium zóó vast hechtend neer te slaan, dat de verschillende bewerkingen, noodig bij het afwasschen, drogen en in de verhittingsbuis brengen, zonder verlies door afschilferen konden worden uitgevoerd. Verder kon ik de verhittingsbuis gedurende de afkoeling meestal voor springen behoeden door ze niet te vervaardigen uit een ± 10 m.M. wijde dikwandige buis van moeilijk smeltbaar Jena-glas, zooals ik tot nu toe gedaan had, maar door daarvoor te kiezen een buis van gewoon glas, ongeveer 15 à 20 m.M. wijd en met een wanddikte van niet meer dan 1 m.M. Door deze twee wijzigingen in de uitvoering der proeven kon de vraag: is zuurstof de eenige oorzaak van het surplus? beantwoord worden.

Voor de hieronder te beschrijven proeven werd de electrolyse niet uitgevoerd in een platina schaal, maar in een bekerglas van Jena-glas. Het aan een dikken platinadraad opgehangen draadnet diende als kathode. Het was zoodanig spiraalvormig opgerold, dat het na afloop der electrolyse, zonder verdere vormverandering te moeten ondergaan, in de verhittingsbuis kon worden geschoven. Een platinareep diende als anode.

Het afgewogen antimonium, steeds ± 2 gram, werd niet direct in zwavelnatriumoplossing opgelost, maar in 10 c.c. eener sterke wijnsteenzuuroplossing, waaraan 1 c.c. sterk salpeterzuur was toegevoegd. Het metaal lost daarin zeer gemakkelijk bij verwarming op. De heldere oplossing werd met overmaat zwavelnatriumoplossing behandeld, met cyaankalium ontkleurd en geëlectrolyseerd.

Het toestel, waarin het afgescheiden metaal werd onderzocht, was geheel gelijk gebouwd als hetgeen ik vroeger breedvoerig beschreven

heb. De wijze van werken was ook volkomen dezelfde als bij de proeven 8—11.

„Blinde” proeven heb ik weer aan de eigenlijke bepalingen laten voorafgaan om te zien of in den bouw van het apparaat ook fouten aanwezig waren. Zij gaven analoge resultaten als de vroeger medegedeelde en ik meen dus van een mededeeling ervan te kunnen afzien.

Hieronder volgen dan de uitkomsten van een drietal definitieve bepalingen:

Nummer der proef.	Ingewogen metaal in grammen.	Gewicht van het af-gescheiden metaal in grammen.	Surplus in mgr.	Gewichtsverandering in mgr. van					Blijvend Surplus in mgr.
				buis	A	B	C	D	
12	2.0197	2.0331	13.4	-9.8	+0.3	+12.2	0	+0.2	3.6
13	2.0009	2.0348	33.9	-24.8	-0.4	+24.0	0	0	9.1
14	2.0030	2.0469	43.9	-33.0	0	+28.8	+0.4	0	10.9

De proeven toonen voldoende aan, dat oxydatie wel de *voornaamste* reden van het surplus is, maar niet de *eenige*. Er blijft ook na de verhitting in den waterstofstroom een schijnbaar te hoog antimoongehalte bestaan. Dit blijvend surplus bedraagt, zooals bovenstaande proeven leeren, steeds ongeveer een vierde deel van het oorspronkelijk gevondene. Dit blijvende te hoog moet volgens mij aan zwavelverbindingen, waarschijnlijk wel zwavelnatrium, worden toegeschreven en dus beschouwd worden als te ontstaan door insluitsels uit den electrolyt. Ook bij andere, langs electrolytischen weg bereide metalen kent men dergelijke insluitsels, uit de vloeistof afkomstig.¹⁾ Zij hebben alle deze eigenaardigheid, dat ze eerst bij smelthitte van het metaal worden losgelaten.

De meening, dat ik hier aan ingesloten zwavelverbindingen mag denken, berust op de waarneming, dat men na de proef in de verhittingsbuis steeds een zeer gering oranjekleurig aanslag aantreft, blijkbaar eenig antimoonsulfide, want het lost oogenblikkelijk in zwavelnatrium op. Om dit aanslag te zien optreden is het echter noodig, dat de temperatuur zóó hoog wordt opgevoerd, dat het antimonium zich met het platina allieert. De temperatuur stijgt dan zóó hoog, dat het metaalalliage een oogenblik gesmolten is. Ook bij de proeven 8—11 was steeds een dergelijk aanslag waargenomen. Een ander bewijs voor de aanwezig-

1) Voor zilver zie bij Lord RAYLEIGH en Mrs. SIDGWICK Phil. Trans. Roy. Soc. 175, 411 (1884) en bij RICHARDS Zeitschr. für physik. Chem. 46, 189 (1903) en voor tin bij ERNST COHEN en GOLDSCHMIDT Zeitschr. für physik. Chem. 50, 130 (1905).

heid van zwavel verkreeg ik door het feit, dat een paar malen, op het oogenblik als het allieeren intreedt, het door de U-buizen ontwijkende gas naar zwavelwaterstof rook. In tegenstelling met HENZ kom ik dus tot de gevolgtrekking, dat ook een geringe hoeveelheid zwavel in 't neerslag aanwezig moet zijn. Dat hij dit niet gevonden heeft, is waarschijnlijk toe te sehrijven aan het feit, dat zijn neerslagen aan antimonium (± 100 mgr.) te gering waren om dit kleine bedrag aan zwavel op te sporen.

Een andere opmerking naar aanleiding der meegedeelde cijfers is deze: de gewichts-*vermeerdering* van B (ik laat die C en D, als te gering zijnde, buiten beschouwing) is meestal kleiner dan de gewichts-*vermindering* van de buis, terwijl men ze juist grooter verwachten zou en wel in de verhouding $O : H_2O$. Ik schrijf dit hieraan toe, dat bij de heftige reactie van het allieeren der beide metalen, plotseling, als met een stoot, gassen door de U-buizen heen worden uitgedreven, zonder daar behoorlijk vastgelegd te zijn geworden. Ik noemde in dit opzicht zoeven reeds zwavelwaterstof. Deze opvatting wint in steun door het feit, dat bij proef no. 12, waar niet verhit werd tot de metalen zich verbonden, deze disharmonie tusschen de gewichtsveranderingen van B en die der verhittingsbuis niet wordt aangetroffen. Bij die proef staat de gewichts-*vermeerdering* van B tot de gewichts-*vermindering* van de buis in de verhouding van $H_2O : O$.

Het oorspronkelijke surplus stijgt, zooals de tabel aangeeft, sterk van proef no. 12—14. Dit is nogmaals een bewijs voor de juistheid der uitspraak van HENZ, dat de fout stijgt met de stroomsterkte. Bij deze proeven was deze factor achtereenvolgens 0.2., 0.6 en 0.8 Amp. Ook het blijvende te hoog, veroorzaakt door insluitsels uit de vloeistof (zwavel), schijnt met de stroomsterkte te stijgen. Dit is in overeenstemming met wat ook bij andere electrolytisch afgescheiden metalen ten dien opzichte gevonden is. ¹⁾

Ten slotte nog eenige opmerkingen aangaande deze oxydatie, die, zooals we zagen, de voornaamste bron van fout is in de electrolytische antimoombepaling. De conclusie, waartoe HENZ gekomen is en die ik in deze verhandeling herhaalde malen heb kunnen bevestigen, dat namelijk de fout, die in deze elektrische methode gelegen is, zoo sterk af hankelijk is van de voorwaarden, waaronder men de electrolyse uitvoert, geeft den indruk, dat de oxydatie, geacht moet worden onafscheidelijk aan het proces verbonden te zijn en niet door toevallige, en dus wellicht

¹⁾ l.c. bladz. 9.

gemakkelijk weg te nemen, oorzaken ontstaat. Neemt men in aanmerking, dat de fout zelfs tot $\pm 3\%$ kan stijgen, dan is de veronderstelling, dat de oxydatie door atmosferische invloeden in 't leven wordt geroepen, vrijwel ongerijmd. Wel bewezen DITTE en METZNER ¹⁾ en ook ik zelf ²⁾, dat antimonium, dat aan de lucht is blootgesteld geweest, steeds eenigszins geoxydeerd is, maar deze oxydatie is zeker niet sterk genoeg om de fout hier te kunnen verklaren. Nog sterker werd dit vermoeden bevestigd door het feit, dat men de fout even hoog vindt of men de electrolyse aan de lucht uitvoert of in een zuurstofvrij milieu. Ik voerde namelijk een viertal electrolysen uit met bijna volkomen gelijke hoeveelheden antimonium en onder dezelfde omstandigheden van temperatuur en stroomdichtheid als in de proeven 1-4. Ik plaatste echter nu de schaal onder een glazen klokje en voerde zoowel door de vloeistof als door de ruimte tusschen schaal en klokje een levendigen stroom zuivere waterstof. De electrolyse werd niet begonnen, voordat de waterstof gedurende meer dan een uur was doorgestaan. Ofschoon op deze wijze alle atmosferische zuurstof is buitengesloten, waren de resultaten volkomen identiek met die der proeven 1-4, die gewoon aan de lucht waren uitgevoerd.

Onderstaande tabel doet dit zien:

Nummer der proef.	Gebruikt Sb. in grammen.	Gevonden Sb. in Grammen.	Surplus.
15	0.4220	0.4343	2.91%
16	0.4241	0.4354	2.68 „
17	0.4235	0.4355	2.85 „
18	0.4226	0.4342	2.75 „

Uitkomsten van het onderzoek.

- 1^o. Het schijnbaar te hooge antimoongehalte, dat de electrolyse der sulfozoutoplossingen geeft, bleek, zooals reeds door HENZ was uitgesproken, sterk te stijgen met de stroomsterkte en de hoeveelheid antimonium, die zich in de oplossing bevindt.
- 2^o. Dit surplus bleek op grond van proeven, waarbij het afgescheiden antimonium in een waterstofstroom werd gereduceerd, voor het grootste gedeelte aan *zuurstof* te moeten worden toegeschreven.

1) l. c. bladz. 5.

2) Dissertatie Utrecht 1906.

- 3^o. De kleine fout, die ook na het reduceeren van het metaal in waterstof blijft bestaan, bleek door insluitsels uit de vloeistof, met name door zwavelverbindingen, veroorzaakt te worden.
- 4^o. De oxydatie, die bij deze electrolyse de fout grotendeels veroorzaakt, ontstaat niet door atmosferische invloeden, maar schijnt onafscheidelijk aan het proces van de electrolyse zelf verbonden te zijn.

Utrecht, VAN 'T HOFF Laboratorium, Januari 1907.

Boekaankondigingen.

ERDMANN-KÖNIG's Grundriss der allgemeinen Warenkunde, unter Berücksichtigung der Mikroskopie und Technologie. Vierzehnte, vollständig neubearbeitete Auflage von Prof. EDUARD HANAUSEK, 1906. Leipzig, JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Een boek, dat reeds een 73-jarig eervol bestaan achter zich heeft, en in dezen nieuwen (veertienden) druk zoo veel mogelijk met zijn tijd meegaat, heeft reeds zijn sporen verdiend. Vooral door de vele (416) mooie afbeeldingen, door de goede rangschikking van het uitgebreid aantal der behandelde waren, door de veelvuldige verwijzing naar goed weergegeven mikroskopische gegevens en door de nauwkeurige opsomming en beschrijving van bijna alle invoer-, uitvoer- en verbruiksartikelen, is dit boek reeds lang als een standaardwerk aangemerkt.

Ook is een vrij lange reeks van boeken, tijdschriften en lexika vermeld, waaruit geput is en waarnaar verwezen wordt, ter nadere studie.

Bij den vorigen druk vergeleken ontwaart men eenige nieuwe toegevoegde zaken, b.v., om enkele grepen te doen: turfvezels op blz. 679, slijpmachine voor edelgesteenten op blz. 21, groote afbeeldingen van katoenplanten met bloemen en vruchten op blz. 644 en 645, filtreerpapier-onderzoekingsstoel en elektrisch verassingstoel op blz. 822 en 823, graanpelmachine op blz. 293, graanmaalmachines met meelbuil, enz. op blz. 294-299; ook afbeeldingen, die vroeger te zeer ontbraken, van tabaksbladeren op blz. 398-401, van een theeblad op blz. 408, van theevervalschingsblaadjes op blz. 417 en 418, van yerba maté en kokablaadjes op blz. 421. Ook kan men nu fraaie afbeeldingen bewonderen van saffraan, kruidnagelen, hopklieren, anijs, enz.

De organische verf- of kleurstoffen zijn over 't algemeen wat stiefmoederlijk bedeed, doch zijn ook eigenlijk in een speciaal daarvoor bestemd werk beter na te gaan.

Een meer gerechtvaardigde wensch in een boek over warenkennis zou de volgende zijn. Evenals bij het hoofdstuk hout een onderafdeeling „Kommerzielles" opgenomen is, zou men bij verscheidene handelswaren verwachten, dat er meer beschrijvingen zouden voorkomen omtrent handelsgebruiken, de wijze van verpakking of emballage en meer opgaven omtrent de opbrengst over de geheele aarde.

Voorts kan ik mijn bevreemding niet verhelten, dat van de artikelen, die men zou kunnen samenvatten onder den titel: saamgeperste en vloeibaar gemaakte gassen, in den vorigen druk slechts vermeld werden: vloeibaar zwaveligzuur en koolzuur (zwaveldioxyde en kooldioxyde); terwijl in dezen 14^{en} druk bij vergissing vloeibare zuurstof in stalen cylinders (blz. 239) er bij gekomen is. Ik vertrouw namelijk dat 't een vergissing is, dat prof. HANAUSEK van vloeibare in plaats van saamgeperste of gekomprimeerde zuurstof spreekt. Vloeibaar chloor, ammonia, stikstofmonoxyde en saamgeperst lichtgas, acetyleen, waterstof, enz. hadden nog vermeld kunnen worden; vooral de daartoe gebruikte bombes zijn wel de behandeling waard.

Ook had de chemikaliën-handel uitvoeriger behandeld kunnen zijn; alleen schijnen mij de aetherische oliën voldoende in beschouwing genomen.

Volslagen veelzijdigheid kan een boek als dat van prof. HANAUSEK natuurlijk niet bereiken. Als vraagbaak over de meest uiteenlopende waren laat 't ons slechts zelden in den steek. Toch mag het vreemd gevonden worden dat enkele artikelen (waarschijnlijk ongemerkt) overgeslagen zijn. Bijvoorbeeld een vrij uitvoerige behandeling van aardappelen, van houtskolen en houtskoolbriketten had niet achterwege mogen blijven; evenmin van het metaal natrium; bij de kunstmeststoffen had kalkstikstof en bij hout had onbrandbaar gemaakt hout opgenomen kunnen worden.

Toch blijft het boek, niettegenstaande deze kleine onvolledigheden, een standaardwerk op het gebied van warenkennis; vooral mag het op betrouwbaarheid aanspraak maken.

D. INGERMAN.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Adresveranderingen:

MEVR. A. J. B. VAN STEENBERGEN—HEIDEMA, Ap., Breda, Wilhelminastr. 2.
E. SCHWARZ, E. S. Scheik. Ing. b/d. Naaml. Vennootsch. „POLAK en SCHWARZ's
Essencefabriek" te Zaandam. Adres: Utrechtschestraat 15^b, Amsterdam.

Aangenomen als Leden:


DR. B. C. STUER, Chef v/h. Labor. a/d. Chem. Fabrik „Rhenania" Stolberg II
(Rheinland).
E. MENTHEN, pharm. cand., te Utrecht, Weerdsingel Ozd. 62.

Algemeene Vergadering.

Het plan bestaat om op Woensdag 3 en Donderdag 4 April de Algemeene Vergadering te houden.

Het Algemeen Bestuur zal in Februari vergaderen tot het vaststellen der definitieve plannen.

Punten ter behandeling op de Algemeene Vergadering, enz., worden zoo spoedig mogelijk ingewacht bij den Secretaris, in ieder geval vóór begin Februari.

 Hierbij wordt ter kennis van de leden der N. C. V. gebracht, dat de penningmeester, Dr. D. P. HOYER, Parklaan 44, Rotterdam, eerst-daags per postquintantie beschikken zal over de contributie voor 1907.

D. J. HISSINK, *Secretaris*, Goem.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Aan de Universiteit te Göttingen is magna cum laude geslaagd voor het doctoraal examen chemie de Heer A. REELAIRE, van Rotterdam.

Aan de Universiteit te Leiden is het theoretisch apothekers-examen afgelegd door Mejuffrouw A. S. SCHAAP.

De Minister van Binnenlandsche Zaken heeft bepaald, dat aan de Technische Hoogeschool te Delft, behalve vóór de zomervacantie, tot het afleggen van het candidaats-examen in zijn geheel voor alle aanstaande ingenieurs, voor wie het candidaats-examen in gedeelten is of zal worden gesplitst, in den loop der maand September 1907, en tot het afleggen van het ingenieurs-examen voor alle aanstaande ingenieurs, te beginnen met het jaar 1908, in den loop der maand Januari gelegenheid zal worden gegeven.


De Stct. no. 23, welke deze beschikking bevat, brengt ook een wijziging en aanvulling van de artt. 3, 4, 7 en 10 van de beschikking van 14 April 1906, betreffende examens aan de Techn. Hoogeschool.

Ter benoeming tot directeur-scheikundige van den keuringsdienst van eeten- en drinkwaren te Leiden — vacature Dr. FILIPPO — worden door Burg. en Weth. aanbevolen: Dr. J. J. VAN ECK, assistent bij de pharmacie aan de Rijks-Universiteit aldaar en de Heer W. VAN DORSSSEN, scheikundige te Utrecht.

Met ingang van 1 Februari is aan den Heer A. H. L. DE BEL, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend als assistent voor de analytische scheikunde aan de Technische Hoogeschool te Delft; voor het tijdvak van 1 Februari tot en met 31 Augustus is benoemd tot assistent voor de analytische scheikunde aan de Technische Hoogeschool te Delft, de Heer J. VAN DEN BERG, technoloog te Delft.

Met ingang van 1 Februari is, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend aan den Heer W. L. A. WARNIER, als assistent voor de pharmacie aan de Rijks-Universiteit te Utrecht, en is voor het tijdvak van 1 Februari tot en met 12 Juli benoemd tot assistent voor de pharmacie aan de Rijks-Universiteit te Utrecht, de Heer S. S. GALLÉE.

Correspondentie.

 Men wordt, teneinde vertraging te voorkomen, dringend verzocht manuskripten of drukproeven *niet* te zenden aan den uitgever, maar aan de redactie (hetzij aan Dr. L. TH. REICHER, 44 Groeneburgwal, Amsterdam, hetzij aan Dr. W. P. JORISSEN, Helder). Indien op de drukproeven het tegendeel niet vermeld staat, gelieve men deze na correctie zoo spoedig mogelijk terug te zenden aan Dr. W. P. JORISSEN, Helder.

Lid N. C. V. Over de *salpeterzuurbereiding* volgens het procédé van KOWALSKI en MOSCICKI zullen wij een en ander vermelden, zoodra in een wetenschappelijk tijdschrift daarover eene mededeeling verschijnt.

Zooals U bekend zal zijn, o.a. uit eenige vroegere mededeelingen in dit Weekblad, zijn zij reeds geruimen tijd met hunne proeven bezig (vergelijk III, 254, 296, 485). Het Freiburg, waar zij wonen, ligt in Zwitserland.

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM. †

Hij wist »soberheid in speculatie aan degelijkheid van onderzoek te paren”.

R. I. P.