



Over eenige indicatoren in verband met hydrolytische dissociatie

<https://hdl.handle.net/1874/234917>

A^o 192
Phys
1094.

P. A. BOORSMA



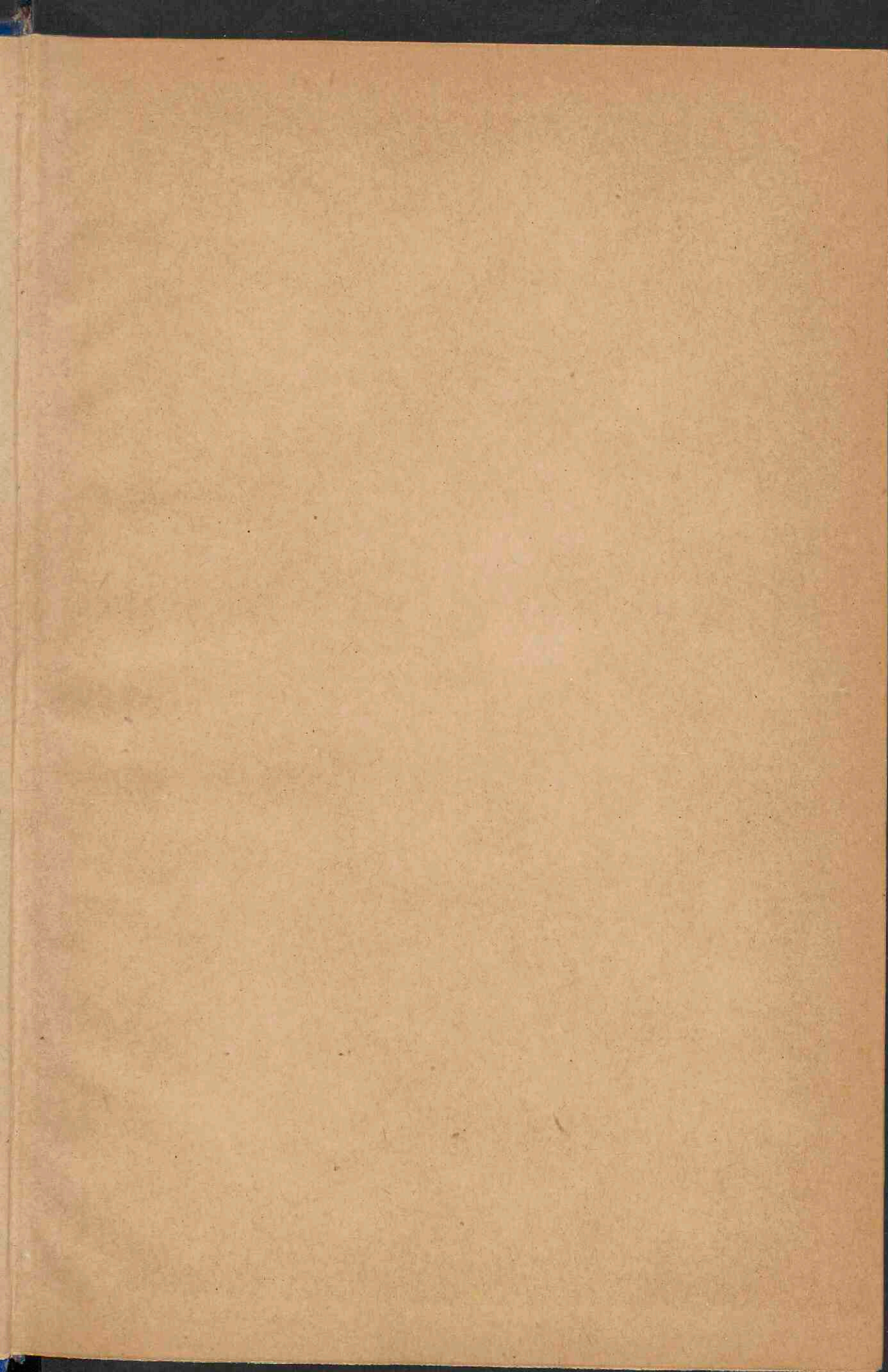
OVER EENIGE INDICATOREN.

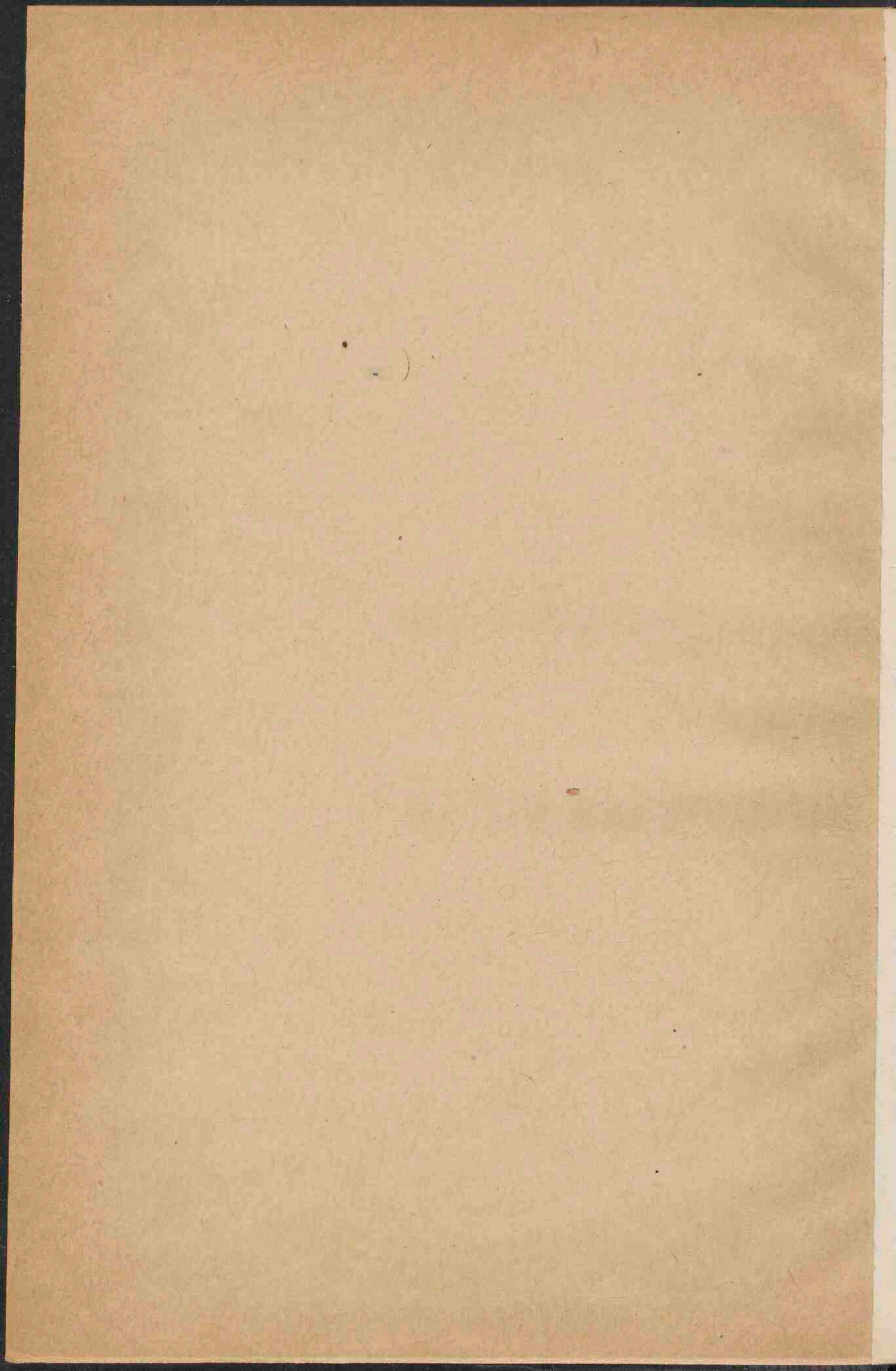
IN VERBAND MET

HYDROLYTISCHE DISSOCIATIE.

qu.
2

A. qu.
192





OVER EENIGE INDICATOREN,

IN VERBAND MET

HYDROLYTISCHE DISSOCIATIE.

OVER EENIGE INDIANABOEREN

WATKINSONS BOKKORT

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2450 908 9

OVER EENIGE INDICATOREN,

IN VERBAND MET

Hydrolytische Dissociatie.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Artsenijbereidkunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

Mr. M. S. POLS,

Hoogleeraar in de Faculteit der Rechtsgeleerdheid,

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Woensdag 25 April 1894, des namiddags te 3 uren,

DOOR

PIETER ADRIAAN BOORSMA,

Mil. apoth. 2e Kl. C. J. L., geboren te Katwijk aan Zee.

UTRECHT — 1894.

Stoom- Boek- en Steendrukkerij „de Industrie”,

J. VAN DRUTEN.



AAN MIJNE OUDERS.

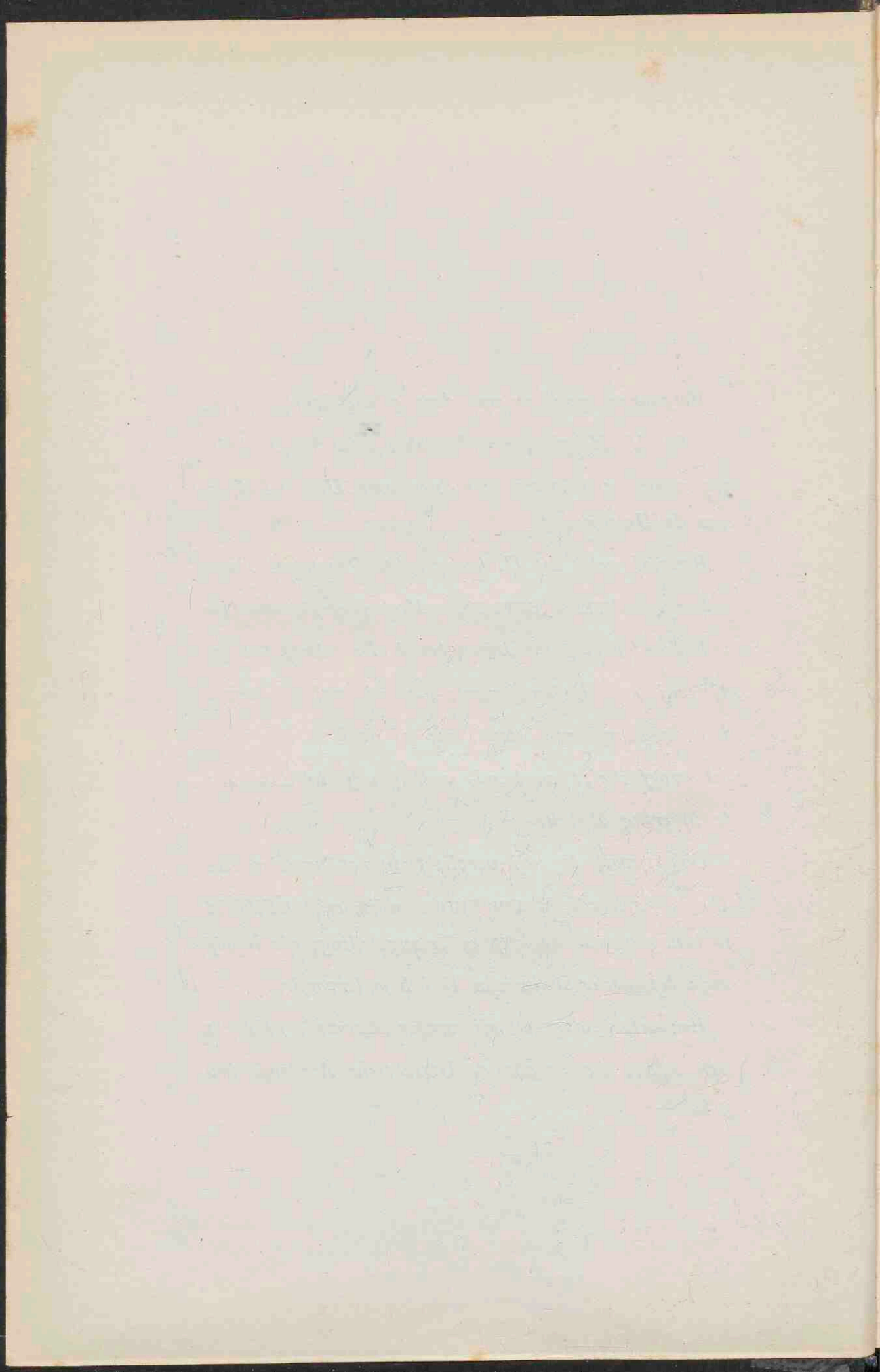
REV. JOHN HUBBARD

Volgaarne maak ik van deze gelegenheid gebruik, om tot U, Hoogleeraren der philosophische faculteit, een woord van dank te richten voor Uwe opleiding aan de Universiteit.

Bovenal geldt dit U, hooggeachte Promotor, hooggeleerde WEFERS BETTINK. Veel ben ik aan Uw welwillenden omgang verschuldigd. De belangstelling, die mij van Uw kant steeds ten deel viel, en vooral Uw gewaardeerde steun, mij bij de bewerking van dit proefschrift verleend, zullen mij in dankbare herinnering blijven.

Ook gevoel ik mij verplicht, in het bijzonder aan U, hooggeleerde RAUWENHOFF, mijn erkentelijkheid te betuigen voor de hulp en belangstelling, die ik bij mijn botanische studie van U heb ondervonden.

Een afscheidsgroet zij verder hiermede gebracht aan allen, die ik aan de Utrechtsche Academie heb gekend.



INLEIDING.

Uit het begin dezer eeuw, dat op het gebied van scheikundig onderzoek in het algemeen zoo vruchtbaar is geweest, dagteekent ook de kennis der stöchiometrie. Het beginsel van de wet der verbindingsaequivalentie was echter reeds vroeger uitgesproken, en wel het eerst door WENZEL (1), ¹⁾ een tijdgenoot van LAVOISIER, die op grond der resultaten van een aantal analyses tot de slotsom kwam, dat zuren met basen slechts volgens vaste verhoudingen neutrale zouten kunnen leveren. Zijn theorie bleef echter onopgemerkt, en werd eerst twintig jaren later opnieuw uitgesproken door RICHTER, die haar ontwikkelde en verder uitbreidde. Van groot gewicht vooral waren zijn onderzoekingen over de wederkeerige ontleding

¹⁾ De nummers in den tekst verwijzen naar het achterstaande literatuur overzicht.

van zouten in oplossing; hij was ook de eerste die de relatieve gewichtshoeveelheden, waarin zuren met basen zich vereenigen, tabellarisch rangschikte (1802). Doch de gewaagde hypothesen die hij aan de resultaten zijner proeven verbond (2), hadden het gevolg dat de theorie nog weinig ingang vond. Ofschoon RICHTER met recht de stichter der equivalent-theorie mag heeten, was het later BERZELIUS vooral, die de gevonden feiten met bestaande theorieën in logisch verband wist te brengen en hierdoor aan hare ontwikkeling den voornaamsten stoot toebracht.

Omtrent de alkalimetrie in eigenlijken zin, met behulp van een indicator, dateert de oudste literatuur van 1806. In dat jaar beschreef DESCROIZILLES (3) een toestel die veroorloofde langs eenvoudigen weg de handelswaarde van potasch en soda te beoordeelen. Deze *alkalimeter* was in beginsel gelijk aan de buret; de hoeveelheid zwavelzuur werd er mede gemeten, die vereischt werd om met een bepaalde hoeveelheid potaschloog een neutraal mengsel te geven, waarbij violenstroop als indicator diende.

Het komt mij waarschijnlijk voor dat dergelijke methoden reeds vroeger werden toegepast. Immers het gebruik van indicatoren als reagentia op zuren

of alkaliën dagteekent van veel vroeger. Reeds BOYLE (17^e eeuw) kende de werking van zuren en alkaliën op plantenkleurstoffen (4); hij was de eerste die deze werkingen aan nauwkeuriger studie onderwierp en ten dienste van de analytische chemie toepaste.

De ontwikkeling der maatanalyse, een aanvang nemende met den verdienstelijken arbeid van GAY-LUSSAC, tot het hooge standpunt dat zij tegenwoordig inneemt, is in de voornaamste plaats te danken aan de talrijke onderzoeken van MOHR. Het titrimetrische systeem, ofschoon niet van hem afkomstig, onderging door zijn invoering van oxaalzuur (1853) een gewichtige verbetering (5); te gelijkertijd werd de buret door hem verbeterd.

Na dien tijd heeft de toepassing der volumetrische methode meer en meer veld gewonnen en zich op alle gebied van chemische analyse een plaats veroverd. De vooruitgang der alkalimetrie bleef van toen af in hoofdzaak aan het gebruik van nieuwe indicatoren gebonden. Terwijl vroeger hiervan slechts weinige toegepast werden, voor het meerendeel plantenkleurstoffen, onder welke lakmoes de eerste plaats innam, is hun aantal in de laatste twintig jaren verbazend toegenomen; een verschijnsel dat bevreemding zou wekken,

indien niet werkelijk de bruikbaarheid van elken indicator aan zekere voorwaarden gebonden was, waarvan de aard voor de verschillende indicatoren uiteenloopt. Zoo brengen b.v. bij het gebruik van cochenille metaalzouten abnormale kleurveranderingen te weeg; terwijl phenolphthaleïne voor vaste alkaliën bij uitstck geschikt is, is het voor titratie van ammonia onbruikbaar, daar ammoniumzouten storend werken. Bij sommige is hogere temperatuur van storenden invloed (methylovanje) bij andere aanwezigheid van CO_2 , van alcohol enz.

Toch is de zucht, om steeds meer nieuwe verbindingen aan de alkalimetrie dienstbaar te maken, overdreven; een aantal der in den nieuweren tijd aanbevolen indicatoren hebben de oudere niet kunnen verdringen. Enkele daarentegen, zooals het phenolphthaleïne, hebben zich een duurzame plaats verzekerd. Nog altijd is het echter de lakmoeskleurstof, zij het ook in meer gezuiverden staat, die de voornaamste rol speelt; en terecht, daar zij, gelijk wij zullen zien, in sommige gevallen alle andere in gevoeligheid overtreft, en bovendien met groote nauwkeurigheid het neutrale punt aangeeft, welke eigenschap de meeste andere indicatoren missen.

Als indicatoren voor alkalimetrische doeleinden, gebruikt men in het algemeen zwakke zuren of basen die, hetzij door uit verbindingen vrij te komen, of wel wanneer zij gebonden worden, een gevoelige en kenmerkende reactie geven. In den regel bestaat die reactie in het optreden of omslaan van een zekere kleur; soms ook in het ontstaan van een praecipitaat, zooals bij den indicator van BOLTON (een oplossing van zwavel in K_2S), of b.v. een oplossing van $AgCl$ in ammonia.

Omtrent de keuze van den indicator valt op te merken, dat het een factor van het grootste gewicht is, of men met *sterke* of *zwakke* zuren en alkaliën te doen heeft. Terwijl het bij onderlinge titratie van sterke minerale zuren en sterke alkaliën binnen zekere grenzen onverschillig is, welken indicator men gebruikt, doen zich in het geval van zwakke zuren (boorzuur, zwaveligzuur, vele organische zuren) of basen (ammonia, alkaloiden, enz.) verschijnselen voor die tot voorzichtigheid manen, daar de een zich dikwijls geheel anders gedraagt dan de ander. Phosforzuur, chroomzuur en zwaveligzuur zijn bij titratie met KOH éénbasisch als men lakmoïd, tweebasisch als men phenolphtaleïne als indicator

aanwendt; terwijl lakmoes geen duidelijke eindreactie geeft.

THOMSON heeft van deze verhoudingen tegenover zwakke zuren een nuttig gebruik gemaakt (6), door met behulp hiervan de indicatoren systematisch te verdeelen. Hij onderscheidt drie groepen. Op die van de eerste zijn alkalische stoffen van den grootsten invloed; die van de derde staan het meest onder den invloed van zuren, en die van de tweede groep houden in dit opzicht het midden.

EERSTE GROEP.

Methyloranje; lakmoïd; dimethylamidoazobenzol; cochenille; congorood.

TWEEDE GROEP.

Lakmoes; rosolzuur; phenacetoline.

DERDE GROEP.

Phenolphtaleïne; curcuma.

Hieruit volgt dat, wanneer men een zwakke base met een sterk zuur te titreeren heeft, een indicator uit de eerste groep is aangewezen; bij zwakke zuren met een sterke base daarentegen een uit de derde. Later kom ik op deze tabel nader terug.

Aangaande de relatieve sterkte van zuren en basen, en den dissociërenden invloed van het water, waar-

aan vele zouten in waterige oplossing onderhevig zijn, hebben de onderzoeken van THOMSEN (7), van BERTHELOT (8) c.a. veel opgehelderd; volgens physische methoden heeft men die dissociatie verschijnselen bestudeerd.

Het is gebleken, dat bij vele zogenaamde indifferente verbindingen (manniet, alcohol, glycerine, phenol) de aanwezigheid van een hydroxylgroep *thermochemisch* een zuur karakter kan verleenen in geconcentreerde oplossingen; bij verdunning gaat dit meer en meer verloren. De verbinding barytalkoholaat is oplosbaar in absoluten alcohol; bij toevoeging van een spoor water wordt zij echter ontleed, zoodat baryt wordt neergeslagen (9). De kaliumverbinding van phenol gedraagt zich in physischen zin als die van de sterkere zuren (10), terwijl de ammonium-verbinding in oplossing sterk gedissocieerd is, gelijk de ammoniumzouten in het algemeen sterker gedissocieerd zijn dan de alkalizouten (11).

Het onderzoek van meerbasische zuren in deze richting is niet minder van beteekenis geweest. Terwijl b.v. citroenzuur zich als een echt driebasisch zuur deed kennen (12), zijn de drie hydroxylgroepen bij fosforzuur geheel ongelijkwaardig, en slechts één

er van draagt het sterk zure karakter (13); reden, om fosforzuur niet meer als driebasisch te beschouwen.

In verband met deze hydrolytische dissociatie verschijnselen vond ik het niet van belang ontbloomt, de verhouding van eenige indicatoren na te gaan bij titratie van zuren en alkaliën van verschillenden aard, in meer verdunde oplossing. Als eerste stap in deze richting kwam het mij nuttig voor, eenige proeven te nemen over *gevoeligheid*.

De eigenaardige verhouding van fosforzuur en boorzuur gaf mij aanleiding, deze afzonderlijk en meer uitvoerig te behandelen. Ook de titratie van ammonia leverde stof tot een meer uitvoerig onderzoek.

Voordat ik tot het eigenlijk onderzoek overga, zij hier een kort overzicht gegeven van de door mij aangewende indicatoren. Daar het leerboek van MOHR hierover reeds eenigszins uitvoerig handelt, beschouwe men het volgende meer als een aanvulling daarvan.

LAKMOES.

De bereiding van den zuiveren indicator uit lakmoes is niet zeer eenvoudig; de verschillende kleurstoffen laten zich niet gemakkelijk volkomen scheiden.

Volgens het belangrijke onderzoek van KANE (14) over lakmoes en orseille, bevat de eerstgenoemde vier verschillende kleurstoffen. Die bestanddeelen zullen echter, vooral wat hun betrekkelijke hoeveelheden aangaat, afwisselen met verschillende bereidingen van het handelsproduct. Door met zoutzuur zuur gemaakt en daarna gedroogd lakmoes met sterken spiritus uit te trekken, verkreeg KANE *erythroleïne* en *erythrolitmine*, waarvan alleen het eerste in aether oplost; de alkalische oplossing is purperrood. Erythrolitmine vormt met KOH een blauwe oplosbare, doch met NH_3 een blauwe onoplosbare verbinding. In koud water zijn ze beide moeielijk oplosbaar; met kokend water kon hij erythrolitmine omkristalliseeren. De beide andere bestanddeelen, het stikstofhoudende *azolitmine* en het, evenals de vorige, stikstofvrije *spaniolitmine* zijn volgens KANE moeielijk te scheiden; zij vertoonen bijna dezelfde eigenschappen en het laatste wordt ook veelal in het geheel niet aangetroffen.

KANE maakt geen melding van een in alkalische oplossing sterk fluoresceerende kleurstof, die men verkrijgt door het ruwe lakmoes met spiritus uit te trekken, en die zeer lastig te verwijderen is. Het

handelsazolitmine, van Merck afkomstig, bevat ook die stof, zooals blijkt wanneer men met spiritus behandelt, filtreert en alkalisch maakt.

Deze stof en het erythroleïne zijn de storende bestanddeelen, daar men, uitgaande van een waterig uittreksel van lakmoes, het erythrolitmine naar mijne ondervinding niet te duchten heeft.

Van de verschillende voorgeslagen zuiveringsmethoden heb ik onderzocht die van MOHR (15), van FOERSTER (16), van KRETZSCHMAR (17) en van LUETTKE (18); de laatste, hoewel zeer tijdroovend, levert voorzeker het zuiverste product. Kretzschmar laat eenvoudig de lakmoesoplossing met fijn zand uitdampen en met zoutzuur zwak zuur maken; het bruinroode poeder daarna met water wasschen.

Volgens FOERSTER trekt men eerst met kouden spiritus uit en lost de rest op in water; deze oplossing wordt tot extractdikte verdampt en met azijnzuur houdenden alcohol neergeslagen. Het praecipitaat wordt met spiritus gewasschen, dan weder opgelost en de bewerking herhaald.

LUETTKE verwijdert de storende kleurstoffen door dialyse. Ook hij laat eerst met spiritus uittrekken, vervolgens in water oplossen, uitdampen en zwak zuur

maken met zoutzuur; daarna wordt aan dialyse onderworpen. Het exalysaat is hierbij van geelrood tot bruinrood gekleurd en wordt door NH_3 of KOH purper; deze reactie trad bij mijne toepassing der methode zelfs den tienden dag, na herhaalde verversching, nog zwak op. Het dialysaat werd ten slotte met sterken spiritus gemengd en het neerslag gedroogd.

Het aldus verkregen *azolitminezuur* is een amorf roodbruin poeder dat sterken spiritus niet kleurt en koud water slechts zeer zwak. In kokend water lost het echter op en het blijft zoo na bekocling; in de overige gewone oplosmiddelen is het onoplosbaar. Als indicator gebruikte ik de oplossing in zoo weinig mogelijk zuivere kaliloog; deze deelt aan koolzuurvrij water een paarse tint mede, een neutrale reactie die zeer gevoelig is. Ter betere bewaring worde aan de oplossing een weinig spiritus of een spoor phenol toegevoegd. Zij is echter veel minder aan bederf onderhevig dan onzuivere lakmoestinctuur.

PHENOLPHTALEÏNE.

Door BAEYER (19) langs synthetischen weg ontdekt, en door LUCK (20) in de alkalimetrie ingevoerd, is het tegenwoordig een der voornaamste indicatoren.

Het lost gemakkelijk op in spiritus, aether en chloroform doch is bijna onoplosbaar in water; toch reageert de waterige oplossing nog duidelijk op alkali.

De zouten die phenolphtaleïne vormt zijn weinig stabiel; zelfs de kaliumverbinding is in oplossing merkbaar gedissocieerd. Men gebruike de oplossing in verdunden spiritus, waarbij zooveel verdunde kaliloog is gevoegd tot zij zwak rood is gekleurd.

LAKMOÏD.

Deze verbinding, ontstaande door de werking van natriumnitriet op resorcine bij hooge temperatuur (21), is het eerst door TRAÜB en HOCK als indicator aangewend. Het vormt een roodbruin poeder dat in water weinig, doch in spiritus, aether en aethylacetaat gemakkelijk oplosbaar is; ook de natriumverbinding, het lakmoïd van den handel, lost in spiritus gemakkelijk op.

Zuivering is wenschelijk door de geconcentreerde alkalische oplossing met sterk zoutzuur te praecipiteeren; in oplossing blijft dan een storende kleurstof die, na oververzadiging met alkali, een groene fluorescentie vertoont. Men kan het zuur door water verwijderen en de oplossing in spiritus als indicator

gebruiken, nadat zij met kaliloog geneutraliseerd is evenals bij azolitminezuur. De blauwe kleur van alkalische lakmoïdoplossing is echter minder zuiver dan die van azolitminezuur; zij behoudt steeds een violette tint, die ook in de zure oplossing in geringe mate aanwezig is.

Door THOMSON (22) is het eerst op het groote verschil gewezen dat tusschen lakmoes en lakmoïd in hunne verhouding als indicator bestaat.

COCHENILLE.

Als indicator gebruikt men de verzadigde tinctuur met verdunden spiritus bercid, daar de oplossing in sterken spiritus door water eenigszins troebel wordt, terwijl het waterig aftreksel spoedig bederft.

Belangrijke bijdragen tot de chemische kennis van het kleurend bestanddeel, het *karmijnzuur* zijn geleverd door v. MILLER en ROHDE (23) en door LIEBERMANN en v. DORP (24). Daarbij is gebleken dat het geen glucoside is, waarvoor het vroeger op grond der onderzoekingen van HLASIWITZ en GRABOWSKI (25) gehouden werd. Het zuivere karmijnzuur kan men even goed als indicator aanwenden. De overgang van

lichtgeel (zuur) in violetrood (alkalisch) is vooral scherp waar te nemen bij kunstlicht.

ROSOLZUUR. (CORALLINE).

In 1834 werd het door RUNGE (26) uit de lichte teerolie verkregen; de tegenwoordige bereidingswijze staat bij Mohr l.c. vermeld. ¹⁾ Het handelspraeparaat, dat ik gebruikte is bijna onoplosbaar in water, doch lost gemakkelijk op in spiritus. Het geeft ongeveer denzelfden kleuromslag als cochenille.

PHENACETOLINE.

De eigenschappen van dezen indicator schijnen zeer afhankelijk te zijn van geringe variaties in bereidingswijze. De kleurstof die ik zelf maakte volgens het voorschrift van DEGENER (27) verschilde althans eenigszins van die, waarmede THOMSON (28) zijne proeven deed; in zooverre namelijk dat de mijne zoowel met bijtend als met koolzuur alkali een

¹⁾ Zie verder over het coralline en de verschillende rosol-zuren:

GRAEBE en CARO. Liebigs Annalen Bd. 179, S. 184.

ZULKOWSKY Lieb. Ann. 194, S. 109.

roode eindreactie gaf, die in beide gevallen door overmaat verdween en waarvan de eerstgenoemde voorbijgaand, de andere blijvend was. Van carbonaat was echter een veel grooter overmaat noodig om kleurloos te maken, dan van hydraat.

Spiritus lost phenacetoline veel beter op dan water; toch gebruikte ik het laatste als oplosmiddel, omdat in dit geval de kleuromslag scherper is waar te nemen, waarschijnlijk doordat water in hoofdzaak slechts één verbinding uit het mengsel oplost.

De meer geconcentreerde alkalisch gemaakte oplossing bezit een duidelijk groene fluorescentie.

Behalve THOMSON heeft ook LUNGE de bruikbaarheid van phenacetoline onderzocht.

CAMPÊCHE.

De met sterken spiritus bereide tinctuur van het versch geschaafde hout voldeed mij beter dan de aanwending van *haematoxyline* als zoodanig. De violette alkalische eindreactie is even duidelijk als bij cochenille; de sterker alkalisch gemaakte oplossing wordt echter onder den invloed der lucht zeer spoedig wankleurig. Dit is de reden, waarom de indicator betrekkelijk weinig wordt toegepast.

METHYLORANJE.

of dimethylaniline-diazobenzolsulfozuur, ook bekend als „POIRRIER'S Orange III" of helianthine.

Het werd door WITT (29) ontdekt en door v. MILLER (30), als indicator aanbevolen; en het is de voornaamste der vele azo-kleurstoffen die als indicatoren zijn toegepast.

Men kan de verbinding zuiveren door omkristalliseeren of door de waterige oplossing met zoutzuur te praecipiteeren en het neerslag door een weinig ammonia weder op te lossen. Het is alleen bruikbaar bij gewone temperatuur daar bij verwarming de alkalische oplossing dezelfde roode kleur aanneemt die de zure kenmerkt. Overigens staat het in gevoeligheid, ten opzichte ook van minerale zuren, bij de meeste andere ten achter; ofschoon in sommige gevallen bruikbaar, is het zelden onmisbaar.

Ten slotte zij volledigheidshalve nog melding gemaakt van eenige indicatoren, waarvan de beteekenis geen uitvoerige beschrijving noodzakelijk maakt.

Congorood, ontstaande door de werking van naphthionzuur op tetrazo-diphenylchloride (WITT, 31),

wordt evenals methyloranje door zwakke zuren niet veranderd. Sterke minerale zuren kleuren de oplossing blauw. *Aethyloranje*, *Methylviolet*, *Cyanine*, (SCHOENBEIN, 32), *Flavescine* (LUX, 33), *Nitrophenol*, (LANGBECK, 34), *Eupittonzuur*, *Poirrier's blauw*, (ENGEL, 35) *Fluoresceïne* (36), *Galleïne* of pyrogallolphtaleïne (DECHAN, 37), *Foodeosine* ¹⁾ s. *Erythro-sine* (MYLIUS, 38).

In het eerste hoofdstuk worden eenige proeven behandeld omtrent de gevoeligheid van zuren en alkaliën bij afwezigheid van storende invloeden. Die gevoeligheidsbepalingen kunnen in verschillende opzichten van praktisch en theoretisch nut zijn. Daar ik evenwel, ten einde het water, waarvan ik mij bediende, van CO₂ en sporen NH₃ te zuiveren, van glazen toestellen gebruik maakte, worden vooraf de oplosbaarheid van glas en de storende werking van CO₂ in het kort besproken.

¹⁾ Laatstgenoemde indicator is buitengewoon gevoelig voor alkali indien men de aetherische oplossing aanwendt. Op de gewone wijze gebruikt is hij echter ongevoelig. (Zie: MYLIUS l. c.)

HOOFDSTUK I.

OPLOSBAARHEID VAN GLAS.

De invloed dien verschillende agentia op glas uitoefenen is gebleken ten zeerste afhankelijk te zijn van de samenstelling van het glas. De resultaten, die het onderzoek op dit gebied heeft opgeleverd, zijn voornamelijk te danken aan BERTHELOT (39), EMMERLING (40), WEBER en SAUER (41), FOERSTER (42), MYLIUS (43) en KOHLRAUSCH (44).

Het betrekkelijk gehalte aan K, Na, Ca en SiO_2 regelt het weerstandsvermogen van glas tegen chemische inwerking. Water onttrekt aan de glasoppervlakte eerst alkali, hetgeen dan verder de aantastende werking op het kiezelzuur bevordert; de droogrest van met glas behandeld water bevat relatief veel meer alkali dan met de samenstelling van het glas overeenkomt; de inwerking van water neemt sterk toe bij verhooging van temperatuur, neemt ook toe

naarmate het kaliumgehalte het natriumgehalte overtreft, en vermindert naarmate het gehalte aan calcium hooger is.

Zuren onttrekken aan glas natuurlijk meer alkali dan water, doch veel minder kiezelzuur, daar het alkali wordt geneutraliseerd: in het algemeen is dus (gewichtsanalytisch) de werking van zuren geringer. Het is ook gebleken dat de aard en de sterkte van het zuur bij deze inwerking, factoren van geen invloed zijn; alleen in zeer geconcentreerden staat werken alle zuren merkbaar minder (45). Glazen van gering kiezelzuur gehalte worden door zuren het sterkst aangctast.

Het meest resistente kalk-alkali glas heeft ten naastenbij de procentische samenstelling (46):

SiO_2 : 74,4 Al_2O_3 : 0,7 CaO : 8,85 K_2O : 4,4
 Na_2O : 11,6.

Door langdurige inwerking van water bij hooge temperatuur, kan men ook aan slecht glas een resistente oppervlakte geven, die tegen verdere inwerking van water volkomen beschut. Het glas is dan als het ware uitgeloofd.

Van bijzondere resistentie tegen water en zuren is het „Jenaër Gerätheglas” (47), dat voor chemische

doeleinden dus bij uitstek geschikt is; in deze glas-soort is het kiezelzuur voor een deel vervangen door boorzuur.

Bovenstaande resultaten zijn voor het meereendeel met behulp van de balans verkregen; dat de oplosbaarheid van glas zich ook tegenover indicatoren sterk doet gelden is een bekende zaak. Nieuwe glazen instrumenten van allerlei aard doen bij verwarming met water, na zorgvuldige reiniging, de reactie alkalisch worden, doorgaans nog voordat het kookpunt is bereikt. Langs volumetrischen weg heb ik door een aantal proeven de opgenomen hoeveelheid alkali bepaald; deze bleek bij nieuw glas vrij aanzienlijk te zijn, en door het gebruik sterk af te nemen. Als voorbeeld geef ik de cijfers, verkregen bij een kolf van $\frac{1}{2}$ L. inh. die achtereenvolgens 4 malen met 400 C.C. zuiver water gedurende een half uur werd uitgekookt. Azolitminezuur diende hierbij als indicator.

De eerste maal werd 16, de tweede maal 7.2, de derde 4.5 en de vierde maal 3 C.C. $\frac{N}{100}$ zwavelzuur vereischt om tot neutrale reactie te brengen.

Dergelijke resultaten gaven ook andere glazen werktuigen. Kolven, die een tiental keeren met water lang waren uitgekookt, deelden daarna aan water geen

alkalische reactie meer mede, die met azolitminezuur was aan te toonen.

De kolven van Schott uit Jena, die ik ook op deze wijze onderzocht, werden eveneens door kokend water duidelijk aangetast; tegen zuur zijn ze echter zeer resistent. Een $\frac{N}{10}$ zoutzuur, dat ik eenige maanden in zulk een kolf bewaard had, bleek niet van titer veranderd te zijn. Nadat zij eenigen tijd in gebruik waren geweest doorstonden ze ook tegenover water de proef met azolitminezuur zoo uitstekend, dat dit zelfs na een uur koken niet van kleur veranderd was.

Het levert dus volstrekt geen bezwaar op, ook bij zeer nauwkeurige proeven, voor de zuivering van water van glazen kolven gebruik te maken, mits deze op genoemde wijze behandeld zijn.

Op porseleinen uitdampschalen bleek kokend water, ook na langdurige aanraking, geheel zonder invloed te zijn, gelijk ook door EMMERLING (l. c.) wordt vermeld.

KLEURSTERKTE.

Voor sommige doeleinden, o. a. om te weten hoeveel men bij vergelijk-proeven van de verschillende indicatoren te gebruiken heeft, wenschte ik hun be-

trekkelijk kleurend vermogen te kennen. Een eigenaardig verschijnsel hierbij, dat de bepaling lastig maakt, is dat bij vele de kleur donkerder wordt naarmate de overmaat van het reagens toeneemt; bovendien verandert meestal de tint bij verdunning met water, indien de grensreactie slechts even overschreden is. Wat het laatste betreft geldt de regel, dat alle roode eindreacties bij sterkere verdunning violet worden; of liever de tint verkrijgen, die ook eosine bij sterke verdunning aanneemt. Een uitzondering vormen slechts: azolitminezuur, lakmoïd en congorood, waarbij de kleur nagenoeg onafhankelijk is van concentratie of overmaat van zuur, resp. alkali. De blauwe kleuren zijn aan deze veranderingen niet onderhevig, behalve methylviolet, dat door veel zuur een groene kleur verkrijgt.

Het sterkst is dat verschil in kleursterkte bij phenolphthaleïne; en een bijzonder geval doet zich voor bij haematoxyline.

Terwijl de oplossing van haematoxyline in zoo weinig mogelijk KOH bij voldoende verdunning de genoemde kleur vertoont en lang behoudt, ondergaat zij een reeks van verandering door toevoeging van een spoor kaliloog meer; eerst wordt zij donkerder tot paars,

hetgeen langzaam in roodbruin verandert en ten slotte weer lichter wordt, totdat juist weer de oorspronkelijke violette tint aanwezig is, die dan door meer alkali niet verandert.

In zwak zure oplossing is aethyloranje veel sterker kleurend dan methylooranje; in sterk zure oplossing is de verhouding omgekeerd.

Daar het voor de praktijk slechts van belang is, de relatieve kleursterkten te kennen bij het optreden der eindreactie, wanneer dus zoo weinig mogelijk overmaat voorhanden is, heb ik in dien zin mijn proeven ingericht; de resultaten vindt men in de naastvolgende tabel (blz. 25), rij n^o. 1. Alle werden vergeleken bij de oplossing van azolitminezuur 1 : 25000, welke een kleursterkte heeft, zooals die ongeveer bij titreeren gebruikelijk is. De bepalingen zijn meest met het bloote oog verricht, waarbij een grootere nauwkeurigheid kon bereikt worden dan met behulp van een colorimeter, behalve bij die indicatoren wier kleur bij verdunning constant blijft.

In de 2^e rij der tabel is opgegeven het aantal c.c. $\frac{N}{10}$ kaliloog dat vereischt wordt, om 100 m.gr. der verschillende indicatoren bij zachte verwarming in oplossing te brengen.

INVLOED VAN CO₂.

Deze werd op twee wijzen onderzocht. In de eerste plaats werd van een zeer verdunde CO₂ oplossing telkens 20 c.c. genomen, met den indicator gekleurd en zooveel KOH ($\frac{N}{100}$) uit de buret toegevoegd totdat de alkalische reactie blijvend optrad; deze hoeveelheid staat in rij n^o. 3 achter elken indicator opgegeven.

Ten tweede werden voor elke proef 25 c.c. water, met zooveel van den indicator bedeed dat de kleursterkten overeenkwamen, door druppelgewijs toegevoegd $\frac{N}{500}$ KOH tot alkalische reactie gebracht, en daarna de hoeveelheden eener zeer verdunde CO₂ oplossing gemeten, die voldoende waren om deze reactie te doen omslaan. De cijfers vindt men in de 4^o rij.

Daar het mij bij deze proeven slechts om den relatieven, niet om den absoluten invloed van CO₂ te doen was, had het ook weinig belang, de sterkte der koolzuuroplossing te kennen. Zij was bereid door een verzadigde oplossing 10 maal te verdunnen.

	I	II	III	IV
Indicatoren. ¹⁾	Kleur-intensiteit.	c.c. KOH ($\frac{N}{10}$) vereischt voor 100 m.gr.	c.c. KOH noodig tot alkal. reactie bij aan- wezigh. van CO ₂ .	c.c. CO ₂ noodig tot op- heffing der alkal. reactie.
Azolitminezuur .	1	2.45	9.5 (Violet.)	2.5 (Violet.)
Lakmoïd	4	2.65	1.35	15
Rosolzuur . . .	10	6	7	ong. 3
Cochenille . . .	2	—	1.5	14
Phenolphtaleïne	—	6.55	14.5	1.5
Phenacetoline .	2	—	1.2 tot 3.	ruim 20
Campêche . . .	2	—	onduidelijk.	onduidelijk.
Haematoxyline.	4	3.3	„	„
Congorood . . .	{ zuur 3 alkal. 10	—	0	—
Methyloranje .	6.5	—	0	—
Eosine	10	—	0	—

¹⁾ In de rij n^o. 1 zijn de cijfers voor cochenille en campêche berekend op de verdampingsrest der spir. opl. die rep. 0,35% en 0,3% bedroeg. Voor phenolphtaleïne is moeielijk een cijfer op te geven, omdat hier de kleursterkte in buitengewone mate afhankelijk is van de hoeveelheid alkali.

De bepalingen der 2^e rij zijn uit den aard der zaak alleen verricht met de in water onoplosbare kleurstoffen.

Op de 3 laatstgenoemde na, ondervond lakmoïd het minst van alle den invloed van CO_2 . Terwijl dit namelijk in de aangewende verdunning bij de overige de zure eindreactie kan te weeg brengen, was dit bij lakmoïd niet het geval; hier bleef de kleur violet.

Met lakmoïd of cochenille als indicator kan men Na_2CO_3 oplossing, die een zekere concentratie niet te boven gaat, bij gewone temperatuur voldoende nauwkeurig titreeren onder verwaarloozing van het kooldioxyde; $\frac{1}{5}$ en $\frac{1}{10}$ normaal oplossingen van natriumcarbonaat geven daarbij uitkomsten, die nog geen half percent verschillen van die, welke met azoliminezuur bij 100° worden verkregen. De titratie bij gewone temperatuur met cochenille of lakmoïd, bleek zelfs nauwkeuriger te zijn dan die bij kooktemperatuur met dezelfde indicatoren, een gevolg van vermindering der gevoeligheid door hooge temperatuur.

In sterkere oplossing echter geeft Na_2CO_3 bij bepaling volgens deze methode uitkomsten, die bewijzen dat hier de invloed van het vrijkomende CO_2 zich wel doet gelden. Het is trouwens bekend, dat ook lakmoes van koolzuur in verschillenden concentratiegraad een verschillenden invloed ondervindt; terwijl de verzadigde gelijk de verdunde oplossing blauw

lakmoes slechts wijnrood ¹⁾ kleurt, geeft onder verhoogden druk opgelost CO_2 dezelfde steenroode kleur, die sterkere zuren verleenen. Deze en meer andere verschijnselen laten zich moeielijk anders verklaren dan door de theorie der hydrolytische dissociatie.

Volgens BERTHELOT (48) zijn de bicarbonaten der alkaliën bijna even constant van aard als de alkali-zouten van sterke zuren, althans uit een thermochemisch oogpunt, terwijl daarentegen de normale carbonaten in verdunde oplossing gedissocieerd zijn. Zijn meening wordt o.a. gedeeld door GAUTIER, doch is in strijd met de proeven van vele anderen.

Leidt men een waterstofstroom door Na HCO_3 oplossing, dan ontwijkt een deel van het kooldioxyde.

Deze proef spreekt niet voor de stabiliteit der verbinding, evenmin als de gemakkelijke ontleedbaarheid bij verhoogde temperatuur. Een verzadigde oplossing van zuiver Na HCO_3 is niet neutraal tot phenolphtaleïne doch beslist zuur; zij verdraagt nog een niet onbeduidende hoeveelheid KOH voordat de kleur optreedt. Hierbij is echter de overgang weinig

¹⁾ Gebruikt men de zuivere kleurstof van LUETTKE, dan is ook de tint, die onder gewonen druk verzadigde CO_2 oplossing geeft, gelijk aan die bij sterke minerale zuren.

scherp daar de kleur slechts zeer langzaam toeneemt door meer alkali. Heeft men de bicarbonaat oplossing zwak alkalisch gemaakt tot phenolphtaleïne, dan wordt de kleur door toevoeging van glycerine weggenomen, om na verdunning met water weder terug te komen.

Dat hierbij geen zure reactie van de glycerine in het spel is blijkt hieruit, dat glycerine, die te voren eveneens rood is gekleurd door phenolphtaleïne en een spoor KOH, denzelfden invloed heeft.

Een verklaring dezer werking wordt alleen gegeven, door aan te nemen dat glycerine de hydrolytische splitsing opheft, of althans doet verminderen; hetgeen nog duidelijker is uitgesproken in de verhouding van glycerine tot boorzure zouten, waarop ik later terugkom.

In overeenstemming hiermede is het feit, dat geconcentreerde CO_2 oplossing, tegenover lakmoïd b.v., een zuur karakter heeft, dat bij verdunning verdwijnt: heeft men blauw lakmoïd door verzadigde CO_2 oplossing juist violetrood gekleurd, dan keert de blauwe kleur bij verdunning met water terug. In bepaalde concentratie werkt koolzuur dus, evenals glycerine, associeerend op het bicarbonaat.

Dat juist bij in oplossing gedissocieerde verbindingen de specifieke verhouding van elken groep van indica-

toren zich doet gelden, is natuurlijk het gevolg van de ongelijke werking der splitsingsproducten, die nevens elkaar optreden. Een alkalimetrische bepaling wordt dan te bezwaarlijker, naarmate de ontstane verbinding sterker is gedissocieerd.

Voor de bepaling van vrij CO_2 in oplossing met getitreerd alkali, is dan ook geen der indicatoren aan te bevelen. Gebruikt men azolitminzuur, dan bespeurt men reeds terstond hoe langzaam de reactie plaats grijpt. Toch is de violette overgangstint met voldoende nauwkeurigheid te treffen, maar de ongunstige verhouding tusschen de vereischte hoeveelheid alkali en het koolzuur maakt de uitkomst onbetrouwbaar; bovendien is de concentratiegraad van merkbaren invloed.

Meer doeltreffend voor titratie van koolzuur is het gebruik van kalk of baryt als alkalische titer-vloeistof.

De carbonaten dezer aardalkaliën vormen door hunne stabiliteit en geringe oplosbaarheid den gewenschten grondslag voor koolzuur bepaling, hetzij langs directen of indirecten weg. Een aantal methoden, zoowel voor vrij als voor half gebonden CO_2 , zijn dan ook hierop gebaseerd. (49).

In een volgend hoofdstuk kom ik op de dissociatie van carbonaten nader terug.

GEVOELIGHEID.

Neeft men als maatftaf voor de gevoeligheid van indicatoren de hoeveelheid zuur of alkali, die bij zekeren graad van verdunning nog een duidelijken omslag geeft, dan zullen de bepalingen hiervan slechts van betrekkelijke waarde zijn. Zelfs wanneer men storende invloeden zooveel mogelijk elimineert, heeft men nog op allerlei omftandigheden te letten, die vergelijkende proeven moeielijk maken. Hieraan zijn ook de groote verschillen toe te fchrijven, die tuffchen de resultaten van alle onderzoekers bestaan.

De gevoeligheid van verschillende indicatoren is van een aantal omftandigheden afhankelijk, onder welke vooral van beteekenis zijn :

- 1°. het kleurend vermogen der verbindingen die bij den kleuromslag ontstaan ;
- 2°. de hoeveelheid zuur of alkali die vereischt wordt om een gelijke hoeveelheid van de verschillende indicatoren te verzadigen (zie de tabel, blz. 25);
- 3°. het persoonlijk waarnemingsvermogen.

Een factor van meestal geringe beteekenis voor de gevoeligheid bestaat in de dissociatie, aan welke de zouten der kleurstoffen zelf soms onderhevig

zijn; deze bewerkt dat voor de eindreactie een zekere overmaat van het reagens vereischt wordt, hoe gering die ook zij. Het duidelijkst blijkt dit bij de zwakste zuren, waartoe phenolphtaleïne behoort.

In het algemeen wordt de gevoeligheid verminderd door de aanwezigheid van andere stoffen dan zuiver water. Karmijnzuur echter is in alcoholische oplossing gevoeliger voor alkali dan in water, terwijl de overige indicatoren door alcohol veel minder gevoelig worden; zoo doen zich tal van afwijkingen voor, die moeilijk zijn samen te vatten.

Ook neutrale zouten storen doorgaans de gevoeligheid eenigszins. Azolitminezuur b. v. reageert gevoeliger in zuiver water dan in kaliumsulfaat oplossing.

Vaste alkaliën. Tegenover deze heb ik de relatieve gevoeligheid van verschillende indicatoren door eenige proeven zeer nauwkeurig bepaald. Zij werden genomen onder zooveel mogelijk gelijke omstandigheden en bij zuiver water.

Uitgedrukt in $\frac{1}{100}$ normaal werden per Liter vloeistof de volgende hoeveelheden KOH vereischt tot duidelijk alkalische reactie:

Azolitminezuur	3 c. c.	Rosolzuur	4 c. c.
Lakmoïd	4 „	Phenacetoline	5 „
Phenolphtaleïne	4,5 „	Cochénille	7 „

Phenolphtaleïne staat dus bij azolitminezuur achter in gevoeligheid, zooals door LUETTKE (50) terecht wordt opgemerkt.

Ammonia. Hier bleek azolitminezuur niet de gevoeligste indicator te zijn. Verder traden de roode eindreacties minder scherp op dan met kaliloog, behalve bij rosolzuur dat zeer gevoelig bleek te zijn. In dezelfde maat uitgedrukt als bij de vorige proeven, kreeg ik de volgende cijfers:

Rosolzuur	0,5 c. c.	Cochénille	1,5 c. c.
Lakmoïd	1,5 „	Azolitminez.	2 „
Phenolpht.	1 à 2 „	Phenacetoline	0,5 à 2,5 „

De groote gevoeligheid van rosolzuur voor ammonia werd reeds door anderen vermeld; dit zou van belang kunnen zijn voor stikstofbepalingen. Volgens THOMSON echter, verdient bij de titratie van NH_3 lakmoes toch de voorkeur. Ook door mij is deze kwestie onderzocht en zal in het volgend hoofdstuk behandeld worden.

Kalk en Baryt. Hiervoor stemden de resultaten ongeveer overeen met die voor KOH verkregen.

Het gevoeligst zijn lakmoes en resolzuur ; karmijnzuur bleek betrekkelijk nog minder gevoelig te zijn.

Zuren. De bepaling der gevoeligheid tegenover zuren is moeilijker daar de meeste indicatoren slechts de alkalische eindreactie scherp vertoonen.

In verreweg de meeste gevallen is ook hier het azolitminezuur de gevoeligste indicator. Ook de meeste organische, aromatische niet uitgezonderd, verhouden zich daarbij als de sterke minerale zuren. Het minst gevoelig, ook tegenover sterke zuren, zijn zonder twijfel methylovanje en congorood ; deze beide als mede methylviolet heeft GIACOSA (51) op gevoeligheid onderzocht. Door de meesten, die bepalingen van gevoeligheid hebben medegedeeld, werd lakmoes onder de minst gevoelige indicatoren gerangschikt, zoo ook door THOMSON (52). Het is duidelijk dat de bereidingswijze der kleurstof hiervan de oorzaak is, daar de volgens LUETTKE bereide indicator de andere inderdaad in gevoeligheid overtreft, bij afwezigheid van storende invloeden.

De relatieve gevoeligheid van een bepaalden indicator voor verschillende zuren of alkaliën, kan met vrij groote nauwkeurigheid worden bepaald. Ik stelde mij tot taak, te onderzoeken of deze evenredig is

met het equivalent-gewicht, gelijk men, althans bij zuren die even sterk zijn, a priori verwachten zou, en ging daartoe als volgt te werk.

In een groote kolf, die door veelvuldig gebruik gebleken was zeer resistent te zijn, werden ongeveer 3 L. versch gedistilleerd water langen tijd uitgekookt, en nadat ik mij van de volkomen neutrale reactie overtuigd had, werd zooveel van het kaliumzout van azolitminezuur toegevoegd, als de gewenschte kleursterkte vereischte. Daarna liet ik de kolf, door een buis met natronkalk zorgvuldig afgesloten, bekoelen. Als indicator kwam mij azolitminezuur het meest geschikt voor omdat het verloop der reactie hierbij duidelijk zichtbaar is, zoodat ook de eindreactie zeer nauwkeurig is te treffen.

Met de bekoelde oplossing werden kolven gevuld van gelijken omvang en 0.5 L. inhoud. Van de verschillende zuren werd nu uit buretten achtereenvolgens zooveel druppelgewijs toegevoegd, totdat bij alle proeven dezelfde roode kleur was ontstaan, hetgeen na eenige oefening zeer nauwkeurig kon volbracht worden. De sterkte der zuren bedroeg $\frac{1}{300}$ normaal. Het behoeft geen vermelding dat de gebruikte meetinstrumenten met zorg waren gecontroleerd, dat voor

afwezigheid van CO_2 werd zorg gedragen, en dat verder alles zooveel mogelijk werd vermeden, wat stoornis zou kunnen geven.

Een uiterste nauwkeurigheid is ook op deze wijze natuurlijk niet te bereiken; daartoe zijn de te meten hoeveelheden te gering. Verschillende herhalingen stemden echter op een bevredigende wijze overeen.

De volgende tabel geeft een overzicht van de door mij gevonden gevoeligheid tegenover eenige zuren en alkaliën. Wat de laatste betreft, waren de proeven op dezelfde wijze genomen met het onderscheid dat azolimezuur zelf, in kokend water opgelost, als indicator diende.

Terwijl te verwachten viel, dat de gevoeligheid, in aequivalent-gewichten uitgedrukt, voor de verschillende zuren een gelijke waarde zou hebben is mij gebleken dat dit niet het geval is. Deze cijfers worden integendeel grooter naarmate het aequivalent-gewicht hooger is, althans bij de meeste.

De getallen beteekenen dus de hoeveelheden, in $\frac{N}{100}$ uitgedrukt van de verschillende zuren en alkaliën, die per Liter tot de reactie vereischt worden; zij worden vergeleken met de aequivalent-gewichten.

GEVOELIGHEID VOOR AZOLITMINEZUUR.

	c.c. $\frac{N}{100}$ per L.	Aeq. Gew.
ZUREN.		
Zwavelzuur	1	49
Zoutzuur.	0.75	36.5
Salpeterzuur	1.18	63
Phosforzuur	1.9	98
Oxaalzuur.	0.7	45
Wijnsteenzuur.	1.18	75
Citroenzuur.	1.05	64
Mierenzuur	0.95	46
Azijnzuur	0.9	60
Valeriaanzuur.	1	102
Salicylzuur.	2.5	138
Benzoëzuur.	2.5	122
ALKALIËN.		
NH_3	1	17
KOH	2.9	56
Na OH	2.2	40
Ca (OH) ₂	2	37
Ba (OH) ₂	1.5	85.5

Bij de minerale zuren wordt dus de aequivalent-gevoeligheid grooter naar dezelfde mate ongeveer, als het aequivalent-gewicht kleiner wordt, indien

althans fosforzuur als éénbasisch wordt beschouwd. Van de organische zuren doet zich hetzelfde geval voor bij oxaalzuur, citroenzuur, wijnsteen- en azijnzuur.

Ook bij de alkaliën schijnt een zekere verhouding te bestaan tusschen gevoeligheid en aequivalentgewicht, waarbij echter baryt een zeer groote afwijking vertoont.

Een aannemelijke verklaring voor genoemd verschijnsel heb ik niet kunnen geven, zoodat ik er slechts kort melding van maak. Daar de proeven uit den aard der zaak zeer tijdroovend zijn, heb ik het onderzoek niet over meer zuren of andere indicatoren kunnen uitbreiden.

Ten slotte zij er op gewezen dat de gevoeligheid van een indicator buiten storende invloeden, slechts in beperkten zin een maatstaf kan zijn om de geschiktheid voor titratie te beoordeelen, zooals duidelijk blijkt uit de verhouding van phenolphtaleïne tot ammonia. Ofschoon azolitminezuur gevoeliger is, ook voor organische zuren, dan phenolphtaleïne, is toch de laatste indicator voor titratie der meeste organische zuren aan te bevelen.

Hun alkalizouten, vooral die der vluchtige organische zuren, oefenen namelijk een ongunstigen invloed uit op de gevoeligheid der lakmoeskleurstof.

HOOFDSTUK II.

1. VERHOUDING VAN AMMONIA EN AMMONIUM- ZOUTEN.

Daar ammoniumzouten, ook die van sterke zuren, in oplossing een gedeeltelijke dissociatie¹⁾ vertoonen, is het te verwachten, dat deze zich ook door de verhouding tegenover indicatoren zal verraden, gelijk ook inderdaad het geval is.

Het zwakke karakter van de vluchtige base openbaart zich op verschillende wijzen. Zoo is bekend, dat alle ammoniumzouten bij verwarming hunner oplossing NH_3 verliezen; het gevolg is de zure reactie die zij altijd vertoonen en die door omkristalliseeren niet is weg te nemen. Uit de proeven van SCHULTZE is gebleken, dat zelfs chloorammonium in drogen staat bij 100° merkbaar vervluchtigt.

¹⁾ Waar sprake is van dissociatie zonder meer, wordt bedoeld de hydrolytische.

Leidt men een stroom van waterstof of een ander indifferent gas bij gewone temperatuur door de oplossing, dan heeft eveneens een duidelijk verlies van ammonia plaats bij al hare verbindingen; een verlies, dat bij hoogere temperatuur sterk toeneemt.

Door DIBBITS (53) is de ontleedbaarheid van ammoniumzouten in oplossing, bij kooktemperatuur, uitvoerig bestudeerd. Van de 5 door hem onderzochte zouten gedroeg zich het meest constant het chloride, terwijl het oxalaat en acetaat het gemakkelijkst ontleed werden; het nitraat en sulfaat hielden in dat opzicht het midden.

Van de organische en eveneens van de zwakke minerale zuren, zijn de ammonium verbindingen in oplossing dus in de sterkste mate gedissocieerd, gelijk BERTHELOT (54) ook voor boorzuur en koolzuur aantoonde.

Titreert men een NH_3 oplossing ter sterkte van ongeveer $\frac{N}{5}$, met behulp van een der sterke zuren, dan krijgt men verschillende uitkomsten naarmate phenolphthaleïne of azolitminezuur als indicator diende; het bedrag van dit verschil is in dit geval ongeveer 5%. Een ammoniumzout oplossing waarbij zooveel vrij NH_3 gevoegd is, dat ze met lakmoes zwak doch

duidelijk alkalisch reageert, wordt door phenolphtaleïne niet gekleurd.

Van dit verschijnsel zijn verschillende onjuiste verklaringen gegeven.

LONG (55), die den aard van dezen storenden invloed aan een overigens nauwkeurig onderzoek onderwierp, besloot tot de hypothese dat de werking van

vrij NH_3 op phenolphtaleïne: $\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO. C}_6 \text{H}_4 \text{OH} \\ \text{CO. C}_6 \text{H}_4 \text{OH} \end{array} \right.$, niet

alleen het ammoniumzout doet ontstaan, maar ook aanleiding zou geven tot de vorming der di-imido-

verbinding: $\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C (NH) C}_6 \text{H}_4 \text{OH} \\ \text{C (NH) C}_6 \text{H}_4 \text{OH} \end{array} \right.$, welke verbinding

door BAEIJER werd verkregen door sterke verhitting van ammonia met phenolphtaleïne. Als argument haalt hij aan, dat de bewuste verbinding ook bij gewone temperatuur ontstaat door inwerking van sterke ammonia gedurende vier dagen.

Een dergelijke verklaring blijkt geheel waardeloos, wanneer men bedenkt, dat phenolphtaleïne voor vrije ammonia zeer gevoelig is. Dat de kleur minder sterk is dan met kaliloog, is eenvoudig het gevolg hiervan, dat het ammoniumzout in veel sterker mate aan dissociatie onderhevig is dan de kaliumverbinding.

Terwijl namelijk in den regel de alkaliverbindingen der als indicatoren gebruikelijke kleurstoffzuren geen merkbare dissociatie door water vertoonen, doet zich bij de zwakste zuren, waartoe het phenolphtaleïne behoort, dit geval wel voor. Op deze dissociatie kom ik later terug; hier zij alleen vermeld, dat de invloed van alcohol nog sterker is dan die van water en dat curcuma het verschijnsel nog duidelijker vertoont dan phenolphtaleïne.

Een onderzoek van H. en C. DRAPER (56) over den invloed van alcohol op alkalische phenolphtaleïne oplossingen houdt evenmin rekening met deze dissociatie. Daar het hun evenwel bleek, dat de werking van alcohol bij verdunning met water wordt opgeheven, voldeed natuurlijk de verklaring van Long niet in dit geval. Zij kwamen aldus tot de onderstelling, dat de roode waterhoudende zouten van phenolphtaleïne door alcohol in de watervrije kleurlooze verbindingen worden omgezet; een werking dus, alleen berustend op het water onttrekkend vermogen van alcohol.

Tot staving van dit vermoeden vermelden zij het feit, dat droog phenolphtaleïne-papier door droog ammoniakgas niet wordt gekleurd; wel echter, indien

daarna met water wordt bevochtigd. Het is duidelijk, dat deze proef volstrekt geen bewijskracht bezit, daar toch de waarschijnlijkheid voor de hand ligt, dat bij afwezigheid van water in het geheel geen verbinding tot stand komt; gelijk door HUGHES (57) voor vele andere gevallen is aangetoond.

Een rationeele verklaring van de werking van NH_3 op phenolphtaleïne, wordt dus alleen geleverd door haar te beschouwen als een verschijnsel van hydrolytische dissociatie; phenolphtaleïne gedraagt zich daarbij slechts als alle andere zwakke zuren. Dat ook de kaliumverbinding, hoewel zwak, is gedissocieerd in oplossing, geeft tevens opheldering aan het feit, dat azolitminezuur ook voor KOH gevoeliger is dan phenolphtaleïne.

De zure reactie van normale ammoniumzouten tegenover phenolphtaleïne, is terug te brengen tot de dissociatie dier zouten zelf onder den invloed van water. Duidelijk blijkt dit uit de volgende eenvoudige proef.

Heeft men een geconcentreerde oplossing van ammoniumsulfaat met phenolphtaleïne, door middel van kaliloog of ammonia tot even alkalische reactie gebracht, dan verdwijnt de kleur bij verdunning met water.

LONG heeft de storende werking van NH_4Cl (bij

titratie van zuur met alkali) onder verschillende omstandigheden van temperatuur, concentratie en hoeveelheid indicator, onderzocht. De eindreactie was in geen geval zoo scherp, als bij afwezigheid van ammoniumzout. Verder bleek, dat bij geringe hoeveelheid chloorammonium ¹⁾ en bij 0° C. de storende invloed slechts zeer gering is, terwijl hij bij verhooging van temperatuur sterk toeneemt; vermeerdering van de hoeveelheid NH_4Cl had betrekkelijk geringen invloed. Het gebruik eener grootere hoeveelheid van den indicator heeft een gunstigen invloed, gelijk zich ook laat verwachten.

Deze verschillende feiten zijn in overeenstemming met de beteekenis, die ik hierboven aangaf voor den eigenaardigen invloed van ammoniumzouten, zoodat ik er niet nader op terugkom.

Voor stikstofbepalingen en andere doeleinden is de nauwkeurige titratie van ammonia van groot belang.

Met het oog daarop heb ik getracht, de verhouding van rosolzuur en azolitminezuur ten opzichte van ammoniumzouten te leeren kennen. Uit het vorige

¹⁾ Het gehalte aan NH_4Cl bedroeg bij zijne proeven hoogstens 5%.

hoofdstuk is gebleken, dat rosolzuur bij uitstek gevoelig is voor NH_3 en in dat opzicht azolitminezuur in de schaduw stelt. Bij titratie van verdunde ammonia (tot $\frac{1}{10}$ N) met mineraal zuur, bleek mij verder uit eenige proeven, dat rosolzuur en lakmoes zeer nauwkeurig dezelfde uitkomst geven; de verschillen bedroegen niet meer dan $\frac{1}{300}$. Bij meer geconcentreerde ammonia gedragen zich echter de beide indicatoren merkbaar verschillend.

Een gecontreeerde (20%) oplossing van zuiver $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$, die tegen azolitminezuur geheel neutraal is, maakt een zwak alkalische rosolzuur oplossing kleurloos. Hieruit volgt reeds, dat rosolzuur in sterkere mate den invloed der dissociatie ondervindt; dat echter ook azolitminezuur dien invloed in het licht stelt, bewijzen de volgende proeven.

Maakt men een sterke ammoniumsulfaat oplossing door KOH of NH_3 volkomen neutraal ten opzichte van azolitminezuur, dan wordt de violette kleur reeds bij zachte verwarming duidelijk in rood veranderd. Van verlies van NH_3 is hierbij geen sprake, daar na bekoeling de oorspronkelijke kleur weder optreedt. Hetzelfde geval doet zich voor, wanneer men de neutrale, geconcentreerde oplossing met koolzuur-vrij

water verdunt. Rosolzuur gedraagt zich op analoge wijze.

Uit een en ander blijkt dus, dat ook tegen lakmoes de reactie van ammoniumzouten afhankelijk is van den dissociatiegraad ¹⁾).

Ik heb den storenden invloed van ammoniumsulfaat op rosolzuur en azolitminezuur vergelijken-derwijs berekend, door, uitgaande van geconcentreerde oplossingen, deze tot resp. elk der beide indicatoren volkomen neutraal te maken. Hiervan werd bij alle proeven een zekere hoeveelheid afgemeten en met zuiver water tot 100 CC verdund. Daarna werd telkens de hoeveelheid KOH ($\frac{N}{250}$) gemeten, die vereischt werd om de reactie van deze 100 CC zwak, doch duidelijk alkalisch te maken. De proeven werden bij gewone temperatuur en bij 39° genomen; de laatste door de kolfjes, waarin zij genomen werden telkens na afloop van de koude proef, gedurende 4 minuten in een waterbad van 45° te brengen. Te voren had ik mij overtuigd, dat hierbij geen aantoonbaar verlies van NH₃ plaats grijpt.

De resultaten vindt men in de volgende tabel gerangschikt.

¹⁾ Vgl. ook: MOHR, 6e Aufl. S. 119.

AZOLITMINEZUUR.

ROSOLZUUR.

Amm. Sulf.	KOH $\frac{N}{250}$		KOH $\frac{N}{250}$	
	15°C.	39°C.	15°C.	39°C.
N ^o . 1. 0	1	1	1	1
N ^o . 2. 20 mgr.	1.2	1.5	1.2	2
N ^o . 3. 50 „	2	2.4	2.5	3.7
N ^o . 4. 100 „	2.5	4		
N ^o . 5. 500 „	3.2	9	4.5	15—16

Gelijk reeds vermeld is, gelden alle cijfers voor een volume van 100 c.c.

Hierbij verdient echter opmerking, dat bij geen der andere proeven de alkalische reactie zoo scherp optrad als bij proef N^o. 1, zonder $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$; hetgeen zoowel voor azolitminezuur als voor rosolzuur het geval was.

Bij beschouwing der verkregen cijfers blijkt het, dat kleine hoeveelheden ammoniumzout, althans bij gewone temperatuur, een geringen invloed hebben, en dat deze invloed, onder genoemde omstandigheden, slechts weinig afhankelijk is van de hoeveelheid ammoniumzout. Beide indicatoren verhouden zich ook nagenoeg gelijk; alleen wat scherpte van reactie aangaat, verdient azolitminezuur eenigszins de voorkeur

Bij hogere temperatuur doen zich echter de verschillen duidelijker voor. In de eerste plaats is dan de hoeveelheid ammoniumzout een factor, die meer gewicht in de schaal legt; terwijl in de tweede plaats de rosolzuur reactie merkbaar meer gewijzigd wordt dan die van de lakmoeskleurstof.

Dit is vooral sprekend bij gebruik van meer geconcentreerde oplossingen, zooals uit het volgende blijkt.

1°. 10 cc. eener 15% $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ oplossing, die met azolitminezuur is geneutraliseerd, vereischen bij 15° : 2 cc., bij 40° : 2.7 cc., bij 75° : 5.1 cc. van $\frac{\text{N}}{100}$ KOH tot *dezelfde* alkalische reactie.

Dezelfde oplossing, tegenover rosolzuur neutraal gemaakt, heeft onder dezelfde omstandigheden resp. 1.8, 4.4, en 16.5 cc, van de genoemde kaliloog noodig.

Al neemt men nu aan, dat bij 75° een spoor NH_3 is vervluchtigd, toch is het aan geen twijfel onderhevig, dat bij hogere temperatuur de storende werking op rosolzuur veel sterker is.

2°. Tien cc. van genoemde oplossing (neutraal gemaakt tot *azolitminezuur*) werden bij *verdunning* tot 25 cc. zuur. De neutrale reactie werd door

0.2 cc. KOH ($\frac{N}{100}$) hersteld; bij 40° werden hiertoe 0.8, en bij 75° C. in het geheel 2.5 cc. vereischt.

Dezelfde verdunningsproef met *rosolzuur* genomen, vereischte bij gewone temperatuur 0.6 cc., bij 40°: 1.3 cc. en bij 75° : 4.4 cc. tot herstel van de neutrale reactie.

De onderlinge verschillen, die *rosolzuur* en *azolitminezuur* bij hogere temperatuur vertoonen, in tegenstelling met de voldoende overeenstemming bij gewone temperatuur, laten zich verklaren uit de sterke toename der dissociatie, die ammoniumzouten onder den invloed van hogere temperatuur ondergaan. In dat opzicht legt *rosolzuur* dus een iets zwakker zuur karakter aan den dag dan *azolitminezuur*, gelijk reeds vermoed kon worden uit den invloed dien CO₂ op deze indicatoren uitoefent (blz. 25); *rosolzuur* staat dus nader bij *phenolphthaleïne* dan *azolitminezuur*.

Het spreekt van zelf, dat het onderzoek van ammoniumzouten van zwakke zuren in deze richting nog grootere verschillen zou openbaren. Daar het evenwel voornamelijk mijn doel was, de bruikbaarheid van *rosolzuur* ter volumetrische bepaling van ammonia na te gaan, heb ik mij met de verkregen resultaten tevreden gesteld.

Voor verdunde ammonia staat rosolzuur dus geenszins ten achter bij azolitminezuur; en bepaaldelijk verdient het de voorkeur boven onzuivere lakmoeskleurstof. De ongunstige beoordeeling van THOMSON en anderen, van rosolzuur als indicator bij ammoniakbepaling, schrijf ik toe aan het gebruik van te geconcentreerde oplossingen.

2. VERHOUDING VAN PHOSFORZUUR EN BOORZUUR.

Phosforzuur.

Het is een bekend feit, dat phosforzuur, wat betreft zijn verhouding tot alkaliën, niet geheel op één lijn is te stellen met andere driebasische zuren. In 1845 werd door GRAHAM experimenteel aangetoond dat de drie moleculen Na OH, die men achtereenvolgens met hetzelfde molecule H_3PO_4 in verbinding doet treden, niet een gelijke hoeveelheid warmte doen vrijkomen. Het eerste molecule, dat dus de verbinding NaH_2PO_4 levert, geeft de grootste warmteontwikkeling; het derde de geringste.

Dezelfde uitkomst verkreeg in 1869 THOMSEN (58),

toen deze van een aantal zuren, waaronder ook fosforzuur, de verzadigingswarmte bepaalde. Als voorbeeld neem ik uit zijn werk de cijfers over die de warmte hoeveelheden uitdrukken, welke, volgens hem, bij neutralisatie van één molecule fosforzuur met resp. 1, 2, en 3 molec. Na OH vrijkomen; vergeleken met de waarden, op overeenkomstige wijze bij citroenzuur verkregen:

Na OH	Phosforz.	Citroenz.
1 mol.	150	124
2 „	276	250
3 „	359	382

Dat de drie waterstofatomen bij fosforzuur niet gelijkwaardig zijn, blijkt uit deze cijfers duidelijk genoeg. Op grond hiervan beschouwt THOMSEN het fosforzuur als tweebasisch, drie-atomig.

BERTHELOT, die na een reeks van onderzoekingen, zoowel volgens de calorimetrische (59) als volgens de electrolytische (60) methode, tot ongeveer dezelfde uitkomsten kwam, toonde aan, dat de dissocierende invloed van het water hier een voornamelijk rol speelt.

„Ainsi, les phosphates alcalins monobasiques ou

bibasiques sont stables même dans les dissolutions très étendues."

En verder: „La première fonction acide de l'acide phosphorique rappelle donc celle des acides forts, la seconde celle des acides faibles, la troisième celle du phénol. En résumé l'ensemble des propriétés électriques de l'acide phosphorique et de ses sels conduisent à y voir non pas un acide tribasique, mais un acide monobasique à fonction complexe" (61).

Dit standpunt van BERTHELOT blijkt in hoofdzaak juist te zijn, indien men de verhouding nagaat van de verschillende indicatoren bij titratie van fosforzuur. Gebruikt men een indicator uit de 1^e groep (zie blz. 6), b.v. cochenille, dan treedt de eindreactie op na de vorming van het monophosfaat; de 2^e groep van indicatoren geeft geen duidelijken overgang te kennen, een verschijnsel, waarop ik straks terugkom; en bij aanwending van phenolphtaleïne heeft de kleuromslag, ook in geconcentreerde oplossing van het zuur, eerst plaats na de vorming van het biphosfaat,

Terecht heeft BERTHELOT de functie van de derde hydroxylegroep in het molecule fosforzuur vergeleken met die van de OH groep bij phenol. Immers volgens de proeven van ENGEL (62) heeft men in

het „POIRRIER's blauw" een indicator¹⁾, die toelaat phosforzuur, onder zekere omstandigheden, te titreeren als een driebasisch zuur. Met behulp van dezelfde kleurstof kan men ook phenol, in waterige oplossing, als éénbasisch zuur titreeren. Het ligt echter voor de hand, dat het gebruik van een dergelijken indicator, die nog veel meer aan dissociatie zal onderhevig zijn dan phenolphtaleïne, geen aanbeveling verdient.

Tegenover azolitminezuur en de overige indicatoren der 2^e groep reageert $\text{Na H}_2 \text{PO}_4$ duidelijk zuur en Na_2HPO_4 duidelijk alkalisch. Deze zouten heffen echter elkanders werking op lakmoes niet op; een mengsel van beide, in verschillende houdingen, vertoont amphotere reactie, zet n.l. zoowel vrij azolitminezuur, als de blauwe kaliumverbinding in het violette zout om. Een scherpe omslag heeft dus bij dit titreeren volstrekt niet plaats. Door STAUDENMAIER (63) zijn een aantal dier tusschenverbindingen, zooals $2 \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $3 \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ en de overeenkomstige kaliumzouten in kristallen afgezonderd.

¹⁾ De zure oplossing van dezen indicator is blauw, de alkalische rood gekleurd.

Op dezelfde wijze heeft ook bij titratie met aardalkalïen bij gewone temperatuur geen duidelijke eindreactie plaats; alleen bij rozolzuur is zij vrij scherp waar te nemen.

Het is mij niet gelukt, bij Na_2HPO_4 de dissociatie aan te toonen, met behulp van een indicator, op een wijze als bij ammoniumzouten of NaHCO_3 .

De indicatoren der 2^e groep zijn hierbij uit den aard der zaak onbruikbaar, en ten opzichte van phenolphtaleïne kan men den invloed van concentratiegraad niet aantonen. Wel wordt een tegenover phenolphtaleïne zwak alkalisch gemaakte Na_2HPO_4 oplossing bij verwarming kleurloos. Doch deze proef bewijst op zich zelf niets, daar ook het kaliumzout van dezen indicator door heet water belangrijk sterker wordt gedissocieerd dan bij gewone temperatuur.

Nog bij vrij sterke verdunning (b.v. $\frac{1}{25}$ N.) kan men fosforzuur met natron- of kaliloog en phenolphtaleïne even nauwkeurig titreeren als de geconcentreerde oplossing. Met $\frac{1}{50}$ normaal of sterker verdund zuur wordt de eindreactie echter onduidelijk, zoodat de uitkomst onbetrouwbaar is; terwijl zwavelzuur bij dezen graad van verdunning ook met phenolphtaleïne nog scherp te titreeren is. Deze omstandigheid is

misschien wel als gevolg der dissociatie van het biphosfaat op te vatten.

De verhouding der zes indicatoren, die bij alkali-metrische bepaling van fosforzuur in aanmerking komen, heb ik uitvoerig onderzocht. Zoowel bij gewone temperatuur, als bij kookhitte, heb ik nagegaan, op welk punt kaliloog, baryt en kalk de reactie geven. De resultaten zijn in nevensgaande tabel verzameld.

Methyloranje, dat door sommigen sterk wordt aanbevolen, vond ik niet zeer geschikt. Cochenille of lakmoïd verdienen verre de voorkeur; zij staan, wat scherpte van reactie aangaat, bij phenolphthaleïne niet achter. Lakmoïd is ook de eenige indicator, die zich tegenover de drie titreervloeistoffen op dezelfde wijze gedraagt.

De tabel is geldig voor $\frac{1}{10}$ normaal oplossingen. Wat de door dikke cijfers aangegeven grensreacties betreft, deze gelden ook in sterker verdunde oplossing, behalve die bij cochenille en methyloranje.

In de sterkst verdunde oplossing levert de titratie met kalk bij kooktemperatuur, onder aanwending van rosolzuur als indicator, nog de nauwkeurigste uitkomsten. Hierbij wordt zuiver $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ neergeslagen; een vereischte is echter, dat goed wordt gekookt, opdat

Phosforzuur oplossing, die 9,8 Gr. H_3PO_4 per L. bevat, vereischt per c.c. van:

INDICATOREN.		KOH $\frac{N}{10}$	Ba(OH) $_2$ $\frac{N}{10}$	Ca(OH) $_2$ $\frac{N}{10}$ ¹⁾
1. Azolitminezuur .	Koud:	—	—	± 2.5
	Kokend:	—	1.97—2.05	3—3.1
2. Phenolphtaleïne	Koud:	1.98	2.3	± 2.8
	Kokend:	2.01	2.5	3.3—3.4
3. Lakmoïd.	Koud:	1.01	1.01 (violet)	1.01
	Kokend:	—	± 1.85	2.6—2.8
4. Methylo ranje. .	Koud:	0.95	—	—
5. Cochenille . . .	Koud:	1—1.02	1—1.1	1
	Kokend:	—	1.9	2—2.1
6. Rosolzuur. . . .	Koud:	—	1.95	2
	Kokend:	—	2	3.01

125

¹⁾ De kalkoplossing had de sterkte van $0.4 \frac{N}{10}$. Ter duidelijkheid van het overzicht zijn de cijfers eveneens in $\frac{N}{10}$ uitgedrukt.

De dik gedrukte cijfers wijzen aan, dat de reactie zeer scherp is; bij de niet ingevulde plaatsen is zij niet duidelijk waar te nemen.

al het eerst gevormde biphosfaat worde ontleed. Het praecipitaat zet zich onmiddclijk af, en in de heldere bovenstaande vloeistof neemt men met groote nauwkeurigheid de kleurreactie waar. Dat het CaHPO_4 niet zeer gemakkelijk kalk opneemt tot de vorming van het triphosfaat, blijkt hieruit, dat rosolzuur bij gewone temperatuur reeds reageert nadat het bicalciumzout gevormd is; een reactie, die eveneens zeer scherp, doch niet bestendig is.

De beschreven methode met kalk en rosolzuur is dus alleen bruikbaar bij sterke verdunning van het fosforzuur. Heeft dit een sterkte boven $\frac{1}{10}$ normaal, dan is zij zeer onnauwkeurig. Onder genoemde omstandigheden geeft zij echter uitstekende resultaten.

10 C.C. $\frac{N}{100}$ Fosforzuur (beschouwd als éénbasisch) werden in 3 proeven, met $\frac{N}{50}$ kalkoplossing en rosolzuur, kokend getitreerd. De eerste werd onverdund genomen, de tweede en derde resp. met water verdund tot 25 en tot 50 C.C. Van de kalkoplossing bleek nu vereischt te worden:

I^e. proef: 15.05; II^e. proef: 15.1; III^e. proef: 15.25C.C.

Zelfs bij zeer sterke verdunning verkrijgt men aldus nauwkeurige uitkomsten.

Verder verdient nog opmerking, dat rosolzuur bij deze bepaling de voorkeur verdient boven azolitminezuur, omdat de lakmoeskleurstof door het praecipiterende calciumphosfaat geheel wordt neergeslagen, waardoor de gevoeligheid zeer wordt verminderd. Voor kalk is rosolzuur echter even gevoelig als azolitminezuur.

Na deze methode is, voor zeer verdund fosforzuur, de titratie met lakmoïd bij gewone temperatuur aan te bevelen, hetzij met alkali of een der alkalische aarden. In het laatste geval treedt de violette kleur op te gelijk met het neerslag van $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ indien het zuur niet te sterk verdund was. De overecomstige calciumverbinding schijnt beter oplosbaar te zijn; althans fosforzuur, dat 3.7 mgr. H_3PO_4 per C.C. bevat, vormt bij titratie met kalkoplossing nog geen praecipitaat, wanneer de kleur van lakmoïd omslaat. Op de uitkomst is dit echter van geen invloed.

De bruikbaarheid is nog minder van concentratiegraad afhankelijk dan die van phenolphthaleïne, vermoedelijk doordat Na_2HPO_4 sterker is gedissocieerd dan NaH_2PO_4 . Verder beslist de geringe invloed van kooldioxyde ten gunste van het lakmoïd. Bij kooktemperatuur is lakmoïd in dit geval minder aan

te bevelen, en bij de aardalkaliën onbruikbaar, ofschoon de kleurstof door het praecipitaat niet wordt neergeslagen.

Het gebruik van cochenille biedt geen voordeelen aan boven phenolphtaleïne; wel is de eindreactie even scherp, maar bij sterke verdunning van het zuur zijn de verkregen uitkomsten nog meer te hoog dan bij phenolphtaleïne. Vooral bij aanwending van baryt is dit het geval.

Opmerkelijk is het groote verschil, dat baryt en kalk tegenover bijna alle indicatoren bij kooktemperatuur vertoonen. Bij gebruik van rosolzuur b. v. gedraagt zich fosforzuur in het eene geval tweebasisch, in het andere drie basisch.

Uit verschillen in oplosbaarheid der zure fosfaten is deze omstandigheid moeielijk te verklaren. Ik onderstel dat, terwijl Ca HPO_4 in gepraecipiteerden staat ook met een zeer verdunde kalkoplossing (bij hooge temperatuur) nog het triphosfaat vormt, het analoge geval bij Ba HPO_4 niet plaats grijpt, tenzij men een veel sterkere baryt oplossing gebruikt.

Phenolphtaleïne reageert bij 100° eerst op kalk indien hiervan veel meer is toegevoegd, dan de vorming van calcium-triphosfaat vereischt. Dit is het

gevolg van de dissociatie, die ook de fosfaten der aardalkaliën door kokend water ondergaan. Door versch gepraecipiteerd $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ zeer langen tijd met water te koken, krijgt men een zuur reageerend fosfaat in oplossing, en het onopgeloste bevat overmaat van kalk. ¹⁾ Het is duidelijk dat phenolphtaleïne, als zeer zwak zuur, deze ontleedbaarheid in de eerste plaats zal aantonen, terwijl b. v. rosolzuur eerst na veel langer koken den invloed er van ondervindt. Wordt door het kokende water eerst een weinig Ca HPO_4 of een kalkrijkere verbinding opgelost, dan zal rosolzuur alkalische reactie aanwijzen, terwijl met phenolphtalcine reeds een zure reactie optreedt (zie de tabel). Door voortgezet koken zal de reactie steeds meer zuur worden, daar b. v. Ca HPO_4 hierbij ontleed wordt in $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, dat praecipiteert, en een minder kalk houdende verbinding. Zoo zal ten slotte ook tegenover rosolzuur een zure reactie ontstaan.

Dit dient dus bij de bovengenoemde titreermethode met kalk en rosolzuur in het oog gehouden te

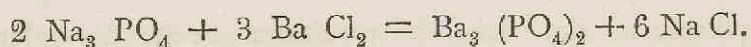
¹⁾ Ook door koud water wordt $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ op den duur ontleed in een zuur en een basisch fosfaat. Na een week staan bij gewone temperatuur reageert de bovenstaande vloeistof zuur.

worden; indien men het koken zeer lang voortzet, verkrijgt men een te hooge uitkomst. Men kan echter dit bezwaar vermijden, door bij een eerste proef bij benadering het gehalte vast te stellen; daarna kan men een tweede bepaling zeer snel doen, door een bijna voldoende hoeveelheid kalkwater op eens toe te voegen, op te koken, en vervolgens door druppelgewijs toegevoegde kalkoplossing tot eindreactie te brengen.

De ontleedbaarheid der onoplosbare fosfaten, die in zuiver water slechts gering is, wordt echter door aanwezigheid van andere zouten sterk verhoogd (64).

Uit het besprokene volgt, dat de onderscheidene alkalimetrische methoden ter bepaling van fosforzuur, die berusten op het praecipiteeren in den vorm eener bekende onoplosbare verbinding niet, zonder meer, een onbepaald vertrouwen verdienen. De meeste dier onoplosbare fosfaten zijn volstrekt niet zoo constant van aard, als tot een nauwkeurige bepaling wordt vereischt. Onder zekere omstandigheden worden zij ontleed, en kunnen dan zure en basische zouten doen ontstaan van zeer afwisselende samenstelling.

MALY (65) heeft een alkalimetrische methode gegeven, die berust op de volgende reactie:



Men voegt eerst een overmaat van getitreerd alkali toe (zoodat een hoeveelheid aanwezig is, meer dan voldoende om het triphosfaat te vormen), praecipiteert dan kokend met Ba Cl_2 en titreert daarna, eveneens bij kooktemperatuur, met zuur terug; als indicator laat hij rosolzuur gebruiken. Trekt men de vereischte hoeveelheid zuur van de gebruikte hoeveelheid alkali af, dan houdt men de hoeveelheid alkali over, die noodig is om $\text{Na}_3 \text{PO}_4$ te vormen.

Bij het controleeren dezer methode bleek mij, dat zij slechts onder bepaalde omstandigheden goede resultaten levert.

Een eerste vereischte is, dat men in het begin een groote overmaat van alkali gebruikt; doet men dit niet, dan zijn de uitkomsten te laag, hetgeen hieraan toe te schrijven valt, dat bovengenoemde reactie alleen in sterk alkalische oplossing zuiver verloopt, terwijl anders het praecipitaat een weinig Ba HPO_4 zal bevatten.

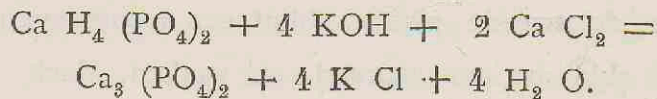
In de tweede plaats schijnt een groote overmaat van chloorbarium storend te werken, doch deze factor is van minder invloed.

In plaats van rosolzuur kan men ook lakmoes

gebruiken, dat dezelfde resultaten geeft; de andere indicatoren gaven minder goede of zeer slechte uitkomsten.

Voor sterker verdund fosforzuur (beneden 1%) is de methode van MALY niet aan te bevelen; daarbij schijnen genoemde omstandigheden een nog grooteren invloed op de uitkomsten te hebben.

Een dergelijke alkalimetrische methode is door BONGARTZ (66) aanbevolen, die vooral voor de waardebeplating van superphosfaat van nut zou zijn. Door calciumphosfaat, onverschillig van welke samenstelling¹⁾, in een overmaat van zoutzuur op te lossen, en daarna een weinig methyloranje en zooveel KOH toe te voegen, dat de roode kleur juist verdwenen is, heeft men al het fosforzuur opgelost in den vorm van $\text{Ca H}_4 (\text{PO}_4)_2$. Voegt men hieraan een overmaat van chloorcalcium toe en kookt de verkregen oplossing, dan zou door titratie met KOH achtereenvolgens al het fosforzuur als triphosfaat worden neergeslagen; volgens de vergelijking:



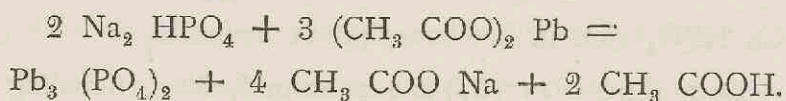
¹⁾ Uit de te onderzoeken oplossing op een of andere wijze als zoodanig neergeslagen.

Met behulp van phenolphtaleïne kan men de daartoe benodigde hoeveelheid KOH meten en hieruit het fosforzuur bepalen. Een overmaat van chloorcalcium is natuurlijk noodig om te verhinderen, dat ook Ca HPO_4 zich in het praecipitaat bevinde.

Door THOMSON (67) is aangetoond, dat de bepaling op deze wijze een groot bezwaar met zich draagt. Van grooten invloed is namelijk de hoeveelheid Ca Cl_2 , die men heeft aangewend; hoe meer men hiervan toevoegt, des te meer KOH wordt ook vereischt. Overmaat van Ca Cl_2 geeft dus aanleiding tot het ontstaan van een basisch fosfaat. Dit nu is in overeenstemming met het hierboven behandelde omtrent de titratie van fosforzuur met kalk en phenolphtaleïne bij kooktemperatuur.

Ook metaalzouten praecipiteeren uit een fosfaat oplossing dikwijls een zuur of basisch zout van het overeenkomstige metaal. Het vrijkomende zuur lost bovendien in de meeste gevallen een weinig van het neerslag op, hetgeen zich b.v. voordoet wanneer men $\text{Na}_2 \text{HPO}_4$ oplossing praecipiteert met Ag NO_3 . De aequivalente hoeveelheid salpeterzuur, die gevormd wordt, kan door titratie moeielijk bepaald worden, daar het opgeloste zilverfosfaat hierbij wordt gepraecipiteerd.

Gebruikt men Loodacetaat als praecipiteermiddel, dan heeft men het voordeel, dat door het vrijgekomen azijnzuur geen $Pb_3 (PO_4)_2$ wordt opgelost, zoodat men het volkomen nauwkeurig kan titreeren.



Proeven, die ik hieromtrent genomen heb, lieten duidelijk blijken, dat ook hier de hoeveelheid loodacetaat van merkbaren invloed is op de uitkomst. Hoe grooter overmaat men hiervan gebruikt, des te hooger wordt ook deze uitkomst, hetgeen weder het gevolg is van het ontstaan van een basisch fosfaat; vooral bij zeer verdunde oplossing van $Na_2 HPO_4$ is die invloed groot.

10 C.C. eener oplossing van 3 Gr. $Na_2 HPO_4$. 12 aq. per 100 C.C. doen, met een groote overmaat van $(CH_3 COO)_2 Pb$ behandeld, een hoeveelheid azijnzuur vrijkomen, die de theoretische hoeveelheid volgens bovenstaande formule ongeveer 10% overtreft.

Het is dus noodzakelijk, zoowel bij de gewichtsanalytische (zie: MOHR, s. 484) als bij volumetrische bepaling van fosforzuur, die op de afscheiding van $Pb_3 (PO_4)_2$ berust, een overmaat van Loodacetaat zooveel mogelijk te vermijden.

Eindelijk worde nog met een enkel woord melding gemaakt van twee acidimetrische methoden, volgens welke een onoplosbaar fosfaatneerslag zelf wordt getitreerd. De eerste, van STOLBA afkomstig, precipiteert het fosforzuur op de gewone wijze in den vorm van $Mg NH_4 PO_4$.¹⁾ Het gewasschen, nog vochtige neerslag wordt in water verdeeld en na toevoeging van cochenille met zoutzuur getitreerd; de eindreactie heeft plaats, wanneer de verbinding $NH_4 H_2 PO_4$ is ontstaan (zie: MOHR, S. 143).

PEMBERTON (68) gebruikt het neerslag, door ammoniummolybdaat verkregen, ter alkalimetrische bepaling. Volgens hem heeft dit, op een bepaalde wijze afgescheiden, de constante samenstelling: $2 (NH_4)_3 PO_4 \cdot 24 MoO_3$ en bij titratie met kaliloog en phenolphthaleïne, heeft de reactie plaats na de vorming van $(NH_4)_2 HPO_4$.

¹⁾ Volgens NEUBAUER (Zeitschr. f. Anorg. Chem. 4, 251) krijgt men alleen dan zuiver $Mg NH_4 PO_4$ neergeslagen, wanneer overmaat van $Mg Cl_2$ en een bepaalde hoeveelheid NH_3 en ammoniumzout wordt aangewend. Heeft men overmaat $Mg Cl_2$ en te weinig NH_3 gebruikt, dan bevat het praecipitaat te veel Mg ; bij overmaat NH_3 bevat het te veel fosforzuur.

Een nauwkeurige bebalng is dus niet zonder bezwaren.

De eerstgenoemde methode vooral levert volgens verschillende onderzoekers zeer goede uitkomsten; in ieder geval is zij te verkiezen boven die van MALY.

Boorzuur.

Boorzuur vertoont in waterige oplossing alleen tegenover de zwakste indicatoren een duidelijk zuur karakter, althans bij gewone temperatuur. De koud verzadigde oplossing ¹⁾ wordt door blauw lakmoes niet steenrood gekleurd maar slechts violetrood. Zonder twijfel is boorzuur bij gewone temperatuur ook zwakker dan koolzuur: koude boorzuoroplossing ontleedt noch Na_2CO_3 , noch NaHCO_3 , terwijl alkaliboraten in opgelosten staat koolzuur absorbeeren. Bij hooge temperatuur lost boorzuur veel beter in water op, en deze oplossing bezit sterker zure eigenschappen; zij ontleedt Na_2CO_3 zeer gemakkelijk onder CO_2 ontwikkeling en zij verkrijgt door blauw lakmoes dezelfde tint als minerale zuren.

De boorzure zouten zijn reeds in geconcentreerde oplossing sterk gedissocieerd. Deze dissociatie is als

¹⁾ Bij 15° is de oplosbaarheid in water 4.5 %.

oorzaak te beschouwen van de alkalische werking, die borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ vertoont, ¹⁾ ofschoon het een zuur zout is; eveneens verklaart zij de zwakke werking van boorzuur op indicatoren. Het sterker zure karakter, dat de warm verzadigde oplossing openbaart, zal dus toe te schrijven zijn aan een associeerenden invloed dien boorzuur bij zekeren concentratiegraad op de dissociatie-producten zijner alkaliverbindingen uitoefent, op dezelfde wijze als koolzuur dit verschijnsel vertoont.

De alkalimetrische bepaling van vrij boorzuur is op de gewone wijze niet uitvoerbaar. Terwijl men alkaliboraat oplossing voldoende nauwkeurig kan titreren, hetzij men volgens SCHWARTZ (69) congorood of volgens RIMBACH (70) methylooranje, of volgens SALZER (71) lakmoes als indicator gebruikt, bij welke verschillende methoden de aanwezigheid van boorzuur geheel wordt verwaarloosd, is het duidelijk dat boorzuur zwakker is dan de meeste indicatoren zelf. Ik vermeldde reeds, dat de werking op lakmoes uiterst

¹⁾ Borax ontleedt NH_4Cl en praecipiteert sommige metaalzouten uit hunne oplossing als hydroxyden; uit morphine oplossing wordt het alkaloïde neergeslagen.

gering is ¹⁾: 10 c.c. eener verzadigde boorzuur oplossing worden reeds door $\frac{1}{2}$ c.c. $\frac{N}{10}$ KOH blauw. Op phenolphthaleïne is de invloed wel grooter, want een verzadigde oplossing van boorzuur in geconcentreerde borax oplossing reageert zuur met phenolphthaleïne, en alkalisch tegenover de sterkere indicatoren; toch is deze werking te gering, om als grondslag voor titreermethode te dienen, en bovendien afhankelijk van concentratie. Met behulp van POIRRIER's blauw kan men volgens ENGEL (72) boorzuur vrij goed titreeren als éénbasisch zuur, zoodat deze basiciteit, evenals de derde van het fosforzuur vergelijkbaar is bij die van phenol, doch om meer vermelde redenen komt mij deze indicator zeer onbruikbaar voor, waar het een nauwkeurige bepaling geldt. Ten onrechte wordt door GUYARD (73) beweerd, dat haematoxyline voor hetzelfde doel kan dienen; dit bleek mij even onbruikbaar te zijn als phenolphthaleïne. Van de indicatoren der eerste groep, wordt methyloranje zelfs door kokend verzadigde boorzuur oplossing niet veranderd; congo-

¹⁾ Op grond hiervan wordt door SALZER de aanwending van borax als standaard-alkali in de acidimetrie aanbevolen. Op enkele organische na, leverden alle zuren hierbij goede resultaten.

rood en lakmoïd in dit geval wel, doch bij verdunning verandert de kleur in violet.

De oudste methode van volumetrische boorzuur bepaling is door H. ROSE (74) aangegeven. Hij maakt gebruik van de ontledende werking op natriumcarbonaat bij hooge temperatuur. De te onderzoeken oplossing wordt met een bekende hoeveelheid Na_2CO_3 uitgedampt, de droogrest gegloeid en daarna het gehalte aan CO_2 terugbepaald.

Ofschoon vrij omslachtig, is deze methode in beginsel zeer betrouwbaar.

In den laatsten tijd heeft echter THOMSON (75) een titreermethode beschreven, die aan eenvoudigheid en nauwkeurigheid niets te wenschen overlaat; zij berust op eene reeds lang bekende werking van glycerine, waarvan het eerst door HAGER melding werd gemaakt.

Glycerine heeft namelijk de eigenschap, aan boorzuur een sterk zuur karakter te verleen en wel tegenover alle groepen van indicatoren. Hiertoe wordt een zeker minimum gehalte aan glycerine vereischt, dat door Thomson op 25% geschat wordt; bij verdunning met water gaat namelijk de genoemde eigenschap verloren, evenals bij verwarming. In glycerine

(van het aldus noodzakelijke gehalte) opgelost, kan, men boorzuur zeer nauwkeurig als éénbasisch zuur titreeren, en methylovanje, azolitminezuur, en phenolphtaleïne leveren daarbij ten naasten bij dezelfde uitkomst; het onderling verschil is niet grooter dan zich voordoet bij sterke zuren. Borax oplossing verkrijgt dus door toevoeging van glycerine een zure reactie; een verschijnsel, dat men als kenmerkend reactief op borax zou kunnen toepassen. Op analoge wijze gedraagt glycerine zich tot de boraten van aardalkaliën; maakt men boorzuur oplossing met kalkwater alkalisch, dan slaat de reactie om na toevoeging van glycerine.

Glycerine staat in dit opzicht niet alleen; ook manniet, erythriet en de overige meeratomige alcoholen vertoonen dezelfde eigenschap. Op gelijke wijze, doch in zwakkere mate, gedragen zich onder de koolhydraten de suikers en de glucosen.

Door sommigen zijn deze werkingen beschouwd als het gevolg van het ontstaan van glycerinaten of saccharaten, doch dit is met alle waargenomen feiten lijnrecht in strijd. THOMSON heeft ze terecht aangemerkt als dissociatie-verschijnselen.

Mijns inziens berust het verschijnsel alleen op den associeerenden invloed, dien glycerine enz. op het in

water sterk gedissocieerde mono- natriumboraat uitvoeren. Voor deze opvatting spreekt vooral het feit, dat bij de titratie der glycerine oplossing alle indicatoren zich nagenoeg gelijk verhouden; en verder dat, zoowel bij verdunning, als bij verwarming, de invloed van glycerine wordt verminderd. Het is dus te beschouwen als dezelfde invloed, dien glycerine ook tegenover Na HCO₃ oplossing (zie blz. 28) uitoefent; dat deze bij boraten zooveel sterker optreedt, is het gevolg van de veel sterkere dissociatie door water.

Borax kan beschouwd worden als een verbinding van 2 molec. natriumboraat met 2 molec. boorzuur:



Dit natriumzout is reeds in geconcentreerde oplossing sterk gedissocieerd; in sterke oplossing vereischt een zelfde hoeveelheid borax slechts weinig meer zuur, om tegenover lakmoes of phenolphtaleïne geneutraliseerd te worden, dan de verdunde oplossing. ROSE (76) en SALZER (77) vermelden het feit, dat geconcentreerde borax oplossing, na met lakmoes en zuur juist rood gekleurd te zijn, bij verdunning duidelijk alkalisch wordt. Ik kan dit, evenals JOULIN (78), niet geheel bevestigen indien men althans azolitmine-

zuur gebruikt; hoogstens neemt de oplossing daarbij een violette tint aan. Doet men dezelfde proef met phenolphtaleïne, dan verdwijnt de laatste roode tint door zuur slechts zeer langzaam. Is ze geheel verdwenen, dan keert ze ook bij verdunning niet terug; laat men ze echter nog zwak bestaan, dan wordt zij bij verdunning wel sterker. In beide gevallen, dus zoowel met phenolphtaleïne als azolitminezuur, gelukt de proef echter volkomen bij verwarming.

Rietsuiker heeft, gelijk reeds werd opgemerkt, een zwakkere associeerende werking dan glycerine. Het gevolg is, dat rietsuiker alleen tegenover phenolphtaleïne de alkalische reactie van borax kan opheffen.

Reactie van Borax met:

	Azolitminez.	Phenolphtal.	Rosolzuur.
glycerine. ¹⁾	zuur.	zuur.	zuur.
	verhit:	verhit:	verhit:
	alkalisch.	zuur.	alkalisch.
rietsuiker.	neutraal.	zuur.	
	verhit:	verhit:	alkalisch.
	alkalisch.	alkalisch.	

¹⁾ Hierbij wordt voorondersteld, dat geen groote overmaat van glycerine aanwezig is.

In ieder geval heeft dus glycerine bij de titratie van boorzuur of borax met alkali de voorkeur boven suiker. Rosolzuur geeft daarbij een minder scherpe eindreactie; methyloranje, azolitminezuur en phenolphtaleïne zijn alle goed bruikbaar.

De verschillende titraties verlopen volgens de vergelijkingen:

In waterige oplossing (lakmoes).



Met glycerine.



De volgende proeven mogen ten bewijze strekken voor de nauwkeurigheid der methode. Zij zijn genomen met oplossingen van borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) 5 Gr. tot 100 C.C. en boorzuur (H_3BO_3) 3 Gr. tot 250 C.C., dus resp. de sterkte hebbende: **0.262 N** en **0.193 N**.

10 C.C. der boorzuur oplossing met phenolphtaleïne vereischte $6.4 \text{ c.c. } \frac{\text{N}}{10}$ KOH tot zwakke roode kleur. Na toevoeging van glycerine werd doorgetitreerd; de roode kleur trad op nadat in het geheel **19.25** c.c. was toegevoegd.

Dezelfde hoeveelheid, met azolitminezuur, werd

reeds door 2 druppels $\frac{N}{10}$ KOH violet. Na toevoeging van glycerine was een hoeveelheid van **19.25** c.c. noodig om de blauwe kleur te voorschijn te brengen. Te voren was echter de violette kleur reeds opgetreden, zoodat de overgang minder scherp is dan met phenolphtaleïne.

10 C.C. der borax oplossing had met lakmoes **25.95** c.c. $\frac{N}{10}$ HCl noodig tot steenroode kleur. Na eenige oefening is de grens hier vrij gevoelig te treffen.

Een gelijke hoeveelheid borax had in water met methyloranje: **26.2** c.c. $\frac{N}{10}$ HCl noodig tot zwak zure reactie. Nu werd een gelijk volume glycerine toegevoegd en teruggetitreerd met $\frac{N}{10}$ KOH. De alkalische reactie trad op nadat hiervan **52.1** c.c. waren gebruikt. De borax zelf, in glycerine opgelost, zou dus vereischen: **25.9** c.c. KOH.

Hieruit blijkt, dat phenolphtaleïne voor de bepaling van vrij boorzuur, bij aanwezigheid van glycerine, de voorkeur verdient boven de andere indicatoren. En verder, dat voor de titratie van borax in waterige oplossing methyloranje te verkiezen is boven azoliminezuur.

Voor de overige zwakke anorganische zuren kan ik volstaan met te verwijzen naar het geen daaromtrent door THOMSON (79) is medegedeeld. De zwakste (kieselzuur, arsenigzuur) zijn op de indicatoren der tabel (blz. 6) zonder eenigen invloed. Zwaveligzuur gedraagt zich ongeveer als fosforzuur, daar het tegenover methyloranje éénbasisch, en tegenover phenolphthaleïne ongeveer tweebasisch is; wat dit laatste betreft, geldt namelijk weer de invloed van concentratiegraad ten gevolge der dissociatie. Bij gewone temperatuur geeft lakmoes, bij het tritreeren van SO_2 of sulfieten, geen duidelijken overgang; bij kooktemperatuur wordt de kleurstof ontleed.

Eigenaardig is het feit, dat natriumhyposulfiet, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, met de indicatoren uit de verschillende groepen geheel neutrale reactie vertoont.

HOOFDSTUK III.

ORGANISCHE ZUREN.

Bij de titrimetrische bepaling van organische zuren zijn het vooral 3 indicatoren, die in aanmerking komen: phenolphtaleïne, azolitminezuur en rosolzuur; en in verreweg de meeste gevallen is de eerstgenoemde het meest bruikbaar. De indicatoren, welke THOMSON in de eerste groep rangschikte, kunnen bij organische zuren slechts zelden worden toegepast.

Dat het volstrekt niet onverschillig is, welken der drie genoemde indicatoren men gebruikt, is gemakkelijk aan te toonen. Een oplossing van kalium- of natriumacetaat toch, die men tegenover phenolphtaleïne tot zwak zure of neutrale reactie heeft gebracht, vertoont ten opzichte der beide andere indicatoren een duidelijk alkalische reactie. Met phenolphtaleïne zal dus de alkalimetrische bepaling een merkbaar hoogere uitkomst geven; en dit geval doet zich voor bij alle zuren der reeks $C_nH_{2n+1}COOH$. De eenige

uitzondering vormt slechts het mierenzuur, in zooverre, dat rosolzuur phenolphtaleïne en azolitminezuur hiernauwkeurig overeenstemmende uitkomst geven.

In het tweede hoofdstuk is gebleken, dat de verhouding dezer drie indicatoren tegenover ammonia, waarbij een dergelijk verschil viel op te merken, te beschouwen is als het gevolg van ontleding door water, die ammoniumzouten ondergaan. Vermoedelijk heeft men dus een vergelijkbaar verschijnsel, dat de alkalizouten van vele organische zuren vertoonen, aan een zelden invloed toe te schrijven; en hiervoor bestaan verschillende gronden, die ik in het kort zal aangeven. Te voren zij er echter op gewezen, dat bedoelde dissociatie bij gewone temperatuur in de meeste gevallen slechts zeer gering is, ten gevolge waarvan de verschijnselen minder duidelijk van aard zijn, dan de overeenkomstige, bij ammoniumzouten besproken.

Het is te verwachten, dat die alkalizouten, die, bij de gewone temperatuur opgelost, het meest bestand zijn tegen de dissocierende werking van water, ook bij hoogere temperatuur meer constant zullen zijn dan die, welke reeds door koud water ontleed worden. Brengt men een oplossing van kalium-acetaat of

citraat, hetzij met rosolzuur hetzij met azolitminezuur, tot neutrale of zwak zure reactie, dan treedt bij verwarming de alkalische kleur op, die bij bekoeling weer verandert. Valeriaanzuur vertoont tegenover beide indicatoren hetzelfde verschijnsel. Er zijn echter verschillende zuren, waarvan de alkaliverbinding door verwarming wel tegenover rosolzuur, doch niet tegenover azolitminezuur alkalisch wordt; dit geval doet zich o. a. voor bij oxaalzuur en wijnsteenzuur.

Bij geen der genoemde zuren, met uitzondering van citroenzuur, neemt men dit verschijnsel waar, wanneer phenolphtaleïne de indicator is; terwijl enkelijk kaliumformiaat met geen der drie indicatoren de thermostrophe reactie vertoont.

Beschouwt men deze resultaten in verband met het feit, dat juist mierenzuur een der weinige zuren is, bij de titratie waarvan alle drie de indicatoren dezelfde uitkomst geven, terwijl in de eerste plaats bij citroenzuur het geval zich voordoet, dat de onderlinge verschillen zeer groot zijn ¹⁾, dan is ook

¹⁾ Voor de titratie van citroenzuur zijn lakmoes en rosolzuur nagenoeg onbruikbaar.

het vermoeden gerechtvaardigd, dat de verhouding tegenover indicatoren af hankelijk is van den dissociërenden invloed van het water. Bovendien neemt die storende werking bij verhooging van temperatuur sterk toe, op dezelfde wijze als bij ammoniumzouten. Terwijl echter ammoniumzouten vooral de reactie van phenolphtaleïne storen, heeft men hier te doen met verbindingen van een sterke base met zwakkere zuren. Daar het vermogen om de kaliumverbinding van rosolzuur of azolitminezuur te ontleden, een sterker zuur vereischt dan noodig is, om die van phenolphtaleïne te ontkleuren, zal in dit geval de laatst genoemde indicator het minst de gevolgen der dissociatie onder vinden. En inderdaad kan men van de vermelde zuren slechts bij citroenzuur (in zwakke mate ook bij azijnzuur), dien invloed tegenover phenolphtaleïne duidelijk aantoonen, n.l. door de proef bij verhitting.

De gevoeligheid van phenolphtaleïne heeft dan ook het minst te lijden van den invloed der zouten van organische zuren, een eigenschap die dezen indicator voor het titreren van genoemde zuren geheel onmisbaar gemaakt. Rosolzuur is slechts in weinige gevallen bruikbaar; bij mierenzuur en wijnsteen zuur geeft het een scherpe eindreactie, doch

bij de meeste andere laat de nauwkeurigheid te wenschen over. In dit opzicht moet het zeer zeker voor azolitminezuur onder doen.

Met behulp van rosolzuur laat zich ook niet alleen de invloed van temperatuurverhooging, maar ook die van verdunning der oplossing, bij enkele zouten duidelijk aantonen; met name bij de alkalizouten van citroenzuur en melkzuur. Heeft men een geconcentreerde oplossing van een dezer zouten geneutraliseerd tot rosolzuur, dan treedt bij verdunning met water de alkalische kleur op. Met azolitminezuur gelukt deze proef niet, waaruit blijkt, dat de aldus ontstane alkalische reactie slechts zwak is; hier is dus de verhouding tegenover indicatoren niet in die mate van concentratiegraad afhankelijk, als bij ammoniumzouten het geval is.

Phenacetoline geeft bij de titratie van organische zuren nooit een scherp omslag; het best is deze nog bij de aromatische.

Azolitminezuur voldoet bij oxaalzuur evengoed als phenolphthaleïne (rosolzuur minder goed); bij azijnzuur is de overgang al niet zeer duidelijk, en bij citroenzuur is de lakmoeskleurstof het minst te gebruiken. Een oplossing van normaal kaliumcitraat reageert duidelijk

alkalisch tegenover azolitminezuur, ook in meer verdunde oplossing, en een scherpe eindreactie neemt men bij titreeren niet waar, ofschoon zij minder onduidelijk is dan bij fosforzuur. Bij de bepaling van azijnzuur en hogere homologen heeft men, bij aanwending van azolitminezuur, te titreeren niet tot neutrale reactie, maar tot deze in de blauwe kleur is overgegaan. In ieder geval verdient echter phenolphthaleïne de voorkeur. ¹⁾

AROMATISCHE ZUREN.

Verscheidene dezer zuren gedragen zich tegenover indicatoren niet als de meeste vetzuren, hetgeen hieraan is toe te schrijven, dat hun alkalizouten in oplossing niet of bijna niet gedissocieerd zijn, evenals b.v. die van oxaalzuur. Titreert men een verzadigde oplossing van zuiver benzoëzuur met $\frac{1}{50}$ normaal kaliloog, dan verkrijgt men onderling vrij goed overeenstemmende cijfers, hetzij men phenolphthaleïne, lakmoïd, azolitminezuur, of phenacetoline

¹⁾ Volgens R. T. THOMSON is bij citroenzuur curcumatinctuur even goed te gebruiken als phenolphthaleïne.

als indicator gebruikt; de verschillen zijn geringer dan die bij vetzuren, en de eindreacties zijn scherper. Bij salicylzuur onder dezelfde omstandigheden zijn die onderlinge verschillen weer iets grooter dan bij benzoëzuur.

Een geconcentreerde oplossing van natriumsalicylaat, die neutraal is tot phenolphtaleïne, vertoont ook alleen tegenover lakmoïd een zwak alkalische reactie. Tien c.c. dezer oplossing vereischen van $\frac{N}{100}$ KOH met azolitminezuur en phenacetoline slechts 0,1 c.c., met cochennille 0.15 en met phenolphtaleïne 0.2 c.c. tot duidelijk alkalische reactie. Door verwarming, verdunning, of toevoeging van glycerine kan men bij de oplossing van alkalisalicylaat geen wijziging der reactie te weeg brengen.

Deze verschillende feiten wijzen er op, dat de alkalizouten van salicylzuur en benzoëzuur zeer resistent zijn tegen de werking van water. Hetzelfde geval doet zich o.a. voor bij picrinezuur.

Bij aromatische oxyzuren gedraagt de phenolachtige hydroxylegroep zich indifferent ten opzichte van de meest gebruikelijke indicatoren, behalve misschien in uiterst geconcentreerde oplossing. Phenol zelf in zeer sterke oplossing (phenolum liquefactum) reageert zwak

zuur met de indicatoren der 3^e en 2^e groep, doch niet tegenover die der eerste; een zeer geringe hoeveelheid alkali is echter voldoende, om de reactie te doen omslaan.

Volgens BADER (80) kan men phenol alkalimetrisch bepalen met behulp van trinitrobenzol als indicator.

HOOFDSTUK IV.

DISSOCIATIE BIJ INDICATOREN.

De dissociatie die de zouten der indicatoren zelf door water of andere oplosmiddelen ondergaan, is een factor van merkbaren invloed op hun relatieve gevoeligheid. Ofschoon onder zekere omstandigheden verreweg de meeste der kleurstofzouten in meerdere of mindere mate voor dissociatie vatbaar zijn, laten zich die verschijnselen het best waarnemen bij phenolphtaleïne, omdat het zelf kleurloos is, en de zouten een bijzonder sterk kleurend vermogen hebben.

Phenolphtaleïne is een tweebasisch zuur en gedraagt zich ook als zoodanig. Terwijl 100 mgr. van den zuiveren indicator 6.9 c.c. $\frac{N}{10}$ alkali zou moeten vereischen, om het normale kaliumzout te vormen, blijkt uit de tabel op blz. 25, dat reeds 6.55 c.c. voldoende zijn, om deze hoeveelheid in oplossing te brengen. Bij de laatste proef valt echter op te mer-

ken, dat zij onder zachte verwarming en met de onzuivere verbinding van den handel werd verricht. Zuivert men haar door omkristalliseeren, dan wordt ook de theoretische hoeveelheid KOH vereischt; het gevormde di-kaliumzout is echter voor een deel gedissocieerd.

Van een verzadigde oplossing van phenolphthaleïne in zuiver koud water worden 10 c.c. door 0,5 c.c. $\frac{N}{100}$ KOH vrij sterk gekleurd. Bij verdunning der roode oplossing met koolzuur-vrij water, wordt zij bij zeker punt kleurloos; de grens van kleurend vermogen is hier nog niet bereikt, daar de hernieuwde toevoging van een spoor kaliloog de reactie herstelt. Hieruit blijkt, dat de kaliumverbinding van phenolphthaleïne door een bepaalde hoeveelheid water geheel en al gedissocieerd wordt.

100 mgr. phenolphthaleïne werden in 6.9 c.c. $\frac{N}{10}$ kaliloog opgelost, en vervolgens verdund tot 100 c.c.

Één c.c. dezer oplossing werd met water verdund tot kleurloosheid; daartoe werden ongeveer 250 c.c. vereischt. Met nauwkeurigheid is dit volume moeielijk vast te stellen. Verder moet het water volkomen neutraal zijn, daar sporen zuur of alkali hierbij een grooten invloed hebben. De ontkleurde oplossing

reageert zwak doch duidelijk alkalisch tegenover azo-
litminezuur, en wordt door meer alkali weder sterk
gekleurd. Zelfs de bijna onoplosbare carbonaten der
aardalkaliën deelen aan de ontkleurde oplossing een
zwakke kleur mede. Bij kooktemperatuur is het dis-
socieerend vermogen van water veel sterker; één c.c.
van bovengenoemde oplossing heeft van kokend water
slechts ruim 60 c.c. noodig ter ontkeuring.

Daar de kleurlooze oplossing zelf reeds kalium-
hydroxyde in die hoeveelheid bevat, die voldoende
is om met het aanwezige phenolphtaleïne het normale
zout te vormen, moet het feit, dat eene vermeerde-
ring van de hoeveelheid KOH de kleurreactie herstelt,
worden toegeschreven aan een associeerenden invloed
van de overmaat KOH; een invloed waarvan de
grootte evenredig is met de hoeveelheid. Het laatste
blijkt hieruit, dat de kleursterkte toeneemt naarmate
men meer alkali toevoegt. Een bepaalde overmaat
hiervan, samenhangende met de hoeveelheid van den
indicator, kan eerst de volle ontwikkeling der kleur
te weeg brengen.

In het algemeen moet er dus zekere betrekking
bestaan tusschen de hoeveelheden phenolphtaleïne,
alkali en water, die een kleurreactie van bepaalde

sterkte teweeg brengen. Ik heb op verschillende wijzen getracht, deze betrekking op te sporen en in formule uit te drukken, maar dit bleek mij niet met nauwkeurigheid te kunnen geschieden; de verkregen resultaten waren zeer uiteenlopend. Slechts dit heb ik kunnen aantonen, dat ook een overmaat van phenolphtaleïne een, zij het ook geringen, invloed uitoefend op het kleurend vermogen der alkaliverbinding. In een vorig hoofdstuk is reeds gebleken, dat de ammoniumverbinding van phenolphtaleïne in veel sterker mate wordt gedissocieerd dan het kaliumzout.

De associeerende werking van vrij alkali op het opgeloste kaliumzout van phenolphtaleïne, is een verschijnsel dat niet op zichzelf staat, daar ook de alkali-zouten, van andere zwakke zuren aan een dergelijken invloed onderhevig zijn. Een sprekend voorbeeld daarvan wordt geleverd door de bicarbonaten. De waterige oplossing van Na HCO_3 bevat dit zout voor een deel in gedissocieerden staat, dus zoowel vrij kooldioxyde als vrij alkali, in stöchiometrische hoeveelheid. Bij verwarming der oplossing wordt het evenwicht verbroken, doordat een deel van het CO_2 ontwijkt; een nieuwe hoeveelheid Na HCO_3 wordt dus telkens gedissocieerd. Nadat juist de helft van

het koolzuur is ontweken heeft men den evenwichtstoestand, overeenkomende met de verbinding Na_2CO_3 , waarbij geen verlies van CO_2 meer plaats grijpt. Daar echter dit normale carbonaat sterker is gedissocieerd dan het zure zout, en dus in de oplossing vrij Na OH en Na HCO_3 voorhanden zijn, moet men aannemen, dat ook hier een bepaalde hoeveelheid alkali de dissociatie van Na HCO_3 opheft.

Alkohol heeft een veel sterkeren invloed op zouten van phenolphthaleïne dan water; hetgeen ten gevolge heeft dat de gevoeligheid van dezen indicator, en op dezelfde wijze van de meeste andere, door alkohol sterk wordt verminderd.

Deze dissociatie-verschijnselen, die reeds bij phenolphthaleïne zeer duidelijk zijn, treden nog sterker op bij de zwakkere kleurstoffen, b.v. curcuma en POIRRIER'S blauw, waardoor ze zeer weinig gevoelig zijn, vooral de laatstgenoemde indicator. Bij de kleurstoffen der tweede groep is de dissociatie door water niet of slechts zeer zwak aan te toonen. Het eerste geval doet zich voor bij azolitminezuur, zowel met kaliloog als ammonia, het laatste bij rosolzuur, althans zijn ammoniumverbinding. Door spiritus daarentegen wordt ook het kaliumzout van azolit-

minezuur zwak gedissocieerd en dat van rosolzuur zeer duidelijk. Van phenacetoline en de kleurstoffzuren der eerste groep, worden de alkaliverbindingen niet merkbaar ontleed, noch door water, noch door alcohol.

Anders verhouden zich echter de in deze groep thuis behorende kleurstoffbases, waarvan de verbindingen met zuren door water reeds duidelijk en door spiritus zeer sterk gedissocieerd worden. Hieruit volgt dat die bases zeer zwak zijn, hetgeen in overeenstemming is met het gebruik, dat men er van maakt. Met de indicatoren der eerste groep toch titreert men de zwakste bases; congorood b.v. kan men gebruiken voor aniline en toluidine, terwijl de base dimethylamidoazobenzol evengoed als haar sulfozuur, het methylooranje, te gebruiken is voor de bepaling van alkaloiden.

Terwijl dus van de indicatorzuren slechts de sterkste geschikt zijn, om zwakke alkaliën te titreeren, daar deze alleen met sterke zuren stabiele verbindigen vormen, mochten de tot hetzelfde doel aangewende kleurstoffbasen zeer zwak zijn; althans zwakker dan de base, die men te titreeren heeft. Zeer sterke basen als indicatoren zou men bij de bepaling van zwakkere zuren kunnen toepassen.

In methyloranje heeft men de eigenschappen van sterk zuur en zwakke base te zamen vereenigd. De alkalische oplossing, die dus een alkalizout van het sulfozuur bevat, wordt bij verdunning in het geheel niet gedissocieerd ¹⁾, ook niet door spiritus. Maakt men echter een eenigszins geconcentreerde oplossing van methyloranje zwak zuur, dan is het sulfozuur der vrije base ontstaan, dat zonder twijfel is gedissocieerd; bij verdunning wordt de roode vloeistof oranjegeel. Voor de zure eindreactie bij methyloranje is dus een niet zeer geringe overmaat van zuur noodig. Wel is waar komt het zeer sterk kleurend vermogen aan dit bezwaar eenigszins te gemoet, doch in elk geval zullen voor de bepaling van zuren andere indicatoren de voorkeur verdienen. Voor het titreeren van alkaloiden is het evenwel, naast ioodeosine, de beste indicator, dien men heeft.

De invloed van alcohol op de zure eindreactie van methyloranje is zooveel grooter dan die van water, dat in spiritueuse oplossing deze indicator onbruikbaar is.

Nog sterker dan bij methyloranje is bij methyl-

¹⁾ Bij verwarming neemt de oplossing een oranjeroode tint aan, zoodat methyloranje slechts bij de gewone temperatuur bruikbaar is.

violet de storende werking van spiritus en van temperatuur-verhooging. De zwak zure oplossing, die een blauwe kleur bezit wordt bij verwarming weer violet. Door zeer veel mineraal zuur verandert de blauwe kleur in groen; zelfs deze herneemt door toevoeging van spiritus eerst de blauwe, daarna de violette kleur. Met kokend verzadigde boorzuur oplossing geeft ook methylviolet geen reactie, evenmin als methylo ranje.

Ook bij congoroed is de dissociatie in zure oplossing, hoewel zwakker dan bij de beide vorige, duidelijk aan te toonen, vooral die door alcohol. Van lakmoïd zijn de alkaliverbindingen slechts in spiritueuse oplossing zeer zwak gedissocieerd.

De in dit hoofdstuk kortclijk besproken dissociatieverschijnselen, die de zouten der als indicatoren gebruikelijke zuren en basen openbaren, kunnen voor een deel als maatstaf dienen, naar welken die verschillende indicatoren zich op een rationeele wijze systematisch laten rangschikken. Een dergelijke rangschikking geeft een duidelijke aanwijzing naar de bruikbaarheid voor bepaalde doeleinden. De hoofdverdeling van THOMSON in 3 groepen behoudende,

heeft men dus in de eerste groep de sterkste zuren en de zwakste bases te plaatsen; in de derde de zwakste zuren en sterkste basen. Die van de tweede groep houden in dat opzicht het midden; deze bevat dus de in de meest algemeene gevallen bruikbare indicatoren. Overigens bestaat er natuurlijk geen scherpe grens tusschen de verschillende groepen. In de geheele opeenvolgende reeks nemen dus de kleurstofzuren in sterkte af en de basen toe.

GROEP I: Methylviolet; Methyloranje; Dimethylamidoazobenzol; Congorood; Lakmoïd; Karmijnzuur; Phenacetoline. GROEP II: Azolitminezuur; Rosolzuur. GROEP III: Phenolphthaleïne; Curcuma; (Poirrier's blauw).

Deze rangschikking is ook in overeenstemming met de in vorige bladzijden behandelde verschijnselen bij de werking van koolzuur en andere zwakke zuren, ammonia enz.

Basische indicatoren van de 2^e of 3^e groep zijn weinig in gebruik. Een voorbeeld daarvan is cyanine; daar ik het evenwel niet onderzocht heb, kan ik zijn juiste plaats niet aanwijzen.

In eenige hoofdtrekken heb ik getracht, een aantal

verschijnselen, die zich voordoen bij het gebruik van indicatoren voor de alkalimetrie, te beschouwen als het gevolg van hydrolytische dissociatie. Zonder ze alle te resumeren, vermeld ik hier slechts, dat in de eerste plaats de verhouding van zwakke zuren en zwakke alkaliën daartoe aanleiding gaf.

Uit het onderzoek, dat echter volstrekt geen aanspraak maakt op volledigheid, is gebleken, dat die dissociatie vooral de bruikbaarheid van indicatoren voor bepaalde doeleinden beheerscht.

In het algemeen openbaart zich die dissociatie door een aanmerkelijk verschillend gedrag der onderscheidene indicatoren. Hun verhouding levert dus gezichtspunten op waaruit men die dissociatie-verschijnselen kan bestudeeren.

Verder zijn ook een aantal storende invloeden en thermotrophe reacties tot dezelfde oorzaak teruggebracht.

Ook de betrekkelijke gevoeligheid van de verschillende indicatoren is gebleken afhankelijk te zijn van de dissociatie, waaraan hun zouten onderhevig zijn. Met behulp van deze kan men ze rangschikken, zoodat de plaatsing over de bruikbaarheid in algemeene en bepaalde gevallen beslist.

LITTERATUUR.

1. WÜRTZ. Hist. des doct. chim. dep. Lav. p. 36.
2. KOPP. Gesch. der Chemie, I, 168.
3. Annales de Chimie, T. 60, p. 17 (1806).
4. KOPP, l. c. II, 361.
5. Annalen der Chem. und Pharm, Bd. 86, S. 129,
6. Zeitschr. f. Anal. Chem. 27, S. 58 (1888).
7. J. THOMSEN. Thermochemische Untersuchungen;
I—XIII:
Poggend. Annal. der Phys. und Chem. Bd. 138—151;
XIV—XXXII: Erdmann's Journ. f. prakt. Chem.
Bd. 119—129.
8. D. BERTHELOT. Recherches calorimétr. sur l'état des
corps dans les dissolutions. Ann. de Chim. et de
Phys. IV^e Sér. T. 29, 30; V^e Sér. T. 6.
Rech. sur les ac. polybas. V^e Sér. T. 9, VI^e Sér. T. 6.
Sur les conductib. de l'ac. phosphor. et des phosph.
alcalins VI^e, Sér. t. 28.
Zie van W. OSTWALD: Volumchem. und optisch chem.
Studien, Pogg. Ann. Ergänz. Bd. 8, S. 154 (1876);

- Erdmann's Journ. Bd. **124**, **126** en **130**.
 Calorimetr. Studiën, Erdm. Journ. **133**.
9. Ann. de Chim. et de Phys. IV^e Sér. t. **30** p. 141.
 10. » » » » » » » t. **29** p. 300.
 11. » » » » » » » t. **29** p. 433.
 12. » » » » » V^e » t. **9** p. 14.
 13. » » » » » » » t. **9** p. 42.
 14. Annal. der Chem. und Pharm. **39**, 25.
 15. Mohr, Titrimethoden 6^e Aufl. S. 78.
 16. Zeitschr. f. Anal. Chem. **27**, S. 428; Archiv der Pharm.
 (1889) S. 900.
 17. Chem. Zeitung **3**, 682; Zeitschr. f. Anal. Chem.
19, 341.
 18. Pharmac. Centralhalle **13**, 59.
 Zeitschr. f. Anal. Chem. **31**, 692.
 19. Ann. der Chem. und Pharm. **202**, 73.
 20. Zeitschr. f. Anal. Ch. **16**, 332.
 21. Archiv der Pharm. **23**, 27; Jahresber. üb. die Fortschr.
 der Chem. **17**, 2615.
 22. Chem. News **52**.
 23. Ber. der Deutschen Chem. Ges. **26**, S. 2647.
 24. Liebigs Annalen **163**, S. 97.
 25. Ber. der D. Chem. Ges. **18**, 1975 en **19**, 328.
 26. Poggend. Annalen (1834) **32**, 318.
 27. Refer. Chem. Zeitung **5**, 400.
 28. Chem. News **47**.
 29. Chemical News **39**, 90,

30. *Staat*: V. MILLER, *lees*: LUNGE, Ber. der D. Chem. Ges. **11**, 1944. Chem. News **44**, 288.
31. Ber. d. D. Chem. Ges. **19**, 1719. Verder:
E. BRÜCKE, Monatsh. f. Chem. **8**, 95.
32. Ann. de Chim. Phys. IV^e Sér. t. **7**, 462.
33. Zeitschr. f. Anal. Chem. **19**, 457.
34. Chem. News **43**, 461.
35. C. R. hebdom. des séances de l'Ac. de sc. **102**, p. 214.
36. KRÜGER, Zschr. f. Anal. Chem. **17**, S. 84.
37. Pharmac. Journ. and Transact. (1885) 773, 849.
38. Ber. d. D. Chem. Ges. **24** S. 1482.
39. Ann. de Chim. Phys. **68** p. 368.
40. Ann. der Chem. **150**, 257.
41. Ber. d. D. Chem. Ges. **25** S. 70 en 1814.
42. » » » » » **24**, 1482; **25**, 2494;
43. Zeitschr. f. Instrumentenk. **9**, 50 en 117; **11**, 311.
Zeitschr. f. Anal. Chem. **31** S. 241—282.
44. Ber. d. D. Chem. Ges. **26**, 2998.
45. Ber. d. D. Chem. Ges. **26**.
46. Ber. d. D. Chem. Ges. **25** S. 70.
47. Zie KOHLRAUSCH (44).
48. Annal. Chim. Phys. IV^e Sér. t. **29**, 472.
49. Mohr's Titrimeth. S. 113—115, 137, 167. Verder
VIZERN Journ. Pharm. Chim. **28**, 442.
AUG. HOUZEAU. Ann. Chim. Phys. V^e Sér. t. 6 p. 414.
50. Zeitschr. f. anal. Chem. **31**, 692.
51. Archiv der Pharm. **227**, 519 (1889).

52. Chemical News **52** p. 18.
53. Poggend. Annal. **150** S. 260 (1873). Id. Ergänz. b. **7**, 462.
54. Ann. Chim. Phys. IV^e Sér. t. **29** p. 465 en 473.
55. Chem. News **51** p. 160.
56. Chem. News **55** p. 133.
57. Philosophical Magazine **35**, 531.
58. Poggend. Annalen **140** S. 91.
59. Annal. Chim. Phys. V^e Sér. t. **9**.
60. Annal. Chim. Phys. VI^e Sér. t. **28**.
61. Zie (60) p. 28.
62. Ber. d. D. Chem. Ges. **19** [3] 180.
63. Zeitschr. f. Anorg. Chem. **5**, 383 sq.
64. LIEBIG, Ann. d. Chem. **61** S. 128; **106** S. 185.
FRESENIUS, NEUBAUER und LUCK, Zeitschr. f. anal. Chem. **10** S. 133.
65. Zeitschr. f. Anal. Chem. **15**, 417.
66. Archiv der Pharm. **22** Heft 1; MOHR Titrimeth. S. 162.
67. Chemical News **49** p. 32.
68. Journ. of the Amer. Chem. Soc. **15**, 382.
69. Pharmac. Centralhalle (1889) S. 525.
70. Ber. d. D. Chem. Ges. **26**, 171.
71. J. TH. SALZER. Ueb. Borax als Grundl. der Acidimetrie. Zschr. f. anal. Ch. **32**, 529 (1893).
72. Compt rend. hebdom. de l'Acad. de sciences **102** p. 214, 262.

73. Arch. der Pharm. **22**, 119.
 74. Poggend. Annalen **80** S 262.
 75. Journ. Soc. Chem. Ind. **5**, N^o. 4.
 76. H. ROSE. Analyse Chimique I p. 659.
 77. Zschr. f. Anal. Chem. **32**, 531.
 78. Annal. Chim. Phys. IV^e Sér. t. **30** p. 273.
 79. Chem. News **49**, 32; **52**, 18, 29.
 80. Zeitschr. f. Anal. Chem. **31**, 58.
-

STELLINGEN.

STILLINGER

STELLINGEN.

I.

Het verschil in werking, tusschen de geconcentreerde en de verdunde oplossing van boorzuur op indicatoren, is een verschijnsel van hydrolytische dissociatie.

II.

De toepassing van borax als standaard-alkali in de acidimetrie verdient geen aanbeveling.

III.

Boorzuur bepale men alkalimetrisch, met behulp van glycerine.

IV.

Het is niet aan te nemen, dat normale urine glucose bevat.

V.

Als eindreactie bij het gebruik van methylo ranje kiese men de alkalische.

VI.

Bij de bepaling van het alkaloïde-gehalte in plant-aardige extracten, die slechts één alkaloïde bevatten, is de titreermethode te verkiezen boven weging.

VII.

Voor de quantitative bepaling van tannine komt de methode van LOEWENTHAL-V. SCHROEDER allereerst in aanmerking.

VIII.

Looizuren in de plant zijn noch als reservestoffen, noch als secretieproducten op te vatten.

IX.

De proeven van KOSSOWITSCH (Botan. Zeit. 1892, No. 43—47) over de assimilatie van stikstof missen de bewijskracht, die hij er aan toekent.

X.

De „radiale strengen” in de cystolithen bij de bladeren van *Ficus elastica* bestaan nagenoeg geheel uit cellulose.

XI.

De abnormale anatomische structuur van den senegawortel is niet te verklaren als een bijzonder geval van de algemeene wortelverkorting.

XII.

Ten onrechte wordt door SACHS (Vorles. üb. Pflanzenphys. No. XLII) opgemerkt: „dass es mit den Ansichten DARWIN'S wenig harmonirt, wenn wir in drei sehr verschiedenen Klassen des Pflanzenreiches (n. 1. die der Vaatcryptogamen) mit sonst gleichartigen Sporen, eine so wichtige Erscheinung, wie es die Erzeugung von zweierlei Sporen ist, wiederkehren sehen”.

XIII.

De gevolgtrekkingen, door OSTWALD gemaakt uit zijne proeven omtrent de kleur der ionen, zijn door anderen niet weerlegd.

XIV.

Chemisch en bacteriologisch onderzoek van drinkwater moeten samengaan.

XV.

Het beginsel van VERRIJKEN is verreweg het beste hulpmiddel bij de opsporing van metaalvergiften.

XVI.

De methode van ESBACH ter bepaling van het eiwitgehalte in urine is niet betrouwbaar.

