

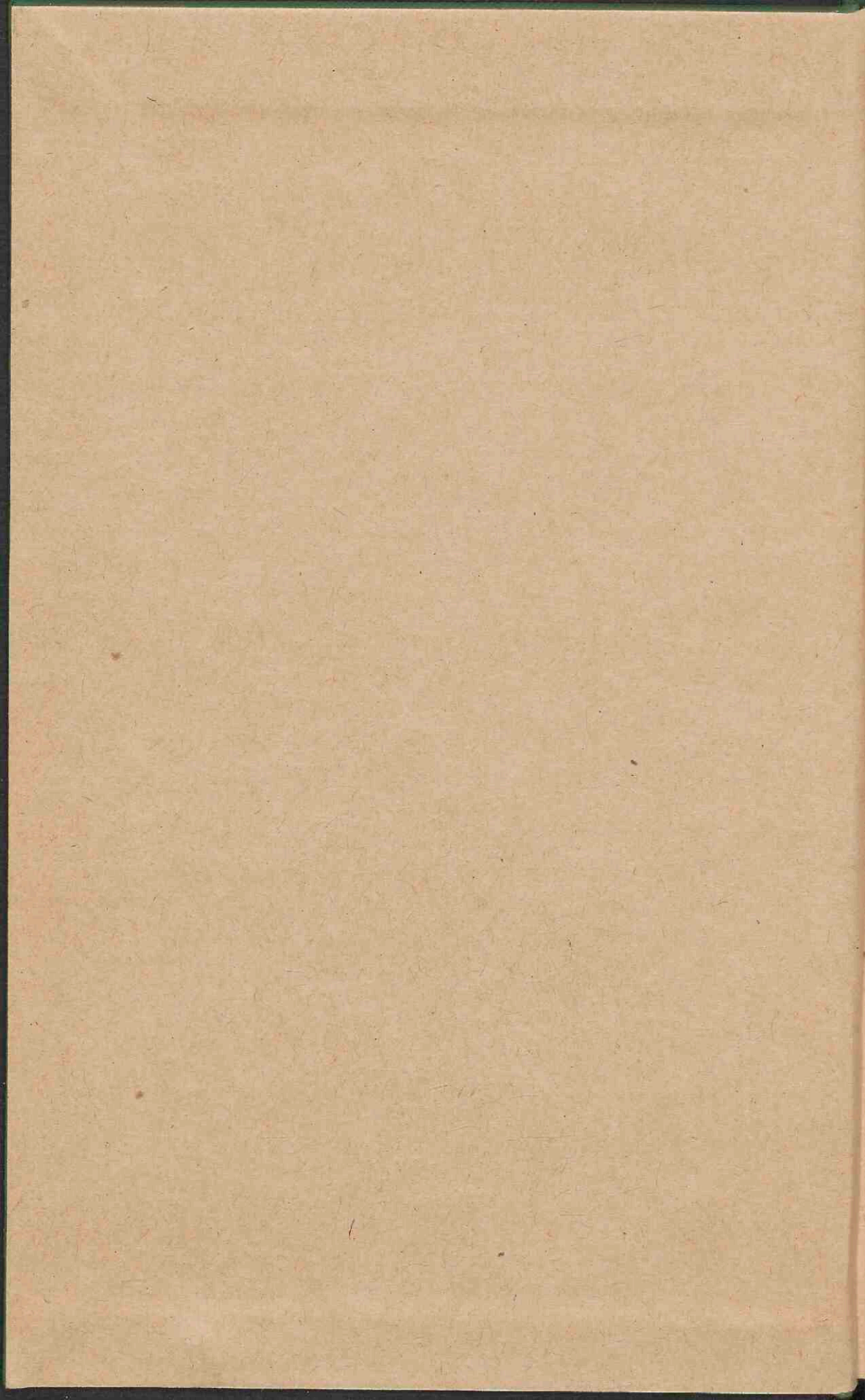


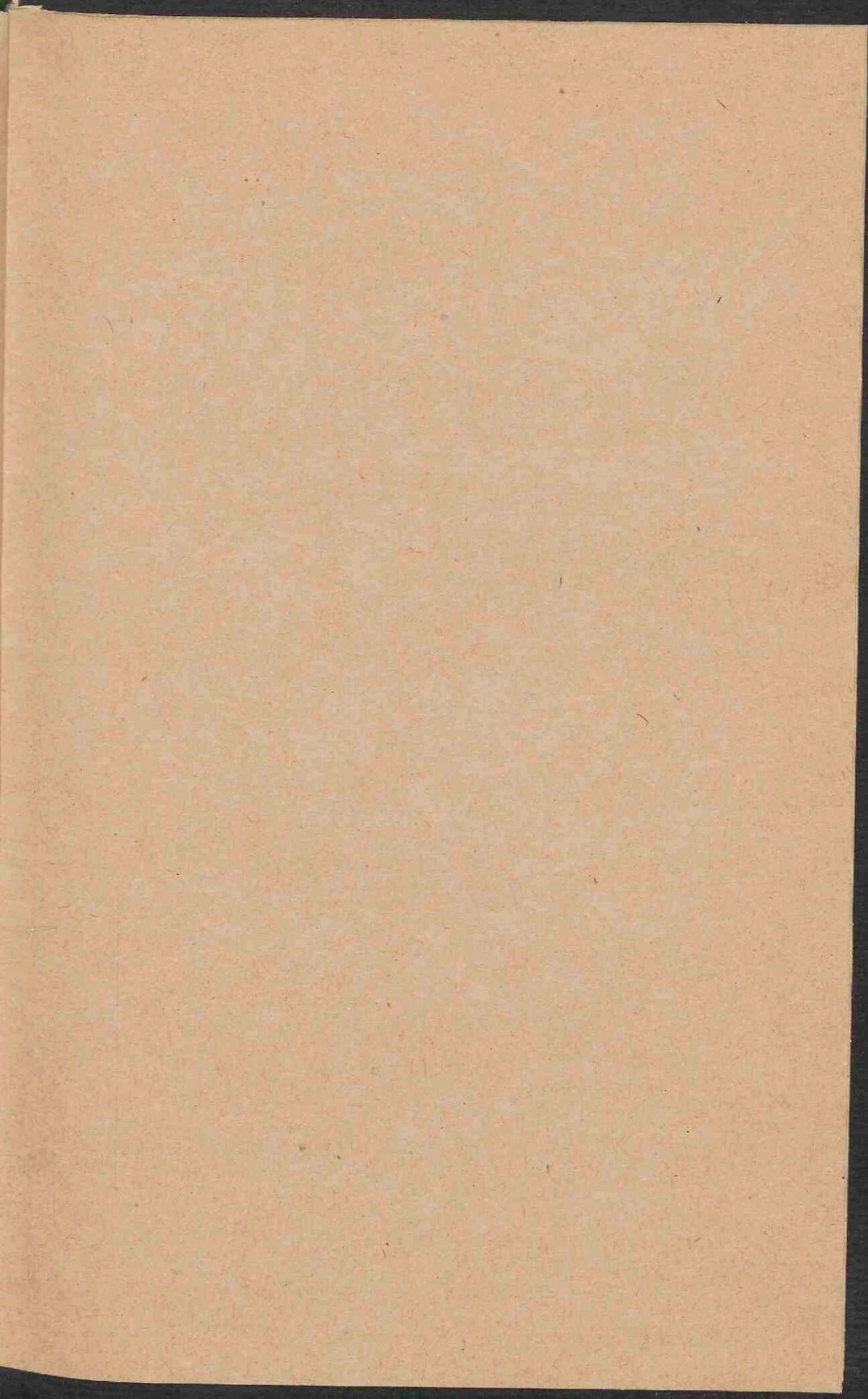
De kwantitatieve bepaling van ureum in urine

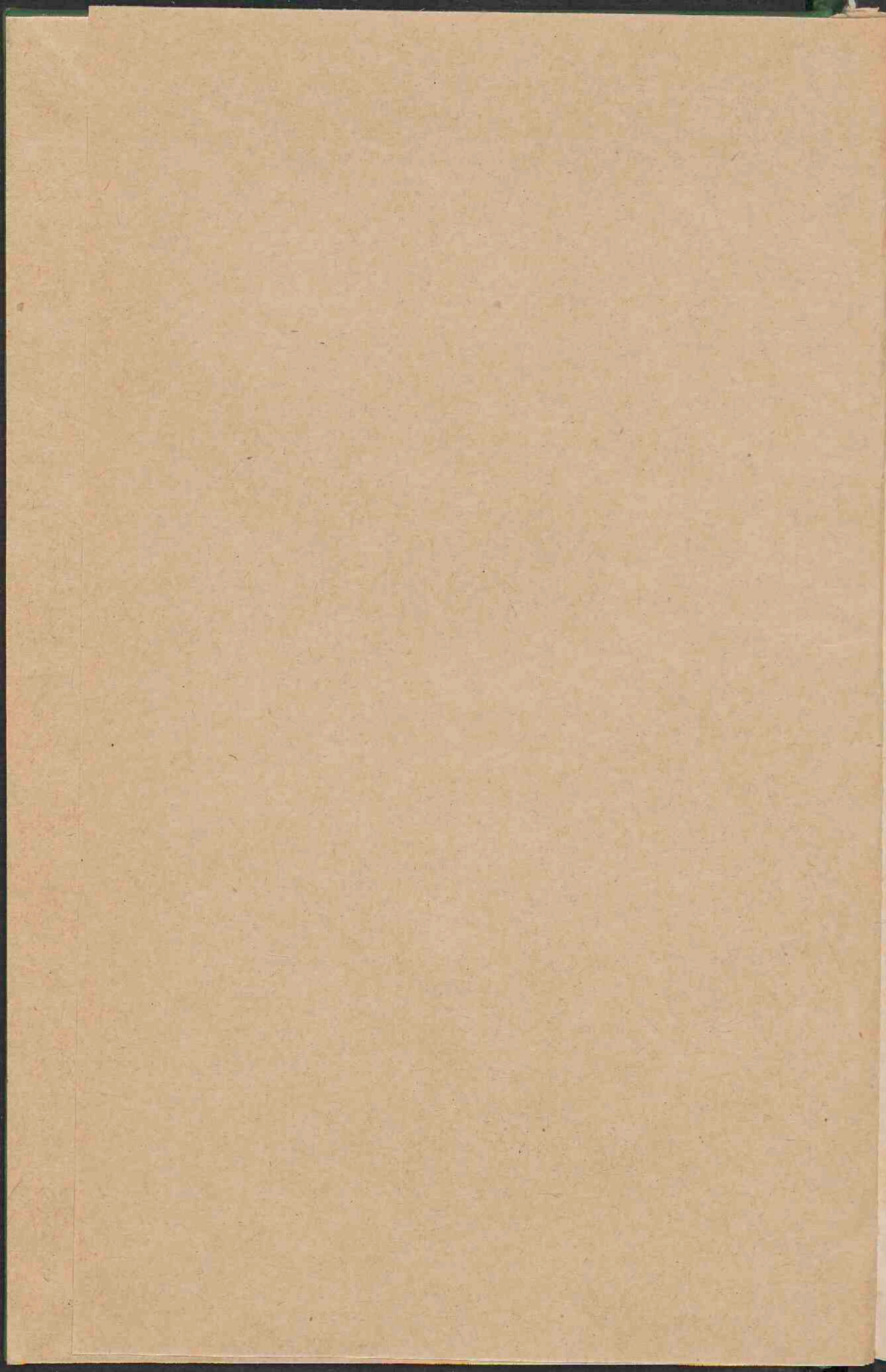
<https://hdl.handle.net/1874/241799>

DE QUANTITATIEVE BEPALING
VAN
UREUM IN URINE.

at
5







DE QUANTITATIEVE BEPALING

VAN

UREUM IN URINE.

Dissekte 1883

DE QUANTITATIEVE BEPALING
VAN
UREUM IN URINE.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE,

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

D^r. J. J. P. VALETON J^r,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID,

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT

EN OP VOORDRACHT DER

FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

TE VERDEDIGEN

op Maandag den 4 Juni 1883, des namiddags ten 3 ure,

DOOR

HARTOG JAKOB HAMBURGER,

geboren te Alkmaar.



UTRECHT — 1883.

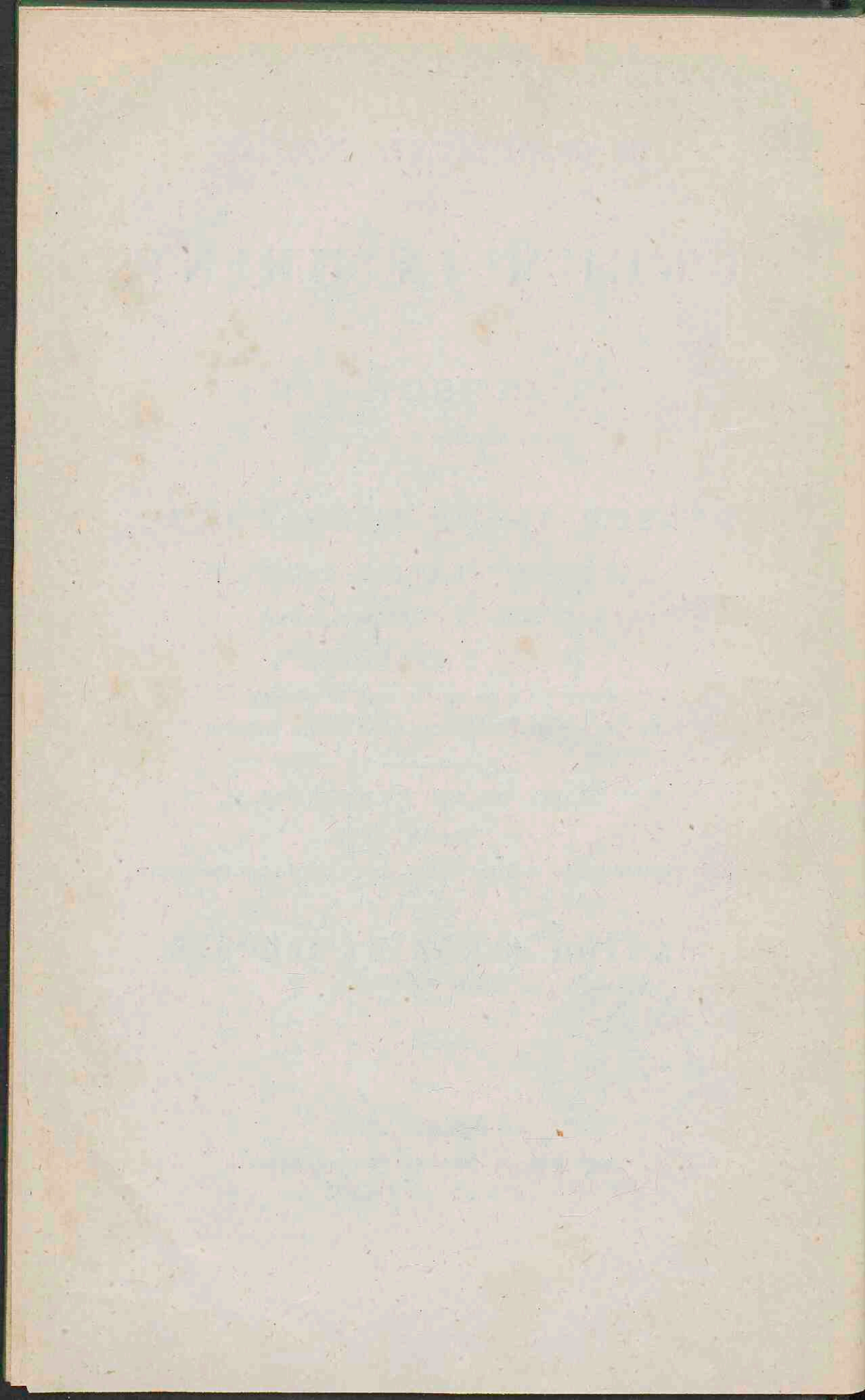
Stoom Boek- en Steendrukkerij „de Industrie”,

J. VAN DRUTEN.

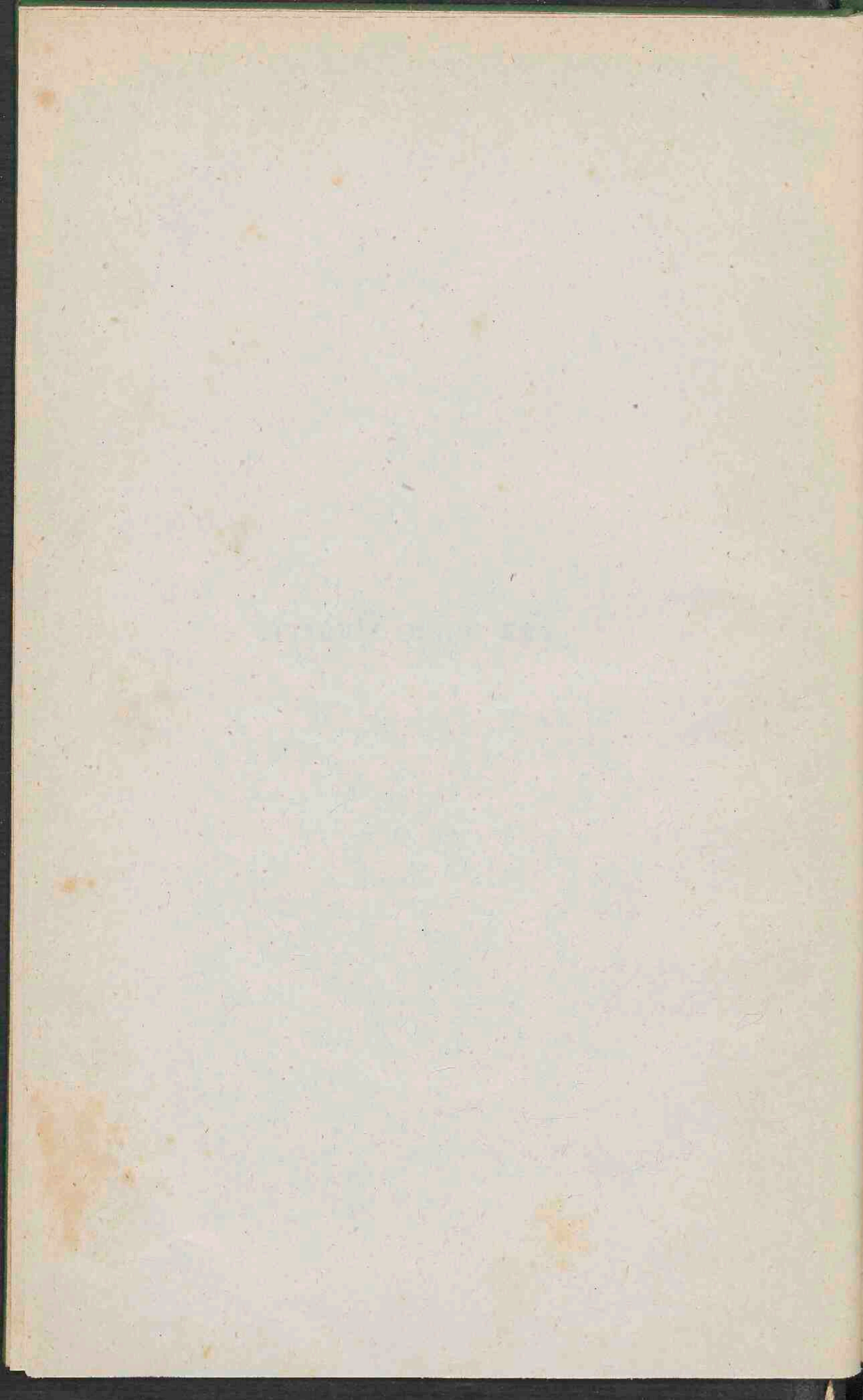
RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



1904 3524



Aan mijne Ouders.



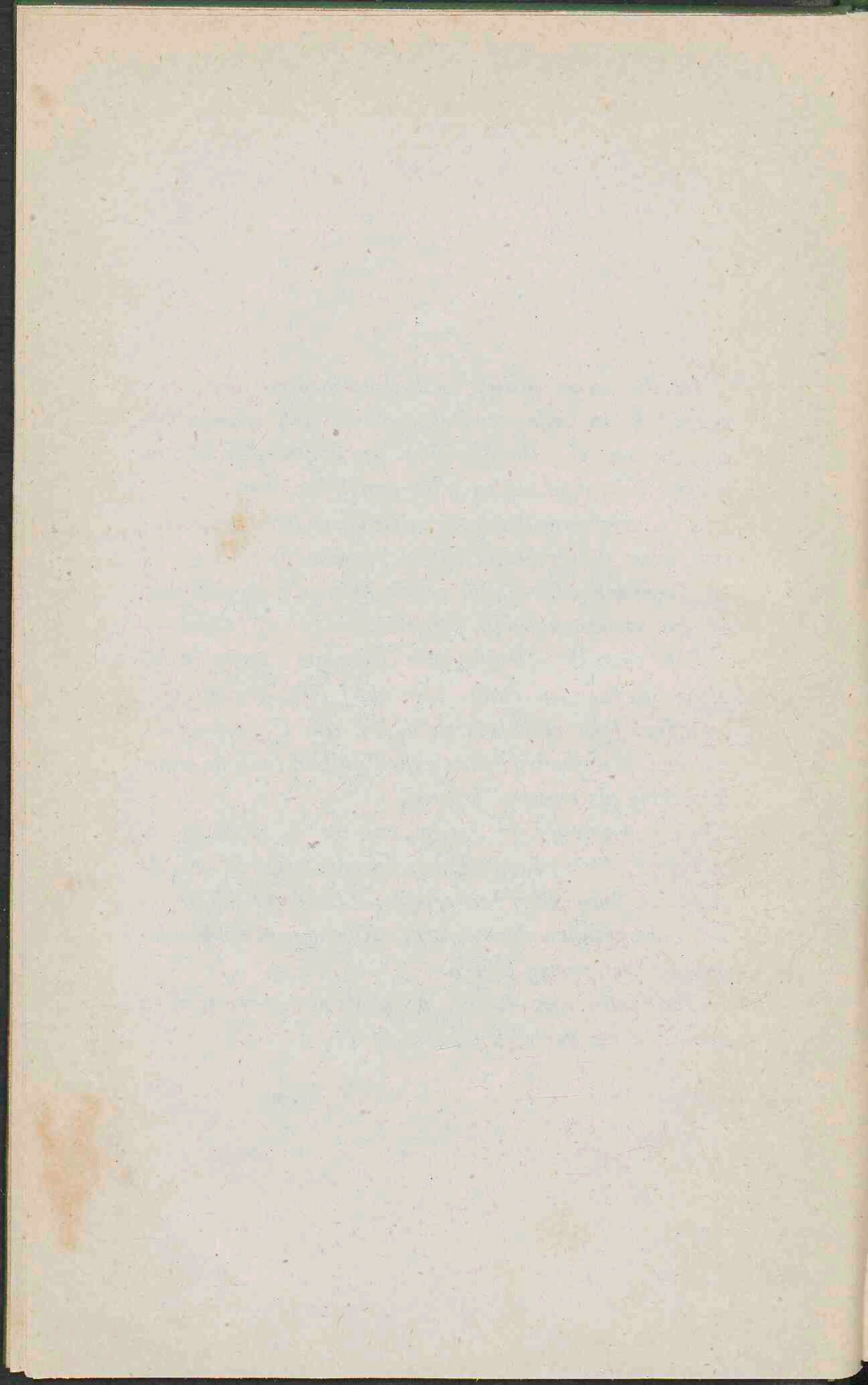
Behalve voortreffelijk en hooggewaardeerd onderwijs mocht ik in mijn studententijd ook veel vriendschap genieten van U, Hooggeleerden der Philosophische Faculteit; hebt voor beiden mijn hartelijken dank.

U Hooggeleerde DIRBITS, mijne bijzondere erkentelijkheid voor de bereidvaardigheid, waarmede gij mij wel tot Promotor wildet zijn, en de hulp mij als zoodanig op zoo aangename wijze verstrekt.

Ook aan U, Hooggeleerde DONDEERS, breng ik bij dezen gaarne den dank, dien ik UHG. zoozeer verschuldigd ben, voor het vele dat ik van U geleerd heb, en voor de vriendschap en welwillendheid, mij in mijne betrekking als assistent betoond.

Uwe voortreffelijke lessen aan de R. H. B. S. te Alkmaar, Zeergeleerde BOEKE, waardeerde ik aan de Academie nog meer dan vroeger. De dagen bij U op het Laboratorium doorgebracht zullen mij steeds in aangename herinnering blijven.

Ten slotte roep ik U, mijne Academie-vrienden en kennissen een hartelijk vaarwel toe!



INHOUD.

	Blz.
INLEIDING. Historisch overzicht	1

HOOFDSTUK I.

DE UREUMTITRATIE DOOR MIDDEL VAN KWIKNITRAAT.

A. Pflüger's critiek op Liebig's voorschrift	19
B. De niet-alterneerende ureumtitratie met mercuridnitraat, volgens Pflüger	23
C. Critiek op den vorm van Pflüger's Correctie-formule	31
D. Eigen onderzoek	32
<i>a.</i> Bereiding der stoffen, die noodig zijn voor Pflüger's titratie. Contrôle der buretten en maatflesschen	32
<i>b.</i> De fundamenteele kwikoplossing. Wijze van proefneming	39
<i>c.</i> Bestaat er evenredigheid tusschen het verbruik van kwiknitraat en dat van koolzure soda?	43
<i>d.</i> Bestaat er evenredigheid tusschen verschillende volumina ureumoplossing van dezelfde concentratie en het daartoe noodige kwiknitraat? Besluit.	64

HOOFDSTUK II.

UREUMTITRATIE DOOR MIDDEL VAN BROOMLOOG.

	Blz.
A. Verhandeling van Quinquaud	69
Critiek op de verhandeling van Quinquaud.	78
B. Eigen methode van ureumbepaling door middel van broomloog.	
<i>a.</i> Grondbeginsel	80
<i>b.</i> Bereiding der gebruikte vloeistoffen	81
<i>c.</i> Voorloopige proeven	84
I. Verhouding tusschen arsenigzure soda en jodium.	84
II. Verhouding tusschen de broomloog A en de arsenigzure soda.	84
III. Bestaat er evenredigheid tusschen de hoeveelheden broomloog en arsenigzure soda?	86
IV. Verhouding tusschen ureum en de broomloog A. Besluit uit de voorloopige proeven. Plan van onderzoek	88
<i>d.</i> Eischt eene bepaalde hoeveelheid ureum altijd dezelfde hoeveelheid broomloog van gegevene samenstelling?	91
V. Verhouding tusschen de broomloog B en de arsenigzure soda.	92
VI. Heeft verdunning van broomloog invloed op haar verhouding tot arsenigzure soda?	93
VII. Verhouding tusschen ureum en de broomloog B.	94
<i>e.</i> Heeft de concentratie der ureumoplossing invloed op het vereischte volumen broomloog. VIII	96
<i>f.</i> Is er evenredigheid tusschen verschillende hoeveelheden ureum van dezelfde concentratie en de broomloog IX	97
<i>g.</i> Is de voorgestelde methode geschikt voor de bepaling van ureum in urine	99

X.	Ureumtitratie in urine. α door middel van de broomloog B	99
XI.	Invloed van verdunning der urine.	102
XII.	Titratie van urine α , vermengd met eene bekende hoeveelheid ureum	103
XIII.	Verhouding tusschen de broomloog C, en en de arsenigzure soda	105
XIV.	Verhouding tusschen ureum en de broomloog C	106
XV.	Ureumtitratie in urine α door middel van den broomloog C	107
XVI.	Ureumtitratie in urine β door middel van de broomloog C.	108
XVII.	Verhouding tusschen de broomloog D en de arsenigzure soda.	110
XVIII.	Verhouding tusschen ureum en de broomloog D	111
XIX.	Ureumtitratie in urine β door middel van de broomloog D.	112
XX.	Evenredigheid tusschen urine en broomloog (urine β , broomloog C)	113
<i>h.</i>	Titerbestendigheid der vloeistoffen	115
<i>i.</i>	Voorschrift voor de ureumtitratie	118
<i>k.</i>	Vergelijking van de methode van Liebig—Pflüger en de mijne.	121
<i>l.</i>	Theoretische beschouwingen	124

INLEIDING.

Er zijn weinig verbindingen in de organische chemie bekend, die op eene zoo uitgebreide literatuur kunnen wijzen als het Ureum. Dit kan ons niet verwonderen, wanneer wij bedenken: 1°. dat het als voornaamste eindproduct optreedt bij de ontleding van de eiwitstoffen in het dierlijk organisme en het daarom de beste maatstaf aanbiedt voor de omzetting van de stikstofhoudende verbindingen; 2°. dat het een lichaam is, dat zich naast zooveel andere verbindingen, met welke het tegelijkertijd voorkomt, moeielijk quantitatief laat bepalen.

Sedert de ontdekking van het ureum, door CRUIKSHANK, die het in 1773 het eerst in urine aantrof, heeft het niet aan methoden ontbroken, om het lichaam, dat in betrekkelijk zoo groote hoeveelheden (door een gezond mannelijk persoon gem. 25 gr. in 24 uren) afgescheiden wordt, quantitatief te bepalen. Zooals gewoonlijk heeft men ook hier naar een rea-

gens gezocht, dat alleen met deze organische stof, bij aanwezigheid van zooveel andere anorganische en aanverwante organische stoffen, eene betrekkelijk onoplosbare verbinding vormt; of heeft men getracht middelen te bedenken, waardoor zij in producten te ontleden is, die uitsluitend aan haar eigen zijn en levens ook in een voor het wegeu geschikt vorm kunnen omgezet worden. En vraagt men nu: heeft men langs een van beide wegen reeds het doel bereikt? dan moet het antwoord ontkennend luiden. Toch mag men de resultaten, waartoe men langzamerhand is gekomen, vrij bevredigend noemen.

Werpen we dan een blik in de geschiedenis van het ureum, dan merken we op, dat MITSCHERLICH¹⁾, de eerste was, die het quantitatief bepaalde door het om te zetten in eene onoplosbare verbinding. Hij maakte namelijk gebruik van de eigenschap van sterk salpeterzuur, het ureum als kristallen van salpeterzuurureum te praecipiteeren, hetwelk in genoemd reagens bijna onoplosbaar is. Ik zeg *bijna*, en daarin ligt reeds een zwaar argument tegen de methode. Want in verband daarmee is het ook duidelijk, dat door de zuivering van het zout een aanzienlijk deel van het ureum aan de weging onttrokken wordt.

Bijna gelijktijdig kwamen HEINTZ²⁾ en RAGSKY³⁾

¹⁾ Pogg. Ann. **31**, S. 303.

²⁾ Pogg. Ann. **66**, S. 114, 160.

³⁾ Ann. Chem. und Pharm. **56**, S. 29—34.

op het denkbeeld, een der ontledingsproducten tot maat voor hunne analyses te gebruiken en wel de ammonia. Zij pasten de eigenschap van ureum toe, bij verhitting met geconcentreerd zwavelzuur onder opneming van 1 molecule water over te gaan in kooldioxyde en ammonia, hetgeen geschiedt volgens de vergelijking:



Wordt nu de ammonia door het zwavelzuur gebonden, dan kan zij door middel van platina-chloride als $(\text{NH}_4)_2 \text{Pt Cl}_6$ bepaald worden. Hoewel deze methode, wat nauwkeurigheid betreft, verre te verkiezen is boven die van MITSCHERLICH, heeft zij het groote nadeel zeer omslachtig te zijn, vooral ook omdat altijd afzonderlijke analyses van kali en ammonia noodzakelijk zijn, die normaal in urine voorkomen.

Het ligt voor de hand, dat de toepassing van het andere ontledingsproduct, namelijk van het kooldioxyde, niet lang kon uitblijven. Het ontledingsmiddel, waarvan MILLON gebruik maakte, was salpeterigzuur, en de vorm, waarin hij het aanwendde, eene oplossing van mercuronitriet in salpeterzuur. De reactie stelde hij voor door de vergelijking:



De ontwijkende gassen liet hij strijken door een kaliapparaat, dat vóór en na de proef gewogen werd; de gewichtsvermeerdering door het CO_2 was dan de maat voor het ontlede ureum.

NEUBAUER bepaalde de hoeveelheid van beide gassen door gewichtsverlies en koos daartoe een koolzuurapparaatje van FRESSENIUS.

Geen van beide onderzoekers heeft echter bevredigende resultaten verkregen.

Een nauwkeuriger middel om het kooldioxyde uit ureum te bepalen vond BUNSEN ¹⁾ in de eigenschap van de stof, bij verhitting 220° — 240° C met sterke bases, of ammoniakaal chloorbaryum, in loegesmolten buizen ontleed te worden in kooldioxyde en ammonia. Het CO_2 werd dan als BaCO_3 gewogen. Ook BUNSEN's voorschrift geeft aanleiding tot fouten: 1°. doordien zijne geconcentreerde ammoniakale vloeistof het glas aantast en onoplosbaar baryumsilicaat doet ontstaan, dat als baryumcarbonaat in rekening wordt gebracht; 2°. doordien ook andere stoffen, die in urine voorkomen, bij verhitting met alkaliën kooldioxyde leveren.

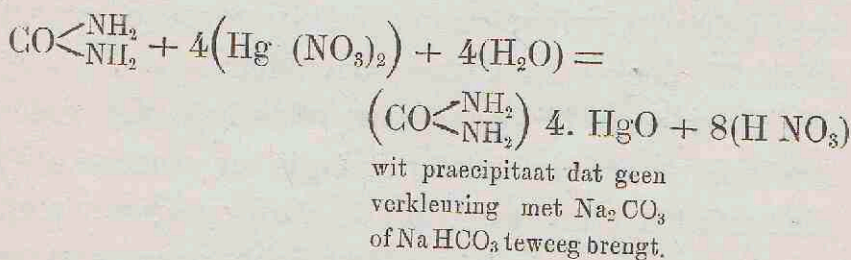
De eerste bron van fouten vermeld PEKELHARING ²⁾ door een platinabuis te nemen, en ook door eene met natronloog *zwak* alkalisch gemaakte oplossing van chloorbaryum aan te wenden.

Vijf jaren nadat BUNSEN zijne ureumbepaling had

¹⁾ Ann. Chem. u Pharm. **65**, S. 375.

²⁾ Arch. Néerland. **10**, p. 56; Jahresber. d. Chem. II, S. 999.

gegeven, verscheen eene verhandeling van LIEBIG ¹⁾ over de titratie van chloor en ureum in urine. Het principe was eenvoudig. Na verwijdering van de sulphaten en de phosphaten en liefst ook van het chloor, voegde hij bij eene afgemeten hoeveelheid urine zóólang mercuridnitraat, totdat al het ureum als een ureum-kwikoxyde was neergeslagen, en toonde dan eene geringe overmaat van kwiknitraat aan, door een droppel van de massa uit het beker-glas te nemen en dien samen te brengen met natriumcarbonaat of natriumhydrocarbonaat, waardoor eene gele verkleuring van kwikoxyde of een basisch kwikzout te voorschijn kwam.



Beschreef ik de vorige methoden van ureumbepaling om een historisch overzicht te geven, ik deed het zeer vluchtig; die van LIEBIG echter moet ik nauwkeuriger weergeven, omdat een groot deel mijner onderzoekingen daarmede in onmiddellijk verband staat. LIEBIG zegt het volgende:

„Voegt men bij eene verdunde ureumoplossing
„eene verdunde oplossing van kwiknitraat en neutra-
„liseert het vrijkomende zuur *beurtelings*, van tijd tot

¹⁾ Ann. Chem. u Pharm. **85**, S. 307. 1853.

„tijd, met natriumcarbonaat, dan verkrijgt men een „vlokkig wit neerslag, dat in water onoplosbaar is. „Gaat men met de toevoeging van mercuridoplossing „en natriumcarbonaat voort, dan komt een oogenblik „waarop het mengsel door toevoeging van koolzure „soda eene gele kleur van kwikoxydehydraat of ba- „sisch zout aanneemt. Filtreert men nu af, dan be- „vat de vloeistof geen weegbare hoeveelheid ureum „meer; al het ureum is in verbinding met kwik- „oxyde gepraecipiteerd. Het ontstane neerslag bevat „op 1 aeq. ureum 4 aeq. kwikoxyde. De gele „kleur met natriumcarbonaat zal dus niet eer in- „treden, dan wanneer men op 10 deelen ureum „een volumen kwikoplossing heeft toegevoegd, waarin „zich 77 deelen kwikoxyde bevinden.

„Voegt men bij de ureumoplossing niet meer „kwikoplossing dan juist noodig is ter praecipitatie, „dan blijft het mengsel, met koolzure natron samen „gebracht, wit; laat men het echter eenige uren „staan, dan verandert de samenstelling van het „neerslag, het wordt kristallijn, en de bovenstaande „vloeistof geeft met alkalien een geel neerslag. In „zure oplossing namelijk gaat de verbinding met 4 „aeq. kwikoxyde langzamerhand over in eene, die „minder oxyde bevat, m. a. w. een deel van het „kwikoxyde treedt weer in oplossing.”

Om nu het punt te treffen, waarbij al het ureum gepraecipiteerd is, of waarbij men naar LIEBIG, de noodige hoeveelheid kwikoplossing heeft toegevoegd om de verbinding met 4 aeq. HgO te doen ontstaan,

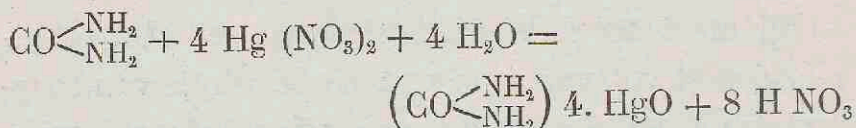
is neutralisatie met natriumcarbonaat noodzakelijk.

LIEBIG gaat nu aldus te werk:

Hij meet 40 cM³. urine af, voegt 20 cM³. barytmengsel (1 vol. van eene verzadigde solutie van baryumnitrat en 2 vol. van een verzadigde oplossing van baryumhydroxyde) toe, om sulphaten en phosphaten te praecipiteeren, filtreert door een droog filtrum en meet voor iedere analyse 15 cM³. af. Daarbij laat hij, zonder vooraf te neutraliseeren, uit een buret, onder onophoudelijk omroeren, eene getitreerde kwikoplossing vloeien, waarvan 20 cM³. overeenkomen met 10 cM³. ureumoplossing van 2%, en neemt, zoodra de massa niet dikker wordt, eene proef. Te dien einde brengt hij eenige droppels van het mengsel met eene glasstaaf op een horlogeglas, en laat van den rand daarvan eenige droppels natriumcarbonaat vloeien. Behoudt het mengsel nog eenige secunden de witte kleur, dan is er nog vrij ureum aanwezig. Hij laat dan nog eenige droppels kwikoplossing toevloeien, onderzoekt weer en herhaalt dit zoo dikwijls, totdat een klein gedeelte van de massa met natriumcarbonaat eene gele kleur geeft. Het verbruikte kwiknitrat wordt nu afgelezen, maar kan niet zonder eenige correctie als maat voor de hoeveelheid van het ureum gebruikt worden. LIEBIG toch zegt:

„De kwikoplossing, die altijd gebruikt wordt, „is op eene ureumsolutie van 2% getitreerd en wel „zoodanig, dat 20 cM³. er van overeenkomen met 10

„cM³. ureumoplossing van 2%. Volgens de reeds
„genoemde vergelijking:



„vereischen 200 mgr. ureum 1440 mgr. kwikoxyde,
„terwijl uit de analyse blijkt, dat de 20 cM³. van
„de kwikoplossing, die met 200 mgr. ureum over-
„eenkomen, 1544 mgr. kwikoxyde bevatten. Iedere
„cM³. van de steeds gebruikte kwikoplossing bevat
„dus $\frac{1544 - 1240}{20} = 5,2$ mgr. kwikoxyde meer dan
„volgens de vergelijking noodig is.”

Titreert men nu niet 10 cM³. ureumoplossing
van 2%, maar 15 cM³., dan heeft men ook, naar
LIEBIG, 30 cM³. kwikoplossing noodig. Die 30 cM³.
kwikoplossing bevatten $30 \times 5,2 = 156$ mgr. kwik-
oxyde boven de theoretische hoeveelheid en daar
de vloeistofmassa nu $15 + 30 = 45$ cM³. bedraagt,
bevat iedere cM³. daarvan $\frac{156}{45} = 3,47$ mgr. kwik-
oxyde meer dan volgens de vergelijking noodig is.

Wanneer men niet 15 cM³. ureumoplossing van 2%
maar 15 cM³. van 4% gebruikt en men voegt
daaraan toe 2×30 cM³. kwiknitraat, dan heeft
men in het geheel een volumen van $60 + 15 =$
 75 cM³., die een overmaat van $60 \times 5,2 = 312$ mgr.
kwikoxyde bevatten, d. i. per cM³. $\frac{312}{75} = 4,16$ mgr.

Bij de titratie van 15 cM³. ureumoplossing van

2 % was eene overmaat van 3.47 mgr. kwikoxyde per cM^3 . en bij de titratie van 15 cM^3 . ureumoplossing van 4 % eene overmaat van 4.16 mgr. kwikoxyde per cM^3 . aanwezig. Om de reactie met natriumcarbonaat (gele verkleuring) te verschijn te roepen, blijkt een overmaat van 3.47 mgr. kwikoxyde voldoende te zijn. In het tweede geval, waarbij 4.16 mgr. in overmaat is, is dus de gele verkleuring reeds lang verschenen en wel, volgens LIEBIG, wanneer niet 60 maar 59,37 cM^3 . kwikoplossing toegevoegd zijn. Het ureumgehalte van eene vloeistof, die meer dan 2% bevat, schijnt dus lager dan het werkelijk is.

Om die fout te vermijden schrijft LIEBIG voor: „op iedere 15 cM^3 . urine voor het daarmede overeenkomende aantal cM^3 . kwikoplossing, die men boven de gewone hoeveelheid, namelijk 30 cM^3 . aanwendt, het halve aantal cM^3 . water vóór de proef met natriumcarbonaat bij het mengsel te voegen”. Verbruikt men bijv. 50 cM^3 . kwikoplossing op 15 cM^3 . urine, dus 20 meer dan 30, dan voegt men 10 cM^3 . water toe vóór de proefnemingen met koolzure soda.

Om dezelfde reden moet men in het geval, dat het ureumgehalte slechts 1% bedraagt (dus lager dan het normale), aan de 15 cM^3 . urine niet 15 cM^3 . kwikoplossing, maar 15.3 cM^3 . toevoegen. Om die fout, welke het ureumgehalte vergroot, te compenseeren, stelt LIEBIG voor: „bij verdunde urine voor iedere 5 cM^3 . kwikoplossing, die men minder dan 30 cM^3 . verbruikt, van het verbruikte aantal cM^3 .

„kwikoplossing 0.1 cM³. af te trekken.” Verbruikt men dus voor 15 cM³. urine 25 cM³. kwik, d. i. 5 cM³. te weinig, dan herleidt men het verbruikte aantal cM³. kwikoplossing tot $25 - 0.1 = 24.9$ cM³.

Tot de stoffen, welke bij aanwezigheid van kwiknitraat eene zekere hoeveelheid daarvan in beslag nemen, zooals de sulphaten en phosphaten, en die daarom ook vooraf verwijderd worden, moet ook het chloor gerekend worden.

Gebruik makende van de eigenschap van mercuridnitraat om in een mengsel van NaCl en ureum, eerst al het chloor in den vorm van het oplosbare mercuridchloride te binden, alvorens het ureum aan te tasten, voegt LIEBIG bij urine zóólang mercuridnitraat, tot dat zich een neerslag begint te vormen van ureum-kwikoxyde. Het aantal cM³., tot dusverre verbruikt, is een maat voor het NaCl. In dezelfde vloeistof bepaalt hij door verdere toevoeging van kwiknitraat het ureum.

Deze methode vereischt, dat het kwik volkomen vrij van bismuth en antimonium zij. Anders verkrijgt men in plaats van eene heldere vloeistof, hoofdzakelijk bestaande uit een mengsel van ureum, mercuridchloride en natriumnitraat, eene sterk opaliseerende, waarin het verschijnen van een praecipitaat moeilijk is waar te nemen.

Een groot bezwaar echter is gelegen in het feit, dat wanneer het salpeterzuur, dat vrij komt bij de inwerking van ureum op kwiknitraat, door koolzure soda geneutraliseerd wordt, zich ook

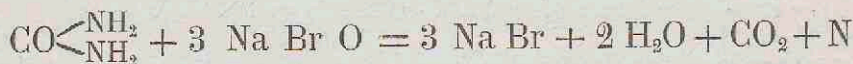
natriumhydrocarbonaat vormt. Nu wordt sublimaat door natriumhydrocarbonaat niet gepræcipiteerd. Is de hoeveelheid salpeterzuur, die ontstaan is, en dus ook de hoeveelheid Na H C O_3 groot ten opzichte van het Hg Cl_2 , dan zal het laatste, al is er ook $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ aanwezig, geene gele verkleuring teweegbrengen. Maar is de hoeveelheid Na H C O_3 niet voldoende om al het Hg Cl_2 opgelost te houden, dan geeft het laatste reeds een geel præcipitaat met $\text{Na}_2 \text{CO}_3$, zonder dat er vrij mercuridnitraat behoeft aanwezig te zijn. Daarom is men gewoon bij ureumtitraties, waar het op nauwkeurigheid aankomt, eerst het chloor afzonderlijk te bepalen, en dan juist zooveel zilvernitraat toe te voegen als noodig is om het chloor te præcipiteeren, en het chloorzilver door filtratie te verwijderen.

De methode van LIEBIG is, hoewel volstrekt niet zoo tijdroovend als die van HEINTZ-RAGSKY en BUNSEN, geenszins zonder gebreken. Met het ureum namelijk worden neergeslagen: urinezuur (uraten), kreatinine, kleurstoffen, enz., enz., zoodat men altijd een te hoog ureumgehalte vindt.

Toch zijn naar LIEBIG's voorschrift honderden titraties uitgevoerd, en op de resultaten physiologische theorieën gebouwd; want afgezien van genoemd bezwaar, werd de methode algemeen als juist erkend, althans niemand heeft ooit laten blijken, dat hij haar aan eene goede contrôle onderworpen had. Misschien uit ontzag voor den grooten meester? In 1880 eerst, dus 27 jaren nadat

LIEBIG zijne methode had gepubliceerd, verscheen echter eene hoogst interessante verhandeling van Dr. PFLÜGER¹⁾, Hoogleeraar in de Physiologie te Bonn, waarin LIEBIG's voorschrift aan eene strenge critiek wordt onderworpen, PFLÜGER toonde daarin aan, dat het onjuistheden bevatte, en door een ander diende vervangen te worden. Hij wijzigde LIEBIG's voorschrift dan ook zeer essentieel, bepaalde de wijze van neutralisatie en stelde eene geheel andere correctie voor, dan die welke LIEBIG bezigde.

Door te spreken over PFLÜGER's onderzoek, heb ik even de chronologie uit het oog verloren, maar hervat die, door nu KNOP²⁾ tot zijn recht te laten komen. Deze namelijk ontleedde ureum door onderbromigzure natron, hetgeen hij voorstelde door de vergelijking:



en bepaalde het volumen van de vrijgekomen stikstof.

1 gr. ureum moest theoretisch 371,37 cM³. stikstof (bij 0° en 760 m.M) leveren, terwijl LECONTE³⁾ slechts 340 cM³., HÜFNER⁴⁾ 354,33 cM³. en andere onderzoekers weer een ander aantal cM³. stikstof verkregen.

¹⁾ PFLÜGER's Archiv. für die gesammte Physiologie des Menschen und der Thiere Bd. XXI.

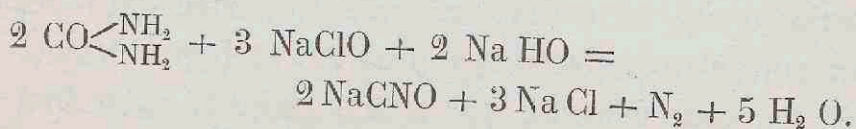
²⁾ Chem. Centralblatt. Jahrg. 1860, S. 244; Jahrg. 1870, S. 132 en 204

³⁾ Comptes rend. Ann. 1858, p. 47, 237.

⁴⁾ Zeitschrift f. physiol. Chem. I, S. 350.

MÉHU ¹⁾ merkte op, dat het deficit grooter was, naarmate de hypobromietoplossing meer verdund en de temperatuur lager was.

FENTON ²⁾ zocht de verklaring van het verschijnsel in de vorming van Cyaanzuur, en stelde de volgende vergelijking op:



Hij beweerde namelijk cyaanzuur aangetoond te hebben, terwijl FOSTER ³⁾ zijn resultaat bevestigde en dit van hypochloriet op hypobromiet uitbreidde.

FAUCONNIER ⁴⁾ meende het deficit van stikstof aan de vorming van salpeterzuur te moeten toeschrijven, en wilde daardoor ook het door MÉHU ⁵⁾ gevonden feit verklaren, dat bij aanwezigheid van een tienmaal zoo groote hoeveelheid rietsuiker of druivensuiker, de stikstof volkomen vrij wordt. Hij kon echter MÉHU's proeven alleen bevestigen ten opzichte van druivensuiker. ESBACH ⁶⁾ en JAY ⁷⁾ namen het merkwaardige verschijnsel waar, dat zij uit zuiver ureum, bij aanwending van eene voldoende hoe-

¹⁾ Bullet. de la Soc. Chim. **33**, p. 419.

²⁾ Journal of the Chem. Soc. **33**, p. 300.

³⁾ Journ. of the Chem. Soc. **35**, p. 122.

⁴⁾ Bullet. de la Soc. Chim. **33**, p. 102.

⁵⁾ Comptes rendus **89**, p. 175 en 486.

⁶⁾ Comptes rend. **89**, p. 417 en 547.

⁷⁾ Bull. de la Soc. Chim. **33**, p. 105; **34**, p. 89.

veelheid suiker, zelfs meer dan de theoretische hoeveelheid stikstof (?) verkregen.

Over de reden, waarom men bij de inwerking van broomloog en eau de Javelle op ureum een stikstofdeficit verkrijgt, zijn de meeningen op het oogenblik verdeeld. Het beste middel, om de kwestie op te lossen, zal m. i. wel zijn, dat men uitgaat van zuiver hypobromiet of hypochloriet, de werking daarvan op ureum nagaat, en indien men zien zal, dat zoodoende de theoretische hoeveelheid stikstof verkregen wordt (iets wat ik hoogst waarschijnlijk vind), zal men tot het besluit moeten komen, dat er in de broomloog ook andere stoffen voorkomen, die op het ureum invloed uitoefenen.

Ik hoop mij spoedig met de praktische uitvoering van dit plan bezig te houden.

Afgezien van de tegenwoordige onzekerheid omtrent de oorzaak van het deficit, levert de genoemde methode van ureumbepaling als stikstof het bezwaar op, dat wanneer men uit ééne bepaling de hoeveelheid ureum in de urine die in 24 uren afgescheiden is, berekent, eene fout omstreeks 750 maal vergroot wordt.

Volgens het voorschrift toch gebruikt men 5 cM³. ureumoplossing van omstreeks 1%; en daar urine gem. 2½% ureum bevat en dagelijks gem. 1500 cM³. worden afgescheiden, wordt eene fout in de proef, voor de 1500 cM³. urine ongeveer 750 maal vergroot. Bovendien leveren gas-analyses ook andere bezwaren op.

In 1875 bedacht PLEHN ¹⁾ eene methode, volgens welke hij van grootere hoeveelheden urine kon uitgaan. Hij liet namelijk zoolang broomloog bij ureum droppelen, totdat de gasontwikkeling ophield. Wist hij nu welke hoeveelheid broomloog overeenkwam met eene bepaalde hoeveelheid ureum, dan meende hij zoo het ureum in urine te kunnen bepalen. Hij zorgde altijd, dat 1 cM³. van zijne loog overeenkwam met 0.02 gr. ureum. Daartoe vermengde hij 5 cM³ Br met 50 cM³ NaOH-oplossing van 30—40 % en verdunde die vloeistof wanneer het noodig was.

Ongeveer in Mei van het vorige jaar kwam ik, bij het uitvoeren van de reactie van ureum met eau de Javelle, op het denkbeeld daarop eene titratie te baseeren. Ik wilde overmaat van eau de Javelle bij eene bepaalde hoeveelheid ureum voegen en de rest van de bekende hypochlorietoplossing na de proef terugtitreeren. De titratie van het hypochloriet moest geschieden door overmaat van eene oplossing van joodkalium toe te voegen, en het afgescheiden jodium te titreeren door arsenigzure natron en stijfselpap. Had ik bepaald, hoeveel eau de Jav. noodig was om 10 cM³. ureum van 2 % te oxydeeren, dan zou ik, omgekeerd, ook van eene onbekende ureum-

¹⁾ Über die Methode der Harnstoffbestimmung mittels unterbromigs natr. etc. Dissert Berl. 1875; Berichte chem. Ges. **8**, S. 582.

oplossing kunnen uitgaan en dan bepalen, hoeveel van het bekende eau de Javelle ter oxydatie noodig was.

In dien zin deed ik voorloopige proeven aan het Physiologisch Laboratorium, maar staakte die weldra door bijzondere omstandigheden. In Januari 1883 kon ik mijn plan echter weer opvatten. Ik besloot toen, met het oog op de bereiding, geen eau de Javelle maar broomloog te gebruiken, die gemaakt werd door eene oplossing van bijtende soda met broom te schudden.

Ofschoon het verdwijnen van de blauwe jood-amylumkleur eene scherpe grensreactie mag genoemd worden, kreeg ik toch slechte, onderling afwijkende resultaten. Spoedig echter had ik de oorzaak daarvan opgespoord. Wanneer ik bij broomloog overmaat van zuiver joodkalium had gevoegd en vervolgens een zuur, dan werd eene aequivalente hoeveelheid jodium afgescheiden. Dat jodium moest nu getitreerd worden met arsenigzure soda. Daarvoor was echter noodzakelijk, dat de vloeistof met eene zeer groote overmaat van natriumcarbonaat bedeed werd. Wat gebeurde nu? Het natriumcarbonaat nam een deel van het vrije jodium op, en vormde daarmede natriumjodide, waarvan het jodium dus niet meer door arsenigzure soda behoefde opgenomen te worden. Daarvan heb ik mij overtuigd, doordien ik vast jodium met eene oplossing van koolzure soda schudde; de vloeistof werd bruin (door eene oplossing van jodium in jood-

natrium), de vaste stof verdween en eindelijk werd de vloeistof geheel kleurloos. Ik wendde mij dus tot eene andere titratiemethode van onderbromigzure natron. Bij de loog voegde ik namelijk overmaat van getitreerde arsenigzure soda en bepaalde het overvloedige arseniet door eene oplossing van jodium in joodkalium met behulp van amyllum.

Inmiddels gelukte het mij, na veel moeite, in het bezit te komen van eene verhandeling, door QUINQUAUD geschreven in de *Moniteur Scientifique* (II. 3^e Serie) en getiteld: „Dosage de l'urée.”¹⁾

Hierin beschrijft hij zijne titratiemethode, die daarop neerkomt, dat er overmaat van broomloog²⁾ bij ureum gevoegd wordt, na de reactie overmaat van arsenigzure soda en indigozwavelzuur en ten laatste bij de overvloedige arsenigzure soda zooveel broomloog gedroppeld wordt, totdat de geelgroene kleur verdwijnt. Zijne onderzoekingen waren echter volstrekt niet van dien aard, dat ik mijn plan behoefde te wijzigen of op te geven.

¹⁾ Uittreksel in *Zeitschrift für anal. chem.* Jahrg. 1882.

²⁾ QUINQUAUD en ook al degenen, die vóór hem de bepaling van ureum bestudeerden, door middel van de stof, die men verkrijgt wanneer eene oplossing van NaOH met Br. wordt geschud, noemen de vloeistof hypobromiet of onderbromigzure natron. Duitsche onderzoekers spreken ook wel eens van „Bromlauge”, maar het schijnt hun onverschillig te wezen, welke van beide namen zij gebruiken. Het hypobromiet toch is volgens hen het eenige werkzame bestanddeel ten opzichte van het ureum. Ik noem die vloeistof voortaan broomloog, om redenen, die in het tweede Hoofdstuk zullen uiteengezet worden.

QUINQUAUD's methode verschilt van de mijne, behalve in de eindreactie, hoofdzakelijk daarin, dat deze eene loog voorschrijft, die de theoretische hoeveelheid stikstof levert, terwijl voor de mijne de sterkte der loog geheel onverschillig is. Eene uiteenzetting van het een en ander hoop ik in Hoofdstuk II te geven, terwijl Hoofdstuk I eene studie over PFLÜGER's verhandeling zal bevatten. Bij een nauwgezet nalezen daarvan toch, bleek mij dat diens correctieformule eene onjuistheid bevatte en hij, op het punt van neutralisatie, onnauwkeurigheden had begaan.

Om het historisch overzicht van de quantitative ureumbepalingen zooveel mogelijk tot den jongsten datum uit te strekken, moet ik nog vermelden dat DUGGAN ¹⁾, door ureum eerst met natronloog te vermengen en dan broom toe te voegen, bij 15 proeven meer dan 99% stikstof heeft verkregen.

¹⁾ Amer. chem. Journ. 4, p. 47--49. Chem. Centralbl. 1882, s. 645.

HOOFDSTUK I.

De Ureumtitratie door middel van Kwiknitraat.

A. Pflügers critiek op Liebig's voorschrift.

Het zwaartepunt van PFLÜGER's onderzoekingen ligt in het door hem gevondene feit, dat men voor eene bepaalde hoeveelheid ureum eene quantiteit kwiknitraat noodig heeft, afhankelijk van het aantal malen dat men het vrijgekomen zuur verzadigt, en het tijdstip waarop men het doet. LIEBIG heeft die twee factoren uit het oog verloren en, zooals PFLÜGER opmerkt, de fout gemaakt, te veronderstellen dat wanneer men bij eene oplossing van het lichaam A die van een tweede lichaam B en van een derde lichaam C voegt, welke beiden chemische werking op A uitoefenen, het onverschillig is voor het eindresultaat, in welke volgorde B en C bij A gevogd worden.

PFLÜGER gaat uit van eene kwikoplossing, die eene zoodanige sterkte bezit, dat, wanneer hij (in

plaats van 20) 19.7 cM³. daarvan in één straal bij 10 cM³. ureumoplossing van 2 % laat vloeien en dan onmiddellijk het vrije zuur door 11.4 cM³. normaal natriumcarbonaat (53 gr. per Liter) ¹⁾ verzadigt, nog 0,3 cM³. kwiksolutie noodig is om den index voort te brengen (d. w. z. opdat een droppel van de sneeuw witte massa, uit het beker-glas genomen, met een droppel koolzure soda eene gele verkleuring geeft).

Om nu den invloed van de wijze van neutralisatie te bestudeeren, gaat hij uit van dezelfde hoeveelheid ureum van genoemde concentratie en van gemelde kwiksolutie, verzadigt nu echter niet nadat 19.7 cM³. daaraan zijn toegevoegd, maar telkens na toevoeging van 2 cM³. kwiknitraat. De index verschijnt, in plaats van bij 20, nu bij 17.2 zwak, maar bij 17.3 zeer krachtig.

Neutraliseert hij telkens na toevoeging van 4 cM³. kwiknitraat dan verschijnt de index bij 17.4.

Laat PFLÜGER in één straal 17.3 cM³. toevloeien en neutraliseert hij, dan zijn in het geheel 18.2 cM³. kwiknitraat noodig; doet hij het bij 19.5 dan is de index bij 19.9 gelegen; en eindelijk wordt, bij toevoeging van 19.7 cM³. de index bij 20 te voorschijn ge-roepen. Tevens vindt PFLÜGER, dat de index ook bij 20 verschijnt, wanneer hij bij 19.8 verzadigt en ook wanneer hij bij 19.9 neutraliseert; in het laatste geval echter een weinig zwakker.

¹⁾ LIEBIG's oplossing van Na₂CO₃ heeft eene willekeurige sterkte.

Vervolgens laat hij 20 cM³. toevloeien, neutraliseert, vindt den index bij 20, maar zwak, en ziet, dat er nog 0.15 cM³. kwiknitraat noodig is om den index de gewone sterkte te geven. De massa krijgt echter door de onmiddellijke toevoeging van 20 cM³. eene gele kleur, terwijl in andere gevallen de massa er sneeuw wit uitziet. Neutraliseert hij bij 20.2 cM³. kwiknitraat, dan wordt de massa zelfs bruin. Om gele of bruine verkleuring zooveel mogelijk te voorkomen, — iets, wat noodig is, omdat de index juist in het te voorschijn treden van eene gele kleur bestaat — verzadigt PFLÜGER reeds, nadat de noodige hoeveelheid kwiknitraat minus 0.2 tot 0.4 cM³. is toegevoegd; in het genoemde geval, bij de vaststelling van de kwiksolutie, in plaats bij 20 reeds bij 19.7.

De vraag ligt voor de hand, hoeveel natrium-carbonaat gebruikte PFLÜGER telkens om het vrije salpeterzuur te verzadigen? Daartoe geeft hij het volgende lijstje:

1	cM ³ .	kwikoplossing	heeft noodig	0.5787	cM ³ .	normaal Na ₂ CO ₃	oplossing.
2	"	"	"	1.1574	"	"	id.
3	"	"	"	1.7361	"	"	id.
4	"	"	"	2.3148	"	"	id.
5	"	"	"	2.8935	"	"	id.
.
.
.
.
18	"	"	"	10.4166	"	"	id.
19.7	"	"	"	11.4	"	"	id.

Hij zegt dan: „Ik voeg bij 10 cM³. ureumoplossing „(0.2 gr.) eerst 2 cM³. kwikoplossing, dan 1.15 sodaopl. „en ga zoo volgens de tabel voort, terwijl ik telkens na „toevoeging van 2 cM³. kwikoplossing neutraliseer „door toevoeging van dát volumen normaal-soda- „oplossing, dat de tabel aangeeft.” En daarop laat hij volgen: „*Est is bemerkenswerth, dass die zur „Neutralisation nöthigen Volumina der Sodalösung „der Quecksilberlösung proportional sind. Ich habe „mich hiervon jedesmal mit Reagenspapier überzeugt.*”

Heeft PFLÜGER nagegaan hoe de ter praecipitatie van eene bepaalde hoeveelheid ureum noodige quantiteit kwiknitraat afhangt van de wijze van neutralisatie, dan acht hij het van belang te onderzoeken hoe LIEBIG verzadigde, want daardoor zou eenigermate een oordeel kunnen worden geveld over de juistheid der tot dusverre uitgevoerde titraties. Uit LIEBIG's stuk van het jaar 1853 is het PFLÜGER vrij duidelijk, dat de sterkte der fundamenteele kwikoplossing vastgesteld werd door eene niet-alterneerende titratie (éénmaal, en wel dicht bij het einde, neutraliseeren) en dat het onderzoek naar onbekende ureumoplossingen werd uitgevoerd met alterneerende neutralisatie (beurtelings kwiknitraat en koolzure soda). Hoeveel maal geneutraliseerd werd, staat niet vermeld; LIEBIG zegt slechts van „van tijd tot tijd”. PFLÜGER besluit dan, dat alle theorieën, die gegrond zijn op de uitscheiding van ureum, herzien moeten worden.

Hoe groot het verschil in resultaat kan zijn,

kregen door de niet-alterneerende en de alterneerende neutralisatie, kan het voorbeeld aantoonen, dat wij reeds aanvoerden. Bij toepassing van de niet-alterneerende titratie zijn voor 10 cM³. ureum-oplossing 2 %, 20 cM³. kwiknitr. noodig; bij toepassing van de alterneerende methode (telkens 2 cM³. kwiknitr.) 17.2; een verschil dus van

$$\frac{20 - 17.2}{20} \times 100 = 14 \%$$

Daar het nu voor de juistheid der resultaten onverschillig is welke van beide methoden men volgt, indien men slechts consequent blijve, kiest PFLÜGER de niet-alterneerende, de „*stetige*”, omdat deze het minst tijdroovend is. Ik zal nauwkeurig de uitvoering van zijne methode weergeven.

B. De niet-alterneerende Ureumtitratie met Mercuridnitraat, volgens Pflüger.

Men legt eene plaat van kleurloos glas op een zwarten doek en laat de kwikoplossing in de ureum-solutie vloeien, zonder te neutraliseeren. Van tijd tot tijd neemt men een droppel, brengt dien op de glasplaat en legt daarnaast een flinken droppel bicarbonas-sodae zoodanig, dat zij elkander aanraken, en zich slechts gedeeltelijk vermengen. Aanvankelijk blijft de witte kwikoplossing wit, dan treedt een oogenblik in, waarop zij geel wordt, dat echter nog verre van het juiste tijdstip verwijderd is.

Men wacht, totdat de gele kleur ten volle te voorschijn getreden is en roert dan met de glasstaat beide droppels goed door elkander. De gele kleur verdwijnt weer, het neerslag wordt sneeuwwit. Men laat alle droppels ter vergelijking liggen. Bijzonder goed ziet men de kleur wanneer men, door helling van de plaat, het neerslag, dat bijna evenals kwik rolt, zich op een hoopje doet samenvakken. Gaat men nu verder met de toevoeging van kwiknitraat, dan treedt er een tijdstip in, waarop de gele kleur, bij de vermenging van het witte neerslag met bicarbonaat, niet meer verdwijnt. Nu is het oogenblik tot neutralisatie aangebroken. Men is slechts *weinig*e tienden van een cm^3 . van het juiste punt verwijderd.

Heeft men langen tijd gebruikt om het punt te vinden, waarbij de gele kleur door bicarbonaat niet meer verdwijnt, dan gelukt gewoonlijk de neutralisatie niet meer; de vloeistof wordt dan door toevoeging van soda, ofschoon zij nog sterk zuur is, min of meer geel. Er blijft niets over dan de proef met eene nieuwe hoeveelheid ureum te hervatten. Bij eene tweede proef laat men echter het gevonden volumen kwikoplossing in *één* *straat* toevloeien en neutraliseert *dadelijk*, terwijl men de massa voortdurend omschudt. „*Man weiss ja genau vorher aus den Versuchen bei der „Stellung der Quecksilberlösung, wie viel Normalsoda „lösung nöthig ist zur Neutralisation eines bestimmten „Volums Quecksilberlösung.*”

Na de neutralisatie heeft men met de verdere bepaling den tijd, daar de ware index na eenige uren, ofschoon verzwakt, wecr kan te voorschijn geroepen worden.

Wanneer men bijv. bij 10 cM³. ureumoplossing van 2 % de juiste hoeveelheid kwikoplossing minus 0.3 cM³. dus 19.7 cM³. in één straal heeft laten vloeien ¹⁾ en *langen tijd* wacht voordat men neutraliseert, wordt de vloeistof, bij toevoeging van soda spoedig geelbruin, ofschoon zij nog sterk zuur is. Die gele kleur wordt, wel is waar, door roeren zwakker, maar zij verdwijnt zelfs na eenige uren niet; de proef is mislukt. Laat men echter een minimum van tijd tusschen de toevoeging van kwiknitraat en de neutralisatie verloopcn, dan blijft het neerslag sneeuw wit, zelfs wanneer de reactie alkalisch geworden is. Is de massa wil gebleven, nadat 11.4 cM³. Na₂CO₃ oplossing zijn toegevoegd, dan heeft men in dit geval nog 0,3 cM³. kwiknitraat toe te voegen, om den index te voorschijn te roepen.

De waarneming van den index, die in dit geval bij 20 verschijnt, is zeer scherp, omdat men gemakkelijk ziet, of het witte neerslag een gelen zoom verkrijgt, waar het met de sodaoplossing in aanraking komt. De indicatie is het schoonst *wanneer het gelukt eene vermenging van beide drop-pels zooveel mogelijk te vermijden.* Het neerslag der

¹⁾ Zie pg. 20 bovenaan.

kwikoplossing moet zich als eene ecompacte massa duidelijk van de omgevende sodaoplossing afscheiden.

De oorzaak van het verschijnsel, dat gele verkleuring optreedt, terwijl de massa nog zuur is, is deze, zegt PFLÜGER, dat met de vermeerdering van het neerslag, bij toevloeiing der kwikoplossing, ook het vrije salpeterzuur toeneemt, dat oplossend inwerkt op een deel van het reeds gepraecipiteerde ureumkwikoxyde. Wanneer men aan de oplossende werking van het salpeterzuur vóór de neutralisatie tijd geeft, dan wordt de vloeistof zóó rijk aan mercuridnitraat, dat bij neutralisatie zich op vele punten zoo groote hoeveelheden kwikoxyde-moleculen vormen, dat niet allen een ureum-molecule kunnen vinden, terwijl zij in statu nascendi verkeeren; er scheidt zich dus kwikoxyde of een basisch zout af.

Evenals LIEBIG, vindt ook PFLÜGER, dat dezelfde gewichtshoeveelheid ureum, opgelost in verschillende hoeveelheden water een verschillend aantal cM^3 kwikoplossing nodig heeft, zoekt experimenteel de verschillen daarvan met het volumen kwiknitraat, noodig voor de normale ureumoplossing (2%) en tracht die verschillen, onder den naam van correctie in eene formule weer te geven.

De correctie C is dan: $-(V_1 - V_2) \times 0.08 \text{ cM}^3$,
waarin V_1 = het volumen der ureumoplossing + het volumen der sodaoplossing, die tot neutralisatie gebruikt wordt, + het vol. van andere vloeistoffen, die tot eenig doel mochten toegevoegd zijn;

V_2 = het volumen der verbruikte kwikoplossing.

Eerste voorbeeld ¹⁾:

10 cM³. ureumoplossing van 2% zijn vermengd met 10 cM³. water; toevoeging van 20.8 cM³. van de getitreerde kwikoplossing (10 cM³. ur.-opl. 2% = 20 cM³. kwikopl.); neutralisatie door 13.95 cM³. normaal sodaoplossing; de index verschijnt bij 21 cM³.

$$V_1 = 10 + 10 + 13.95 = 33.95$$

$$V_2 \qquad \qquad \qquad = 21$$

$$V_1 - V_2 \qquad \qquad \qquad = 12.95$$

dus $G = -(V_1 - V_2) \times 0.08 = -12.95 \times 0.08 = -1.036$

De juiste waarde wordt dan: $21.0 - 1.0 = 20.0$

Wanneer PFLÜGER dit voorbeeld geeft, merkt hij nog het volgende op:

„LIEBIG heeft bij zijne correctie het volumen der „sodaoplossing niet in aanmerking genomen, ofschoon „hij uitdrukkelijk zegt met „verdunde” sodaoplossing „gewerkt te hebben; maar afgezien daarvan, blijft „zijne correctie toch onjuist. LIEBIG toch zou aldus „gerekend hebben in dit geval: ²⁾ „ „Ik heb 10 cM³. „ „ur.-opl. van 2% + 10 cM³. water = 20 cM³. ur.-opl. „ „van 1%. Het dubbele is 40. Wanneer ik nu van „ „40 cM³. de verbruikte kwikoplossing = 21 cM³. „ „aftrek, blijft 19 over. Daar nu op iedere 5 cM³. „ „die men minder dan het dubbele volumen ureum-

¹⁾ PFLÜGER's Archiv. **21**, pg. 267 bovenaan.

²⁾ Zie pg. 9 onderaan.

„ „oplossing gebruikt, 0,1 cM³. moet afgetrokken
 „ „worden, is de correctie 0.4 cM³.” ”

PFLÜGER trekt meer dan het dubbele af.

*Tweede voorbeeld*¹⁾:

In een tweede voorbeeld laat PFLÜGER eene toepassing van zijne correctie-formule zien voor ureumoplossingen van $\frac{1}{2}$ ‰.

20 cM³. van eene oplossing, die 0.2 gr. ureum bevat, + 20 cM³. water; toevoeging van 22.2 cM³. getitreerde kwiksolutie; neutralisatie door 15.35 cM³. normaal sodaopl; geen index, deze verschijnt bij 22.6.

De berekening voor de correctie is:

$$\begin{array}{r}
 20.00 \text{ cM}^3. \text{ ur.-opl. van } 1 \% \\
 20.00 \text{ „ water} \\
 15.35 \text{ „ norm. sodaopl.} \\
 \hline
 55.35 \text{ cM}^3. \\
 22.60 \text{ „ verbruikte kwikopl.} \\
 \hline
 32.75 \text{ cM}^3.
 \end{array}$$

$$C = - 32.75 \times 0.08 = - 2.6 \text{ cM}^3.$$

De juiste waarde is dus: $22.6 - 2.6 = 20.0$.

Naar LIEBIG is de correctie:

$$\frac{2 \times 40 - 22.6}{5 \times 10} = - 1.15 \text{ cM}^3.$$

Het is duidelijk, dat PFLÜGER, met het oog op de toepassing moet onderzoeken, of er evenredigheid

¹⁾ PFLÜG. Arch. pg. 267 onderaan.

bestaat tusschen kwikverbruik en ureumgehalte, m. a. w. indien b.v. 10 cM³. ur. opl. van 2 % correspondeeren met 20 cM³. kwiknitraat of dan ook 20 cM³. van diezelfde ureumoplossing overeenkomen met 40 cM³. kwiknitraat en ook of 10 cM³. ureumopl. van 4 % correspondeeren met 40 cM³. kwiknitraat. En inderdaad vindt hij dat er proportionaliteit bestaat, maar slechts bij toepassing van zijne correctieformule.

Met het oog op mijne critiek wil ik ook over dit punt een paar voorbeelden aan zijne verhandeling ontleenen.

Eerste voorbeeld ¹⁾ :

Hij laat bij 30 cM³. ureumoplossing van 1 % in één straal 31 cM³. kwikoplossing vloeien, neutraliseert met 18 cM³. gaat dan verder met de toevoeging van kwiknitraat, zonder neutralisatie, en vindt dat de index bij 31.3 verschijnt.

30.0 cM³. ureumopl. van 1 %

18.0 „ normaal sodaopl.

48.0 cM³.

31.3 „ verbruikte kwikopl.

16.7 cM³.

$$C = - 16.7 \times 0.08 = - 1.336.$$

De juiste waarde wordt dus : 31.3 - 1.3 = 30.0 cM³.

Zonder toepassing van de correctieformule vindt hij voor 20 cM³. ureumopl. van 1 % ²⁾ 21 cM³. kwik-

¹⁾ PFLUG. Arch. pg. 271 onderaan.

²⁾ Zie pg. 27 boven.

nitraat en voor 30 cM³. ur.-opl van dezelfde concentratie 31.3; terwijl de evenredigheid moest geven:

$$\frac{21}{2} \times 3 = 31.5 \text{ cM}^3.$$

Tweede voorbeeld: ¹⁾

5 cM³. ur.-opl. van 2 ‰, daarbij 15 cM³. water, zoodat er 20 cM³. van eene oplossing van 1/2 ‰ aanwezig zijn. In één straal laat hij 11.1 cM³. kwiksolutie toevloeien, neutraliseert door 6.48 cM³. normaal sodaopl. en vindt den index nog niet. Deze verschijnt bij 11.2 cM³.

De berekening voor de correctie geeft:

20.0	cM ³ . ur.-opl. van 1/2 ‰
6.5	„ norm. sodaopl.
26.5	cM ³ .
11.2	„ verbruikte kwikopl.
15.3	cM ³ .

$$C = - 15.3 \times 0.08 = - 1.224.$$

De waarde is derhalve:

$$11.2 - 1.2 = 10 \text{ cM}^3. = 0.1 \text{ gr. ureum.}$$

Na toepassing van de correctie-formule bestaat er dus naar PFLÜGER evenredigheid tusschen kwikverbruik en ureumgehalte. Zonder toepassing daarvan vindt hij voor 0.2 gr. ureum in eene opl. van 1/2 ‰ ²⁾ 22.60 kwikopl. en voor 0.1 gr. ureum,

¹⁾ PFLÜG. Arch. pg. 272 midden.

²⁾ Pg. 28.

in eene oplossing van gelijke concentratie, 11.2 cM³. Zonder correctie bestaat er dus volgens hem *geene* evenredigheid.

C. Critiek op den vorm van Pflüger's Correctie-formule.

Het eerste wat mij in PFLÜGER's verhandeling als onjuist voorkwam, was, zooals ik reeds in de inleiding mededeelde, de vorm van zijne correctie-formule.

Hij gaat uit van kwiknitraat, waarvan 20 cM³. overeenkomen met 10 cM³. ur.-opl. van 2%, en ziet, dat, wanneer hij die 10 cM³. met water verdunt, eene grootere hoeveelheid kwiknitraat noodig is om den index voort te brengen. Het aantal boven de 20 cM³. noemt hij de correctie.

Nu is het toch wel duidelijk, dat de correctie voor de fundamenteele vloeistoffen, waarvan hij uitgaat, 0 behoort zijn. Wat blijkt echter bij de toepassing zijner formule:

$$\begin{array}{rcl} V_1 = 10 \text{ cM}^3 \text{ ur.-opl. } 2\% + 11.4 \text{ cM}^3 \text{ sodaopl.} & = & 21.4 \text{ cM}^3: \\ V_2 & & = 20 \text{ „} \end{array}$$

$$V_1 - V_2 = 1.4 \text{ cM}^3.$$

$$\text{derhalve } C = -1.4 \times 0.08 = -0.12.$$

Ofschoon, naar zijne formule, 10 cM³. ur.-opl. van 2% eigenlijk beantwoorden aan 20 - 0.12 = 19.88 cM³. kwikopl. zien wij hem toch in zijne geheele verhandeling het getal 20 gebruiken.

Maar afgezien van deze fout is het ook bevreemdend, waarom PFLÜGER aan zijne formule een vorm heeft gegeven, waarin de correctie optreedt als functie van het *verschil* van de som der volumina ureumoplossing, koolzure soda en andere vlocistoffen aan den eenen en het volumen der verbruikte kwikoplossing aan den anderen kant. Ik vind het zelfs onjuist; maar daarover meer bij de theoretische beschouwingen.

Ten slotte nog de opmerking, dat PFLÜGER hoegenaamd geen gronden, noch physische, noch chemische aangeeft, waarop hij juist dien vorm voor zijne correctie heeft gekozen.

D. Eigen onderzoek.

a. *Bereiding van de stoffen, die noodig zijn voor Pflügers titratie. Contrôle der buretten en maatflesschen.*

Alvorens over te gaan tot de contrôle van PFLÜGER's proeven, moet ik een oogenblik stilstaan bij de bereiding van de vloeistoffen, die daarbij noodig zijn, n.l.: ureumoplossing, kwiknitraat en eene normale oplossing van natriumcarbonaat.

I. UREUMOPLOSSING.

Het is natuurlijk van het hoogste belang, zekerheid te hebben omtrent de zuiverheid der stoffen, waarvan men bij onderzoekingen uitgaat.

Görlitz en was mij als zuiver geleverd. Het werd op een waterbad in absoluten alcohol zooveel mogelijk opgelost en de heete solutie in een verwarmingstrechter gefiltreerd.

Het ureum, door kristallisatie verkregen, was fraai wit, en werd tusschen filtreerpapier gedroogd. Die bewerking werd op dezelfde wijze herhaald, en het dus tweemaal omgekristalliseerde ureum in een exsiccator gedroogd.

Van de droge stof werden twee elementair-analyses gedaan, waaruit bleek, dat zij als zuiver mocht beschouwd worden.

1^{ste} Proef:

0.3054 gr. stof.	Berekend.
0.2228 „ CO ₂ = 19.90 % C	20.00 % C.
0.1849 „ H ₂ O = 6.73 „ H	6.67 „ H.

2^{de} Proef:

0.3466 gr. stof.	Berekend.
0.2534 „ CO ₂ = 19.94 % C	20.00 % C.
0.2093 „ H ₂ O = 6.71 „ H	6.67 „ H.

II. KWIKNITRAAT.

Het kwik, waarvan ik uitging, werd gezuiverd door het uit een trechter te laten vloeien, waarvan ik den hals in eene fijne punt uitgetrokken had, ten einde het metaal op vele plaatsen in aanraking te brengen met de dikke laag salpeterzuur, waardoor het moest vallen. Na zuivering met

salpeterzuur werd het met water gewasschen en gefiltreerd; het bleek van vreemde metalen volkomen vrij te zijn.

Nu moest de oplossing bereid worden. Daartoe nam ik 643.5 gr. kwik, overgoot dit met 1000 cM³. sterk salpeterzuur (spec. gew. 1.4), en verwarmde op een waterbad, totdat alles was opgelost, de vloeistof kleurloos was geworden en bij verdere toevoeging van HNO₃ zich geene bruine dampen meer ontwikkelden. De vloeistof gaf dan noch met zoutzuur, noch met chloornatrium eenige troebeling. Hydrargyrozout was dus afwezig. Volgens verdunde ik de vloeistof tot 8400 cM³. ongeveer, voegde zooveel salpeterzuur toe, dat verreweg het grootste gedeelte van het basische zout, hetwelk ontstaan was, opgelost was, liet 24 uren staan en filtreerde de bovenstaande heldere vloeistof af.

LIEBIG heeft, en naar hem ook PFLÜGER, een eenigszins anderen weg gevolgd. LIEBIG dampte de oplossing tot siroopdikte in; PFLÜGER dampte zoover in, tot de vloeistof een „*Stich in 's Gelbliche*” had, hetgeen, volgens hem, bewees, dat alle overmaat van salpeterzuur verjaagd en een spoor van basisch zout reeds voorhanden was; de vloeistof was nu veel te geconcentreerd en vormde eene eenigszins dikke siroop, die verdund moest worden, dikwijls ongeveer tot het tienvoudige volumen.

Meermalen heb ik opgemerkt, dat bij eene dergelijke verdunning kolossale hoeveelheden basisch

zout werden neergeslagen, die het kwikgehalte der oplossing natuurlijk sterk verminderden, en waardoor onzekerheid omtrent genoemd gehalte werd teweeggebracht, indien men namelijk verreweg het grootste gedeelte van het basische zout niet weer door salpeterzuur oploste. De methode van LIEBIG geeft dus aanleiding tot groot verlies van tijd en van salpeterzuur. Eerst heeft hij te veel salpeterzuur verdampt, dan moet hij weer zooveel bijvoegen, dat al het basisch zout, of liefst *bijna* al het basisch zout is opgelost. Van die latere toevoeging van salpeterzuur spreekt PFLÜGER in 't geheel niet, want, na indamping tot siroopdikte, voegt hij zooveel water toe, dat zijn areometer bij 20°.5 een specif. gew. van 1,0998 aanwijst. Het scheelt dan zeer weinig, of zijne oplossing heeft de gewenschte concentratie.

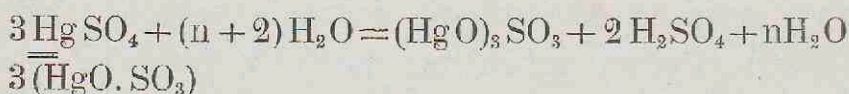
Dat er door veelvoudige verdunning van eene siroopdikke massa, die reeds basisch kwiknitraat bevat, veel van het laatste moet neergeslagen worden, is wel duidelijk uit de schoone onderzoekingen van DITTE ¹⁾ over de ontleding van kwiksulphaat, bismuthnitraat, antimoonchloruur en andere zouten door water.

Wat gebeurt toch, wanneer water op kwiksulphaat inwerkt?

Bij aanwezigheid van water wordt een deel

¹⁾ Comptes rendues **79**. pg. 915, 956, 1254.

van het HgSO_4 ontleed in basisch kwiksulphaat en vrij zwavelzuur, volgens deze vergelijking:



Hoeveel van het HgSO_4 ontleed wordt, hangt alleen af van de temperatuur en van de concentratie van het zwavelzuur, dat in de vloeistof aanwezig is. Voegt men bij een mengsel van neutraal kwiksulphaat, basisch kwiksulphaat, zwavelzuur en water (welke stoffen met elkander in evenwicht zijn), eene willekeurige hoeveelheid verdund zwavelzuur, dat 82 gr. H_2SO_4 per Liter bevat, dan zal er geen neutraal kwiksulphaat ontleed worden, m. a. w. de hoeveelheden neutraal en basisch kwiksulphaat zullen relatief dezelfde blijven. Voegt men water bij het mengsel, dan zal er een deel van het HgSO_4 ontleed worden en wel zooveel, dat eindelijk de concentratie van het zwavelzuur in het mengsel weer 82 gr. per Liter bedraagt. Voegt men bij het genoemde mengsel, zwavelzuur dat *meer* dan 82 gr. H_2SO_4 per Liter bevat, dan wordt zooveel basisch kwiksulphaat opgelost en in het neutrale zout veranderd, dat er weer 82 gr. H_2SO_4 per Liter aanwezig is.

De betrekking tusschen de hoeveelheden neutraal en basisch zout wordt dus bij eene zelfde temperatuur slechts bepaald door de concentratie van het zuur.

Het is meer dan waarschijnlijk dat wij iets analoogs hebben bij het *kwiknitraat*, en dan is het

duidelijk, dat in eene siroopdikke massa, die reeds basisch kwiknitraat bevat, en waarvan dus het vrije salpeterzuur niet geconcentreerd genoeg meer is om het basische zout te veranderen in neutraal, eene ongeveer tienvoudige verdunning aanleiding zal geven tot de vorming van groote hoeveelheden basisch kwiknitraat.

Ik dampte daarom mijne vloeistof niet tot siroopdikte in, maar totdat een geel randje tegen de witte schaal begon af te zetten, en zag toen dat bij de noodige verdunning zich nog eene flinke hoeveelheid basisch zout afzette, waardoor ik zekerheid had, dat de vloeistof een minimum van vrij salpeterzuur bevatte.

In de praktijk zou het evenwel voordeelijker en gemakkelijker zijn, uit te gaan van sublimaat, dat men vrij zuiver in den handel kan verkrijgen.

Men maakt van eene bepaalde gewichtshoeveelheid daarvan eene oplossing in water, ontleedt die door toevoeging van natronloog, wast het kwikoxyde goed uit en verdeelt het in zooveel water, dat men, na droppelsgewijze toevoeging van geconcentreerd salpeterzuur, der gewenschte concentratie zeer nabij is. Wanneer men zorg draagt, dat er na toevoeging van salpeterzuur nog een weinig basisch zout onopgelost overblijft, dan is men zeker, dat er niet te veel zuur in de vloeistof aanwezig is.

Genoemde bereidingswijze heeft vooral daar, waar men niet over eene goed trekkende zuurkast te beschikken heeft, veel voor.

III. NORMAAL-OPLOSSING VAN KOOLZURE SODA.

De koolzure soda bereidde ik, evenals PFLÜGER, door verhitting van chloorvrij natriumhydrocarbonaat. Daartoe woog ik in een kroes 107 gr. tot poeder gewreven bicarbonaat af, verhitte totdat de massa 54 gr. in gewicht afgenomen was, verhitte nog eens en woog dan weer.

Eindelijk werden 53 gr. op eene fijne balans in een volkomen droog bekersglasje afgewogen en in water opgelost, en die oplossing tot een Liter verdund. De aldus verkregen solutie was volkomen helder.

IV. CONTRÔLE VAN DE BURETTEN EN MAATFLESSCHEN.

Voor dat ik tot onderzoeken overging moest ik mijne maatglazen, maatflesschen en buretten contrôleeren. Al mijne buretten waren voorzien van glazen kranen en, voorzoover zij geen ingeslepen glazen stop hadden, die door middel van eene doorboring de buitenlucht in gemeenschap kon stellen met het inwendige der buret of daarvan afsluiten, had ik ze voorzien van eene kurk, die doorgang verleende aan een in een fijne punt uitgetrokken glazen buisje.

De glazen kranen en ook de stoppen, bedeelde ik met een dun laagje paraffine, waardoor zij uitnemend sloten en draaiden. Met de meeste voldoening heb ik voortdurend van paraffine gebruik gemaakt. Literflesschen en maatglazen, wier stoppen bij schudden van den inhoud geregeld vocht doorlieten, sloten na bekleeding met een laagje paraffine volkomen. Nooit had ik eenige moeite, een

stop te verwijderen van eene flesch met koolzure soda of natronhydraat, al was zij in drie weken niet geopend geweest.

De contrôle der buretten, die bijna alle van ééne bezending afkomstig waren, geschiedde op de gewone wijze:

Ik liet telkens de 10 cM³. gedistilleerd water (waaruit de lucht verwijderd was) voorzichtig in een bekersglas vloeien en bepaalde de gewichtsvermeerdering op een balansje, dat op 1 mgr. nauwkeurig was. Buretten, die 50 cM³. bevatten, liet ik boven dien in tweeën en ook in ééns leegloopen.

Met inachtneming van de temperatuur en na reductie op het luchtledige, vond ik als het gemiddelde van 5 proeven, dat alle buretten voor 10 cM³. gemiddeld eene fout van 0.006 cM³. bevatten en wel, altijd in denzelfden zin. Ik heb die fout steeds bij mijne proeven in rekening gebracht.

De literflesschen en de overige maatglazen vertoonden geene merkbare fout.

b. *De fundamenteele kwikoplossing. Wijze van proefneming.*

Het eerste, wat ik te doen had, om PFLÜGER's voorschrift te bestudeeren, was, de kwikoplossing den gewenschten titer te geven.

1. Daartoe liet ik bij 10 cM³. ureumoplossing van 2% het op pag. 33 vermelde kwiknitraat droppelen, verzadigde niet en vond dat, na

toevoeging van 18 cM³. kwiknitraat, de index met NaHCO₃ verschenen was.

2. Bij 10 cM³. ureumoplossing, 18,2 cM³. kwiknitraat, daarbij 11.3 cM³. norm. Na₂CO₃ in één straal en onder voortdurend omschudden gevoegd; de massa bleef wit, gaf geen index met koolzure soda, maar werd bij verdere toevoeging van kwiknitraat geel. Daaruit maakte ik op, dat er te veel natriumcarbonaat aanwezig was. De reactie was trouwens alkalisch.
3. 10 cM³. ureumoplossing, 18.26 cM³. kwiknitraat, 11.2 cM³. natriumcarbonaat; (lakmoespapier gaf zoowel zure als alkal. reactie); de massa was wit, en bleef het bij verdere toevoeging van kwiknitraat. Index bij 18.54.
4. 10 cM³. ureumoplossing, 18.26 kwiknitraat, 11 cM³. Na₂CO₃. Index bij 18.46.
5. 10 cM³. ureumoplossing, 18.3 kwiknitraat, 11.2 Na₂CO₃. Index bij 18.55.

Het gemiddelde van deze en nog 5 andere bepalingen, met 18.3 cM³. kwiknitr. en 11.2 Na₂CO₃ was 18.52.

De kwikoplossing was dus te geconcentreerd en moest verdund worden. Ofschoon PFLÜGER's formule slechts geldt voor kwiknitraat van de vroeger genoemde concentratie (20 cM³. ureum opl. van 2%), meende ik toch voor eene benadering er van gebruik te kunnen maken.

$$C = - (10 + 11.2 - 18.52) \times 0.08 = - 0.2144$$

en dus wordt het kwikverbruik gereduceerd tot $18.52 - 0.21 = 18.31 \text{ cM}^3$.

Om langzamerhand tot de gewenschte oplossing te komen redeneerde ik nu aldus:

18.3 cM^3 . kwiknitraat moeten worden verdund tot 20 cM^3 ., dus 250 cM^3 . tot 253.2 cM^3 . Ik mat derhalve 250 cM^3 . kwiknitraat af, liet uit eene buret 23.2 cM^3 . water toevloeien en vermengde goed.

Na herhaalde titraties van deze vloeistof, bleek de index te verschijnen bij 20.6.

Om den index van 18.3 op 20.6 te brengen, had ik per 250 cM^3 . 23.2 cM^3 . water noodig; om hem dus van 18.3 tot 20 te brengen, had ik per 250 cM^3 . noodig:

$$\frac{20 - 18.3}{20.6 - 18.3} \times 23.2 = 17.15 \text{ cM}^3.$$

Ik nam derhalve weer 250 cM^3 . van de oorspronkelijke vloeistof en vermengde die met 17.15 cM^3 . water. Bij titratie van de nieuwe vloeistof bleek, dat, na toevoeging van 19.7 cM^3 . kwiknitraat en verzadiging met 11.5 cM^3 . koolzure soda, de index verscheen bij 19.9 cM^3 .

Nu was ik der gewenschte concentratie zeer nabij.

Om den index van 18.3 tot 19.9 te brengen waren noodig 19.15 cM^3 ., dus om hem van 18.3 tot 20 te brengen werd vereischt:

$$\frac{20 - 18.3}{19.9 - 18.3} \times 17.15 = 18.22 \text{ cM}^3.$$

Nu bleek ook, dat wanneer ik 250 cM^3 . van mijne oorspronkelijke oplossing met 18.22 cM^3 . ver-

dunde, de index, na toevoeging van 19.7 cM³. kwiknitraat en verzadiging met 11.4 cM³. natrium-carbonaat, bij 20.0 cM³. verscheen.

De proeven werden genomen geheel volgens PFLÜGER'S voorschrift (bladz. 23); slechts eene kleine wijziging, die tot groot gemak en meer zekerheid aanleiding gaf, meende ik te moeten aanbrengen.

PFLÜGER toch neemt, om op den index te onderzoeken, uit het bekersglas een druppel van de massa, legt dien op eene glasplaat, welke op een zwarten doek rust, en tracht de soda-oplossing zoo toe te voegen, dat beide druppels zich niet vermengen, maar de laatste den eersten omspoelt. Men moet dan een gelen zoom zien. Wanneer het *gelukt* de soda-oplossing op deze wijze toe te voegen, zegt PFLÜGER, dan is de indicatie het schoonst. Uit zijne eigene woorden volgt, dat het wel eens *niet* gelukt op genoemde wijze toe te voegen, iels, wat ik maar al te dikwijls heb ondervonden, vooral wanneer ik met eenigszins verdunde ureumoplossingen werkte. Op eene glazen plaat toch spreiden zich water en waterachtige vochten over het algemeen gemakkelijk uit. Daardoor wordt het gewoonlijk moeielijk, een bolvormigen witten druppel te verkrijgen, tegen welken de geringste gele verkleuring zich verraadt; en daar de bepaling van den index hier een zaak van het hoogste gewicht is, was ik van tijd tot tijd genoodzaakt 3 à 4 maal denzelfden index te beproeven, wanneer ik volkomen zekerheid omtrent de verschijning daarvan wilde verkrijgen.

Daarom bestreek ik de droge glazen plaat met een stukje paraffine bij gewone temperatuur, wreef dan met de vlakke hand, ten einde plaatsen, die er nog niet mede bedeed waren, daarvan te voorzien, en beproefde nu den index op de volgende wijze. Ik nam door middel van een dun glazen buisje, dat in eene punt uitgetrokken was, een weinig van de massa uit het bekersglas, hetgeen, door capillariteit, zonder opzuigen geschiedde, en bracht den inhoud op de plaat door even te blazen. Ik had dan, zelfs bij zeer verdunde ureumoplossingen, een spheroidalen droppel. Vervolgens nam ik met een dergelijk glazen buisje een weinig oplossing van Na_2CO_3 uit een bekersglasje, bracht het dunne uiteinde van het buisje in den witten droppel, roerde voorzichtig om, zonder daardoor den laatste te vergrooten en kon dan uitnemend de kleur van dien droppel met een anderen, die niet met koolzure soda vermengd was, vergelijken. Meermalen heb ik opgemerkt, dat de index volgens PFLÜGER'S methode, niet te zien was, terwijl hij bij gebruik van paraffine reeds duidelijk verscheen.

c. *Bestaat er evenredigheid tusschen het verbruik van kwiknitraat en dat van koolzure soda?*

Reeds op pg. 22 is vermeld, dat PFLÜGER¹⁾ zegt, dat er evenredigheid bestaat tusschen de volumina sodaoplossing, die ter neutralisatie noodig zijn en

¹⁾ PFLÜGER'S Archiv. **21**, pg. 257.

die der kwikoplossing. Daarvan heeft hij zich herhaalde malen door lakmoespapier overtuigd.

Gaat hij den invloed van de verdunning der ureumoplossing op het kwikverbruik na ¹⁾, dan vindt hij, dat:

om het zuur te verzadigen, hetwelk aan 20.8 cM³. kwiknitr. beantwoordt, niet, zooals de evenredigheid eischt, $\frac{20.8}{19.7} \times 11.4 = 12.03$ cM³. Na₂CO₃ gebruikt

moet worden, maar **13.95**.

Zoo gebruikt hij:

bij de titratie van ureumoplossingen van 1/2 %, bij een kwikverbruik van 22,2 cM³, *niet* eene

hoeveelheid Na₂CO₃ = $\frac{22.2}{19.7} \times 11.4 = 12.84$, maar

15.35 cM³.

bij de titratie van ureumoplossingen van 1/3 %, bij een

kwikverbruik van 24.30 cM³., *niet* $\frac{24.10}{19.7} \times 11.40 =$

13.94 cM³. maar **17.15** cM³.

bij de titratie van ureumoplossingen van 1/4 %, bij een

kwikverbruik van 25.00 cM³., *niet* $\frac{25.00}{19.7} \times 11.5 =$

14.46 maar **17.55**.

Daaruit ziet men, dat hij hoeveelheden natrium-carbonaat gebruikt, die volstrekt niet evenredig zijn met het verbruikte kwiknitraat.

Later, wanneer hij gaat aantoonen, dat er

¹⁾ PFLÜGER's. Archiv. **21**, pg. 267 onderaan.

niet anders dan bij toepassing van zijne formule evenredigheid bestaat tusschen ureumgehalte en kwikverbruik, wordt hij weer, met betrekking tot zijne uitspraak op pg. 257, consequent, d. w. z. hij neutraliseert *wel* met evenredige hoeveelheden natriumcarbonaat.

Voegde hij bij de titratie van 20 cM³. ureumopl. van 1 %, in plaats van **12.03** cM³. Na₂CO₃, **13.95** ter neutralisatie toe (zie bladz. 44), nu hij 30 cM³. ureumoplossing van 1 % titreert, voegt hij bij een kwikverbruik van 31 cM³., **18** cM³. Na₂CO₃oplossing toe, terwijl de evenredigheid vereischt: $\frac{31.0}{19.7} \times 11.4 = \mathbf{17.94}$, een getal weinig van 18 verschillende.

Voegde hij bij titratie van 40 cM³. ureumopl. van 1/2 %, in plaats van **12.84**, **15.35** cM³. toe (zie pg. 44), nu hij 20 cM³. ureumopl. van dezelfde concentratie titreert, gebruikt hij **6.5** cM³. Na₂CO₃, in plaats van $\frac{11.1}{19.7} \times 11.4 = \mathbf{6.42}$ cM³., ook weinig van 6.5 verschillende.

Zoo voegt hij, wanneer hij 5 cM³. ureumoplossing van 4 % gebruikt, **11.27** cM³. sodaoplossing toe, bij een kwikverbruik van 19.4 cM³., terwijl de evenredigheid vereischt: $\frac{19.4}{19.7} \times 11.4 = \mathbf{11.23}$.

Nu ik PFLÜGER's inconsequentie, wat neutralisatie betreft, met zijn eigen proeven heb aangetoond, wil ik de quaestie wat duidelijker in het licht stellen en dan den vraag beantwoorden: *Bestaat er wer-*

kelijk evenredigheid tusschen het ter neutralisatie noodige natriumcarbonaat en het kwikverbruik? Zoo neen, zijn de afwijkingen dan zóó groot als Pflüger in het eerste deel zijner verhandeling (tusschen pg. 267 en 269) opgeeft, m. a. w.: zijn de cijfers van Pflüger juist?

Wanneer men opmerkt, dat, bij titratie van 10 cM³. ureumoplossing van 2 % en bij toevoeging van 19.7 cM³. van PFLÜGER'S kwikoplossing 11.4 cM³. normaal sodaoplossing ter neutralisatie worden gebruikt, dan moet wel de vraag rijzen: Is dit eene hoeveelheid koolzure soda die juist overeenkomt met al het salpeterzuur, in de 19.7 cM³. kwiknitraat aanwezig?

Die vraag is niet moeilijk op te lossen.

PFLÜGER vond uit eene reeks van proeven (pg. 256), dat in 10 cM³. van zijne kwikoplossing, 0.7742 gr. kwikoxyde aanwezig was. Op 1 molecule HgO tellen wij 2 (NO₃), welke weer overeenkomen met 1 Na₂CO₃. 216 gr. HgO komen derhalve overeen met 106 gr. Na₂CO₃ = 2 Liters normaal-oplossing; bijgevolg komt 0.7742 gr. HgO overeen met $\frac{0.7742}{216} \times 2000$ cM³. en het salpeterzuur van 19.7 cM³. kwiknitraat met:

$\frac{0.7742}{216 \times 10} \times 2000 \times 19.7 = 14.22$ cM³. normaal sodaoplossing.

Daaruit volgt dat een deel van het aan 19.7 cM³. beantwoordende salpeterzuur niet geneutraliseerd wordt, en niet behoeft te worden, omdat reeds na toevoeging van 11.4 cM³. Na₂CO₃, de massa ophoudt

vrij HNO_3 te bevatten. Toevoeging van meer Na_2CO_3 zou bewerken, dat, indien men nog kwiknitraat ging toevoegen om den index te verkrijgen, de massa *bruin* zou worden. Het ligt voor de hand, dat de $14.22 - 11.4 = 2.82 \text{ cM}^3$. normaal salpeterzuur in verbinding zijn getreden, waardoor zij niet meer in den vorm van vrij zuur aanwezig zijn.

Reeds LIEBIG sprak in zijne meergenoemde verhandeling, over de verbinding $2 \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} (\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{HgO}$, die zich aanvankelijk zou vormen, wanneer bij verdunde ureumoplossing verdunde kwikoplossing gevoegd wordt, maar die spoedig zou overgaan in $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_4 \text{HgO}$, in welken vorm al het ureum zou getransformeerd worden, ten minste, wanneer men niet te lang wachtte met neutraliseeren. Wanneer de proef afgelopen was, kon LIEBIG geen ureum in het filtraat meer aantoonen.

Laat ons eens nagaan, in hoeverre het uit een theoretisch oogpunt te voorzien was, dat er, in tegenstelling met PFLÜGER's uitspraak, geene evenredigheid zou bestaan tusschen kwikverbruik en vrij zuur bij verschillende concentraties der ureumoplossing.

PFLÜGER zelf geeft geene theoretische gronden voor zijne uitspraak op, maar leidt haar af uit de meergenoemde proeven op pg. 257 (zie boven bladz. 21), doordien hij zich telkens door *lakmoespapier* overtuigt of de massa *neutraal* is. Het is wel duidelijk dat hij het recht niet heeft daartoe te besluiten, waar het geldt, eene overmaat van eene zeer klein

deel van een cubiekcentimeter natriumcarbonaat door lakmoespapier te ontdekken.

Vertolken wij dan eerst PFLÜGER's proeven op bladz. 21 vermeld, die aan zijne uitspraak over de neutralisatie ten grondslag liggen:

Op pg. 257 ¹⁾ voegt PFLÜGER bij 10 cM³. ureum-oplossing 2 cM³. kwiknitraat, en verkrijgt dan eene hoeveelheid HNO₃, die hij verzadigt met 1.15 cM³. Na₂CO₃. Vervolgens laat hij weer 2 cM³. kwiknitraat toevloeien, en heeft, terwijl vóór de eerste neutralisatie 12 cM³. vloeistof aanwezig waren, nu eene hoeveelheid vloeistof = 10 + 2 + 1.15 + 2 = 15.15 cM³. Voor hem is het dan geheel onverschillig, of die 2 cM³. kwiknitraat in 12 cM³. of in 15.15 cM³. vloeistof aanwezig zijn; er wordt volgens hem altijd dezelfde hoeveelheid salpeterzuur vrij; m. a. w. de hoeveelheid water heeft op het evenwicht tusschen de verschillende kwikoxyde-ureum-verbindingen, vrij kwiknitraat en salpeterzuur geen invloed; *de verhouding tusschen het gebonden en vrije salpeterzuur is dus, volgens Pflüger, voor alle concentraties gelijk.*

Volgens de reeds aangehaalde onderzoekingen van DITTE en die van BERTHELOT konden wij reeds, voordat het experiment gesproken had, PFLÜGER's meening sterk betwijfelen. Wij stelden ons de zaak aldus voor:

Wanneer kwiknitraat, dat juist zooveel salpeter-

¹⁾ Zie hierboven bladz. 20 en 21.

zuur van bepaalde concentratie bevat, dat er geen basisch zout neerslaat, bij eene neutrale oplossing van eene willekeurige stof in water gevoegd wordt, zal zich reeds door het water een deel van het aanwezige neutrale zout splitsen in basisch zout en vrij HNO_3 . *Hoe meer water er aanwezig is, des te meer vrij salpeterzuur zal er ontstaan*, m. a. w. het is meer dan waarschijnlijk, dat, bij gebruik van dezelfde gewichtshoeveelheid ureum, eene grootere hoeveelheid water ook eene vermeerdering zal te weeg brengen van het vrije salpeterzuur en dus ook van de benoodigde hoeveelheid koolzure soda.

Is die oplossing eene ureumoplossing, dan zal het basische zout zich dadelijk verbinden met ureum (de massa blijft zonder neutralisatie altijd sneeuw wit; er bestaat dus eenigen grond te vermoeden, dat geen geel basisch kwiknitraat in vrijen toestand in de massa blijft bestaan), één of meer soortgelijke verbindingen vormen, als die, waarvan LIEBIG sprak, namelijk $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{OHg}(\text{NO}_3)_2$ 3HgO ; terwijl het neutrale kwiknitraat met ureum ontleed zal worden, onder vrijwording van salpeterzuur en vorming van een of meer verbindingen van kwikoxyde met ureum. Het vrije salpeterzuur zal echter na eenigen tijd zijn invloed doen gelden op de salpeterzuur-kwikoxyde-ureumverbinding en ook op de kwikoxyde-urea, uit beiden kwiknitraat vrijmaken en zoo aanleiding kunnen geven tot de gele kleur, die men verkrijgt, wanneer de massa niet snel genoeg geneutraliseerd

wordt. Het denkbeeld, dat het salpeterzuur aan kwik-oxyde-ureum — van salpeterzuur-kwikoxyde-ureum wordt niet gesproken — kwikoxyde zou onttrekken, daarmede kwiknitraat vormen en dat dit de oorzaak zou zijn, dat men, door lang met neutraliseeren te dralen, eene gele verkleuring der massa krijgt, is door PFLÜGER geopperd.

Was het derhalve uit een theoretisch oogpunt te vermoeden, dat er, in tegenstelling met PFLÜGER's uitspraak, *geen* evenredigheid zou bestaan tusschen het kwikverbruik en het ter neutralisatie noodige natriumcarbonaat bij titratie van dezelfde gewichtshoeveelheid ureum van verschillende concentratie, mijne proeven brachten dit vermoeden tot zekerheid.

EIGEN PROEVEN.

Om den gang der proeven gemakkelijker te doen inzien, zij opgemerkt, dat ik steeds uitging van dezelfde hoeveelheden ureum, kwiknitraat en natriumcarbonaat als die, welke PFLÜGER in zijne verhandeling opgeeft, en die ook voor een ander doel op bladz. 44 en 45 van dit proefschrift vermeld staan. Telkens, wanneer het bleek dat de massa alkalisch werd, verminderde ik de toe te voegen hoeveelheid koolzure soda, en wanneer het dan nog na herhaalde proeven bleek, dat, ofschoon de massa zuur was door eene te geringe toevoeging van koolzure soda, zij toch eene gele of bruine kleur had aangenomen, dan besloot ik daaruit, dat

de hoeveelheid kwiknitraat, die oorspronkelijk was toegevoegd, te groot was. Ik voegde dan minder kwiknitraat toe, vervolgens eene daarmede evenredige hoeveelheid koolzure soda, zag dan altijd, dat de massa zuur bleef, en wanneer zij dan ook nog *sneeuwwit* gebleven was, zocht ik door verdere toevoeging van kwiknitraat naar den index; wanneer ik niet meer dan 0.4 cM^3 . kwiknitraat, na de toevoeging van natriumcarbonaat, noodig had om den index te verkrijgen, had ik het cijfer vastgesteld, dat aanwees, hoeveel kwiknitraat ik noodig had voor eene bepaalde hoeveelheid ureum van eene bepaalde concentratie, bij verzadiging met eene evenredige hoeveelheid koolzure soda.

Ik zeide zooeven, dat bij eene evenredige toevoeging van koolzure soda de massa steeds zuur bleek te zijn; daarom ging ik na, hoeveel koolzure soda er *boven* de evenredige hoeveelheid noodig was, ten einde *al* het salpeterzuur te verzadigen. Wanneer het bleek, dat, bij evenredig gebruik van koolzure soda, de tweede toevoeging van kwiknitraat 0.4 cM^3 . bedroeg, dan moest het ook blijken, dat zij bij eene juiste neutralisatie, meer dan 0.4 cM^3 . bedroeg, wanneer ik nl. in beide gevallen begon met dezelfde hoeveelheden kwiknitraat toe te voegen. In het tweede geval, d. w. z. bij volkomen neutralisatie, moest ik dan beginnen met uit te gaan van eene grootere hoeveelheid kwiknitraat, zoodat bij de tweede toevoeging slechts 0.2 tot 0.4 cM^3 . kwiknitraat zou

noodig zijn (PFLÜGER'S voorschrift). Eindelijk zij nog opgemerkt, dat in PFLÜGER'S verhandeling slechts voorbeelden gegeven worden voor titratie van ureumoplossingen van 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ en $\frac{1}{4}$ %.

I. UREUMOPLOSSING van 1 %.

a. 10 cM³. ureumopl. van 2% + 10 cM³. water, 20.8 cM³. kwiknitraat in één straal (zie bladz. 25) toegevoegd onder voortdurend omschudden, daarbij op dezelfde wijze gevoegd 13.95 cM³. Na₂CO₃ (dezelfde cijfers die PFLÜGER opgeeft; zie ook bladz. 44). De massa was sneeuw wit en sterk alkalisch en werd bij verdere toevoeging van kwiknitraat zeer *bruin*. Bij de volgende proef werd dus minder koolzure soda toegevoegd.

b. 10 cM³. ureumopl. van 2% + 10 cM³. water, 20.8 cM³. kwiknitraat en 12.95 cM³. koolzure soda. Massa alkalisch en bij verdere toevoeging van kwiknitraat zeer *bruin* ¹⁾.

Daaruit trok ik het besluit, dat toevoeging van

¹⁾ *Opmerking.* Wanneer ik de kleur der massa niet aangeef, bedoel ik altijd, dat zij *sneeuw wit* was. Dit controleerde ik steeds, doordien ik vergeleek met eene massa, die verkregen was door bij 10 cM³. ur. opl. van 2% ongeveer 19.5 cM³. kwiknitraat te voegen en het zuur door ongev. 10 cM³. sodaoplossing snel te neutraliseeren.

Meermalen had ik gelegenheid op te merken, vooral bij titratie van zeer verdunde ureumoplossingen ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ %), dat men zonder aanwending van eene contrôle de massa wit zou genoemd hebben, terwijl bij vergelijking met de genoemde massa eene gele tint duidelijk zichtbaar werd.

13.95 en zelfs van 12.95 cM³. koolzure soda ter neutralisatie *te veel* was.

c. 10 cM³. ureumopl. van 2 % + 10 cM³. water, 20.8 cM³. kwiknitraat en 12.5 cM³. Na₂CO₃. Een rood lakmoespapier werd een weinig blauw en een blauw lakmoespapier een weinig rood. Verdere toevoeging van kwiknitraat bewerkte eene lichte gele verkleuring. Dus was ook 12.5 cM³. te veel. Daarom werd bij de volgende proef eene evenredige hoeveelheid Na₂CO₃ genomen, d. i.

$$\frac{20.8}{19.7} \times 11.4 = 12.03 \text{ cM}^3.$$

d. 10 cM³. ureumopl. van 2 % + 10 cM³. water, 20.8 cM³. kwiknitraat, 12.03 cM³. Na₂CO₃. De massa reageerde zwak zuur. De index bleek reeds verschenen te zijn, zonder dat meer kwiknitraat behoefde toegevoegd te worden. Deze proef werd driemaal met hetzelfde resultaat herhaald.

Nu waren er twee gevallen mogelijk: of 12.03 cM³. Na₂CO₃ was niet voldoende ter neutralisatie, of 20.8 cM³. kwiknitraat was te veel. Daarom werd de volgende proef gedaan:

e. 10 cM³. ureumopl. van 2 % + 10 cM³. water, 20.8 cM³. kwiknitraat, 12.35 cM³. Na₂CO₃. De massa reageerde alkalisch en zuur. De index was bijna niet merkbaar, maar verscheen na toevoeging van 1 druppel = 0.05 cM³. kwiknitraat. Daarbij bleef de massa wit; ook na verdere toevoeging van kwiknitraat.

Derhalve verscheen de index bij 20.85, wanneer ik met 12.35 cM³. d. i. met slechts 0.32 cM³. boven de evenredige hoeveelheid verzadigd had, terwijl PFLÜGER opgeeft 13.95 — 12.03 = 1.92 cM³. boven de evenredige hoeveelheid gebruikt te hebben.

PFLÜGER heeft altijd voor de tweede toevoeging van kwiknitraat minstens 0.1 cM³. noodig. Daarom nam ik nu minder kwiknitraat voor de eerste toevoeging en wel, in plaats van 20.8, 20.6 cM³.

f. 10 cM³. ureumoplossing van 2 % + 10 cM³. water, 20.6 cM³. kwiknitraat, $\frac{20.6}{19.7} \times 11.4 = 11.9$ cM³. Na₂CO₃. Index bij 20.77. Deze werd door vier proeven vastgesteld.

g. 10 cM³. ureumoplossing van 2 % + 10 cM³. water, 20.5 cM³. kwiknitraat, 11.85 cM³. Na₂CO₃. Index bij 20.75. — 4 proeven gaven hetzelfde resultaat.

Daar in deze proef eene evenredige hoeveelheid koolzure soda was toegevoegd, wilde ik ook eens nagaan, hoeveel cM³. boven de evenredige hoeveelheid konden gebruikt worden, zooals ik dit bij proef e. deed. Uitgaande van het feit, dat, bij gebruik van 20.8 cM³. kwikoplossing, slechts, eene overmaat van 0.32 cM³. natriumcarbonaat boven de evenredige hoeveelheid noodig was, gebruikte ik voor 20.5 cM³. kwikoplossing eene overmaat van 0.3 cM³. Na₂CO₃.

h. 10 cM³. ureumopl. van 2 % + 10 cM³. water, 20.5 cM³. kwiknitr. 11.85 + 0.3 = 12.15 cM³. Na₂CO₃. De massa bleef sneeuw wit, ook bij verdere toe-

voeging van kwiknitraat. De index verscheen bij **20.8**. Vier proeven gaven hetzelfde resultaat.

Gebruikte ik 12.35 cM^3 . Na_2CO_3 , dan werd de massa geel bij verdere toevoeging van kwiknitraat; 12.35 cM^3 . koolzure soda was dus te veel.

II. UREUMOPLOSSING VAN $\frac{1}{2}\%$.

a. 10 cM^3 . ureumopl. van 2% + 30 cM^3 . water, 22.2 cM^3 . kwiknitraat, 15.35 cM^3 . Na_2CO_3 (dezelfde hoeveelheden, die PFLÜGER gebruikt; zie bladz. 44). Reeds bij toevoeging van 12 cM^3 . Na_2CO_3 was de massa bruin geworden. Toen 15.35 cM^3 . toevoegd was, was de massa ook sterk alkalisch.

De proef werd eenige malen herhaald, steeds met hetzelfde gevolg.

b. 10 cM^3 . ureumopl. van 2% + 30 cM^3 . water, 22.2 cM^3 . kwiknitraat, 14 cM^3 . Na_2CO_3 . Reeds bij toevoeging van ongeveer 12 cM^3 . Na_2CO_3 werd de massa bruin. In verband met de proeven onder I gaf dit mij aanleiding te vermoeden, dat de hoeveelheid van 22.2 cM^3 . kwiknitraat te groot was.

c. 10 cM^3 . ureumopl. van 2% + 30 cM^3 . water, 22 cM^3 . kwiknitraat, $\frac{22}{19.7} \times 11.4 \text{ cM}^3 = 12.73 \text{ cM}^3$.

Na_2CO_3 . Massa zuur. De index was bij 22 reeds verschenen.

Dus was 22 cM^3 . kwiknitraat, bij eene evenredige toevoeging van koolzure soda, te veel.

d. 10 cM^3 . ureumopl. van 2% + 30 cM^3 . water,

21.7 cM³. kwiknitraat, $\frac{21.7}{19.7} \times 11.4 = 12.58$ cM³.

Na₂CO₃. Index bij 22.

Vijf proeven gaven hetzelfde resultaat.

e. Ook hier wilde ik zien, of voor de 21.7 cM³. kwiknitraat veel Na₂CO₃ boven de evenredige hoeveelheid = 12.58 cM³. gebruikt moest worden.

10 cM³. ureumoplossing van 2 % + 30 cM³. water, 21.7 cM³. kwiknitraat, 13.58 cM³. Na₂CO₃. Bij verdere toevoeging van kwiknitraat werd de massa bruin. Dus was 13.58 cM³. Na₂CO₃ te veel. PFLÜGER verzadigt met 15.35 cM³. Na₂CO₃, wanneer hij 22.2 cM³. kwiknitraat gebruikt, hetgeen mij onbegrijpelijk voorkomt.

f. 10 cM³. ureumoplossing van 2 % + 30 cM³. water, 21.7 kwiknitr., 13.03 cM³. Na₂CO₃. Index bij 22.14; terwijl PFLÜGER, voor 40 cM³. ureumoplossing van 1/2 %, 22.6 cM³. kwiknitraat noodig heeft.

III. UREUMOPLOSSING VAN 1/3 %.

a. 10 cM³. ureumopl. van 2 % + 50 cM³. water, 24.1 cM³. kwiknitraat, 17.15 cM³. normaal sodaoplossing, dezelfde hoeveelheden als PFLÜGER opgeeft. (zie bladz. 44) ¹⁾.

¹⁾ Wat betreft de zogenaamde verzadiging met 17.15 cM³. Na₂CO₃ zij het volgende opgemerkt.

24.1 cM³. kwiknitr bevatten $\frac{0.7742}{216 \times 10} \times 24.1 \times 2000 = 17.27$ cM³. normaal salpeterzuur, aequivalent met 17.27 cM³. normaal natriumcarbonaat. Uit het feit, dat PFLÜGER ter verzadiging 17.15 cM³. verbruikt, volgt, dat bijna al het salpeterzuur van het nitraat in vrij

Herhaalde malen nam ik waar, dat de massa reeds bij toevoeging van 14 cM^3 . Na_2CO_3 bruin werd. Evenals in proef *a*, reeks II, (bladz. 55), lag de oorzaak daarvan, in de te grootte hoeveelheid kwiknitraat; daarom werd in proef *b* minder genomen.

b. 10 cM^3 . ureumopl. van 2 % + 50 cM^3 . water, 23 cM^3 . kwiknitraat, $\frac{23}{19.7} \times 1.4 = 13.3 \text{ cM}^3$. Na_2CO_3 .

De massa werd geel. Hetzelfde resultaat werd door 4 proeven verkregen.

c. 10 cM^3 . ureumopl. van 2 % + 50 cM^3 . water, 22.2 cM^3 . kwiknitraat, $\frac{22.2}{19.7} \times 11.4 = 12.84 \text{ cM}^3$.

Na_2CO_3 . Index bij 22.6.

HNO_3 moet zijn overgegaan. Slechts eene hoeveelheid salpeterzuur, beantwoordende aan $17.27 - 17.15 = 0.12 \text{ cM}^3$. normaal natriumcarbonaat is in gebonden toestand overgebleven. Ofschoon men zou verwachten, dat bij titratie van nog meer verdunde ureumoplossingen dan van $\frac{1}{3}$ %, bijv. van $\frac{1}{4}$ %, betrekkelijk *meer* salpeterzuur van het kwiknitraat in vrijen toestand was overgegaan, althans niet minder, zien wij hieronder bij IV, dat, waar hij eene oplossing van $\frac{1}{4}$ % titreert en 25 cM^3 . kwiknitraat verbruikt, verzadigd wordt met 17.55 cM^3 . Na_2CO_3 .

Nu bevatten 25 cM^3 . kwiknitraat $\frac{0.7742}{216 \times 10} \times 2000 \times 25 = 17.92 \text{ cM}^3$. vrij zuur, terwijl hij met slechts 17.55 cM^3 . verzadigt.

Hier blijft dus, naar PFLÜGER, 0.37 cM^3 . normaal salpeterzuur in gebonden toestand over.

Uit PFLÜGER's proeven blijkt dus, dat bij ureumoplossingen van af 2 %, het gehalte aan vrij zuur toeneemt tot oplossingen van $\frac{1}{3}$ %, (waar hij zelfs het nog mogelijke maximum zeer nabij komt), en dan weer gaat afnemen voor oplossingen van nog geringer concentratie, hetgeen a priori niet waarschijnlijk is.

d. 10 cM³. ureumopl. van 2 % + 50 cM³. water; 22.2 kwiknitraat 13.3 cM³. Na₂CO₃. Index bij 22.7.

e. 10 cM³. ureumopl. van 2 % + 50 cM³. water, 22.2 kwiknitr. 13.7 cM³. Na₂CO₃. Bij toevoeging van meer kwik werd de massa geel, hetgeen echter niet te zien was dan door vergelijking, zooals ik dit aangaf in de noot op pg. 52. Derhalve was 13.7 cM³, d. i. 0.8 cM³. boven de evenredige hoeveelheid, te veel. De index was nu eerst bij 22.85 waar te nemen.

Omdat in proef *d.* de tweede toevoeging van kwiknitraat $22.7 - 22.2 = 0.5$ cM³, dus 0.1 cM³. te groot was, voegde ik dadelijk 22.35 cM³. kwiknitraat toe.

f. 10 cM³. ureumopl. van 2 % + 50 cM³. water, 22.35 cM³. kwiknitraat, $\frac{22.35}{19.7} \times 11.4 = 12.9$ cM³.

Na₂CO₃. Index bij 22.7.

g. 10 cM³. ureumopl. van 2 % + 50 cM³. water, 22.40 cM³. kwiknitraat, 13.4 cM³. Na₂CO₃. Index bij 22.8. Terwijl PFLÜGER den index bij 24.3 cM³. vindt,

d. i. een verschil van $\frac{24.3 - 22.8}{22.8} \times 100 = 6\%$ ongeveer.

IV. UREUMOPLOSSING VAN $\frac{1}{4}$ %.

10 cM³. ureumopl. van 2 % + 70 cM³. water, 25 cM³. kwikopl., 17.55 cM³. Na₂CO₃. (dezelfde hoeveelheid die PFLÜGER gebruikt). De massa werd altijd sterk bruin.

Voor oplossingen van $\frac{1}{4}$ % krijgt PFLÜGER den index bij 25.20, hetgeen eene correctie aanwijst van

5.20. Berekent hij de correctie naar zijne formule, dan vindt hij 5.8. „Bij zulke verdunningen”, zegt hij, „van ongeveer $\frac{1}{10}$ van de hoeveelheid ureum, die „gewoonlijk in urine voorkomt, geldt mijne formule „niet meer. Zij is slechts te gebruiken voor ureum-oplossingen van een gehalte, dat niet onder $\frac{1}{3}$ % „daalt. Mocht het echter voorkomen, dat men „minder dan $\frac{1}{3}$ % ureum in urine moet titreeren, „dan heeft men slechts 10 cM³. van eene ureum-oplossing van 2 % toe te voegen.” Dat dit voorschrift juist is, dient PFLÜGER nog te bewijzen. Hij heeft immers niet aangetoond, dat de kleurstoffen en andere verbindingen die in urine voorkomen, zonder invloed op de titratie, d. w. z. op de wijze van ontleding zijn.

Om het overzicht gemakkelijk te maken, laat ik eene tabel volgen, waarvan de kolommen 2 en 3 PFLÜGER'S cijfers bevatten, respectievelijk voor het gebruikte kwiknitraat en voor het natriumcarbonaat, dat volgens hem ter neutralisatie van het vrije salpeterznur noodig is. De kolommen 4, 5, 6, 7 bevatten de resultaten van mijne eigene proeven.

Tabel I.

1.	2.		3.	4.		5.	6.		7.	8.	9.	10.			
	Kwiknitraat door Pflüger gebruikt.			Normaal-sodaoplos-sing, door Pflüger gebruikt, ter neutrali-satie.	Kwiknitraat, door mij gebruikt wanneer ik evenredige hoeveel-heden koolzure soda toevoegde.		Hoeveel-heden kool-zure soda, evenredig met het vóór de neutralisatie toegevoegde kwiknitraat van kolom IV, door mij gebruikt.	Kwiknitraat, door mij gebruikt bij aanwending van hoeveelheden Na_2CO_3 , die bijna volkomen neu-tralisatie bewerkten.					Koolzure soda, door mij gebruikt, voor eene bijna volko-mene neu-tralisatie van het HNO_3 , bij de proeven onder kolom VI vrijgekomen.		
	a. Vóór de neu-trali-satie.	b. In het geheel.			a. Vóór de neu-trali-satie.			b. In het geheel.						a. Vóór de neu-trali-satie.	b. In het geheel.
0.2 gram uream opgelost in water.															
(2%) 10 cM ³	19.7	20.0	11.40	19.70	20.00	11.40	19.70	20.00	11.40	0.00	0.00	0.00			
(1%) 20 „	20.8	21.0	13.95	20.50	20.75	11.85	20.50	20.80	12.15	0.20	0.05	0.30			
(1/2%) 40 „	22.2	22.6	15.35	21.70	22.00	12.58	21.80	22.14	13.03	0.46	0.14	0.45			
(1/3%) 60 „	24.1	24.3	17.15	22.25	22.65	12.84	22.45	22.85	13.40	1.50	0.20	0.56			

Mijn plan was, om, indien de ureumtitratie door middel van broomloog, welke ik in het tweede Hoofdstuk beschrijven zal, niet gelukte, eene betere correctieformule voor LIEBIG's methode te zoeken. Daartoe zou ik echter nog veel meer proeven moeten doen, dan die welke ik beschreven heb en hier nog laat volgen (Tabel II). Bij de volgende proeven heb ik volumina natriumcarbonaat toegevoegd, evenredig met het verbruikte kwiknitraat, en dus niet zooveel als voor de verzadiging van het vrije salpeterzuur juist noodig was.

Dit deed ik om twee redenen: 1°. Omdat PFLÜGER in zijne verhandeling slechts voorbeelden geeft van ureumoplossingen van 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ en $\frac{1}{4}$ % en ik nergens bij hem een regel heb gevonden, voor de hoeveelheden koolzure soda, die ter neutralisatie — indien men daarvan spreken mag — moeten toegevoegd worden. Contrôle was derhalve onmogelijk.

2°. Omdat het zoeken naar het neutralisatiepunt zeer tijdroovend was en van geenerlei praktisch nut.

Tabel II.

1.	2.	
0.2 gr. ureum opgelost in :	<i>Eigen proeven.</i> Verzadiging met evenredige hoeveelheden natriumcarbonaat.	
	Kwiknitraat.	
	Vóór de neutralisatie.	In het geheel toegevoegd.
15 cM ³ .	20.10	20.30
20 "	20.50	20.75
25 "	21.00	21.17
30 "	21.20	21.48
40 "	21.70	22.00
50 "	21.08	22.43
55 "	22.20	22.55
60 "	22.25	22.65
80 "	22.95	23.50

Na toevoeging van de evenredige hoeveelheid Na_2CO_3 kleurde de massa een blauw lakmoespapier altijd rood maar een rood *niet* blauw.

Uit mijne reeksen van proeven I, II, III (bladz. 52—58), en ook uit de proef onder IV (bladz. 58) volgt, dat PFLÜGER hoeveelheden Na_2CO_3 heeft toegevoegd, die de massa in plaats van neutraal, zooals hij dat wenschte, *sterk alkalisch* moeten gemaakt hebben. Dat zij toch neutraal bij hem heet, is mij volkomen onbegrijpelijk, evenals het mij onver-

klaarbaar is, hoe hij (zie *a.* onder II, III en IV, waar eene zoo *groot*e overmaat van kwiknitraat aanwezig was), toch de massa wit heeft behouden, zoowel tijdens, als na zijne zoogenaamde neutralisatie.

Toonde ik vroeger (blz. 31) aan, dat de vorm der correctieformule onjuist is; indien zijne proeven goed genomen waren, zou de formule toch binnen zekere grenzen tot goede cijfers aanleiding hebben gegeven, omdat zij door goede cijfers empirisch was opgesteld; zij zou dan slechts een anderen vorm moeten krijgen. Nu echter de getallen, die er aan ten grondslag liggen, sterk van de waarneming afwijken, is zij *geheel onjuist*.

En nu de vraag die wij ons op blz. 43 stelden: bestaat er evenredigheid tusschen het kwikverbruik en de hoeveelheid koolzure soda, die noodig is om het vrijkomende salpeterzuur te ontleiden?

De reeksen I, II en III, en ook kolom 5 en 7 van de eerste tabel, bewijzen, dat *die evenredigheid niet bestaat*. Bij aanwending van evenredige hoeveelheden Na_2CO_3 reageerde de massa nog steeds min of meer zuur. Maar uit mijne proeven blijkt duidelijk (kol. 5 en 7, tabel I) dat de volumina natriumcarbonaat, die noodig zijn ter verzadiging van al het vrije HNO_3 , weinig verschillen van die, welke met een evenredig verbruik van het natriumcarbonaat overeenkomen. Derhalve is PFLÜGER'S uitspraak (pg. 257), dat *er evenredigheid bestaat tusschen het verbruik van kwiknitraat en van natriumcarbonaat geheel onjuist*.

d. *Bestaat er evenredigheid tusschen verschillende volumina ureumoplossing van dezelfde concentratie en het daartoe noodige kwiknitraat?*

Tot dusverre besprak ik PFLÜGER's proeven, voor het gebruik van *dezelfde* hoeveelheid ureum in *verschillende* concentraties, nu moet ik stilstaan bij de proeven door hem genomen, met *verschillende* hoeveelheden van *dezelfde* concentraties.

I. UREUMOPLOSSINGEN VAN 2 %.

a. 20 cM³. ureumoplossing van 2 %, 39.7 cM³. kwiknitraat in één straal, 22.97 cM³. Na₂CO₃. Reeds vóórdat al het Na₂CO₃ was toegevoegd, werd de massa geel. Het was mij niet mogelijk deze proef zóó te doen, dat de massa niet geel of bruin werd. Zooals PFLÜGER ook wel bij eene dergelijke gelegenheid opmerkt (pg. 275), is dit toe te schrijven aan den langeren tijd, die noodig is voor het uitvloeien.

b. 15 cM³. ureumoplossing van 2 %, 29.5 cM³. kwiknitraat, 17 cM³. Na₂CO₃. Index bij 29.9, als gemiddelde van 5 proeven. De massa was sneeuw-wit, zuur en basisch.

II. UREUMOPLOSSINGEN VAN 1 %.

a. 15 cM³. ureumoplossing van 2 % + 15 cM³. water, 31 cM³. kwiknitraat, 18 cM³. Na₂CO₃ (dezelfde hoeveelheden die PFLÜGER gebruikt). De index verscheen bij 31.45. PFLÜGER vindt den index bij

31.4. De massa was na toevoeging van Na_2CO_3 een weinig zuur.

III. UREUMOPLOSSINGEN VAN $\frac{1}{2}$ %.

5 cM^3 . ureumoplossing van 2 % + 15 cM^3 . water, 11.1 cM^3 . kwiknitraat, 6.5 cM^3 . Na_2CO_3 . Massa een weinig zuur. Index bij 11.25. PFLÜGER gebruikt dezelfde hoeveelheid Na_2CO_3 . $\left(\frac{11.1}{19.7} \times 11.4 = 6.3\right)$ en vindt den index bij 11.2.

IV. UREUMOPLOSSINGEN VAN $\frac{1}{3}$ %.

a. 5 cM^3 . ureumoplossing van 2 % + 25 cM^3 . water, 11.8 cM^3 . kwiknitraat, 7 cM^3 . Na_2CO_3 . PFLÜGER gebruikt dezelfde hoeveelheden. Index bij 12.0.

b. 5 cM^3 . ureumoplossing van 2 % + 25 cM^3 . water, 11.8 cM^3 . kwiknitraat, 6.9 cM^3 . Na_2CO_3 (zooals de evenredigheid eischt: $\frac{11.8}{19.7} \times 11.4$). Index bij 12.0. Na toevoeging van de koolzure soda was de massa zuur.

Om het overzicht gemakkelijk te maken, stellen wij weer een tabelletje samen.

Hierbij zij opgemerkt, dat de cijfers voor 20 cM^3 . ureumoplossing van 1 %, voor 40 cM^3 . van $\frac{1}{2}$ % en voor 60 cM^3 . van $\frac{1}{3}$ % ontleend zijn aan de proeven, vermeld onder D. c. (zie bladz. 43—45) en in tabel I.

Tabel III.

Oplossingen van	Benoodigd kwiknitraat volgens Pflüger.	Toegevoegd Na_2CO_3 volgens Pflüger.	Benoodigd kwiknitraat volgens mijne proeven.	Toegevoegd Na_2CO_3 (evenredige hoeveelheden) volgens mijne proeven.	
2 %	10 cM ³ .	20.00	11.40	20.00	11.40
	15 "			29.90	17.00
1 %	20 cM ³ .	21.00	13.95	20.75	11.85
	30 "	31.40	18.00	31.45	18.00
1/2 %	20 cM ³ .	21.20	6.50	11.25	6.50
	40 "	22.60	15.35	22.00	12.58
1/3 %	30 cM ³ .	12.00	7.00	12.00	6.90
	60 "	24.30	17.15	22.65	12.84

Uit deze tabel kan afgeleid worden: dat PFLÜGER nu ten opzichte van zijne eerste uitspraak (bladz. 22) consequent is, doordien hij evenredige hoeveelheden koolzure soda gebruikt. Maar dat zijne massa nu neutraal is, durf ik ontkennen. Steeds heb ik mij er van overtuigd, dat zij nog duidelijk zuur was, helgeen ook wel blijkt uit mijne vorige proeven (bladz. 64 en 65).

Wanneer PFLÜGER derhalve had willen neutraliseeren, door al het vrije salpeterzuur te doen verdwijnen, had hij méér dan de evenredige hoeveelheid natriumcarbonaat moeten toevoegen, doch, zooals ik vroeger aantoonde, eene *geringe* overmaat.

Opmerkelijk is het, dat wanneer PFLÜGER en ik

beiden evenredige hoeveelheden koolzure soda gebruiken, onze proeven zeer goed overeenkomen; hetgeen ook duidelijk blijkt uit tabel III.

En nu de vraag: mag men met PFLÜGER besluiten tot eene evenredigheid tusschen ureum en kwiknitraat?

Ik heb aangetoond, dat voor gelijke hoeveelheden ureum van verschillende concentratie PFLÜGER'S proeven in strijd zijn met de waarheid; daaruit volgt dat de formule, die uit de resultaten der waarnemingen moet zijn opgebouwd, afgezien van de mathematische fout, die zij bevat, ook onjuist is. Gesteld dat zijne overige proeven voor verschillende hoeveelheden ureum van dezelfde concentratie goed genomen waren en hij inderdaad al het vrije salpeterzuur verzadigd had, dan zou reeds een besluit tot genoemde evenredigheid niet gerechtvaardigd zijn, omdat PFLÜGER slechts *met behulp zijner formule* daartoe besluiten kan. Maar bovendien zijn ook deze proeven onjuist, doch in een anderen zin dan dien, waarin de eerste moeten veroordeeld worden.

Pflüger's uitspraak omtrent de evenredigheid tusschen ureum en kwiknitraat is dus geheel onjuist.

Met die conclusie valt PFLÜGER'S voorschrift en wordt het in de praktijk onbruikbaar. Men kan nu de vraag stellen: Zou het voorschrift zóó gewijzigd kunnen worden, dat er evenredigheid, tusschen ureum en kwiknitraat bestaat?

Zal er evenredigheid zijn, dan moet zij reeds

bestaan *zonder* correctie-formule, en na toepassing daarvan moet zij weer te voorschijn treden.

In de eerste plaats dan: vinden wij, *zonder* toepassing van eene formule, evenredigheid bij een *evenredig* gebruik van koolzure soda? Tabel III. beantwoordt die vraag ontkennend.

In de tweede plaats: zouden wij proportionaliteit tusschen ureum en kwiknitraat kunnen vinden bij volkomen neutralisatie, d. w. z. bij totale verzadiging van het vrije salpeterzuur? Ik heb het niet onderzocht, om de eenvoudige reden, dat men in de praktijk niets er aan zou hebben, zelfs indien de vraag bevestigend kon beantwoord worden; want, afgezien daarvan, dat men eene afzonderlijke formule zou moeten gebruiken voor de hoeveelheden koolzure soda, die bij verschillende concentraties van de ureumoplossing noodig zijn ter volkomen neutralisatie, zou men al licht door de snelle toevloeiing van natriumcarbonaat over het neutralisatiepunt gaan, te veel koolzure soda toevoegen, en voor ieder $0,1 \text{ cM}^3$. overmaat daarvan eene fout van $0,2 \text{ cM}^3$. in het kwikverbruik maken. *Uit dit alles besluit ik, dat de methode van Liebig-Pflüger voor nauwkeurige bepalingen, zelfs van zuivere ureumoplossingen, in de praktijk geheel ongeschikt is.*

HOOFDSTUK II.

Ureumtitratie door middel van Broomloog.

A. Verhandeling van Quinquaud.

Zooals ik reeds in de inleiding (bladz. 17) opmerkte, was QUINQUAUD de eerste, die, tegelijkertijd met mij, eene poging in het werk stelde, het ureum in urine titrimetisch te bepalen door middel van broomloog.

In beginsel loopen onze methoden o. a. daarin uiteen, dat QUINQUAUD eene broomloog gebruikt, die bereid is door vermenging van natriumhydroxyde, water en bromium in vaste, door hem bepaalde verhoudingen, en hij iedere broomloog, die uit genoemde stoffen, maar in eene andere verhouding, bereid is, ongeschikt acht voor de bepaling van ureum, terwijl het naar mijne methode geheel onverschillig is, in welke verhouding men natronhydraat, water en bromium neemt.

QUINQUAUD stelt als voorwaarde aan zijne broomloog, dat zij aan ureum de theoretische hoeveelheid

stikstof, als zoodanig, onttrekt en dat de ontleding geschiedt naar de vergelijking:



zoodanig dus, dat 1 aequivalent ureum door drie aequivalenten NaBrO ontleedt wordt.

Iedere andere broomloog dan de zoeeven genoemde levert volgens QUINQUAUD niet de theoretische hoeveelheid stikstof en wordt ook niet zoodanig ontleed door ureum, dat 1 aeq. ureum overeenkomt met 3 aeq. NaBrO, maar met 2.78, 2.87 enz.

Zijne verhandeling bestaat uit twee gedeelten. In het eerste zoekt hij naar eene broomloog, die uit zuiver ureum de theoretische hoeveelheid stikstof als zoodanig doet ontwijken. In het tweede zoekt hij naar eene broomloog, waarvan 3 NaBrO overeenkomen met 1 ureum. Hij vindt dan ééne broomloog, die aan beide voorwaarden voldoet.

Daar het oorspronkelijke stuk van QUINQUAUD in den *Moniteur Scientifique* geschreven is, een tijdschrift, dat misschien in de meeste bibliotheken niet voorkomt ¹⁾, wil ik zijne proeven eenigszins uitvoerig weergeven.

Hij begint dan met de verhouding der hoeveelheden natronhydraat, water en bromium te wijzigen, en den invloed van die wijzigingen na te gaan op de hoeveelheid stikstof, uit ureum ontwikkeld.

Daartoe neemt hij eerst dezelfde hoeveelheden natronhydraat en water, wijzigt het volumen van het

¹⁾ In Nederland slechts in Delft.

toegevoegde bromium en vindt dan, dat mengsels van:

- (1) 100 cM³. water + 20 cM³. natronl. (spec. gew 1.33) + 1.0 cM³. broom.
 (2) 100 " " + 20 " " " " + 0.6 " "
 (3) 100 " " + 20 " " " " + 0.4 " "

uit 1 centigram van zijn ureum respectievelijk doen vrijworden: 3.49, 3.56 en 3.1 cM³. stikstof, terwijl de theoretische hoeveelheid stikstof, in 1 centigram ureum aanwezig, 3.7 cM³. bedraagt.

Dan gaat hij de hoeveelheid stikstof na, die ontwijkt, wanneer in de broomloog minder water voorkomt en alleen het broomgehalte verandert.

Mengsels van:

- (4) 100 cM³. natronloog (spec. gew. 1.33) + 5 cM³. broom.
 (5) 100 " " " " " + 3 " "
 doen, volgens QUINQUAUD, respect. 3.56 cM³. en 3.698 cM³. stikstof vrijworden uit 1 centigram ureum.

Ten slotte behandelt hij den invloed van water, doordien hij de betrekkelijke hoeveelheden natronloog en bromium dezelfde laat.

Mengsels van:

- (6) 500 cM³. water + 100 cM³. natronl. (1.33) + 5 cM³. broom
 en (4) 100 " " " " + 5 " "
 doen uit 1 centigram ureum respectievelijk vrijworden 3.41 cM³. en 3.56 cM³. stikstof; terwijl mengsels van:

- (7) 500 cM³. water + 100 cM³. natronl. (1.33) + 5 cM³. broom
 (5) 100 " " " " + 3 " "
 uit 1 centigram ureum respectievelijk 3.56 cM³. en 3.698 cM³. stikstof doen vrijkomen.

Daar 3.698 cM³. het theoretische cijfer 3.7 het meest, en ook voldoende, nabij komt, schrijft QUIN-

QUAUD voor de bereiding van zijne loog voor: 100 cM³. natronloog (spec. gew. 1.33 = 23 % NaOH) en 3 cM³. bromium.

En nu het tweede, voor ons het voornaamste deel zijner verhandeling: zijne *ureumtitratie*.

De wijze, waarop QUINQUAUD daarbij te werk gaat, is de volgende:

Hij meet zijne ureumoplossing in een bekersglasje af en laat eene bepaalde hoeveelheid broomloog toe-vloeien, waarvan hij de sterkte kent ten opzichte van arsenigzure soda. Heeft hij nu gezorgd, dat er broomloog in overmaat is toegevoegd, dan laat hij arsenig-zure soda in bekende hoeveelheid en geringe overmaat bijdruppelen, vermengt de verkregen vloeistof met eenige druppels indigozwavelzuur en voegt eindelijk weer zooveel hypobromiet toe, dat de *geelgroene* kleur, door indigozwavelzuur ontstaan, verdwijnt.

De vloeistoffen, die hij voor zijn onderzoek gebruikt, zijn: 1°. broomloog van verschillende, aanstonds op te geven concentraties; 2°. eene oplossing van arsenigzure soda, bereid door 49.5 gr. As₂O₃ en 26.5 gr. Na₂CO₃ tot 1 Liter op te lossen; 3°. indigozwavelzuur als indicator. Ik wil hier eenige zijner proeven mededeelen. Zij dienen allen, om eene broomloog te vinden, die aan de meergenoemde voorwaarde voldoet. Daartoe varieert hij de betrekkelijke hoeveelheden natronhydraat, water en broom, evenals in het eerste gedeelte zijner verhandeling.

I. Broomloog, die 200 cM³. water, 100 cM³. natronloog¹⁾ en 10 cM³. broom bevat.

Bij 5 cM³. ureumoplossing van 4% wordt dropsgewijze 15.7 cM³. van genoemde broomloog gevoegd; de oplossing heeft eene gele kleur aangenomen door overmaat van loog; vervolgens wordt 1 cM³. arseniet toegevoegd (1 cM³. arseniet corresp. met 0.87 cM³. van de broomloog), waardoor ontcleuring intreedt, vervolgens 1 droppel indigozwavelzuur ter groenkleuring en nu zijn 0.35 cM³. hypobromiet noodig ter ontcleuring. Voor de ontleding van het ureum zijn dus verbruikt 15.7 + 0.35 - 0.87 = 15.18 cM³. broomloog.

Op dezelfde wijze vindt hij, dat:

2	cM ³ .	ureumopl.	van 4%	6.43	cM ³ .	hypobromiet
3	"	"	" 4%	9.48	"	"
1	"	"	" 4%	3.13	"	"

noodig hebben; voor 0.3 gr. ureum zijn dus gemiddeld noodig, naar QUINQUAUD, 23.5 cM³. Volgens hem heeft de reactie nu zoodanig plaats, dat 1 aeq. ureum beantwoordt aan 2.7 aeq. hypobromiet, hetgeen hij uitdrukte door

$$\frac{\text{ureum}}{\text{hypobromiet}} = \frac{23.5}{8.7} = 2.7. \text{ } ^2)$$

¹⁾ Bij QUINQUAUD heeft de natronloog altijd het specif. gew. van 1.33. Hij noemt ze „lessive des savonniers.”

²⁾ Duidelijkheidshalve wil ik deze formule interpreteren.

Wanneer men de vergelijking nagaat, volgens welke naar QUINQUAUD de reacties moeten geschieden:



Volgens de vergelijking (blz. 70) moest, naar QUINQUAUD, het quotient 3 bedragen.

Hierbij zij nog opgemerkt, dat het resultaat van de eerste proef onder I met het gemiddelde der vier proeven een verschil van ongeveer 3 % oplevert.

II. Broomloog, die 200 cM³. water, 100 cM³. natronloog en 8 cM³. broom bevat.

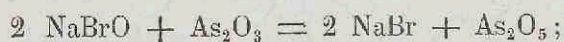
10.5 cM³. van die loog correspond. met 10 cM³. arsenict.

- | | | | | |
|---|-------------------------------------|---|------|-----------------------------|
| 1 | cM ³ . ureumopl. van 4 % | = | 3.95 | cM ³ . hypobrom. |
| 2 | " " " 4 % | = | 8.— | " " |
| 3 | " " " 4 % | = | 11.7 | " " |
| 5 | " " " 4 % | = | 18.8 | " " |

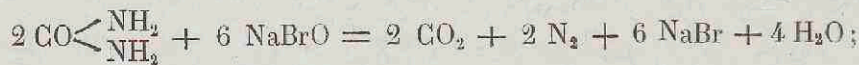
Gemiddeld vindt hij 29.2 cM³. broomloog voor 0.3 gr.

ureum, en derhalve: $\frac{\text{ureum}}{\text{hypobromiet}} = \frac{29.2}{10.5} = 2.78.$

Uit de proeven onder I en II maakt QUINQUAUD op, dat de betrekking vermeerderd, wanneer de verhouding van broom tot natronloog vermindert.



of



dan ziet men, dat 2 molec. ureum gcoxydeerd worden door 6 molec. NaBrO, die weer in oxydeerend vermogen gelijk staan met 3 molec. As₂O₃.

120 gr. ureum correspondeeren dus met 3 × 198 gr. As₂O₃, die QUINQUAUD oplost in $\frac{3 \times 198}{49.5} \times 1000 \text{ cM}^3. = 12000 \text{ cM}^3.$

0.3 gr. ureum komt dus overeen met 30 cM³. arsenizure soda.

Wanneer nu bij proef VI (blz. 76) voor 0.3 gr. ureum 37.35 cM³.

III. Broomloog, die 100 cM³. natronloog en 5 cM³. broom bevat.

6 cM³. loog corresp. met 10 cM³. arseniet. Uit drie proeven met 1, 2 en 5 cM³. ureumoplossing van 4 % maakt hij op, dat 0.3 gr. ureum beantwoordt aan 17.15 cM³. van die loog en derhalve $\frac{17.15}{6} = 2.86$.

IV. Broomloog, die op 50 cM³. water, 100 cM³. natronloog en 5 cM³. broom bevat. De titratie leert, dat 8.55 cM³. broomloog = 10 cM³. arseniet

broomloog verbruikt werd en 12.4 cM³. broomloog correspondeerde met 10 cM³. arseniet, dan kwam 0.3 gr. ureum overeen met 30.1 cM³. arseniet, hetgeen juist overeenkomt met de vorige vergelijkingen.

Stel nu eens meer algemeen, dat er geen 3 molec. NaBrO op 1 molec. ureum verbruikt werden, maar y , dan zouden y molec. NaBrO overeenkomen met $\frac{y}{2}$ molec. As₂O₃ en zouden dus 60 gr.

ureum beantwoorden aan $\frac{y}{2} \times \frac{198}{49.5} \times 1000 = 2000 y$ cM³. arsenigz. natr. naar de verhouding 1 CO $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ en y (NaBrO). Verder heeft

men y (NaBrO) + $\frac{y}{2}$ (As₂O₃) = y (NaBr) + $\frac{y}{2}$ (As₂O₅).

0.3 gram ureum zouden dan correspondeeren met 10 y cM³. arsenigzure natron. Bij verschillende broomloogen nu vindt QUINQUAUD verschillende waarden voor y .

Nemen wij proef IV hierboven, dan zien wij, dat 0.3 gr. ureum overeenkomt met 24.55 cM³. broomloog, dus ook met 10 y cM³. arseniet; en omdat nu 10 cM³. arseniet correspondeeren met 8.55 broomloog, worden 10 y cM³. arseniet geoxydeerd door 8.55 y broomloog; derhalve 24.55 = 8.55 y , bijgevolg $y = 2.87$.

Zoo moet QUINQUAUD de verhouding tusschen de aantallen moleculen ureum en NaBrO bepaald hebben.

en 2 cM³. ureumoplossing van 4 % = 6.545 cM³. hypobromiet, dus 24.55 cM³. broomloog komen overeen met 0.3 gr. ureum.

$$\frac{\text{ureum}}{\text{hypobromiet}} = 2.87.$$

V. Bij 50 cM³. van de vorige oplossing voegt hij 2 cM³. broom.

De titratie geeft: 4.2 cM³. broomloog = 10 cM³. arseniet, 2 cM³. ureumoplossing van 4% = 3.12 cM³. hypobromiet, dus 11.7 cM³. hypobromiet = 0.3 gr. ureum.

De verhouding is dus $\frac{11.92}{4.2} = 2.78.$

Daaruit trekt QUINQUAUD het besluit, dat toevoeging van broom de verhouding van 2.87 tot 2.78 doet dalen.

VI. Bij 50 cM³. van de oplossing van IV voegt hij 25 cM³. natronloog.

12.4 cM³. broomloog = 10 cM³. arsenigz. natron, 2 cM³. ureumopl. van 4% hebben nodig 9.96 cM³.; 0.3 gr. ureum eischt dus 37.35 cM³. hypobromiet.

$$\frac{\text{ureum}}{\text{hypobromiet}} = \frac{37.35}{12.4} = 3.01.$$

Nu heeft QUINQUAUD het theorethische cijfer 3.

De broomloog moet dus bevatten op 50 cM³. water: 177.5 cM³. natronloog van het bekende spec. gewicht en 52.8 cM³. broom, of, wat hetzelfde is, op 28 cM³. water: 100 cM³. natronloog en 2.8 cM³. broom. Uit de volgende proef blijkt, dat de broomloog ook mag bereid worden door 100 cM³. natronloog met 3 cM³. broom te vermengen, want ook

bij het gebruik van deze krijgt QUINQUAUD voor het bekende quotient het getal 3.

Immers van de laatstgenoemde broomloog zijn naar QUINQUAUD $11 \text{ cM}^3. = 10 \text{ cM}^3.$ arsenigz. natr.; $2 \text{ cM}^3.$ ureumopl. van 2% blijken noodig te hebben $2.4 \text{ cM}^3.$ brooml., dus $33 \text{ cM}^3.$ loog komt overeen met 0.3 gr. ureum; de verhouding is dus $\frac{33}{11} = 3$. Diezelfde

broomloog bleek QUINQUAUD ook de theorethische hoeveelheid stikstof te leveren (zie bladz. 71). De soorten van broomloog, onder VI vermeld, zijn dus naar QUINQUAUD de eenige, die voor titrimetrische ureumbepaling geschikt zijn.

Wanneer hij eene onbekende ureumopl. titreert door middel van de beide genoemde broomloogsoorten, redeneert hij op de volgende wijze:

Noemt men n het aantal $\text{cM}^3.$ broomloog, noodig om x gram ureum te ontleden, dan is het aantal $\text{cM}^3.$ broomloog, noodig om 0.3 gr. ureum te ontleden: $\frac{n}{x} \times 0.3 \text{ cM}^3.$ Noemen wij verder den titer der broomloog, d. w. z. de hoeveelheid, die met $10 \text{ cM}^3.$ arsenigzure natron overeenkomt t ,

dan wordt $y = \frac{\frac{n}{x} \times 0.3}{t} = \frac{0.3 n}{xt}$ Daar nu voor

QUINQUAUD'S broomloog altijd $y = 3$ moet zijn (zie de 2^{de} noot op blz. 73) is $x = 0.1 \times \frac{n}{t}$.

Critiek op de verhandeling van Quinquaud.

Het zwaartepunt van QUINQUAUD'S verhandeling ligt, zooals ik reeds zeide, in het zoeken naar eene broomloog, die eene ontleding van ureum te weeg brengt in de verhouding 3 : 1. Het feit, dat hij de theoretische hoeveelheid stikstof uit ureum verkrijgt, mag in verband met de onderstelling, dat de ontleding dan geschiedt in genoemde verhouding van 3 NaBrO op 1 ureum, tot het besluit leiden, dat hij eene broomloog gevonden heeft, die geen andere stoffen dan NaBrO bevat, welke op ureum kunnen inwerken. QUINQUAUD heeft echter niet het recht te beweren, dat in broomloog van eene andere sterkte de ontleding geschiedt in andere verhoudingen dan van 3 en 1, zoolang hij niet heeft aangetoond, dat er geen andere stof in die loog voorkomt, welke op ureum inwerkt. De oorzaak van de omstandigheid, dat de verhouding van NaBrO tot ureum bij verschillende loogen ongelijk is, tracht QUINQUAUD niet te verklaren.

Ik wil voor een oogenblik met QUINQUAUD aannemen, dat slechts *zijne* broomloog tot de ureumtitratie geschikt is, en dan eens nagaan, of die broomloog in de praktijk te gebruiken is, en vervolgens of zijne wijze van experimenteeren den toets der critiek kan doorstaan.

In de eerste plaats dan zijne broomloog.

Ieder, die wel eens bromium in een buret gehad heeft, weet, dat het lastig, ja zelfs ondoenlijk is

deze vloeistof op honderdsten van 1 cM³. af te meten. Wanneer men daarbij de omstandigheid voegt, dat het voor QUINQUAUD's doel volkomen zuiver moet zijn, dan kan men zich voorstellen, dat het hoogst zelden zal voorkomen, dat de loog juist de gewenschte samenstelling bezit. Bovendien heeft QUINQUAUD opgemerkt, dat zijne loog reeds na één dag zoozeer van samenstelling veranderd was, dat zij onbruikbaar was geworden. Maar wanneer wij het voorlaatste fundamenteele bezwaar over het hoofd willen zien, boezemt dan nog QUINQUAUD's methode van onderzoek vertrouwen in?

Wanneer hij de zuiverheid van zijn ureum onderzoekt, gaat hij tweemaal uit van 0.5 centigram ureum en doet daarvan twee ammoniakbepalingen. Door de eene analyse vindt hij 16.5 cM³. ammonia en door de andere 15.8 cM³. ammonia, welke uitkomsten ruim 4 % van elkander verschillen. Toch kent QUINQUAUD aan zijn ureum eenpercent gehalte van 97.1 toe. Dat *onzuivere* ureum heeft hij voor zijne proeven gebruikt en 97.1 % daarvan in rekening gebracht, alsof de onzuiverheden niet de minste ontleding door broomloog kunnen ondergaan. Reeds deze feiten zouden voldoende zijn, al zijne proeven te wantrouwen.

Er is echter nog veel meer.

Bij zijne ureumtitratie gaat hij uit hoogstens van 5 cM³. en verder van 3, 2 en 1 cM³., soms niet anders dan van 2 cM³. ureumopl. van 4 %. Het behoeft nauwelijks gezegd te worden, dat eene kleine

fout in het afmeten van de volumina procentisch zwaar drukt op het resultaat, en wanneer hij dan onderlinge verschillen verkrijgt van omstreeks 3% (zie proef I blz. 74), durft hij nog zeggen:

„Au point de vue des déductions pratiques il est „de la plus haute importance de faire remarquer „la rigueur de cette méthode, qui pour une solution „déterminée d'hypobromite, donne des nombres „absolument *concordants* pour la proportion de l'hypo- „bromite employé, qui varie du simple au quintuple.”

Ik zou nog sterker sprekende voorbeelden in dien zin kunnen noemen. Het bovenstaande zal echter voldoende zijn.

Ik zal mijne critiek eindigen met de opmerking, dat QUINQUAUD's indicator, nl. indigozwavelzuur, waarvan de werking moet berusten op het verdwijnen van eene *geelgroene* kleur, voor eene vloeistof als urine bijna onbruikbaar is; ik heb trouwens nergens in zijne verhandeling een proef of argument aangetroffen, waaruit blijken kan, dat QUINQUAUD naar zijne methode ureum in *urine* bepaald heeft.

B. Eigen methode van ureumbepaling door middel van broomloog.

a. Grondbeginsel.

Het grondbeginsel van mijne methode is het volgende:

Bij een bepaald volumen broomloog laat men overmaat van arsenigzure soda vloeien, waarvan het volumen bekend is. De overmaat titreert men terug met eene oplossing van jodium in joodkalium, welke oplossing men met arsenigzure natron getitreerd heeft, met stijfjel als indicator.

Men weet dus hoeveel arsenigzure soda beantwoordt aan een bekend volumen van de gebruikte loog.

Neemt men nu eene bekende ureumoplossing, voegt daarbij overmaat van broomloog en bepaalt de overgebleven loog op bovengenoemde wijze, dan weet men, hoeveel voor de ontleding van eene bepaalde gewichtshoeveelheid ureum is gebruikt.

Gaat men nu op dezelfde wijze na, hoeveel van dezelfde broomloog (van tamelijk willekeurige samenstelling) noodig is voor een bekend volumen urine, dan kan men door eene eenvoudige evenredigheid opmaken, hoeveel ureum in de urine voorkomt.

b. *Bereiding der gebruikte vloeistoffen.*

Broomloog. 250 cM³. natronloog (80 gr. per Liter) werden vermengd met ongeveer 9 cM³. bromium en even geschud, totdat eene heldere gele vloeistof was ontstaan, die echter spoedig troebel werd, doordien zich eene kristallijne stof afscheidde. Deze werd afgefiltreerd door asbest; de doorgevoopen vloeistof bleef nu altijd helder.

Arsenigzure soda. 19.8 gr. As₂O₃ — waarvan 0.4236 gr. en 0.3354 gr. mij respect. 0.5250 gr.

en 0.4171 gr. As_2S_3 leverden, dus respect. 99.74 % en 100.1 % As_2O_3 — werd afgewogen, op een waterbad opgelost in 200 cM³. van eene normale oplossing van koolzure soda en die oplossing tot 1 Liter verdund. De sodaoplossing was die, welke ik vroeger had aangewend bij de ureumtitratie door middel van kwiknitraat.

Oplossing van jodium in joodkalium. Ik wilde 10 cM³. arsenigzure soda doen overeenkomen met 20 cM³. jodiumoplossing. Daartoe loste ik 25.4 gr. jodium in de noodige hoeveelheid zuiver joodkalium op, en verdunde de vloeistof tot 1 Liter. Toen ik de vloeistof in eene buret had gedaan, merkte ik, dat door de onduidelijkheid van den meniscus de stand der vloeistof moeilijk nauwkeurig af te lezen was. Daarom verdunde ik de jodiumoplossing nog eens met een gelijk volumen water en had daardoor niet alleen het voordeel, dat nu de meniscus duidelijk te zien was, maar ook dat eene fout in de aflezing niet zoo zwaar op het resultaat drukte. De indicatie, die door het minste spoor vrij jodium op stijf sel te weeg gebracht wordt, is zoo scherp, dat zij ook nog eene meervoudige verdunning van het jodium toelaat, zonder iets van hare nauwkeurigheid te verliezen.

Stijfseloplossing. De gecompliceerde methode ter bereiding van stijfselpap, door MOHR ¹⁾ voorgeschreven, werd niet gevolgd, omdat die in de

¹⁾ Chemisch-analytische Titrimethode.

praktijk toch wel niet dikwijls in toepassing zou gebracht worden. 1 gram, tot poeder gewreven stijfsel werd met water aangemengd, de vloeistof tot 100 cM³. met water verdund, gekookt en gefiltreerd. Ik verkreeg dan eene heldere vloeistof, die wel 3 à 4 dagen goed bleef. Ik heb nooit beproefd, of zij ook langer hare deugdelijkheid behouden had.

Alvorens tot de beschrijving van de proeven over te gaan, moet ik vermelden, dat hetgeen voor de buretten geldt, welke in het vorig onderzoek gebruikt werden, ook van toepassing is op die, welke voor deze proeven aangewend werden, en dat deze ook een deel uitmaakten van dezelfde bezending.

De oplossing van jodium in joodkalium werd bewaard in eene flesch, omgeven door een cylinder van zwart glanspapier, die van boven gesloten was door een rond blad van dezelfde stof. Zodoende was de invloed van het licht buiten werking gesteld en bleef het vrije jodium-gehalte van de vloeistof zeer constant; iets waarvan ik mij dikwijls overtuigd heb.

Ook de buret, die het jodium bevatte, was van een dergelijken cylinder voorzien, hetgeen bij aanwending van den burettenstandaard, waarvan ik mij bediende, volstrekt geen last veroorzaakte¹⁾.

¹⁾ Voor deze ureumtitratie is, met het oog op de praktijk, een standaard, die vier of meer buretten kan dragen, zeer aan te bevelen.

e. *Voorloopige proeven.*

I. VERHOUDING VAN ARSENIENZURE SODA TOT JODIUM.

10 cM³. arseniezure soda van vermelde concentratie (bladz. 81) werden afgemeten, daarbij 20 cM³. van een verzadigde oplossing van koolzure soda gevoegd en eenige druppels stijfseeloplossing. Na toevoeging van 39.95 cM³. jodiumoplossing was de vloeistof nog kleurloos. Door den volgenden druppel werd zij intensief blauw. Uit vier proeven bleek dat 10 cM³. arseniezure soda correspondeerden met 40.0 cM³. jodiumoplossing.

II. VERHOUDING VAN BROOMLOOG A TOT ARSENIENZURE SODA.

α. Ik liet 10 cM³. broomloog, die ik, omdat ook later andere broomloogen gebruikt werden, A zal noemen, uit eene buret met glazen stop in een bekersglas vloeien, arseniezure soda bijdruppelen, zag de gele kleur verdwijnen en voegde geringe overmaat toe, in het geheel 27.9 cM³. Daar de vloeistof vrij NaOH bevatte, afkomstig van de broomloog, voerde ik 10 à 15 minuten kooldioxyde door, spoelde het gasleidingsbuisje, dat in de vloeistof gedompeld was geweest, met gedistilleerd water af, voegde 20 cM³. van eene verzadigde oplossing van koolzure soda toe en eenige druppels stijfseeloplossing en titreerde met jodium, totdat de blauwe kleur te voorschijn trad. Daartoe gebruikte ik 3.4 cM³. jodiumoplossing.

α . Voor 10 cM³. broomloog had ik dus gebruikt :
 $27.9 - \frac{3.4}{40} \times 10 = 27.9 - 0.85 = 27.05$ cM³. van de
 oplossing van arsenigzure soda.

β . Op gelijke wijze werkende vond ik, dat bij
 een verbruik van 10 cM³. broomloog, 35 cM³.
 arsenigz. soda 20 cM³. koolz. natron, ter voort-
 brenging van de blauwe kleur 31.52 cM³. jodium
 noodig was.

10 cM³. broomloog kwamen dus overeen met:
 $35 - \frac{31.52}{4} = 35 - 7.88 = 27.12$ cM³. arsenigz. soda.

γ . 10 cM³. broomloog, 35.2 cM³. arsenigz. soda,
 20 cM³. koolz. soda, 32.4 cM³. jodiumopl., dus:

10 cM³. broomloog. = $35.2 - \frac{32.4}{4} = 35.2 - 8.1$
 = 27.10 cM³. arsenigz. soda.

δ . 10 cM³. br.-loog, 36.55 arsenigz. soda, 20 cM³.
 koolz. soda, 37.76 cM³. jodiumopl., dus:

10 cM³. broomloog = $36.55 - \frac{37.76}{4} = 36.55 -$
 9.44 = 27.11 cM³. arsenigz. soda.

Het gemiddelde van deze 4 proeven, die onderling
 als grootste verschil slechts 0.26 % opleveren, is
 27.09 cM³.

Derhalve 10 cM³. broomloog A = **27.09** cM³.
 arsenigz. soda.

III. BESTAAT ER EVENREDIGHEID TUSSCHEN DE HOEVEELHEDEN BROOMLOOG EN ARSNIGZURE SODA?

α . 15 cM³. broomloog, 42.3 cM³. arsenigz. soda, 20 cM³. koolz. natr., 6.56 cM³. jodiumopl., dus:

15 cM³. broomloog = 42.3 - 1.64 = 40.66 cM³. arsenigz. soda.

β . 15 cM³. broomloog, 45.36 cM³. arsenigz. soda, 20 cM³. Na₂CO₃, 18.88 jodiumoplossing, dus:

15 cM³. broomloog = 45.36 - 4.72 = 40.64 cM³. arsenigz. soda.

γ . 15 cM³. broomloog, 45.15 cM³. arsenigz. soda, 20 cM³. Na₂CO₃, 17.92 cM³. jodiumoplossing.

15 cM³. broomloog. = 45.15 - 4.48 = 40.67 cM³. arsenigz. soda. Het gemiddelde van de drie proeven is 40,66. Dit, berekend op 10 cM³. broomloog, geeft $40.66 \times \frac{2}{3} = 27.10$, hetgeen ook ongeveer als gemiddelde der proeven onder II verkregen werd.

δ . 5 cM³. broomloog, 15 cM³. arsenigz. soda, 20 cM³. natr.-carbonaat, 5.88 cM. jodiumopl., dus:

5 cM³. broomloog = 15.00 - 1.47 = 13.53 cM³. arsenigz. soda.

ϵ . 5 cM³. broomloog, 17.32 arsenigz. soda, 20 cM³. Na₂CO₃, 15.04 cM³. jodiumopl., dus:

5 cM³. broomloog = 17.32 - 3.76 = 13.56 cM³. arsenigz. soda.

ζ . 5 cM³. broomloog, 16.45 cM³. arsenigz. soda,
 20 cM³. Na₂CO₃, 11.48 cM³. jodiumoplossing, dus:
 5 cM³. broomloog = 16.45 — 2.87 = 13,58 cM³.
 arsenigz. soda.

Het gemiddelde van de proeven δ . ϵ . ζ . geeft
 13.56 cM³.; dat is berekend per 10 cM³., **27.12**

Uit de proeven a — ζ mocht ik besluiten, dat
 er evenredigheid bestaat tusschen broomloog en
 arsenigzure soda.

Was, naar de onderlinge overeenkomst der resul-
 tataten te oordeelen, de kans op bronnen van fouten
 gering, toch wilde ik nagaan, of het kooldioxyde
 ook invloed op de jodiumtitratie kon hebben.
 Daartoe nam ik 10 cM³. arsenigzure soda, voerde
 daardoor CO² gedurende $\frac{3}{4}$ uur, voegde koolzure
 soda toe, en titreerde met jodium en stijfselpap.
 Het te voorschijn treden van de blauwe kleur was
 niet zoo scherp als anders; toch trad bij 40 cM³. voor
 goed eene blauwkleuring in.

Eene andere proef werd op gelijke wijze genomen,
 echter met dit verschil, dat na het doorvoeren van
 CO² de vloeistof verwarmd werd, ten einde het
 vrije kooldioxyde te verdrijven en vervolgens afge-
 koeld. Nu verscheen de index weer bij 40 cM³.
 even scherp als vroeger.

Wanneer 10 à 15 minuten CO₂ door de vloeistof
 gevoerd was, verscheen de index eveneens scherp.
 Heeft men derhalve bij eene proef bij vergissing te
 lang CO₂ doorgevoerd, dan voorkomt verwarming

iedereen twijfel omtrent het verschijnen van den index. Het doorvoeren van CO_2 was bij mijne proeven volstrekt noodzakelijk, omdat het vrije NaOH van de broomloog op jodium inwerkt en joodamylum ontkleurt.

Verder zij nog opgemerkt, dat ik den invloed van eene verzadigde solutie van koolzure soda op joodamylum heb nagegaan. Daartoe nam ik 30 cM^3 . van eene verzadigde oplossing van Na_2CO_3 en voegde daarbij eenige druppels stijfseeloplossing en 1 druppel jodiumoplossing. De vloeistof verkreeg eene schoone blauwe kleur, die zelfs na 4 à 5 uren nog niet geheel verdwenen was.

IV. VERHOUDING VAN UREUM TOT DE BROOMLOOG A.

a. Bij 10 cM^3 . ureumopl. van 2 % liet ik voorzichtig, onder omschudden, 17.2 cM^3 . broomloog druppelen. De gasontwikkeling had opgehouden en de vloeistof had eene gele kleur. Nu werd 7.7 cM^3 . arsenigzure natron toegevoegd, waardoor de massa geheel ontkleurd was, door de vloeistof CO_2 gevoerd (10 à 15 minuten), en vervolgens 20 cM^3 . Na_2CO_3 toegevoegd. Om met stijfseel den index te vinden, was 1.73 cM^3 . jodiumopl. noodig.

1.73 cM^3 . Jodiumopl. = 0.43 cM^3 . arsenigz. soda

Om de overmaat van broomloog te verzadigen is gebruikt:

$$7.7 - 0.43 = 7.27 \text{ cM}^3. \text{ arsenigz. soda.}$$

$$7.27 \text{ cM}^3. \text{ arsenigz. soda} = \frac{7.27}{27.1} \times 10 = 2.68 \text{ cM}^3.$$

broomloog.

10 cM³. ureumopl. komen dus overeen met $17.2 - 2.68 = 14.52$ cM³. broomloog.

β. 10 cM³. ureumopl. van 2 ‰, 17.1 cM³. broomloog, 7.95 cM³. arsenigz. soda, 4.45 cM³. jodiumopl.

$$7.95 - \frac{4.45}{4} = 6.84 \text{ cM}^3. \text{ arsenigz. soda.}$$

$$17.1 - \frac{6.84}{27.1} = 17.1 - 2.52 = 14.58 \text{ cM}^3. \text{ loog.}$$

10 cM³. ureumopl. corresp. dus met 14.58 cM³. loog.

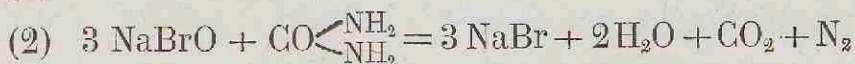
γ. 10 cM³. ureumopl. van 2 ‰, 17.82 broomloog, 12.10 arsenigz. soda, 12.93 cM³. jodiumopl.

De rekening geeft voor 10 cM³. ureumopl. van 2 ‰: 14.54 cM³. broomloog.

Het gemiddelde van deze drie proeven, die onderling goed overeenstemmen, is 14.55 cM³.

10 cM³. ureumopl. van 2 ‰ komen dus overeen met **14.55** cM³. broomloog A.

De vraag is nu: Is 14.55 cM³. ook de theoretische hoeveelheid broomloog, die ter ontleding van 10 cM³. ureumopl. van 2 ‰ noodig is, wanneer men onderstelt, dat de reacties door de volgende vergelijkingen moeten voorgesteld worden; m. a. w. geschieden de reacties naar de volgende vergelijkingen?



in den vorm
van arsenigzure
soda.

Volgens vergel. (1) en (2) moeten 3 Br₂ corresponderen met 1 CO $\left\langle\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NN}_2 \end{smallmatrix}\right.$; 3 × 160 gr. Br dus met 60 gr. ureum.

De hoeveelheid broom, opgelost in 14.55 broomloog, is: $\frac{14.55}{500} \times 18 = 0.5238$ gr.

Daarmede zouden volgens (1) en (2) moeten overeenkomen: $\frac{0.5238}{3 \times 160} \times 60 = 0.0655$ gr. ureum, terwijl 0.2 gr. ureum in de gebruikte vloeistof aanwezig was. Ongeveer $\frac{1}{3}$ van het ureum zou dus naar bovenstaande vergel. kunnen ontleed worden.

Uit vergel. (3) zien wij, dat 1 molec. As₂O₃ beantwoordt aan 2 molec. NaBrO, die weer op 2 Br₂ wijzen. 198 gr. As₂O₃ wijzen dus op 320 gr. Br.

27.1 cM³. arsenigzure natron bevatten

$$\frac{19.8}{1000} \times 27.1 = 0.5365 \text{ gr. As}_2\text{O}_3.$$

Deze komen volgens het voorgaande overeen met $\frac{0.5365}{198} \times 320 = 0.867$ gr. Br.,

terwijl in 10 cM³. broomloog, die met 27.1 cM³. arsenigz. soda correspondeerden, $\frac{10}{500} \times 18 = 0.36$ gr. broom voorkomen.

Over de wijze, waarop deze zaak het best zou kunnen verklaard worden, en waarop men die verklaring aan de waarneming zou kunnen toetsen, zal ik later spreken.

Met het oog op de praktijk, stel ik mij thans voor deze vragen te beantwoorden:

d. *Eischt eene bepaalde hoeveelheid ureum altijd dezelfde hoeveelheid broomloog van gegevene samenstelling? Zoo ja.*

e. *Heeft verdunning van de ureumoplossing invloed op het vereischte volumen broomloog?*

f. *Eischt eene dubbele hoeveelheid ureum eene dubbele hoeveelheid van dezelfde broomloog, m. a. w. bestaat er evenredigheid tusschen ureum en broomloog van dezelfde sterkte?*

Indien de eerste en de derde vraag bevestigend beantwoord zijn en de tweede vraag ontkennend,

g. *Is dan de methode van ureumbepaling toepasselijk voor de bepaling van ureum in urine?*

d. *Eischt eene bepaalde hoeveelheid ureum altijd dezelfde hoeveelheid broomloog van gegevene samenstelling?*

De proeven onder IV (bladz. 88) konden die vraag reeds bevestigend beantwoorden. Ik beschouwde haar echter van te groot gewicht, dan dat ik mij met zoo weinig experimenten zou willen tevreden stellen; bovendien bezat ik niet veel meer van de broomloog A.

Zooals wij zagen, kwamen 14.55 cM³. daarvan overeen met 0.2 gr. ureum. Ik wilde nu liever eene broomloog bereiden, waarvan een grooter volumen noodig was, om 0.2 gr. ureum te ontleden, dan zou eene fout bij het aflezen van de loog en verlies door eventueel spatten bij de ontleding van het ureum

een minder groot procentisch verschil veroorzaken dan in het eerste geval.

De nu gebruikte loog bevatte op 1000 cM³. natronloog (80 gr. NaOH per Liter) ongeveer 24 cM³. bromium. Ik noem die broomloog B.

De jodiumoplossing had ten opzichte van arsenigzure natron denzelfden titer.

V. VERHOUDING TUSSEN DE BROOMLOOG B EN DE ARSENIQZURE SODA.

α . 10 cM³. broomloog, 29.77 cM³. arsenigzure soda, 21.2 cM³. jodiumoplossing,

dus 10 cM³. broomloog = 29.77 - 5.3 = 24.47 cM³. arsenigz. soda.

β . 10 cM³. broomloog, 29.7 cM³. arsenigzure soda, 20.56 cM³. jodiumoplossing;

10 cM³. broomloog = 29.7 - 5.14 = 24.56 cM³.

γ . 10 cM³. broomloog, 30 cM³. arsenigzure soda, 22.1 cM³. jodiumoplossing;

dus 10 cM³. broomloog = 30 - 5.52 = 24.48 cM³. arsenigz. soda.

δ . 10 cM³. broomloog, 27.94 arsenigz. soda, 13.68 cM³. jodiumoplossing,

dus 10 cM³. broomloog = 27.94 - 3.42 = 24.52 cM³. arsenigz. soda.

Het gemiddelde der proeven geeft **24.51** cM³. arsenigz. soda voor 10 cM³. van broomloog B.

Ofschoon de vorige ureumbepalingen onderling overeenkomende cijfers gaven, en er verschillende volumina vloeistof en ongelijke overmaat van broomloog aanwezig waren bij de verschillende proeven, wilden wij toch voor alle zekerheid den invloed van verdunning op de broomloog nagaan met betrekking tot arsenigzure soda. Want wanneer wij de overvloedige broomloog, na inwerking op ureum, verzadigen met overmaat van arsenigzure soda, dan voegen wij arsenigz. soda bij eene dikwijls zeer verdunde broomloog, en werken dus onder eenigszins andere omstandigheden dan die, waaronder wij de verhouding van arsenigzure soda tot de broomloog bepaalden.

VI. HEEFT VERDUNNING VAN DE BROOMLOOG INVLOED OP HARE VERHOUDING TOT ARSENIQZURE SODA?

α. 10 cM³. broomloog B + 40 cM³. water, 29.95, cM³. arsenigz. soda, 21.88 jodiumoplossing, dus:

10 cM³. loog = 29.95 — 5.47 = 24.48 cM³. arsenigzure soda.

β. 10 cM³. broomloog B + 40 cM³. water, 31.85 cM³. arsenigz. soda, 29.56 cM³. jodiumoplossing, dus:

10 M³. broomloog = 31.85 — 7.39 = 24.46 cM³. arsenigz. soda.

Het gemiddelde van beide proeven is **24.47**.

γ. 10 cM³. broomloog B + 20 cM³. water, 30.6 arsenigzure soda, 24.4 cM³. jodiumoplossing, dus:

10 cM³. broomloog = 30.60 — 6.10 = 24.50 cM³.
arsenigz. soda.

δ. 10 cM³. broomloog B + 20 cM³. water, 29.9
cM³. arsenigz. soda, 21.53 cM³. jodiumoplossing, dus:
10 cM³. broomloog = 29.9 — 5.38 = 24.52 cM³.
arsenigz. soda.

Het gemiddelde van beide proeven is **24.53**.

Wij zien daaruit, dat verdunning met water geen
of zeer weinig invloed uitoefent, althans de ver-
schillen vallen met de gemiddelde waarnemingsfout
samen. — Bovendien behoeft men bij de ureum-
titratie geen 10 cM³. broomloog in overmaat te
hebben, en wordt ook daardoor de eventueele fout
minder merkbaar.

VII. UREUMTRITATIE DOOR BROOMLOOG B.

α. 10 cM³. ureumoplossing van 2 %, 23.62 cM³.
broomloog B, 18.7 cM³. arsenigz. soda, 9.4 jodiumopl.
18.7 — 2.35 = 16.35 cM³. arsenigz. soda =
 $\frac{16.35}{24.51} \times 10 = 6.66$ cM. broomloog, dus:

10 cM³. ureumopl. van 2 % = 23.62 — 6.66 =
16.96 cM³. broomloog.

β. 10 cM³. ureumoplossing van 2 %, 20.41 cM³.
broomloog, 16.45 arsenigz. soda, 31.7 cM³. jodium-
oplossing, dus

10 cM³. ureumoplossing van 2 % = 20.41 — 3.47 =
16.94 cM³. broomloog.

γ. 10 cM³. ureumopl. van 2 ‰, 20.24 cM³. broomloog, 14.22 arsenigz. soda, 24 cM³. jodiumoplossing, dus 10 cM³. ureumopl. van 2 ‰ = 20.24 - 3.35 = 16.89 cM³. broomloog.

δ. 10 cM³. ureumopl. van 2 ‰, 18.01 cM³. brooml. 9.25 cM³. arsenigz. soda, 26.42 jodiumoplossing, dus 10 cM³. ureumopl. van 2 ‰ = 18.01 - 1.08 = 16.93 cM³. broomloog.

ε. 10 cM³. ureumoplossing van 2 ‰, 17.95 cM³. broomloog, 4 cM³. arsenigz. soda, 5.33 jodium, dus 10 cM³. ureumopl. van 2 ‰ = 17.95 - 1.10 = 16.85 cM. broomloog.

ζ. 10 cM³. ureumoplossing van 2 ‰, 17.97 cM³. broomloog, 4.1 cM³. arsenigz. soda, 6.13 cM³. jodiumoplossing, dus 10 cM³. ureumopl. van 2 ‰ = 17.97 - 1.05 = 16.92 cM³. broomloog.

Gemiddeld 10 cM³. ureumopl. van 2 ‰ = **16.91 cM³**. broomloog B.

Onafhankelijk van de overmaat van broomloog, die van 6.66 tot 1.05 cM³. varieerde, werden dus cijfers verkregen, waarvan het hoogste en het laagste slechts 0.11 cM³. verschillen. Om overeenstemmende cijfers te verkrijgen moet men de broomloog voorzichtig droppelsgewijze laten toevloeien onder omschudden. Wanneer men het bekerglas voor het oog houdt, ziet men, dat door het spatten kleine

hoeveelheden vloeistof verloren gaan, waardoor een te hoog cijfer verkregen wordt. Ik heb mij herhaalde malen er van overtuigd, dat, wanneer ik door snel droppelen zulk spatten veroorzaakte, eene fout in genoemden zin ontstond.

e. *Heeft verdunning van de ureumoplossing invloed op het vereischte volumen broomloog?*

VIII. a. 10 cM^3 . ureumopl. van 2% + 10 cM^3 . water, 20.2 cM^3 . broomloog, 9.8 cM^3 . arsenigz. soda, 6.2 cM^3 . jodiumoplossing, dus:

20 cM^3 . ureumopl. van 1% = $20.2 - 3.35 = 16.85 \text{ cM}^3$. broomloog.

β . 10 cM^3 . ureumopl. van 2% + 10 cM^3 . water, 21.32 cM^3 . broomloog, 13 cM^3 . arsenigz. natron, 9.3 cM^3 . jodiumoplossing, dus:

20 cM^3 . ureumopl. van 1% = $21.32 - 4.35 = 16.97 \text{ cM}^3$. broomloog.

γ . 10 cM^3 . ureumopl. van 2% + 30 cM^3 . water, 21.24 cM^3 . br.loog, 12.32 arsenigz. soda, 6.48 cM^3 . jodiumoplossing, dus:

40 cM^3 . ureumopl. van $\frac{1}{2}\%$ = $21.24 - 4.36 = 16.88 \text{ cM}^3$. broomloog.

δ . 10 cM^3 . ureumopl. van 2% + 30 cM^3 . water, 19.2 cM^3 . broomloog, 8 cM^3 . arsenigz.ure soda, 9.77 jodiumopl., dus:

40 cM^3 . ureumopl. van $\frac{1}{2}\%$ = 16.94 cM^3 . br.loog.

ε. 5 cM³. ureumopl. van 4 ‰, 20.25 cM³. br.-loog,
9.36 cM³. arsenigz. soda, 4.27 cM³. jodiumopl., dus
5 cM³. ureumopl. van 4 ‰ = 20.25 - 3.38 =
16.87 cM³. broomloog.

ζ. 5 cM³. ureumopl. van 4 ‰, 20.00 cM³. br.-loog,
9.63 arsenigz. soda, 8.8 cM³. jodiumopl., dus
5 cM³. ureumopl. van 4 ‰ = 20.00 - 3.03 =
16.97 broomloog.

Uit die proeven mogen wij opmaken, in verband met de waarnemingen onder VI, dat de concentratie der ureumoplossing geen invloed uitoefent.

i. *Is er evenredigheid tusschen verschillende hoeveelheden ureum van dezelfde concentratie en de broomloog?*

IX. α. 15 cM³. ureumopl. van 2 ‰, 27.3 cM³. br.-loog,
8.2 cM³. arsenigz. soda, 12.9 cM³. jodiumopl., dus
15 cM³. ureumopl. van 2 ‰ = 27.3 - 2.03 =
25.27 cM³. loog; daaruit volgt: 10 cM. ureumopl.
van 2 ‰ = 16.84 cM³. broomloog.

β. 15 cM³. ureumopl. van 2 ‰, 29.33 cM³.
broomloog, 12.35 cM³. arsenigz. soda, 10.47 cM³.
jodiumoplossing:

15 cM³. ureumopl. van 2 ‰ = 29.33 - 3.95 = 25.38.

10 cM³. ureumopl. van 2 ‰ dus = 16.92 cM³.
broomloog.

γ. 15 cM³. ureumopl. van 2 ‰, 28.75 cM³. br.-loog,
11.6 cM³. arsenigz. soda, 15.88 cM³. jodiumopl.

15 cM³. ureumoplossing van 2% = 25.44 cM³.
broomloog, dus

10 cM³. ureumopl. van 2% = 16.96 cM³. br.-loog.

Het gemiddelde is: **16.90** cM³. broomloog B voor
10 cM³. ureumopl. van 2%.

δ. 20 cM³. ureumopl. van 2%, 36.35 cM³. broom-
loog, 10.63 cM³. arsenigz. soda, 16.92 cM³. jodiumopl.

20 cM³. ureumopl. van 2% = 36.35 - 2.61 =
33.74 cM³., dus

10 cM³. ureumopl. van 2% = 16.87 cM³. brooml.

ε. 20 cM³. ureumopl. van 2%, 38.43 cM³. broom-
loog, 14.7 cM³. arsenigz. soda, 8.85 cM³. jodiumopl.

20 cM³. ureumopl. van 2% = 38.43 - 4.68 =
33.75 cM³. broomloog, dus

10 cM³. ureumopl. van 2% = 16.87 cM³. brooml.

ζ. 20 cM³. ureumopl. van 2%, 39.75 cM³. broom-
loog, 16.83 cM³. arsenigz. soda, 9.6 cM³. jodiumopl.

20 cM³. ureumopl. van 2% = 39.75 - 5.88 =
33.87 cM³. broomloog, dus

10 cM³. ureumopl. van 2% = 16.93 cM³. brooml.

Gemiddeld **16.90** cM³. broomloog B voor 10 cM³.
ureumopl. van 2%.

In verband met de proeven onder VIII. blijkt
hieruit, dat er evenredigheid bestaat tusschen het
ureumgehalte en het verbruik van broomloog.

g. *Is de voorgestelde methode geschikt voor de bepaling van ureum in urine?*

Om die vraag te beantwoorden, heb ik het ureum in urine bepaald, vervolgens den invloed van verdunning met water nagegaan, dan ureum toegevoegd, opgelost in dezelfde volumina water, waarmede ik te voren den invloed van verdunning had nagegaan, en eindelijk dezelfde urine met verschillende loogsoorten getitreerd.

X. UREUMTITRATIE IN URINE DOOR MIDDEL VAN BROOMLOOG B.

a. Bij 10 cM³. menschen-urine, die ik *a* wil noemen, werd onder voortdurend omschudden langzamerhand broomloog gedroppeld. De vloeistof werd bruin en verspreidde een onaangename reuk, terwijl een dik schuim zich vormde. Nadat eene zekere hoeveelheid broomloog was toegevoegd, nam de massa de kleur daarvan aan; evenwel verkreeg ik bij verdere toevoeging nog gasontwikkeling. Toen daarvan niets meer te zien was, voegde ik nog ongeveer 3 cM³. broomloog toe en liet de vloeistof 5—10 minuten staan, terwijl ik eene andere dergelijke proef deed. Ik had voor deze proef 20.12 cM³. broomloog laten toevloeien en voegde nu arsenigzure soda toe, totdat de massa eene lichter gele kleur verkreeg (joodkaliumstijfselpapier werd dan al niet meer blauw), en liet nog ongeveer 3. cM³. arsenigzure soda toevloeien; in het geheel 9.23 cM³. arsenigz. soda. Nu voerde

ik CO_2 door, vermengde met ongeveer 20 cM^3 . van eene verzadigde oplossing van koolzure soda, deed daarna eenige druppels stijfswater bij de vloeistof en titreerde met jodiumoplossing. Tot blauwkleuring van de massa was noodig: 14.70 cM^3 . jodiumoplossing ¹⁾, dus

10 cM^3 . urine, 20.12 cM^3 . broomloog B, 9.23 cM^3 . arsenigz. soda, 14.70 cM^3 . jodiumoplossing, derhalve: 10 cM^3 . urine, $= 20.12 - 2.27 = 17.85 \text{ cM}^3$. broomloog.

β . 10 cM^3 . urine, 22.87 cM^3 . broomloog, 16.14 cM^3 . arsenigz. soda, 14.95 cM^3 . jodiumopl., dus 10 cM^3 . urine $= 22.87 - 5.06 = 17.81 \text{ cM}^3$. broomloog.

γ . 10 cM^3 . urine, 19.1 cM^3 . broomloog, 7.33 cM^3 . arsenigz. soda, 17.87 cM^3 . jodiumopl.

10 cM^3 . urine $= 19.1 - 1.17 = 17.93 \text{ cM}^3$. broomloog.

δ . 10 cM^3 . urine, 19.66 cM^3 . broomloog, 9.78 cM^3 . arsenigz. soda, 21.29 cM^3 . jodiumopl., dus

10 cM^3 . urine $= 19.66 - 1.82 = 17.84 \text{ cM}^3$. brooml.

ϵ . 20 cM^3 . urine, 41.69 cM^3 . broomloog, 17.20 cM^3 . arsenigz. soda, 10.9 cM^3 . jodiumopl., dus

20 cM^3 . urine $= 41.69 - 5.91 = 35.78 \text{ cM}^3$. brooml., dus, 10 cM^3 . urine $= 17.89 \text{ cM}^3$. broomloog.

¹⁾ De broomloog werd getitreerd, om te zien, of zij van constitutie gewijzigd was, maar na drie dagen was zij niet merkbaar veranderd.

γ. 20 cM³. urine, 40.97 cM³. broomloog, 17.65 cM³. arzenigz. soda, 18.75 cM³. jodiumopl.

20 cM³. urine = 40.97 — 5.29 = 35.68 cM³.
broomloog, dus

10 cM³. urine = 17.84 cM³. broomloog.

Het gemiddelde van deze 6 proeven geeft voor
10 cM³. urine **17.86** cM³. broomloog B, d. i.

$\frac{17.86}{16.91} \times 0.2 = \mathbf{0.21123}$ gr. ureum per 10 cM³.

urine α.

Na de eerste titratie (α) (zie blz. 99) had ik eene zoo groote overeenkomst in resultaten niet durven verwachten. Want, terwijl ik bij de titratie van zuiver ureum steeds zag, dat één droppel jodiumoplossing de vloeistof van kleurloos blijvend blauw kon maken, merkte ik op, dat bij titratie van urine wel plotseling eene blauwe kleur intrad, maar dat deze toch binnen weinige minuten in eene roode en na langeren tijd in de oorspronkelijke gele kleur overging.

Bij de titratie van zuivere arsenigzure soda vindt men, dat wanneer men, op één na den laatsten droppel jodiumoplossing heeft toegevoegd, de blauwe kleur weer plotseling verdwijnt, om door den volgenden voor goed te verschijnen te worden geroepen. Bij de titratie van de rest der arsenigzure soda in urine echter verdwijnt de blauwe kleur plotseling, wanneer er nog arsenigzure soda aanwezig is, maar is de arsenigzure soda geheel

geoxydeerd, dan geeft één droppel overmaat van jodium niet eene blijvende maar eene *langzaam* verdwijnende blauwe kleur, doordien andere stoffen, die in urine voorkomen, zich van jodium kunnen meester maken. Dat de methode niet veel in waarde verliest door het langzaam verdwijnen der blauwe kleur, bewijst het feit, dat ik, na eene bekende hoeveelheid arsenigzure soda te hebben toegevoegd, deze volkomen weer terug vond, toen ik met jodium titreerde.

Bovendien is 1 droppel jodiumoplossing aequivalent met $\frac{1}{8}$ droppel $= \frac{0.05}{8}$ cM³. broomloog, en zal dus eene vergissing van 1 à 2 droppels eene onmerkbare fout in het resultaat teweeg brengen.

De onderlinge overeenkomst der onder X en elders verkregen cijfers moge een bewijs zijn voor de deugdelijkheid der methode.

XI. INVLOED VAN VERDUNNING DER URINE α .

α . 10 cM³. urine + 10 water, 20.87 cM³. brooml., 10.24 cM³. arsenigzure soda, 10.89 cM³. jodiumoplossing ¹⁾, dus

10 cM³. verdunde urine = 20.87 - 3.07 = 17.80 cM³. broomloog.

β . 10 cM³. urine + 10 cM³. water, 19.48 cM³.

¹⁾ Hier moest ik nieuwe jodiumoplossing maken. Ik zorgde weer, dat 40 cM³. daarvan overeenkwamen met 10 cM³. arsenigzure soda.

broomloog, 9.45 cM^3 . arsenigz. soda, 20.94 cM^3
jodiumopl., dus

10 cM^3 . verdunde urine = $19.48 - 1.74 =$
 17.74 cM^3 . broomloog.

γ . 10 cM^3 . urine + 10 cM^3 . water, 19.89 cM^3
broomloog, 9.63 cM^3 . arzenigz. soda, 17.28 cM^3 .
jodiumopl., dus

10 cM^3 . verdunde urine = $19.89 - 2.17 =$
 17.72 cM^3 . broomloog.

δ . 10 cM^3 . urine + 10 cM^3 . water, 21.35 cM^3 .
broomloog, 12.25 cM^3 . arsenigz. soda, 14.14 cM^3 .
jodiumoplossing, dus:

10 cM^3 . verdunde urine = $21.35 - 3.56 =$
 17.79 cM^3 . broomloog.

Hieruit volgt, dat 10 cM^3 . urine α + 10 cM^3 .
water = 17.73 cM^3 . broomloog B. Proef X gaf
voor 10 cM^3 . van de verdunde urine gemiddeld
 17.86 cM^3 .; derhalve deed verdunning tot het
dubbele volumen de benoodigde hoeveelheid broom-
loog slechts omstreeks 0.4% dalen.

XII. TITRATIE VAN URINE α VERMENGD MET EENE BE- KENDE HOEVEELHEID UREUM.

Voor deze proeven werd gebruik gemaakt van
broomloog B, waarvan $10 \text{ cM}^3 = 24.51 \text{ cM}^3$. arsenigz.
soda en $16.91 \text{ cM}^3 = 10 \text{ cM}^3$. ureumopl. van 2% .

α . 10 cM^3 . urine α + 10 cM^3 . ureumopl. van 2% ,

36.35 cM³. broomloog, 8.81 cM³. arsenigz. soda,
18.5 cM³. jodiumoplossing, dus

10 cM³. urine + 10 cM³. ureumopl. van 2% =
36.35 - 1.72 = 34.63 cM³. broomloog.

b. 10 cM³. urine + 10 cM³. ureumopl. van 2%,
37.45 cM³. broomloog, 14.66 cM³. arsenigz. natr.,
31.7 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. urine + 10 cM³. ureumopl. 2% =
37.45 - 2.75 = 34.70 cM³. broomloog.

c. 10 cM³. urine + 10 cM³. ureumopl. van 2%,
36.85 cM³. broomloog, 13.29 cM³. arsenigz. natr.,
32.23 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. urine + 10 cM³. ureumopl. van 2% =
36.85 - 2.14 = 34.71 cM³. broomloog.

d. 10 cM³. urine + 15 cM³. ureumopl. van 2%,
38.01 cM³. broomloog, 16.83 cM³. arsenigz. natr.,
34.45 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. urine + 10 cM³. ureumopl. van 2% =
38.01 - 3.36 = 34.65 cM³. jodiumopl.

e. 10 cM³. urine + 10 cM³. ureumopl. van
2%, 35.22 cM³. broomloog, 7 cM³. arsenigz. soda,
23.1 jodiumopl., dus

10 cM³. urine + 10 cM³. ureumopl. van 2% =
35.22 - 0.5 = 34.72 cM³. broomloog.

Het gemiddelde voor 10 cM³. urine + 10 cM³.
ureumopl. van 2% is **34.68** cM³. broomloog B.

Voor 10 cM³. urine, die met 10 cM³. water verdund waren, was gemiddeld noodig 17.78 en voor 10 cM³. uretumopl. van 2 %, 16.91 d. i. gezamenlijk **34.69** cM³.

Wij zien dus dat al het toegevoegde ureum in de urine is teruggevonden.

Het was van het hoogste belang te onderzoeken of men met eene andere broomloog titreerende, dezelfde hoeveelheid ureum in dezelfde urine zou vinden.

BROOMLOOG C.

Op 1 Liter water, 80 gr. vast natronhydraat (in pijpjes) en ongeveer 28 cM³. broom.

XIII. VERHOUDING TUSSENEN DE BROOMLOOG C EN DE ARSENIQZURE SODA.

α. 10 cM³. broomloog, 23.4 arsenigz. soda, 10.8 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. brooml. = 23.4 — 2.7 = 20.70 cM³. arsenigz. soda.

β. 10cM³. broomloog, 22.60 arsenigz. soda, 7.53 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. broomloog = 22.60 — 1.88 = 20.72 cM³. arzenigz. soda.

γ. 10 cM³. broomloog, 22.95 arsenigz. soda, 9.48 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. broomloog = 22.95 — 2.37 = 20.58 cM³.
arsenigz. soda.

δ. 10 cM³. broomloog, 23.16 cM³. arsenigz. soda,
9.91 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. broomloog = 23.16 — 2.48 = 20.68 cM³.
arsenigz. soda.

ε. 10 cM³. broomloog, 21.3 cM³. arsenigz. soda,
2.67 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. broomloog = 21.3 — 0.67 = 20.63 cM³.
arsenigz. soda.

Het gemiddelde der vijf bepalingen is, 10 cM³.
broomloog C = **20.66** cM³. arsenigz. soda.

XIV. VERHOUDING VAN UREUM TOT DE BROOMLOOG C.

α. 10 cM³. ureumopl. van 2 %, 25.58 broomloog,
10.6 cM³. arsenigz. soda, 3.56 cM³. jodiumopl.

$$10.6 \text{ cM}^3. - \frac{3.56}{4} = 10.6 - 0.89 = 9.71 \text{ cM}^3.$$

arsenigz. soda = 4.7 cM³. broomloog, dus

10 cM³. ureumopl. van 2 % = 25.58 — 4.7 =
20.88 cM³. broomloog C.

β. 10 cM³. ureumopl. van 2 %, 29.62 cM³.
broomloog, 18.77 cM³. arsenigz. soda, 1.97 cM³.
jodiumopl., dus

10 cM³. ureumopl. van 2 % = 29.62 — 8.85 =
20.77 cM³. broomloog.

γ. 10 cM³. ureumopl. van 2%, 23.27 cM³. broomloog, 8 cM³. arsenigz. soda, 11.26 cM. jodiumopl., dus

10 cM³. ureumopl. van 2% = 23.27 — 2.51 = 20.76 cM³. broomloog.

δ. 10 cM. ureumopl. van 2%, 22.5 cM³. broomloog, 6.35 cM³. arsenigz. soda, 12.21 cM³. jodiumopl., dus

6.35 — $\frac{12.21}{4} = 3.3$ cM³. arsenigz. soda = $\frac{3.3}{20.66}$

× 10 = 1.6 cM³. broomloog, dus

10 cM³. ureumopl. van 2% = 22.5 — 1.6 = 20.90 cM³. broomloog.

ε. 10 cM³. ureumopl. van 2%, 22.7 cM³. broomloog, 7.35 cM³. arsenigz. natr. 13.8 cM³. jodiumopl.

10 cM³. ureumopl. van 2% = 22.7 — 1.89 = 20.81 cM³. broomloog.

Het gemiddelde van die 5 proeven geeft: 10 cM³. ureumopl. van 2% = **20.82** cM³. broomloog C.

XV. UREUMTITRATIE IN URINE α DOOR MIDDEL VAN BROOMLOOG C.

α. 10 cM³. urine α, 23.47 cM³. broomloog, 9.48 cM³. arsenigz. natron, 23.79 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. urine = 23.47 — 1.71 = 21.76 cM³. broomloog.

β. 10 cM³. urine, 24 cM³. broomloog, 9.55 cM³. arsenigz. natron, 18.97 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. urine = 24 — 2.33 = 21.67 cM³. broomloog.

γ. 10 cM³. urine, 24.65 cM³. broomloog, 10.42 cM³. arsenigz. soda, 18.56 cM³. jodiumopl. dus
 10 cM³. urine = 24.65 - 2.80 = 21.85 cM³.
 broomloog.

δ. 10 cM³. urine, 25.43 cM³. broomloog, 9.25 cM³.
 arsenigz. soda, 7.67 cM³. jodiumopl., dus
 10 cM³. urine = 25.43 - 3.55 = 21.88 cM³.
 broomloog.

ε. 10 cM³. urine, 22.98 cM³. broomloog, 4.03 cM³.
 arsenigz. soda, 7.28 cM³. jodiumopl., dus
 10 cM³. urine = 22.98 - 1.07 = 21.91 cM³.
 broomloog.

Het gemiddelde van die vijf proeven geeft:
 10 cM³. urine = 21.81 cM³. broomloog C.

20.82 cM³. van broomloog C komen overeen
 met 0.2 gr. ureum, dus 21.81 cM³. met $\frac{21.81}{20.82} \times 0.2 =$

0.20951 gr. ureum.

Wij vinden in proef X, door middel van eene
 loog, waarvan 16.91 cM³. met 0.2 gr. ureum over-
 komt: 10 cM³. urine α = 0.21123 gr. ureum.

Het verschil is 0.00172, d. i. $\frac{0.00172}{0.20951} \times 100 =$
 0.82 %.

XVI. UREUMTITRATIE IN URINE β DOOR MIDDEL VAN BROOMLOOG C.

(10 cM³. broomloog C = 20.66 arseniet, 10 cM³.
 ureum van 2 % = 20.82 cM³. broomloog C.)

α . 10 cM³. urine, 33.2 cM³. broomloog, 7.23 cM³.
arsenigz. soda, 2.86 cM³. jodiumoplossing, dus
10 cM³. urine = 33.2 — 3.15 = 30.05 cM³.
broomloog.

β . 10 cM³. urine, 33.59 cM³. broomloog, 8.11 cM³.
arsenigz. soda, 1.96 cM³. jodiumoplossing dus :
10 cM³. urine = 33.59 — 3.69 = 29.90 cM³.
broomloog.

γ . 10 cM³. urine, 32.45 cM³. broomloog, 6 cM³.
arsenigz. natr., 4.53 jodiumopl., dus
10 cM³. urine = 32.45 — 2.38 = 30,07 cM³.
broomloog.

δ . 10 cM³. urine, 31.95 cM³. broomloog, 5,56 cM³.
arsenigz. soda 5.55 cM³. jodiumopl., dus
10 cM³. urine, 31.95 — 2.02 = 29.93 cM³.
broomloog.

ϵ . 10 cM³. urine, 31.77 cM³. broomloog, 5.43 cM³.
arsenigz. soda, 7.28 cM³. jodiumopl., dus
10 cM³. urine = 31.77 — 1.75 = 30.02 cM³.
broomloog.

Het gemiddelde van die 5 proeven geeft :

$$10 \text{ cM}^3. \text{ urine} = \mathbf{29.98} \text{ cM}^3. \text{ broomloog.}$$

Dit komt overeen met $\frac{29.98}{20.82} \times 0,2 = \mathbf{0.2798}$

gr. ureum..

XVII. VERHOUDING TUSSCHEN DE BROOMLOOG D EN DE ARSENIQZURE SODA.

Op 1 Liter water: 80 gram natronhydraat (in pijpjes) en ongeveer 24 cM³. bromium.

α. 10 cM³. broomloog D, 26.3 cM³. arsenigz. soda, 5.17 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. loog = 26.3 — 1.04 = 24.26 cM³. arsenigzure soda.

β. 10 cM³. broomloog, 26 cM³. arsenigz. soda, 6.91 jodiumopl., dus

10 cM³. broomloog = 26 — 1.73 = 24.27 cM³. arsenigzure soda.

γ. 18 cM³. broomloog, 17.25 arsenigz. soda, 12.2 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. broomloog = 27.27 — 3.05 = 24.22 cM³. arsenigz. soda.

δ. 10 cM³. broomloog, 25.89 cM³., arsenigz. soda, 6.42 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. broomloog = 25.89 — 1.60 = 24.29 cM³. arsenigz. soda.

ε. 10 cM³. broomloog, 28.03 cM³. arsenigz. soda, 15.25 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. broomloog = 28.03 — 3.81 = 24.22 cM³. arsenigz. soda.

Het gemiddelde van die 5 proeven geeft:

10 cM³. broomloog D = **24.25** cM³. arsenigz. soda.

XVIII. VERHOUDING VAN UREUM TOT DE BROOMLOOG D.

α. 10 cM³. ureumopl. van 2%, 19.5 cM³. broomloog, 8.12 cM³. arsenigz. soda, 5.53 cM³. jodiumopl.

8.12 — 1.38 = 6.74 cM³. arsenigz. soda =

$\frac{6.74}{21.25} \times 10 = 2.78$ cM³. broomloog, derhalve

10 cM³. ureumoplossing van 2% = 19.5 — 2.78 = 16.72 cM³. broomloog.

β. 10 cM³. ureumopl. van 2%, 18.53 cM³. broomloog, 5.53 cM³. arsenigz. soda, 4.29 cM³. jodiumopl.

dus: 10 cM³. ureumopl. van 2% = 18.53 — 1.84 = 16.69 cM³. broomloog.

γ. 10 cM³. ureumopl. van 2%, 18.92 cM³. broomloog, 5.73 arsenigz. natr. 1.3 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. ureumopl. van 2% = 18.92 — 2.11 = 16.81 cM³. broomloog.

δ. 10 cM³. ureumopl. van 4%, 37.71 cM³. broomloog, 10.53 cM³. arsenigz. soda, 1.8 cM³. jodiumopl.

10 cM³. ureumopl. van 4% = 37.71 — 4.16 = 33.55 cM³., dus

10 cM³. ureumopl. van 2% = 16.77 cM³. broomloog.

ε. 10 cM³. ureum opl. van 4 %, 36.17 cM³. broomloog, 8.9 cM³. arsenigz. soda, 12.72 cM. jodiumopl.

10 cM³. ureumopl. van 4 % = 36.17 — 2.71 = 33.46, dus

10 cM³. ureumopl. van 2 % = 16.73 cM³. broomloog.

Het gemiddelde van die proeven geeft:

10 cM³. ureumopl. van 2 % = **16.75** cM³. broomloog D.

XIX. UREUMBEPALING IN URINE β. DOOR MIDDEL VAN DE BROOMLOOG D.

Broomloog D had zoodanige sterkte, dat:

10 cM³. = 24.25 cM³. arseniet en 16.75 cM³. = 0.2 gr. ureum.

α. 10 cM³. urine, 26.48 cM³. broomloog, 6.1 cM³. arsenigz. soda, 3.82 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. urine = 26.48 — 2.12 = 24.36 cM³. broomloog.

β. 10 cM³. urine, 27.29 cM³. broomloog, 8.8 cM³. arsenigz. soda, 5.15 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. urine, = 27.29 — 3.19 = 24.1 broomloog.

γ. 10 cM³. urine, 27.1 cM³. broomloog, 9.23 arsenigz. soda, 9.13 cM³. jodiumopl., dus

10 cM³. urine = 27.1 — 2.87 cM³. = 24.23 cM³. broomloog.

δ. 10 cM³. urine, 25.65 cM³. broomloog, 4.1 cM³. arsenigz. soda, 3.4 cM³. jodiumopl., dus
 10 cM³. urine = 25.65 - 1.30 = 24.35 broomloog.

ε. 10 cM³. urine, 25.53 cM³. broomloog, 3.55 cM³. arsenigz. soda, 1.19 cM³. jodiumopl., dus
 10 cM³. urine = 25.53 - 1.26 = 24.27 cM³. broomloog.

Het gemiddelde van die proeven geeft:
 10 cM³. urine = **24.28** cM³. broomloog, waarvan gemiddeld 16.75 cM³. overeenkomen met 0.2 gr. ureum. In 10 cM³. urine β komt dus voor:

$$\frac{24.28}{16.75} \times 0.2 = \mathbf{0.29898} \text{ gr. ureum};$$

terwijl wij door middel van de loog C, waarvan 20.82 cM³. met 0.2 gr. ureum overeenkwamen, vonden 0.288 gr. ureum, een verschil derhalve van
 $\frac{0.002}{0.288} = 0.7\%$.

XX. EVENREDIGHEID TUSSEN URINE EN BROOMLOOG.

Ofschoon de evenredigheid van broomloog en ureum vastgesteld was, moest toch ook nog onderzocht worden, in hoeverre zij voor urine gold. Daarin komen immers behalve ureum ook andere stoffen voor, die door broomloog ontleed worden.

Ik nam urine β, waarvan 10 cM³. overeenstemden met 29.98 cM³. broomloog C, (10 cM³. broomloog C = 20.66 cM³. arseniet (zie blz. 105).

α. 15 cM³. urine β, 47.32 cM³. broomloog,

8.31 cM³. arsenigz. natr., 14.15 cM³. jodiumopl., dus
 15 cM³. urine = 47.32 - 2.31 = 45.01 cM³.
 broomloog.

β. 15 cM³. urine β, 47.6 cM³. broomloog, 8.55 cM³.
 arsenigz. natr., 11.93 cM³. jodiumopl., dus
 15 cM³. urine = 47.6 - 2.7 = 44.9 cM³. broomloog.

γ. 15 cM³. urine β, 48.11 cM³. broomloog,
 10,3 cM³. arsenigz. natr., 15.05 cM³. jodiumopl., dus:
 15 cM³. urine = 48.11 - 3.17 = 44.94 cM³.
 broomloog.

Zoo vinden wij gemiddeld: 15 cM³. urine =
 44.95 cM³. broomloog, terwijl vroeger gevonden is
 voor 10 cM³. urine 29,98, dus voor 15 cM³. urine
 44.97 cM³. broomloog.

Dergelijke proeven werden ook gedaan met dezelfde
 urine β maar met eene andere broomloog, D namelijk,
 waarvan 24.28 cM³. = 10 cM³. urine β en waarvan
 10 cM³. = 24.25 cM³. arsenigzure soda.

δ. 15 cM³. urine β, 38.22 cM³. br. loog D
 7.5 cM³. arsenigz. soda, 12.97 cM³. jodiumopl., dus
 15 cM³. urine = 38.22 - 1.76 = 36.46 cM³.
 broomloog.

ε. 15 cM³. urine, 37.95 cM³. broomloog, 8.23 cM³.
 arsenigz. soda, 20.05 cM³. jodiumopl., dus
 15 cM³. urine = 37.95 - 1.53 = 36.42 cM³.
 broomloog.

Gemiddeld vinden wij voor 15 cM³. urine **36.44**, terwijl berekend was, **36.42** cM³ broomloog.

ε. 20 cM³. urine, 49.95 cM³. broomloog, 4.26 cM³. arsenigz. soda 3.1 cM³. jodiumopl., dus

20 cM³. urine = 49.95 — 1.44 = 48.51 cM³. broomloog.

η. 20 cM³. urine, 49.98 cM³. broomloog, 5.65 cM³. arsenigz. soda, 9.05 cM³. jodiumopl., dus

20 cM³. urine = 49.98 — 1.4 = 48.58 cM³. broomloog.

θ. 20 cM³. urine, 49.95 cM³. broomloog, 5.66 cM³. arsenigz. soda, 8.62 cM³. jodiumopl., dus

20 cM³. urine = 49.95 — 1.45 = 48.5 cM³. broomloog.

Gemiddeld werd dus voor 20 cM³. urine gevonden **48.53** cM³. broomloog D;

terwijl vroeger voor 10 cM³. urine 24.28 cM³. broomloog gevonden werd, d. i. berekend voor 20 cM³., **48.56**.

h. *Titerbestendigheid der vloeistoffen.*

Over de bestendigheid der oplossing van jodium in joodkalium heb ik reeds gesproken op bladz. 82, eveneens over die der stijfselpap, terwijl ik verder over de arsenigzure soda kort kan zijn. Het is toch met zekerheid bekend, hoe hardnekkig arsenigzure soda aan de inwerking van vrije zuurstof wêerstand biedt, en dat in het algemeen de arse-

nigzure soda tot de meest titervaste vloeistoffen behoort.

De broomloog hield zich boven alle verwachting goed. Broomloog C bijvoorbeeld, waarvan 10 cM³. correspondeerden met 20.66 cM³ arsenigzure soda, en waarvan 20.80 cM³. aan 0.2 gram ureum beantwoordde, werd gedurende 3 weken in eene flesch, waarop een met paraffine gesmeerde stop goed pastte, aan zich zelve overgelaten en daarna op nieuw onderzocht.

Hier volgen eenige proeven :

α. 10 cM³. oude loog C, 23.25 cM³. arsenigz. soda, 12.5 cM³. jodiumopl., dus
 10 cM³. broomloog = 23.25 — 3.12 = 20.13 cM³.
 arsenigz. soda.

β. 10 cM³. broomloog, 22.14 cM³. arsenigz. soda, 0.21 cM³. jodiumoplossing, dus
 10 cM³. broomloog = 22.14 — 2.05 = 20.09 cM³.
 arsenigz. soda.

γ. 10 cM³. broomloog, 21.95 cM³. arsenigz. soda, 7.5 cM³. jodiumoplossing, dus
 10 cM³. broomloog = 21.95 — 1.88 = 20.07 cM³.
 arsenigz. soda.

δ. 10 cM³. broomloog, 20.98 cM³. arsenigz. soda, 3.56 cM³. jodiumoplossing, dus
 10 cM³. broomloog = 20.98 — 0.89 = 20.09 cM³.
 arsenigz. soda.

Gemiddeld dus 10 cM³. broomloog = **20.1** cM³. arzenigz. soda, terwijl drie weken te voren 10 cM³. broomloog met **20.60** cM³. overeenkwamen.

Ook werd de oude broomloog met ureum getitreerd.

VERHOUDING VAN UREUM TOT DE OUDE BROOMLOOG C.

a. 10 cM³. ureumopl. van 2 %, 21.93 cM³. broomloog, 4 cM³. arsenigz. soda, 7.65 cM. jodiumopl., dus
10 cM³. ureumopl. van 2 % = 21.93 — 1.04 = 20.89 cM³. broomloog.

b. 10 cM³. ureumopl. van 2 %, 22.15 cM³. broomloog, 5.4 cM³. arsenigz. soda, 11.97 cM³. jodiumoplossing, dus
10 cM³. ureumopl. van 2 % = 22.15 — 1.25 = 20.9 cM³. broomloog.

c. 10 cM³. ureumopl. van 2 %, 23.66 cM³. broomloog, 8.43 cM³. arsenigz. soda, 20.1 cM³. jodiumopl., dus
10 cM³. ureumopl. van 2 % = 23.66 — 2.7 = 20.96 cM³. broomloog.

d. 10 cM³. ureumopl. van 2 %, 22.54 cM³. broomloog, 6.33 cM³. arsenigz. soda, 12.4 cM³. jodiumoplossing, dus
10 cM. ureumopl. van 2 % = 22.54 — 1.61 = 20.93 cM. broomloog.

Het gemiddelde der proeven geeft:

10 cM³. ureumopl. van 2 % = **20.92** cM³. broomloog, terwijl drie weken te voren 10 cM³. ureumopl. van 2 % = **20.82**, d. i. een verschil van 1/2 %.

QUINQUAUD geeft op, dat zijne broomloog (100 cM³. natronloog van 1.33 spec. gew. + 3 cM³. broom), na eene week gestaan te hebben, ongeveer 50 % in sterkte was afgenomen ten opzichte van arsenigzure soda, en meer dan 8% ten opzichte van ureum. Daarom moest hij telkens eene nieuwe vloeistof maken.

Volgens mijne methode echter behoeft men slechts ten opzichte van arsenigzure natron en van eene bekende ureumsolutie de oude broomloog te titreeren, en men heeft weer zekerheid omtrent de resultaten, bij de urinetitratie verkregen.

i. *Voorschrift voor de ureumtitratie.*

Vatten wij eens samen, wat in de vorige bladzijden meer uitvoerig werd beschreven, dan zien wij in de eerste plaats, dat het voorschrift der titratie aldus moet luiden:

Bereid de *broomloog*, door in een Liter water 80 gram vast natronhydraat (in pijpjes) op te lossen; bij die oplossing te voegen ongeveer 20 cM³. broom, die men in een maatglas kan afmeten ¹⁾,

¹⁾. Bij het afmeten van broom doet men wel, een beker-glaasje met ammoniak in zijne nabijheid te houden. Men heeft dan weinig last van den onaangename broomdamp.

vervolgens te schudden, tot dat men eene heldere vloeistof heeft verkregen, die na ongeveer een kwartier troebel wordt en door asbest gefiltreerd wordt. De vloeistof blijft dan helder. Men voegt liefst ongeveer 20 cM³. broom toe en niet meer, omdat het volumen der broomloog, dat voor eene bepaalde hoeveelheid ureum noodig is, grooter wordt, naar mate er minder broom in voorkomt. Eene fout, door de aflezing van de buret of doorspatten te weeg gebracht, weegt dan procentisch minder.

Weeg 19.8 gram *arsenigzuur* af, verwarm dit op een waterbad met eene oplossing van 10.6 gram koolzure soda en verdun, wanneer het arsenigzuur geheel opgelost is, met zooveel water, dat het volumen een Liter bedraagt. ¹⁾

Bereid de oplossing van *jodium in joodkalium* door 12,7 gr. jodium in de noodige hoeveelheid joodkalium op te lossen en met water tot een Liter te verdunnen.

Voer de ureumbepaling op de volgende wijze uit :

1°. Bepaal de verhouding tusschen arsenigzure soda en jodiumoplossing, door 10 cM³. arsenigzure soda te vermengen met 20 cM³. van eene ongeveer verzadigde oplossing van koolzure soda met eenige droppels *heldere* stijfseeloplossing, en zoolang jodiumoplossing bij het mengsel te voegen, totdat de blauwe kleur intreedt.

¹⁾ Daar arsenigzure natron ook in den handel te verkrijgen is, zou men ook 38,4 gram daarvan in een Liter water kunnen oplossen om de gewenschte vloeistof te verkrijgen.

2°. Bepaal de verhouding tusschen broomloog en arsenigzure soda door 10 cM³. of meer broomloog af te meten, daarbij te laten vloeien eene overmaat van 1, 2 à 3 cM³. arsenigzure soda, door de aldus verkregen vloeistof 10 à 15 minuten CO₂ te voeren, het gasleidingbuisje af te spoelen, en te vermengen met ongeveer 20 cM³. van eene ongeveer verzadigde oplossing van koolzure soda en eenige droppels stijfselpap. Men titreert dan de overvloedige arsenigzure soda volgens 1° met jodium terug.

3°. Bepaal de verhouding tusschen de onbekende broomloog en eene ureumoplossing van bekende sterkte door voorzichtig zooveel broomloog bij de ureumoplossing te voegen, dat de vloeistof eene gele kleur heeft aangenomen, dan eene overmaat van 1, 2 à 3 cM. broomloog te laten bijdroppelen en dan weer voort te gaan zoo als men onder 2° begonnen was.

4°. Titreer eindelijk het ureum in de urine en neem daartoe 10 cM³. urine, of, indien de buret der broomloog het toelaat, voor de tweede maal 20 en anders 15 cM³. Voeg voorzichtig broomloog toe onder omschudden, totdat de gasontwikkeling nagenoeg heeft opgehouden, laat nog 1, 2 of 3 cM³. broomloog als overmaat bijdroppelen, wacht 5 à 10 minuten, voeg dan arsenigzure soda toe, totdat de vloeistof wat lichter geel wordt, beproef of een joodkalium-stijfselpapiertje niet meer blauw gekleurd wordt door de vloeistof (het reageeren met joodkalium-stijfselpapier is echter niet strikt noodzakelijk, maar voor de eerste titratie gemakkelijk)

en voeg dan nog ongeveer 3 cM³. in overmaat toe. Voer nu CO₂ door, voeg ongeveer 20 cM³. Na₂CO₃-oplossing en eenige droppels stijfsel toe en bepaal met jodium de overmaat van arsenigzure soda.

k. *Vergelijking van Liebig-Pflüger's methode van ureumtitratie en de mijne.*

Ofschoon de methode van LIEBIG-PFLÜGER in Hoofdstuk I. gebleken is ongeschikt te zijn voor nauwkeurige ureumtitratie, wil ik haar toch met de mijne vergelijken, vooral met het oog op den tijd, die voor de uitvoering van beiden vereischt wordt.

Uit de vergelijking zal blijken, dat de methode van LIEBIG-PFLÜGER, zelfs indien zij tot goede resultaten *kan* leiden, voor nauwkeurige ureumtitratie *veel* omslachtiger is dan de mijne.

In de eerste plaats moet LIEBIG, de sulphaten en phosphaten verwijderen en heeft daartoe eene vloeistof (barytmengsel) noodig, die hij nauwkeurig moet afmeten, hetgeen reeds tot eene fout kan aanleiding geven; vervolgens moet hij, om eene heldere vloeistof te verkrijgen, filtreeren en een willekeurig deel van het filtraat nauwkeurig afmeten, hetgeen weer eene bron van fouten oplevert; dan de vloeistof zuur maken door een afgemeten volumen salpeterzuur, de berekende hoeveelheid zilvernitraat toevoegen om het chloor te praecipiteeren, dan weer filtreeren, het filtraat afmeten en dan zeer nauwkeurig met ammonia verzadigen en weer het volumen bepalen; dan eerst is zijne urine geschikt getitreerd

te worden. Voor de berekening van de hoeveelheid zilvernitraat, die ter praecipitatie van het chloor noodig is, kan men met goed gevolg de methode van VOLHARDT-FALCK toepassen, welke de minst omslachtige is van alle voorgeslagene, maar toch drie vloeistoffen voorschrijft, namelijk zilvernitraat, sulfocyaankalium en eene verzadigde oplossing van ijzeraluin.

Ik behoeft niet te zeggen, dat zelfs bij eene zeer nauwgezette chloortitratie, die trouwens absoluut noodzakelijk is, wil men geen vrij NaCl of vrij AgNO₃ in de op ureum te onderzoeken vloeistof hebben, bij dat herhaalde afmeten van vloeistoffen zeer veel gelegenheid bestaat tot het ontstaan van fouten, die direct invloed uitoefenen op de ureumbepaling, terwijl ook de tijd, die daarbij in beslag genomen wordt, niet zoo heel gering is.

Men mag ook niet vergeten, dat er altijd naar PFLÜGER's methode eene voorloopige proef zonder neutralisatie moet genomen worden.

De titratiemethode met broomloog eischt noch de verwijdering van phosphaten en sulfaten, noch die van chloor.

Wat betreft de andere stoffen, die in urine normaal voorkomen, deze worden zoowel bij de methode van LIEBIG-PFLÜGER als bij die met broomloog, voor zoover zij invloed uitoefenen, op rekening van het ureum gebracht; in hoeverre dit geschiedt, heb ik voor beide methoden slechts voor uraten onderzocht en ben tot het besluit gekomen, dat de invloed van

kwiknitraat ongeveer 1.6 maal sterker was dan die van de broomloog C. De invloed van broomloog op de kleurstoffen hoop ik spoedig te kunnen bestudeeren, zoodat bij nauwkeurige ureumbepalingen ook deze kan in rekening gebracht worden, zooals dit reeds nu zou kunnen gedaan worden, indien men door de methode van SALKOWSKI of eene later te vinden betere methode het urinezuur zou bepalen. En wat nu de titraties als zoodanig aangaat, uit PFLÜGER's onderzoekingen en opmerkingen, als ook uit mijne critiek daarop, is het klaar dat, wil men eenigszins constante en in de gemaakte onderstelling goede uitkomsten verkrijgen, men zich *lang* moet *geoefend* hebben.

Om slechts één voorbeeld te noemen:

Bij eene kleine ongelijkmatigheid in het schudden tijdens de neutralisatie wordt de massa geel en de proef is verloren.

Volgens mijne methode behoeft men slechts weinig analyses uitgevoerd te hebben, en men is geheel er mede vertrouwd.

Ten slotte nog de opmerking, dat volgens PFLÜGER'S methode nooit meer dan 0.3 gram ureum te gelijk kan getitreerd worden, daar anders wegens den langeren tijd, noodig voor de uitvloeiing van het kwiknitraat, zooals PFLÜGER zelf opmerkt¹⁾, een geelkleuring der massa bij de neutralisatie ontstaat, terwijl naar mijne methode willekeurige hoeveelheden

¹⁾ Arch. für die ges. Physiologie. XXI pg. 285.

kunnen getitreerd worden. Dat deze laatste opmerking niet zonder gewicht is, kan blijken uit PFLÜGERS woorden :

„Man untersucht gewöhnlich die Menge von Harnstoff die in 10 cM³. Harn enthalten ist. Nun sind Viele der Meinung, dass bei der Titration dieser 10 cM³. Harn ein Fehler van 1 bis 2 cM³. , die man von der Quecksilberlösung zu viel oder zu wenig brauche, nicht in Betracht komme, weil dies auf 100 cM³. Harn nur 0.1 bis 0.2 gr. Harnstoff entspreche, so dass man dann einen Fehler von nur 0.1 bis 0.2⁰/₁₀₀ begehe. Diese Betrachtung ist sehr unrichtig. Der Harn is ein fortwährend wechselndes Gemenge zahlreicher Körper in wässriger Lösung. Wie viel Procente Harnstoff im Harne enthalten sind, hat eine ganz untergeordnete Bedeutung. Wir wollen wissen wie viel Harnstoff ein Mensch oder ein Thier in 24 Stunden producirt. Da nun das tägliche Harnvolum des Menschen 1000 bis 1500 cM³. beträgt, so wird der bei der Titration begangene Fehler mit 100 bis 150 multiplicirt. Ein Fehler von nur 1 cM³, den man von der Quecksilberlösung zu viel oder zu wenig braucht, bedeutet also einen Fehler von 1 bis 1.5 Gram Harnstoff oder von 3 bis 5 % der gesammten in 24 Stunden producirten Harnstoffmenge“.

1. *Theoretische beschouwingen.*

Wij meenden ons voorschrift te kunnen vaststellen, nadat wij hadden aangetoond, dat in gegeven

omstandigheden verdunning van de broomloog en dus ook de hoeveelheid overmaat van broomloog zonder merkbaaren invloed op het resultaat is, dat voor verschillende hoeveelheden ureumoplossing van gelijke concentratie evenredigheid bestaat met de broomloog, en dat voor dezelfde hoeveelheid ureum van verschillende concentraties eene altijd even groote veelheid broomloog verbruikt wordt.

Wij hebben tevens doen zien, dat in gegeven omstandigheden altijd dezelfde hoeveelheid ureum wordt aangetoond in urine, wanneer men gebruik maakt van broomloog van verschillende samenstelling.

Zou hetgeen wij uitspraken omtrent ureum van verschillende concentratie niet volkomen theoretisch juist mogen zijn, de verschillen verheffen zich nooit hooger dan 1% van de geheele hoeveelheid ureum en vallen dus ongeveer met de mogelijke waarnemingsfout samen.

Ofschoon ik nu meen, de titratiemethode als principieel juist te hebben bewezen, zal ik niet beweren, dat de onderzoekingen daaromtrent als voltooid mogen beschouwd worden. Wanneer men cijfers voor het ware ureumgehalte wil verkrijgen, moet men de oxydeerende werking van broomloog op de kleurstoffen en andere in urine voorkomende stoffen kennen. Men heeft nog nooit ¹⁾ den invloed van

¹⁾ Tijdens het drukken van mijne dissertatie heb ik nog gelegenheid gehad, een stuk te lezen van ETARD en RUCHET (Compt.

kleurstoffen e. a. op de ureumbepaling onderzocht, hoewel m. i. de zaak van groot belang is.

Bestudeeren wij nu eens, hetgeen theoretische beschouwingen ons kunnen leeren omtrent die schijnbaar vreemde inwerking van broomloog op ureum, waarover reeds zooveel gestreden is. (Zie Inleiding blz. 12 en 13).

Het is reeds lang bekend — H. ROSE spreekt er ook over in zijn schoon standaard werk over analytische chemie — dat, wanneer bromium bij natronloog gevoegd wordt, er nog broom in vrijen toestand in de vloeistof blijft bestaan. Ik stel mij voor, dat na vermenging van natronhydraat, water en bromium, bij eene bepaalde temperatuur een bepaald evenwicht bestaat tusschen NaBrO , NaBr , NaOH , H_2O en vrij Br ; dat bij verdunning van eene zekere broomloog met water de oorsponkelijke evenwichtstoestand verbroken wordt, en dat er verder een nieuwe tot stand gebracht is, *zoodra het vrije natronhydraat de vorige concentratie heeft herkrege*n; hetgeen niet anders geschieden kan, of er moet een tegengestelde reactie plaats hebben als die waarbij NaBrO ontstond, namelijk:

rendus, T. XCVI), getiteld „Dosages des matières extractives et du pouvoir réducteur de l'urine”

Zij maken gebruik van de eigenschappen van bromium in zure oplossing, noch ureum, noch kreatine, kreatinine, hippuurzuur, noch xanthine te ontleden, maar alleen urinezuur en extractieffstoffen. Zij titreeren het bromium met SnCl_2 ; op welke wijze staat niet vermeld.



m. a. w. het vrije bromium werkt niet meer in op eene oplossing van natronhydraat, wanneer de laatste beneden eene bepaalde sterkte gedaald is. Voegt men zeer geconcentreerde natronloog toe, dan wordt zooveel broom in den vorm van NaBrO en NaBr vastgelegd, en daarbij zooveel NaOH verbruikt, dat de oplossing van het laatste weer eene concentratie heeft bereikt, beneden welke het niet meer op broom inwerkt.

Gaan wij eens na, of deze hypothese de waargenomen feiten kan verklaren; in de eerste plaats ten opzichte van de volumetrische stikstofbepalingen, in de tweede plaats ten opzichte van de ureumtitratie.

Zooals in de inleiding vermeld is, konden verschillende onderzoekers nooit de theoretische hoeveelheid stikstof uit ureum verkrijgen. Dit kan ons niet verwonderen, wanneer wij opmerken, dat het vrije bromium van de broomloog een deel van het toegevoegde ureum tot zich trekt, zonder daaruit stikstof te doen vrijworden.¹⁾ MEHU²⁾ merkte dan ook zeer terecht op, dat het stikstofdeficit grooter was, naarmate de broomloog meer met water verdund werd. Dan immers ontstaat volgens de vorige vergelijking meer vrij bromium, dat de

¹⁾ QUINQUAUD wilde zelfs ureum met chloorwater titreeren, maar verkreeg slecht overeenkomende resultaten.

²⁾ Zie boven blz. 13.

oorzaak van het deficit is. Dat druivensuiker en rietsuiker het deficit moesten doen verminderen, is ook duidelijk, wanneer wij opmerken, dat genoemde koolhydraten door vrij bromium ontleed worden. Ook de resultaten der stikstoffbepalingen van QUINQUAUD¹⁾, — al hebben zij slechts kwalitatieve beteekenis — laten zich ongedwongen op dezelfde wijze verklaren. Hij vond immers, dat, wanneer hij bij twee gelijke volumina natronloog van gelijke concentratie ongelijke hoeveelheden broom voegde, die broomloog de minste stikstof leverde, welke het meeste Br bevatte, en verder dat verdunning met water eene vermindering van de hoeveelheid vrije stikstof tengevolge had. Dat DUGGAN²⁾ ongeveer 99 % van de theoretische hoeveelheid stikstof verkreeg, wanneer hij het ureum eerst met eene sterke oplossing van natronloog vermengde, en dan langzamerhand bromium toevoegde, is ook niet bevreemdend. Immers, zoolang nog weinig bromium was toegevoegd, was er betrekkelijk zeer veel NaBrO aanwezig en bleef er weinig vrij broom in de vloeistof over. Zoodoende kon het NaBrO bijna alleen zijn invloed op het ureum laten gelden en de stikstof geheel er uit verwijderen.

Verklaren wij ook eens de verschijnselen, bij de titratie waargenomen.

¹⁾ Zie boven blz. 69—72.

²⁾ Zie boven blz. 18.

Uit proef V en VI ¹⁾ blijkt, dat verdunning van de broomloog met water geen invloed heeft op den titer ten opzichte van arsenigzure natron, m. a. w. het oxydeerend vermogen van de broomloog ten opzichte van arsenigzure natron is hetzelfde gebleven. Wij zien dit ook uit de vorige vergelijking; immers NaBrO staat in oxydeerend vermogen gelijk met Br₂.

Wat echter de betrekking van de verdunde broomloog tot ureum betreft, deze mag volgens genoemde hypothese niet gelijk zijn aan die van de niet-verdunde broomloog tot ureum. Er is toch bij verdunning eigenlijk NaBrO als zoodanig uit de vlocistof verdwenen. En inderdaad de proef bevestigde mijne onderstelling.

Ik nam 250 cM³. broomloog, waarvan 10 cM³. overeenstemden met 20.66 cM³. arsenigzure soda, verdunde die met water tot 500 cM³. en zag dat 20 cM³. van de nieuwe oplossing overeenstemden met 20.67 cM³. arsenigzure soda, dus volkomen dezelfde hoeveelheid; maar terwijl 10 cM³. ureumoplossing van 2%, overeenstemden met 20.82 cM³. *onverdunde* broomloog, correspondeerden zij nu met 43.44 cM³. *verdunde* broomloog. Van verdunde broomloog heeft men dus voor gelijke hoeveelheden ureum betrekkelijk minder noodig dan van onverdunde.

Heeft verdunning met water gemelden invloed, dan moet volgens dezelfde hypothese verdunning met een

¹⁾ Zie boven, blz. 92 en 93.

oplossing van natronhydraat, die meer vrij NaOH bevat dan de te verdunnen broomloog, geen invloed hebben op de verhouding tot arsenigzure natron, maar wel op de verhouding tot ureum, en wel een tegengestelden als bij verdunning met water; hier toch wordt de oplossing van NaOH sterker en er zal zooveel NaBrO gevormd worden, dat de oplossing van natronhydraat weer dezelfde concentratie heeft als vroeger.



Ook dit bevestigde de volgende proef:

250 cM³. van de zoeven genoemde broomloog werd met 166.66 cM³. NaOH oplossing van 80 gram per Liter verdund; 16.66 cM³. van de verdunde broomloog kwam overeen met 20.67 cM³. arsenigzure soda; dus was de loog ten opzichte van arsenigzure natron dezelfde gebleven; maar terwijl de evenredigheid zou eischen, dat 10 cM³. ureumoplossing van 2% met $\frac{20.82}{3} \times 5 = 34.70$ cM³. van de nieuwe broomloog overeenkwam, gaf de proef meer en wel 36.52 cM³.

Uit die proeven volgt ten duidelijkste, dat in de gemaakte onderstelling, bij vermindering van de hoeveelheid NaBrO en vermeerdering van het vrije broom, minder broomloog correspondeert met 10 cM³. ureum van 2%, en dat bij vermeerdering van NaBrO en vermindering van broom meer broomloog verbruikt wordt. Daaruit zou op te maken zijn,

dat met eene zekere hoeveelheid ureum meer aeq. NaBrO dan Br₂ correspondeeren.

Wij moeten nog nagaan, hoe het naar onze theorie mogelijk is, dat dezelfde of nagenoeg dezelfde hoeveelheid broomloog noodig is voor gelijke gewichtshoeveelheden ureum, opgelost in verschillende volumina water.

Wanneer men onder omschudden een druppel broomloog in de ureumoplossing laat vallen, dan kan men zich voorstellen, dat de aantrekking van het NaBrO en het Br, in den druppel aanwezig, tot ureum zóó groot is, dat het ureum opgenomen wordt, vóór dat het NaBrO door water eene ontleding ondergaat als in de vergel. op blz. 127. Dat het water van de ureumoplossing niet den minsten invloed zal uitoefenen op het in den druppel aanwezig NaBrO, durf ik niet beweren; maar de proeven hebben doen zien, dat, indien dit niet het geval is, het toch in zóó geringe mate geschiedt, dat de verschillen in de cijfers, daardoor ontstaan, met de mogelijke waarnemingsfout samenvallen.

Dat deze kwestie overdenking verdient, bewijst wel hetgeen wij vonden bij de titratie van ureum met eene vooraf verdunde broomloog ¹⁾. Men ziet hieruit, hoe noodig het is bij het titrimetisch gebruik van vloeistoffen, waarin dissociatie-verschijnselen — indien men ze zoo noemen mag — plaats

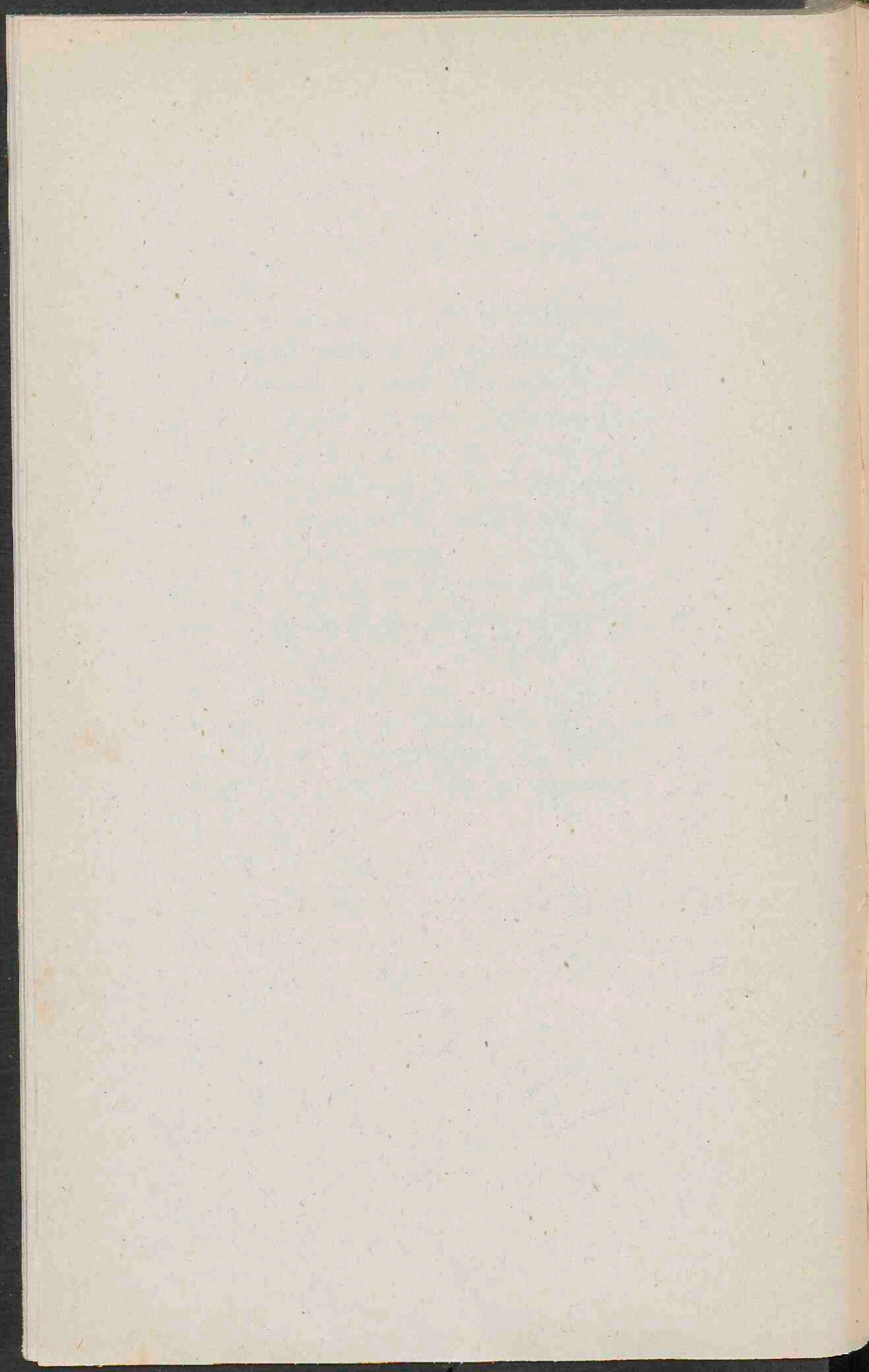
¹⁾ Zie blz. 130.

hebben, den invloed van verdunning der vloeistoffen na te gaan, die men heeft te titreeren. Hetzelfde konden wij opmerken bij de titratie door middel van kwiknitraat.

Voor het bestaan van de evenredigheid tusschen verschillende volumina van dezelfde ureumoplossing en de daarvoor noodige hoeveelheden broomloog zal nu wel geene verklaring meer noodig zijn.

Welke werking vrij broom op ureum uitoefent, is mij onbekend, maar ik hoop spoedig in de gelegenheid te zijn, die te bestudeeren. Ik ben van plan, dan ook de inwerking van zuiver NaBrO op ureum na te gaan, en de verhouding van de hoeveelheden NaBrO , Br en NaOH in verschillende broomloog zoowel zuiver chemisch als thermochemisch aan een onderzoek te onderwerpen. Het komt mij voor, een hoogst interessant vraagstuk van chemisch evenwicht te zijn, dat zich waarschijnlijk niet zeer moeielijk laat oplossen.

STELLINGEN.



STELLINGEN.

I.

Lood is vierwaardig.

II.

De methode van BOEKE voor de quantitative bepaling van arsenicum in organische stoffen is de beste.

III.

De methode van GAUTIER voor de quantitative bepaling van arsenicum in anorganische vloeistoffen is verwerpelijk.

IV.

De quantitative bepaling van vluchtige vetzuren in boter, volgens REICHERT verdient geene aanbeveling.

V.

Bij de jodoform-reactie van LIEBEN heeft men geen recht in het algemeen jodal als tusschenproduct aan te nemen.

VI.

Bij zeer snelle exstirpatie van de lever van het konijn kan men glucogeen verkrijgen, volkomen vrij van glucose.

VII.

De resultaten der proeven van VOIT over de beteekenis der gal kunnen ook verklaard worden, zonder dat men aanneemt, dat er eene bepaalde verhouding moet bestaan tusschen de opneming van eiwitstoffen en die van vetten.

VIII.

Noch de opvatting van SCHERER, noch die van VOIT-HOFMANN omtrent het veranderen van de zure reactie der urine, mag als juist beschouwd worden.

IX.

BRÜHL's hypothese omtrent de oorzaak van het feit, dat de normale verbindingen grootere waarden

voor dichtheid, transpiratietijd en kookpunt bezitten, dan de daarmede isomere, heeft geen recht van bestaan.

X.

De gronden, waarop THOMSEN en anderen beweren, dat de twee atomen waterstof in water verschillende eigenschappen bezitten, zijn onvoldoende.

XI.

De juistheid der uitspraak van THOMSEN, dat aan alle isomere organische lichamen gelijke bindingswarmte ten grondslag ligt, mits de koolstofatomen geen verschil in binding vertoonen, moet betwijfeld worden.

XII.

Het is tot heden nog niet uitgemaakt of in de oplossing van een kristalwaterhoudend zout in water, één, dan wel méér hydraten aanwezig zijn.

XIII.

Het plan van O. LEHMANN, eene methode van kwalitatieve analyse voor organische stoffen te vestigen op kristallographischen grondslag, verdient ondersteuning.

XIV.

De groei der kristallen is tot heden beter te verklaren door het aannemen van polaire attractie, dan door middel van diffusie-stroomen.

XV.

Het is niet geoorloofd, de snelheid van de slingerende beweging der atomen rechtstreeks af te leiden uit de verhouding tusschen de moleculair- en de atoombewegingswarmte.

XVI.

De opvatting van PICTET, dat de temperatuur van vaste lichamen moet voorgesteld worden door de gemiddelde amplitude der deeltjes, is onaannemelijk.

XVII.

De spectroscopische proeven van NORMAN LOCKYER kunnen ook verklaard worden, zonder dat men aanneemt, dat er slechts één element bestaat.

XVIII.

De lichttheorie van HUIGENS maakt het aannemen van monaden noodzakelijk.

XIX.

De theorie van KOHLRAUSCH omtrent de rest der electriche ontlading is niet bevredigend.

XX.

De wijze, waarop STEFAN de electrodynamische inductiewetten afleidt, is te verwerpen.

XXI.

Ten onrechte beweert SUNDELL, dat hij de algemeene bewegingsvergelijking van D'ALEMBERT heeft afgeleid, zonder gebruik te maken van het beginsel der virtueele snelheden.

XXII.

Onjuist is het volgende:

A pointed reflection as to „the danger of forgetting that mathematical reasoning can only lead to useful results, when founded upon definite physical conceptions” deserves to be fully indorsed.

TOLVER PRESTON. *On method of causal research.*
(Phil. Mag. 1880, p. 347).

XXIII.

Het is verkieselijker de reeksen te behandelen bij de differentiaalrekening, dan bij de hoogere algebra.

XXIV.

Het eigen licht der kometen is van electrischen oorsprong.

XXV.

De hypothese van HUGGINS omtrent de veranderlijke sterren is te verwerpen.

ERRATA.

- Op blz. 60, Tabel I, 7^e kolom staat VI — *lees*: 6.
" " " " " 8^e kolom " IIb en IVb, — *lees*: 2b en 6b.
" " " " " 9^e kolom " VIb en IVb — *lees*: 6b en 4b.
" " " " " 10^e kolom " VII en IV — *lees*: 7 en 5.
-

1239412

