



Het ondersalpeterigzuur en eenige zijner zouten

<https://hdl.handle.net/1874/248988>

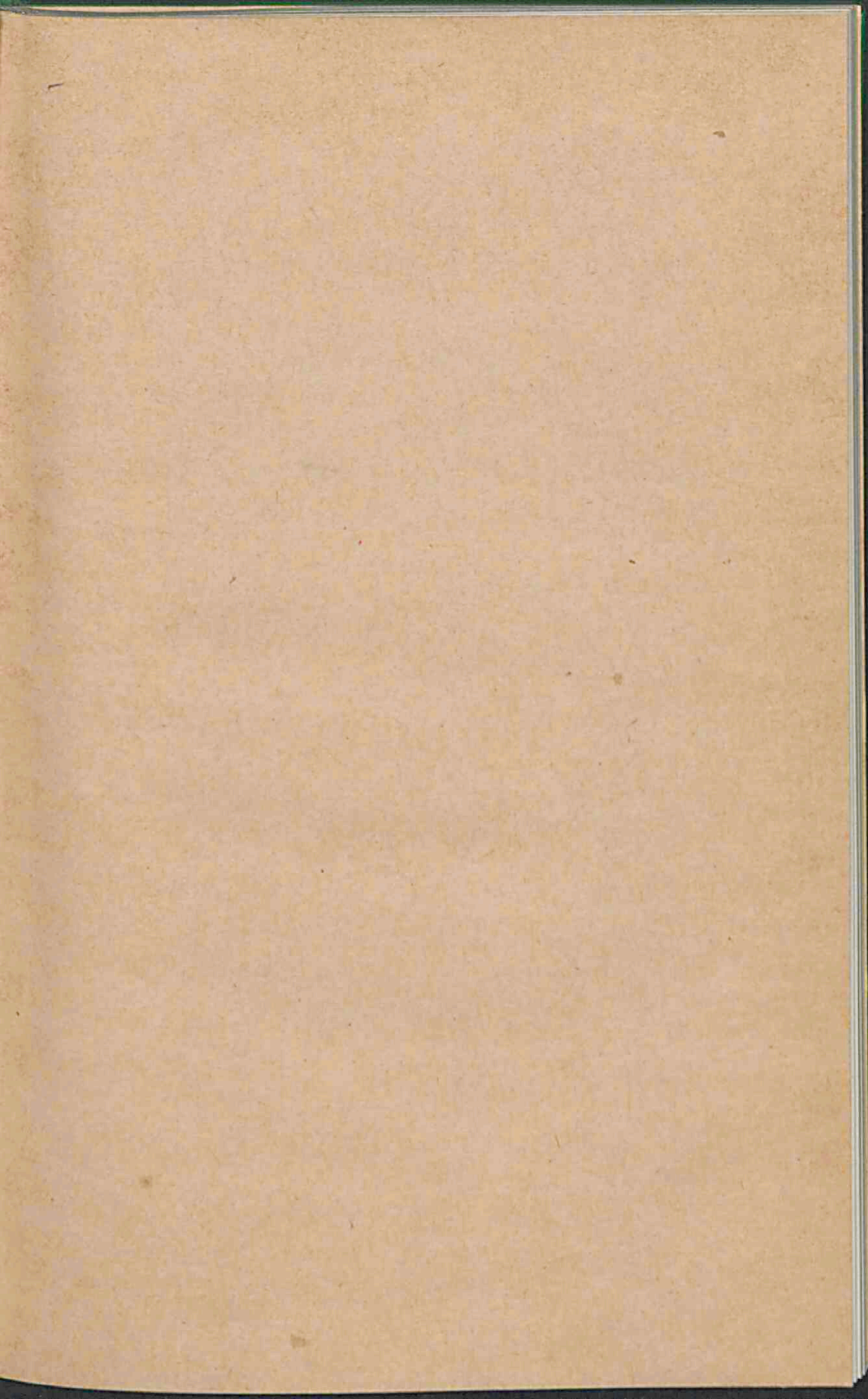
HET ONDERSALPETERIGZUUR

EN

EENIGE ZIJNER ZOUTEN

AMSTERDAM,
SCHELTEMA & HOLKEMA.

1877.



Diss Utrecht 1877.

HET ONDERSALPETERIGZUUR EN EENIGE ZIJNER ZOUTEN.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. Th. W. ENGELMANN,

Hoogleraar in de Geneeskundige Faculteit,

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAT

EN

VOLGENS BESLUIT VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

TE VERDEDIGEN

op Dinsdag 1 Mei 1877, des namiddags te 3 ure,

DOOR

JAN DANIEL VAN DER PLAATS,

geboren te Hindeloopen.



AMSTERDAM,

SCHELTEMA & HOLKEMA.

1877.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

LIBRARY

1911

1911

1911

1911

1911

1911

1911

1911



AAN MIJNE OUDERS.

THE WHITE OAK

Aan het einde van mijn studententijd voegt een woord van dank aan U, Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde. Dikwijls waart Gij mij meer dan leermeesters.

Aan U, VAN KERCKHOFF, wiens nagedachtenis wij eeren, door wiens onderricht en leiding de chemie voor mij eerst tot wetenschap werd.

Aan U, Prof. BUYS BALLOT, die Uwe gaven steeds aanwenddet tot onze leering; U, Prof. GRINWIS, wiens welwillende vriendenraad mij zoo menigmaal te stade kwam.

Met dankbaarheid gedenk ik ook de lessen der Hoogleeraren HARTING, RAUWENHOFF, DIBBITS, en van den onvergetelijken HOEK.

Hoog-Gel. E. MULDER! Op Uwe aansporing, onder Uw toezicht heb ik dit proefschrift vervaardigd. Hartelijk dank voor die hulp, en niet minder voor Uw hooggeschat onderricht.

Mijne vrienden, oudere en jongere! ik roep U geen vaarwel toe. Onze vriendschap zij van langer duur, dan de studententijd.

HOOFDSTUK I.

GESCHIEDKUNDIG OVERZICHT.

§ 1. De Zuren der Stikstof.

De stikstofoxyden zijn sedert lang gerekend onder de fraaiste voorbeelden van de Wet der veelvoudige Verhoudingen. Niet minder dan vijf verbindingen der stikstof met de zuurstof zijn bekend; zij vormen ééne doorlopende reeks:



De derde en de vijfde dezer verbindingen kan men beschouwen als anhydriden van zuren: het salpeterigzuur en het salpeterzuur.

In het begin dezer eeuw nam men algemeen aan, dat ook de drie andere stikstofoxyden zich met bases konden verbinden.

Zoo verklaarde GAY-LUSSAC het rood rookend salpeterzuur voor het zuur van $\text{N}_2 \text{O}_4$. Reeds BERZELIUS wees er echter

op ¹⁾, dat het beschouwd kan worden als eene verbinding van salpeterigzuur met salpeterzuur.

De salpeterzure zouten gaan bij verhitting over in de salpeterigzure. Door verdere verhitting wordt ook het nitriet ontleed, en er zoude eene verbinding van stikstofoxyde met de basis ontstaan. Het was vooral HESS te Irkutsk, welke deze laatste meening verdedigde ²⁾. Hij beschreef en analyseerde een aantal van deze stikstofoxyde zouten. Om de analytische resultaten in overeenstemming te brengen met zijne opvatting, moest hij echter bij allen, slechts het kaliumzout uitgezonderd, kristalwater aannemen, dat zelfs door smelten van het zout niet kon worden uitgedreven. E. MITSCHERLICH heeft dan ook aangetoond ³⁾, dat de zouten van HESS bestonden uit nitrieten vermengd met een weinig nitraat, en bij het kaliumzout bovendien met vrije kali.

Door verhitting van salpeterzure of salpeterigzure zouten wordt geen stikstofoxyde zout gevormd.

FISCHER, die eerst de meening van HESS was toegedaan ⁴⁾, erkende later gereedelijk zijne dwaling ⁵⁾.

H. DAVY ⁶⁾ liet stikstofoxyde absorbeeren door een mengsel van kalihydraat en zwaveligzure kali. Hij verkreeg dan eene stof, die met zuren stikstofoxydule ontwikkelde, en daarom

¹⁾ J. J. BERZELIUS. Lehrbuch der Chemie; übers. von F. WÖHLER. 1825. Bd. I. Abth. 2. s. 483.

²⁾ H. HESS. Versuche über einige stickstoffoxydsäure Salze. Pogg. Ann. 1830. Bd. XII, s. 257.

³⁾ E. MITSCHERLICH. Lehrbuch der Chemie. 1831. I. s. 455.

⁴⁾ N. W. FISCHER. Pogg. Ann. 1830. Bd. XXI, s. 160.

⁵⁾ Ibid. 1849. Bd. LXXIV, s. 416.

⁶⁾ H. DAVY. Researches Chemical and Philosophical, chiefly concerning Nitrous Oxide. 1800. p. 254.

beschouwd werd als een mengsel van zwavelzure kali met stikstofoxydule-kali.

Vele jaren later herhaalde PELOUZE ¹⁾ deze proef onder eenigszins gewijzigde omstandigheden, en verkreeg de zoogenaamde nitrosulphaten, b.v. $K_2SO_3(NO)_2$. Bij verhitting, of door inwerking van een zuur ontlede deze zich in een zwavelzuur zout en stikstofoxydule. Het is dus zeer waarschijnlijk, dat ook DAVY een nitrosulphaat onderhanden heeft gehad ²⁾, en niet eene verbinding van stikstofoxydule met kali, zooals hij zelf en alle chemici tot op PELOUZE hebben aangenomen.

Van vijf zuren was men dus op twee teruggekomen.

Eerst in het jaar 1871 ging DIVERS dit vraagstuk op nieuw na, en het gelukte hem een zout te verkrijgen, dat zou kunnen beschouwd worden als eene verbinding van stikstofoxydule met zilveroxyde.

§ 2. De Onderzoekingen van Divers.

Den 2^{den} Maart 1871 ontving de Royal Society of London eene verhandeling van EDWARD DIVERS, M. D. getiteld:

„On the Existence and Formation of Salts of nitrous Oxide“ ³⁾.

¹⁾ J. PELOUZE. Mémoire sur quelques Combinaisons d'un nouvel Acide forme d'Azote, de Soufre et d'Oxygène. Ann. Chim. Phys. 1835. T. LX, p. 151.

²⁾ Zie: Handwörterbuch von LIEBIG, POGG. u. WÖHLER. 1859. Bd. VII, s. 505. L. GMELIN. Handbuch der Chemie. 1852. Bd. I, s. 869.

³⁾ De oorspronkelijke verhandeling van DIVERS is geplaatst in de Proceedings of the Royal Society of London. 1871. Vol XIX, p. 425—431.

Meer of minder uitvoerige uittreksels zijn te vinden in:

The Chemical News. 1871. Vol. XXIII, p. 206.

Ann. Chim. Phys. [4] 1872. T. XXV, p. 141. Extrait par M. A. WURTZ.

De schrijver deelt hierin mede, dat kaliumnitraat door behandeling met natriumamalgama wordt gereduceerd, eerst tot nitriet en dit vervolgens tot hyponitriet. Een groot deel van dit laatste ontleedt zich echter onder vrijwording van zuiver stikstofoxydule. Zoodra op ieder molecule nitraat vier atomen natrium zijn verbruikt, houdt deze gasontwikkeling op, en de vloeistof bevat natronhydraat, benevens een weinig ondersalpetrigzuur alkali.

Neutraliseert men de sterk alkalische vloeistof met azijnzuur, zoo geeft ze met zilvernitraat een geel, korrelig neerslag. Analyses gaven voor dit zout gemiddeld 77,3 pCt. zilver, terwijl de formule Ag N O , 78,26 pCt. eischt.

DIVERS beschouwt daarom deze gele stof als het zilverzout van een nieuw zuur: het ondersalpetrigzuur (hyponitrous acid) H N O .

Dit zilverzout bezit, volgens DIVERS, de volgende eigenschappen. Het wordt door het licht niet ontleed; evenmin door eene warmte beneden 100°C . Het is geheel onoplosbaar in water, zeer moeilijk oplosbaar in azijnzuur. Gemakkelijk wordt het opgelost door ammonia en door zeer verdund salpeterzuur of zwavelzuur; door deze oplossingen te neutraliseeren, wordt het weder gepraecipiteerd.

Geconcentreerde zuren en sterkere hitte ontleiden het; evenzoo zwavelwaterstof, oplosbare chloriden en kokend azijnzuur.

De door natriumamalgama gereduceerde oplossing van kali-

Bull. Soc. Chim. [2]. 1871. T. XV. p. 175.

Zeitschrift f. Chemie. 1871. Bd. XIV, s. 225.

Deutsche Chem. Ges. Ber. 1871. Jhrg. IV. s. 481.

Chem. Centralblatt. 1871. s. 462.

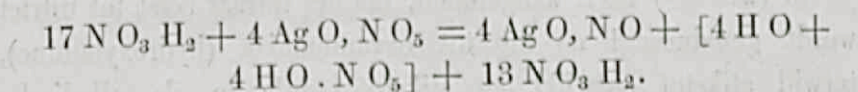
Jahresb. Fortschr. Chemie, von A. NAUMANN, für 1871. s. 235.

De meeste dezer uittreksels zijn alles behalve correct. *Nitrous oxide* is doorgaans vertaald met *bioxyde d'azote* of *Stickoxyd*!

umnitraat geeft, wanneer door azijnzuur juist al het vrije alkali is gebonden, met de meeste metaalzouten neerslagen. Is er vrij azijnzuur in aanwezig, zoo ontstaat alleen met zilvernitraat een neerslag.

Behalve door reductie van een alkalinitraat zou dit AgNO ook ontstaan, zij 't ook in zeer geringe hoeveelheid, bij voorzichtig verhitten van zilvernitriet ¹⁾.

MAUMENÉ had reeds vóór DIVERS de inwerking van natrium-amalgama op kaliumnitriet nagegaan, en meende, dat daarbij eene verbinding NO_3H_2 ($\text{O} = 8$) ontstaat. In een brief aan de „Chemical Society of London“ beweert hij, dat deze verbinding met zilvernitraat het AgNO levert, volgens de formule:



Het bestaan der zilverbinding van DIVERS betwijfelt hij niet, maar hij ontkent, dat dit het zout zou zijn van een ondersalpeterigzuur ²⁾.

MAUMENÉ's bewering werd door geene enkele proef ondersteund, en zij moet reeds daarom verworpen worden, omdat bij zijne reactie vrij salpeterzuur ontstaat, waardoor het AgNO zou moeten worden opgelost.

DE WILDE heeft in 1863 onderzoekingen medegedeeld betreffende den aard der gassen, die vrij worden bij de reductie van alkalinitraten en -nitrieten door natriumamalgama ³⁾. Hij

¹⁾ Journ. Chem. Society of London. New Series. 1871. Vol. IX, p. 85.

²⁾ Chemical News. 1872. Vol. XXV, p. 153.

³⁾ P. DE WILDE. De l'action de l'amalgame de sodium sur les azotates et azotites alcalins dissous. Bulletins de l'Académie Royale de Belgique. 2^{me} Série. 1863. T. XV, p. 560.

toonde aan, dat hierbij geen waterstof ontstaat, maar een mengsel van ± 40 pCt. stikstof en 60 pCt. stikstofoxydule. Ammoniak ontstaat alleen dan in weegbare hoeveelheid, zoo de zoutoplossing zeer verdund is en het amalga in overmaat aanwezig, of zoo het amalga zink bevat.

STAS heeft deze onderzoekingen van DE WILDE herhaald en bevestigd gevonden ¹⁾.

MAUMENÉ en FREMY hebben eveneens de producten der inwerking van natriumamalga op nitraten onderzocht.

De eerste ²⁾ beweert, dat daarbij bovenvermelde verbinding $\text{NO}_3 \text{H}_2$ ontstaat, of, zoo de oplossing zeer verdund is, ammoniak.

De tweede ³⁾ heeft aangetoond, dat het nitraat eerst tot nitriet wordt gereduceerd en dit tot oxyammoniak (hydroxylamine), terwijl stikstof ontwijkt en stikstofoxydule in de alkalische vloeistof blijft opgelost. Het laatste zou door koken kunnen worden uitgedreven.

Analyses van de ontwijkende gassen zijn door hem niet verricht; men moet zich dus houden aan de uitkomsten van DE WILDE.

Aan het slot zijner verhandeling belooft DIVERS binnen kort het vervolg op zijne eerste uitkomsten te zullen mededeelen.

Ofschoon nu sedert 1871 meer dan één onderzoek van hem het licht heeft gezien, is aan die belofte nog niet voldaan. Het kan dus niet als eene inbreuk op zijne rechten worden

¹⁾ Ibid. p. 526.

²⁾ E. J. MAUMENÉ. Comptes Rendus. 1870. T. LXX, p. 149.

³⁾ E. FREMY. Ibid., p. 66 et 1207.

beschouwd, dat thans een ander de studie van het ondersalpetrigzuur weder opvat.

In Maart van het vorige jaar vestigde Prof. E. MULDER mijne aandacht op eene korte mededeeling van DIVERS' onderzoekingen in het Zeitschrift für Chemie. Ik heb daarop onder zijn toezicht een meer uitvoerig onderzoek van dit onderwerp verricht, waarvan de uitkomsten in de volgende bladen worden medegedeeld.

HOOFDSTUK II.

EIGEN ONDERZOEKINGEN.

§ 3. Bereiding van het Ondersalpeterigzuur Zilver.

Men lost omstreeks 40 gr. kaliumnitriet op in driemaal die hoeveelheid water. Bij de oplossing wordt natriumamalgama gevoegd; in het begin bij porties van ongeveer 5 gr., later bij grootere hoeveelheden. De beste sterkte voor het amalgama is 1 dl. natrium op 30 dln. kwik, dus ongeveer $\text{Na}_2 + \text{Hg}_7$. In het begin kan ook eene minder geconcentreerde natriumverbinding worden gebruikt.

De inwerking is heftig; er ontwijkt onder sterke opbruising een kleurloos gas. De vloeistof wordt het best verwerkt in een bekersglas, dat met de hand wordt rondbewogen in een grooter vat met koud water. De reductie geschiedt dan bedaarder, en er komen telkens nieuwe hoeveelheden kaliumnitriet met het amalgama in aanraking.

Langzamerhand wordt de inwerking minder hevig; de gas-

ontwikkeling houdt bijna geheel op. Het amalgama wordt slechts zeer langzaam meer geoxydeerd.

De reductie is nu geëindigd. De sterk alkalische, oliedikke vloeistof wordt van het kwik afgegoten, en vervolgens met azijnzuur behandeld, terwijl men met koud water afkoelt. Nog sterk alkalisch zijnde, wordt ze afgefiltreerd van de onzuiverheden uit het amalgama, en vervolgens geheel geneutraliseerd. Daarbij ontwijkt een weinig gas: het koolzuur, door de natronloog uit de lucht opgenomen.

Bij de neutraal reageerende vloeistof wordt vervolgens zilvernitraat-oplossing gevoegd. Er ontstaat het eerste oogenblik een vlokkig neerslag, bijna wit van kleur. Door sterk om te roeren, wordt het grofkorrelig en lichtgeel. Men voegt zilvernitraat toe, tot dat dit slechts een zuiver wit neerslag meer geeft.

Het neerslag bezinkt vrij snel, en wordt weldra donker van kleur. Het bestaat uit ondersalpeterigzuur zilver gemengd met een weinig zilvernitriet en met azijnzuur zilver, welke laatsten door het licht worden ontleed.

Het neerslag wordt afgefiltreerd ¹⁾, uitgewasschen en vervolgens met het filtraat in een bekersglas met water overgoten. Daarna voegt men onder omroeren voorzichtig verdund salpeterzuur toe, totdat de kleur zuiver zwart is geworden. Toevoeging van nog een paar druppels salpeterzuur geeft de zekerheid, dat al het ondersalpeterigzuur zilver is opgelost, terwijl het zilveroxyde onopgelost blijft.

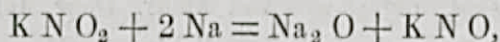
De oplossing in verdund salpeterzuur wordt nu gefiltreerd, en daarna verdunde ammonia toegevoegd. Hierdoor ontstaat een

¹⁾ Het filtraat bevat nog een weinig ondersalpeterigzuur natrium. Men voege er een weinig zilvernitraat bij; dit geeft een wit neerslag, dat door omroeren fijn verdeeld wordt, en weldra eene gele kleur aanneemt. Het wordt met de hoofdmassa verwerkt.

fraai geel, fijnkorrelig neerslag. Men voegt ammonia toe, tot dat de vloeistof zwak alkalisch reageert, en maakt vervolgens door eenige druppels azijnzuur, zwak zuur.

Het gele neerslag bezinkt snel en kan door decanteeren gemakkelijk uitgewasschen worden. Het bestaat uit zuiver ondersalpeterigzuur zilver.

Uit 40 gr. kaliumnitriet verkrijgt men op deze wijze omstreeks 6 gr. van het zilverzout, d. i. nog niet $\frac{1}{16}$ der theoretische opbrengst. Daarvoor zijn noodig bijna 700 gr. amalgama, waarin 22,5 gr. natrium. De vergelijking



eischt 21,6 gr. natrium.

Ik heb te zamen omstreeks 500 gr. kaliumnitriet gereduceerd, waarvan $\frac{1}{3}$ op de boven beschreven wijze.

§ 4. Andere Vormingswijzen der Ondersalpeterigzure Zouten.

DIVERS ging uit van kalium-, natrium- of ammonium-nitraat. Door zijne proeven te herhalen, heb ik mij overtuigd, dat men op die wijze het zelfde zilverzout verkrijgt als uit kaliumnitriet. De bereidingswijze is geheel dezelfde, maar men verbruikt de dubbele hoeveelheid natriumamalgama en de opbrengst blijft nog verder beneden de theoretische hoeveelheid.

DIVERS zegt, dat de gasontwikkeling bij de reductie van nitraat eerst dan zeer levendig wordt, als de helft der benoodigde hoeveelheid amalgama is geoxydeerd. Ik heb dit nimmer opge-

merkt, en het is in strijd met zijne eigene bewering, dat reeds de eerste stukken amalgama hyponitriet vormen.

De geringe opbrengst bij de bereidingswijze, in de vorige § beschreven, was een prikkel tot het zoeken naar meer voordeelige methoden.

Allereerst trachtte men de ontleding van het hyponitriet te voorkomen, door het kaliumnitriet terstond met natronhydraat te vermengen. De reductie vorderde dan echter veel langer tijd; de opbrengst was nog geringer.

Magnesium, eenige oogenblikken in platinachloride gedompeld, en vervolgens met water afgespoeld, ontleedt het water vrij sterk. Het reduceert binnen korten tijd kaliumnitraat tot nitriet, maar vormt geen hyponitriet.

Een negatief resultaat leverde eveneens de reductie met zink en ammonia.

THORPE vond onder de reductie-producten van kaliumnitraat door den „copper-zinc-couple“ geen ondersalpeterigzuur.¹⁾

De galvanische stroom ontleedt eene oplossing van kaliumnitriet. Aan de kathode (–pool) wordt kalium afgescheiden, dat met het water kali vormt, terwijl waterstof ontwijkt. Aan de anode ontstaat waarschijnlijk N O_2 , dat zich in salpeterzuur en salpeterigzuur omzet, terwijl tevens een weinig kleurloos gas ontwijkt.

In de hoop, dat de waterstof of het kalium aan de kathode reduceerend op het nitriet zoude inwerken, werd een platte, poreuze pot in een glazen bak geplaatst en beiden met eene oplossing van kaliumnitriet gevuld. De elektroden waren breede platinaplaten; de +pool bevond zich in den poreuzen pot; de –pool daarbuiten. Zes GROVE's elementen veroorzaakten eene

¹⁾ Journ. Chem. Soc. of London. New Series. 1873, vol. XI, p. 541.

sterke ontleding; aan de —pool kwam veel waterstof vrij; per uur werden omstreeks 10 C.C. der oplossing uit den poreuzen pot medegevoerd. De vloeistof in dezen was sterk zuur geworden, daar buiten sterk alkalisch.

Maar hyponitriet was er geen spoor ontstaan.

De proef werd in velerlei opzichten gewijzigd: de sterkte van den stroom, de concentratie der oplossing werden veranderd; steeds met hetzelfde negatieve resultaat.

Kaliumnitraat wordt door waterstof tot nitriet gereduceerd ¹⁾.

Waterstof, gezuiverd door chameleon in zure oplossing ²⁾, natronkalk, zwavelzuur en chloorcalcium, werd over kaliumnitriet geleid en daarna door eene gewogen chloorcalciumbuis. Maar zelfs bij verhitting van het nitriet tot meer dan 400° bleef dit geheel onontleed, en was de buis nog niet in gewicht toegenomen.

Kaliloog absorbeert bij gewone temperatuur het stikstofoxydule niet sterker dan water (DAVY). Wellicht zou kali zich met dit gas verbinden bij hoogere temperatuur, zooals dit met kooloxyde geschiedt ³⁾.

Stukjes vast natronhydraat werden daarom met stikstofoxydule in toegesmolten buizen verwarmd. Er werd volstrekt geen ondersalpeterigzuur natrium gevormd; er vond zelfs geene absorptie plaats, ofschoon de buizen gedurende ruim 60 uren op 50°, 100°, 110° en 120° werden verwarmd.

¹⁾ Jahresb. Fortsch. Chemie, von A. STRECKER, für 1869, s. 194.
Journ. f. prakt. Chemie von ERDMANN. 1861. Bd. LXXXIV, s. 207.

²⁾ E. SCHUBIG. Ueber die Reinigung des Wasserstoffgases zu analytischen Zwecken. Journ. f. prakt. Chemie von H. KOLBE. 1876. Bd. XIV, s. 289.

³⁾ BERTHELOT. Ann. Chim. Phys. [3] 1858. T. XLVI, p. 479.

§ 5. Eigenschappen van het Ondersalpeterigzuur Zilver.

1. Het ondersalpeterigzuur zilver (zilverhyponitriet, hyponitris argenticus) is eene stof van lichtgele kleur, ongeveer zooals die van chroomzuur barium. Het is amorph; op geenerlei wijze heb ik het gekristalliseerd kunnen verkrijgen. Als neerslag is het fijnkorrelig; aan de lucht, in den exsiccator of bij 100° gedroogd, vormt het onregelmatige klonters. Als neerslag bezinkt het vrij snel, maar kruipt tevens verscheidene cm. hoog tegen den glaswand op.

2. Door diffuus licht wordt het niet ontleed; slechts het directe zonlicht kleurt het langzamerhand donker.

3. Het is niet hygroscopisch; op het vochtige filtrum aan de gewone atmosfeer blootgesteld, droogt het geheel op.

4. In water is het geheel onoplosbaar. Azijnzuur lost het een weinig op; de oplossing geeft met natronloog een geel praecipitaat.

5. Zeer gemakkelijk wordt het opgelost door verdund zwavelzuur of salpeterzuur of ammonia. De oplossing is kleurloos; door ze te neutraliseeren wordt het zilverzout weder volledig neergeslagen.

0,234 gr. van het zilverzout, in zeer verdund salpeterzuur opgelost, gaf met ammonia een praecipitaat van 0,2325 gr., dat na gloeing 0,181 gr. zilver (= 0,2313 gr. Ag NO) overliet.

6. Geconcentreerd salpeterzuur en zwavelzuur ontlede het (zie de volgende §). Zoutzuur ontleedt het onder vorming van chloorzilver en afscheiding van het vrije zuur. Zwavelwaterstof vormt zwavelzilver; het filtraat geeft met ammonia en zilvernitraat een geel neerslag. Kokend azijnzuur verandert de gele kleur in eene zwarte; het filtraat bevat het vrije ondersalpeterigzuur.

7. Phosphorzuur in geringe hoeveelheid verandert het zout schijnbaar niet; in overmaat van het zuur wordt het opgelost. De oplossing geeft met ammonia een geel neerslag, dat in zeer verdund salpeterzuur of zwavelzuur oplosbaar is.

(Phosphorzuur zilver is geel van kleur en in phosphorzuur gemakkelijk oplosbaar).

8. Koolzuur ontleedt het zilverzout in de koude niet.

9. Natronloog tast het in de koude niet aan, wel bij verwarming tot ruim 70° . Er ontstaat dan eene zwarte stof, en het filtraat geeft, na neutralisatie door azijnzuur, met zilvernitraat een geel neerslag. Ondersalpeterigzuur zilver, in verdund salpeterzuur opgelost, wordt door natronloog gepraecipiteerd; het praecipitaat lost in overmaat van natronloog niet weder op.

Al deze reacties gelden voor het door decanteeren gezuiverde neerslag van AgNO (zie blz. 10). De tot klonters samengebakken droge stof wordt veel minder gemakkelijk aangetast.

10. Door verwarming tot 100° wordt het zilverzout niet ontleed, zelfs niet al is het in aanraking met vochtig papier. Ook bij koken met water blijft het geheel onveranderd.

11. Bij 105° is het in een stroom van droge lucht nog geheel stabiel; bij 110° begint het zich te ontleden, en kleurt zich iets donkerder. Bij 130° is het uitwendig paarsch-bruin van kleur geworden; het binnenste der klonters is nog geel. De stof heeft 3,8 % aan gewicht verloren. Bij 150° wordt de kleur grijs-zwart; verlies 14,4 %. Bij 160° begint zich een zilverspiegel te vormen; na twee uren tot 200° verhit te zijn geweest, waren de klonters inwendig helder wit, aan de oppervlakte grijszwart van kleur. Een goed deel van het zout was echter tot zilver gereduceerd, dat een glinsterenden spiegel tegen den wand van den kroes vormde. De stof had nu 16,5 % aan gewicht verloren.

Deze proeven werden genomen met eene droogbuis, die in een zwavelzuur-bad verhit, en waardoor drooge lucht gezogen werd, of in bedekte kroesjes, welke in een luchtbad op zooveel mogelijk constante temperaturen werden verhit.

12. Door gloeien wordt het zout geheel ontleed en blijft alleen metallisch zilver over. Gedurende deze ontleding smelt het zout niet.

13. Door snelle verhitting tot omstreeks 150° ontleedt zich het zout onder zwakke explosie en ontwikkeling van bruine dampen.

§ 6. Samenstelling van het Ondersalpeterigzuur Zilver.

In de vorige §§ is stilzwijgend reeds aangenomen, dat het onderzochte gele zout, ondersalpeterigzuur zilver, AgNO_3 , is. Het bewijs hiervoor leveren de volgende feiten.

Wordt het zout in salpeterzuur opgelost en het zilver met zoutzuur neergeslagen, dan blijft er geene vaste stof meer in oplossing. Het neerslag, door zoutzuur ontstaan, lost in ammonia op zonder zwart te worden. Kwikzilveroxydule is dus zoo min als eenige andere basis – behalve zilveroxyde – aanwezig.

Eene elementair-analyse van het bij 102° gedroogde zout toonde aan, dat het geene koolstof of waterstof bevat. Het was dus vrij van zilveracetaat.

Zilverbepalingen. Door het zout te gloeien blijft alleen zuiver zilver terug. Men verhitte in een luchtbad eerst langzamerhand tot omstreeks 200° , en gloeide dan boven de vrije vlam.

Door het zout op te lossen in verdund salpeterzuur en behandeling met zoutzuur, wordt het zilver als chloorzilver geprecipiteerd.

Van het zuivere zout zijn zes zilverbepalingen gedaan.

I.	0,3285 gr. van het zout lieten na gloeiing	0,2568 gr. zilver over.
II.	0,6916 gr. van het zout	0,5416 zilver.
III.	0,5730 gr. " " "	0,4483 "
IV.	0,7123 gr. " " "	0,5579 "
V.	0,6325 gr. " " "	0,4952 "
VI.	0,4783 gr. " " " opgelost in verdund salpeterzuur en neergeslagen met zoutzuur, gaf	0,4966 chloorzilver = 0,3738 "

De percentische hoeveelheden zilver zijn:

Berek. voor	Gevonden					
Ag N O.	I	II	III	IV	V	VI.
78,26	78,18	78,31	78,23	78,33	78,29	78,15

Er is geene reden, waarom van de vijf eerste analyses, de eene zou zijn te vertrouwen boven de andere.

I en II waren van dezelfde bereiding afkomstig; III, IV en VI van een mengsel der produkten van twee andere bereidingen.

V was genomen uit eenige verschillende hoeveelheden, te zamen door oplossen in salpeterzuur gezuiverd.

Stikstofbepalingen. Deze werden verricht volgens de methode van DUMAS. De reduceerende laag kopergaas was 15 cM. lang.

Van het zuivere zout zijn drie stikstofbepalingen gedaan. De opgevangen stikstof bleek vrij van N O te zijn.

I. 0,5716 gr. zilverzout gaven 50,5 CC. gas: temp. 13°,5

barometer 752,5 mM., dus 46,9 CC. stikstof van 0° en 760 mM., welke wegen 0,05894 gr.

II. 0,8210 gr. zilverzout gaven 70,5 CC. gas: temp. 13°,6, barometer 753,9 mM., dus 65,6 CC. stikstof van 0° en 760 mM., welke wegen 0,08243 gr.

III. 0,3225 zilverzout gaven 30 CC. gas: temp. 12°, barometer 763,4 mM., dus 26,5 CC. stikstof van 0° en 760 mM., welke wegen 0,0333 gr.

De percentische hoeveelheden stikstof zijn:

Berek. voor	Gevonden		
Ag N O	I	II	III
10,14	10,31	10,04	10,36

I was van dezelfde bereiding als I en II der zilverbepalingen;
II van dezelfde portie als III, IV en VI der zilveranalyses;
III van hetzelfde mengsel als de V^{de} zilverbepaling.

Wij hebben dus:

Berekend	Gevonden					
	I	II	III	IV	V	VI
Ag 78,26	78,18	78,31	78,23	78,33	78,29	78,15
N 10,14	10,31		10,04		10,36	
O 12,60						
100,00						

Zilvernitriet, Ag N O_2 , bevat 70,13 pCt. Ag en 9,09 pCt. N.
Salpeterzuur-zilveroxydule, $\text{Ag}_2 \text{N O}_3$, bevat 77,70 pCt. Ag en 5,04 pCt. N.

Verschillende analyses zijn ook gemaakt van een nog niet

geheel zuiver zout. Door gefractionneerd praecipiteeren namelijk, heb ik getracht uit de gereduceerde oplossing van kaliumnitriet terstond een zuiver zilverzout te verkrijgen. Er slaat hierbij echter altijd tevens azijnzuur zilver neder. De kleur van dit onzuivere zout is somtijds vrij zuiver geel, meestal echter bezat het eene groene of bruine tint, daar het zilveracetaat zich aan het licht ontleedt.

Men vond 73,0; 74,5 en 79% zilver; 9,37 en 8,9% stikstof. Zilveracetaat, $C_2 H_3 Ag O_2$, bevat 64,67% Ag.

Zilveroxyde, $Ag_2 O$, bevat 93,10% Ag.

Eerst later werd het zilverzout gezuiverd door oplossen in verdund salpeterzuur. De voor de bepalingen gebruikte hoeveelheden waren nog eenmaal in salpeterzuur opgelost en door ammonia neergeslagen.

Eudiometrische Analyses. Voor de kennis der structuur van het zilverzout was van groot belang een onderzoek naar de ontledingsproducten met zuren.

Geconcentreerd zwavelzuur ontleedt het ondersalperigzuur zilver onder ontwikkeling van een kleurloos gas. Ik heb mij veel moeite gegeven om de samenstelling van dit gas nauwkeurig te bepalen.

Al mijne eudiometrische bepalingen werden verricht op de wijze door BUNSEN in zijne „Gasometrische Methoden. 1857“ beschreven. Het verschil in hoogte tusschen den kwikspiegel in de buis en in den kwikbak (een mortier) werd echter bepaald door tusschenkomst eener staaf van bekende lengte, welker eene punt tot aan het kwik in den mortier werd neergeschroefd, en die met haar ander uiteinde werd vergeleken met de schaalverdeeling der buis. Het volume der gassen werd bepaald door weging van het gelijke volume kwik.

De gassen werden steeds verzadigd met waterdamp. De wa-

terstof werd ontwikkeld uit zuiver zink en zwavelzuur, en vervolgens door watten, chloorcalcium en natronkalk gezuiverd.

Ten einde den graad van nauwkeurigheid te kennen, welke ik op deze wijze bereikte, werden vooraf eenige analyses van lucht en van stikstofoxydule gemaakt.

De eerste gaven 20,35 en 20,8% zuurstof, terwijl 20,9% de gewone hoeveelheid is.

De proeven met stikstofoxydule gaven voor het gehalte aan zuurstof in volume-percenten:

48,2; 48,6; 48,9 en 49,1, terwijl de berekening eischt 50 %.

Het stikstofoxydule werd ontwikkeld door verhitting van zuivere salpeterzure ammoniak met zand, in een kolfje tot 200° à 240°. Het gas werd vervolgens geleid door eene geconcentreerde oplossing van ferrosulphaat en daarna over chloorcalcium en natronkalk ¹⁾.

Ag NO, gewikkeld in een papier met water doortrokken, of in een fleschje, liet men in den eudiometer opstijgen, en daarna zwavelzuur van 35—30% watergehalte. Door een korten stoot werd de stop van het fleschje geworpen. Het zilverzout loste op, en er ontwikkelde zich een kleurloos gas. Na 3—4 uren werd het gas met waterstof geanalyseerd.

Men vond op deze wijze 37,2; 36,4 en 35,9% zuurstof.

Deze uitkomsten schijnen bij den eersten blik te bewijzen, dat men hier niet met zuiver stikstofoxydule te doen heeft. Toch is dit zeer wel mogelijk. Op de bovenbeschreven wijze is de analyse eene zeer samengestelde proef. Het zwavelzuur lost een deel van het gevormde stikstofoxydule op. Bij de toe-

¹⁾ Bovenvermelde uitkomsten verkreeg ik alleen met nitras ammoniae, die reeds eenmaal tot ruim 200° was verhit geweest. Bij die eerste verhitting ontweek een gas, dat slechts 35; 27 en 31% zuurstof bevatte.

voeging van waterstof vermindert de spanning van het gasvormige stikstofoxydule, wijl het nu over eene grootere ruimte is verspreid. Het zwavelzuur laat dus een deel van het opgeloste gas ontwijken. Na de explosie is al het stikstofoxydule boven het zwavelzuur verdwenen, en er ontwijkt weder gas uit het zwavelzuur. Beide zaken dragen er toe bij om de contractie — waaruit het zuurstofgehalte wordt berekend — geringer te doen zijn, dan ze behoorde te wezen.

De absorptie-coëfficiënt voor stikstofoxydule in zwavelzuur was niet bekend; en ook dan nog ware eene juiste berekening der zoo even verklaarde storing zeer moeilijk geweest.

Contrôleproeven met zuiver stikstofoxydule en zwavelzuur in den eudiometer konden echter de fout ongeveer doen kennen.

Zij gaven 35,1 en 37,0 pCt. zuurstof.

Bij de proeven met het zilverzout en die met zuiver stikstofoxydule werden de hoeveelheden gas en zwavelzuur, evenals de sterkte van dit laatste, zooveel doenlijk steeds even groot genomen. De tijd tusschen iedere aflezing was $\frac{1}{2}$ uur.

Eene vergelijking van de uitkomsten met zuiver stikstofoxydule en die met het zilverzout, geeft reeds recht om met groote waarschijnlijkheid het ontstane gas voor zuiver stikstofoxydule te verklaren. Zekerheid kon hieromtrent echter slechts verkregen worden door het zilverzout buiten den eudiometer te ontleden. Daar dit slechts met opoffering van vrij groote hoeveelheden van het kostbare zilverzout kon worden gedaan, is de proef op deze wijze slechts éénmaal uitgevoerd.

In eene reageerbuis werd het in water gesuspenderde zilverzout met zwavelzuur overgoten. Het zout loste op, en gaf vervolgens eene vrij sterke gasontwikkeling. Toen alle lucht uit het toestelletje was verdreven, werd het gas in den eudiometer opgevangen en met waterstof geanalyseerd.

Waarneming.	Volume.	Druk.	Temp.	Vol bij 0° en 760 m.M.
Aanvankelijk volume.....	24,30 C. C.	308,0 mM.	13°	9,06 C. C.
Met waterstof.....	42,1 »	410,6 »	13°	21,11 »
Na de explosie.....	31,3 »	323,6 »	13°	12,26 »

De contractie is dus 8,85 C. C., dus 4,425 C. C. of 48,9 pCt. zuurstof.

Door geconcentreerd zwavelzuur wordt dus het ondersalpeterigzuur zilver ontleed onder ontwikkeling van zuiver stikstofoxydule. Salpeterzuur of salpeterigzuur heb ik geen enkele maal hierbij kunnen aantoonen; zij ontstaan dus vrij zeker niet. De ontleding geschiedt alzoo volgens de vergelijking :



§ 7. Het vrije Ondersalpeterigzuur.

Uit het zilverzout is het vrije zuur op verschillende wijzen af te scheiden. Het best geschiedt dit door behandeling met zoutzuur. Men voegt bij het vochtige zilverzout, in water gesuspenseerd (bl. 10 en 14), zoutzuur in kleine hoeveelheden, en schudt telkens. Er vormt zich wit zilverchloride, en de gele kleur verdwijnt. Men drage zorg, dat het Ag NO in geringe overmaat aanwezig is.

De vloeistof van het onoplosbare zilverchloride afgefiltreerd, is waterhelder en kleurt lakmoes sterk rood. Zij bevat noch zilver, noch chloor. Met zilvernitraat geeft ze een lichtgeel neerslag, dat door toevoeging van ammonia of natronloog sterker

wordt. Dit neerslag lost in salpeterzuur volkomen op, en bezit alle eigenschappen van het gewone zilverhyponitriet. Men mag dus aannemen, dat de vloeistof eene waterige oplossing van het vrije ondersalpeterigzuur is.

Deze oplossing is tamelijk bestendig. Zij wordt door koken niet ontleed; evenmin door korten tijd te koken met azijnzuur of verdund salpeterzuur.

Het vrije zuur kleurt joodkalium-amylum-oplossing blauw. Indigo-oplossing wordt er door ontkleurd.

Chamaeleon-oplossing wordt er door ontkleurd onder afzetting van een bruin neerslag.

In waterige oplossing kan het vrije zuur eenige dagen bestaan, maar langzamerhand ontleedt het zich, en na 1 of 2 weken is er slechts een spoor meer van overgebleven, en de vloeistof reageert bijna neutraal. Zilvernitraat geeft dan geen neerslag meer; met ferrosulphaat is geen salpeterzuur aan te toonen. Waarschijnlijk ontleedt het zich dus in stikstofoxydule en water:



Verdunde zuren ontleden het niet. Geconcentreerd zwavelzuur of salpeterzuur ontleden het onder ontwikkeling van een kleurloos gas.

Op de in de vorige § beschreven wijze heb ik het gas geanalyseerd, dat ontstaat bij behandeling van het vrije ondersalpeterigzuur met geconcentreerd zwavelzuur.

De eerste proef gaf de volgende uitkomsten:

Waarneming.	Volume.	Druk.	Hoogte zwavelzuur.	Temp.	Vol. bij 0° en 760 mM.
Aanvankelijk volume .	16,9 c. c.	357,5	91 mM.	10°	7,45 c. c.
Met waterstof . . .	29,3 »	420,5	92 »	11°	15,18 »
Na de explosie . . .	20,8 »	373,5	92 »	12°	9,50 »

Volume zwavelzuur 17,3 C. C. van een spec. gew. = 1,60 bij 15°, dus 66,5% $\text{H}_2 \text{SO}_4$ ¹⁾.

In de derde kolom onder „Druk“ is het verschil in hoogte van den barometer en van het kwik in de eudiometerbuis in mM. opgegeven.

Het volume van het vrije zuur vóór de ontleding was 7,06 C. C.

10 C. C. van hetzelfde zuur gaven met zilvernitraat 0,2850 gr. Ag N O.

1 gr. Ag N O, zich ontledende in $\text{Ag}_2 \text{O}$ en $\text{N}_2 \text{O}$, zou geven 80,9 C. C. stikstofoxydule.

Bij de proef zijn dus ontstaan 16,3 C. C. stikstofoxydule, waarvan 8,8 C. C. door het zwavelzuur werden geabsorbeerd.

Men liet het zwavelzuur met een pipet in den eudiometer opstijgen. Het ondersalpeterigzuur dreef dan op het geconcentreerde zwavelzuur, en werd slechts langzamerhand hierdoor ontleed. Alleen in het aanrakingsvlak der beide vloeistoffen ontstonden gasbellen.

Na afloop der analyse was in het zwavelzuur geen salpeterzuur aan te toonen.

Bij deze eerste proef was de contractie dus 5,68 C. C., waaruit men vindt een gehalte van 38,1 % zuurstof.

Eene tweede analyse onder ongeveer dezelfde omstandigheden gaf 37,2 % O.

Deze uitkomsten, vergeleken met de contrôleproeven en de resultaten der analyses van het zilverzout, bewijzen dat:

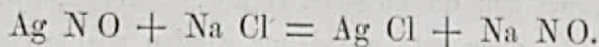
Het vrije ondersalpeterigzuur door geconcentreerd zwavelzuur wordt ontleed in water en zuiver stikstofoxydule.

¹⁾ BINEAU. Ann. Chim. Phys. [3] 1848. T XXIV, p. 341. De dichtheid van mijn zwavelzuur werd door fleschjesweging bepaald. Zij was groot genoeg om de gassen als droog te kunnen beschouwen.

Men mag aannemen, dat bij de behandeling van het zilverzout met zwavelzuur eerst het vrije zuur wordt gevormd en dit vervolgens wordt ontleed.

§ 8. Het Ondersalpeterigzuur Natrium.

Ondersalpeterigzuur zilver wordt door eene oplossing van chloornatrium ontleed. Er ontstaat wit zilverchloride:



De vloeistof, van het onoplosbare zilverchloride en -hyponitriet afgefiltreerd, reageert duidelijk alkalisch. Ondersalpeterigzuur natrium bezit dus eene alkalische reactie.

Het is echter niet mogelijk om op deze wijze zuiver ondersalpeterigzuur natrium te verkrijgen. Altijd is het gemengd met chloornatrium, ook wanneer het Ag NO in groote overmaat aanwezig was.

Het vrije ondersalpeterigzuur met natronloog of ammonia geneutraliseerd, geeft met zilvernitraat het bekende gele neerslag.

Dubbel koolzure natron wordt door het vrije zuur onder gasontwikkeling opgelost.

Het natrium- en het ammoniumzout bestaan dus in oplossing. Zij zijn echter minder bestendig dan het vrije zuur. Na weinige dagen geeft de oplossing met zilvernitraat slechts een wit neerslag van zilvernitriet. Het natriumzout heeft zich geoxydeerd.

Bij verdamping op het waterbad of in den exsiccator geeft de oplossing eveneens slechts salpeterigzuur natrium.

Overmaat van alkali maakt het natriumhyponitriet niet bestendiger.

Langs den gewonen weg is het dus niet mogelijk om het natriumzout van het nieuwe zuur in vasten toestand te verkrijgen.

Andere zouten van het ondersalpeterigzuur heb ik nog niet trachten te bereiden. Het vrije zuur geeft met oplossingen van metaalzouten geen neerslagen.

Versch gepraecipiteerd zilveroxyde geeft met het vrije zuur het gele zilverzout. Eene sterk alkalische oplossing van natriumhyponitriet en natronhydraat geeft met zilvernitraat een bruin-zwart neerslag, dat weldra helder geel wordt. Het natriumzout wordt hier door het zilveroxyde ontleed, terwijl bij verwarming (zie blz. 14) natronloog het zilverzout ontleedt.

DIVERS is de ontdekker van het ondersalpeterigzuur zilver.

In hoofdzaak bevestigt mijn onderzoek zijne mededeelingen. Het scheen mij onnoodig overal aan te geven, in hoeverre het er van afwijkt. Waar dit het geval is, geloof ik, dat mijne proeven meer vertrouwen verdienen dan de zijne, omdat ze nauwkeuriger, uitvoeriger en met zuiverder grondstoffen zijn verricht.

HOOFDSTUK III.

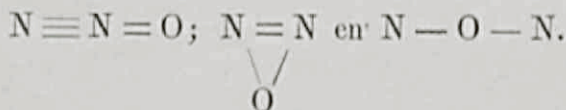
THEORETISCHE BESCHOUWINGEN.

§ 9. De Structuur van het Ondersalpeterigzuur.

De algemeen aangenomen structuurformule voor het salpeterzuur is H O. N O_2 , waarin het stikstofatoom tri- of quinquivalent kan zijn.

Het salpeterigzuur wordt door de meeste scheikundigen als H O. N O beschouwd. Sommigen schrijven het echter H. N O_2 : het waterstofatoom onmiddellijk aan het stikstofatoom gebonden ¹⁾.

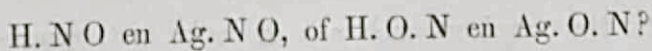
Voor het stikstofoxydule zijn drie formules mogelijk:



¹⁾ V. VON RICHTER. Deutsche Chem. Ges. Ber. 1871. Jhrg. IV. s. 467.
R. GÜNSBERG. Ueber die Untersalpetersäure und die Constitution der salpetrigsauren Salze. Sitzungsberichte der Math.-Naturwissensch. Classe der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien. 1873. Bd. LXVIII, Abth. 2. s. 498.

De eerste is zeer onwaarschijnlijk; tusschen de beide anderen is eene keus moeielijk.

Dezelfde onzekerheid als bij het salpeterigzuur, bestaat ook voor het ondersalpeterigzuur. Is het:

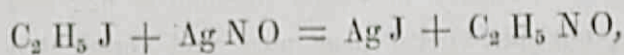


DIVERS is hieromtrent niet duidelijk; hij schijnt over te hellen tot de tweede formule.

WURTZ ¹⁾ vergelijkt het ondersalpeterigzuur met het onderchlorigzuur, en verklaart zich voor de formule H O N .

Noch de wijze van vorming, noch de ontledingsproducten met zuren ($\text{N}_2 \text{ O}$), noch die door hitte (NO), geven recht om ééne dezer beide formules bepaald aan te nemen.

Wellicht zal de inwerking van aethyljodide op het zilverzout hierin klaarheid brengen. Geschiedt de reactie volgens onderstaande vergelijking:



dan zal het laatste product de structuur $\text{C}_2 \text{ H}_5 - \text{N} = \text{O}$ of $\text{C}_2 \text{ H}_5 - \text{O} - \text{N}$ moeten bezitten. In het eerste geval zal het bij reductie, evenals andere nitrosoverbindingen ²⁾, aethylamine opleveren; in het tweede zullen daarbij alcohol en ammoniak worden gevormd.

Voorloopig schorten wij dus ons oordeel op.

Het ondersalpeterigzuur zilver bezit enkele verrassende, abnormale eigenschappen. Merkwaardig vooral is de groote be-

¹⁾ WURTZ. Ann. Chim. Phys. [4] 1872. T. XXV, p. 141. Note.

Hij vertaalt hier, gelijk elders, nitrous oxide door bioxyde d'azote!

²⁾ BAEYER. Ann. Chem. Pharm. Bd. CXXXI, s. 293.

stendigheid tegenover licht. De meeste zilverzouten worden in tegenwoordigheid van organische stoffen door het licht ontleed; het ondersalpeterigzuur zilver echter niet. De gele kleur en de onoplosbaarheid in water zijn eveneens bevreemdend.

Het vrije zuur is veel bestendiger, dan men zou hebben verwacht. Het oxydeert zich aan de lucht niet, maar ontleedt zich in stikstofoxydule en water. Doch ook het N_2O is niet tot een hooger oxyde te oxydeeren.

Hier dringt zich de vraag op ¹⁾: is het stikstofoxydule wel het anhydride van wat wij ondersalpeterigzuur noemen? Is dit zuur wellicht een polymeer van HNO ; is het zilverzout $(AgNO)_x$?

Dat het stikstofoxydule zich niet direct met bases verbindt, is geen afdoend argument er voor; het ontstaan van zuiver stikstofoxydule bij de ontleding met zwavelzuur, geeft geen recht om deze vragen met een beslist neen te beantwoorden ²⁾.

De kennis betreffende de grootte van het molecule van verbindingen in vloeibaren of vasten toestand is nog zeer onzeker.

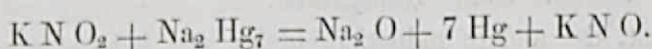
In ons bijzonder geval mag men veel verwachten van een onderzoek naar de producten der inwerking van aethyljodide op $AgNO$, en naar het al of niet bestaan van dubbelzouten van het nieuwe zuur.

¹⁾ Dezelfde vraag bestaat voor het stikstoftrioxyde en salpeterigzuur. Zie GÜNSBERG, l. c.

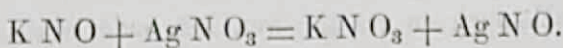
²⁾ Terloops maken wij hier opmerkzaam op de samenstelling van het dinitro-aethylzuur N_2O_2 $\left\{ \begin{array}{l} H \\ C_2H_5 \end{array} \right.$, dat als de aethylaether van $(NOH)_2$ is te beschouwen. FRANKLAND, Ann. Chem. Pharm., Bd. XCIX, s. 342. ZUCKSCHWERT, ibid Bd. CLXXIV, s. 302.

§ 10. Bereidingswijze en Eigenschappen.

De theorie der bereiding, beschreven in § 3, is vrij eenvoudig. Het natrium oxydeert zich ten koste der zuurstof van het kaliumnitriet:

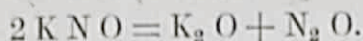
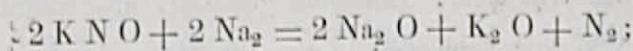


Het ondersalpeterigzuur kalium wordt met zilvernitraat behandeld:

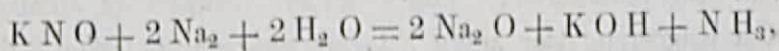


Hiernevens verlopen echter verschillende andere ontledingen.

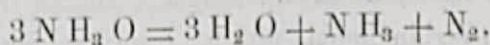
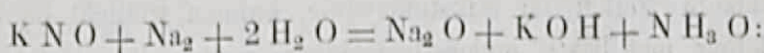
Er ontwijken stikstof en stikstofoxydule. De reductie gaat dus deels verder; deels ontleedt zich het gevormde KNO:



Dikwijls ontstaat ook ammoniak, aan den reuk te herkennen. Het is niet uitgemaakt of deze een onmiddellijk produkt der reductie van het kaliumhyponitriet is:



dan wel een ontledingsproduct van het eerstgevoormde hydroxylamine ¹⁾:



¹⁾ LOSSEN. Ann. Chem. Pharm. 1868. Suppl. Bd VI, s. 220.

Bij de reductie van kaliumnitriet door natriumamalgama ontwijkt geen waterstof (DE WILDE). Ook oxydeert zich het amalgama veel sneller in de oplossing van nitriet dan in zuiver water. Men mag dus aannemen, dat het natrium onmiddellijk werkt, direct zich met de zuurstof van het nitriet verbindt, en niet eerst, door ontleding van water, waterstof doet ontstaan, welke de reductie zoude veroorzaken.

Het feit, dat andere reductiemiddelen wel het water ontleden maar uit kaliumnitriet geen ondersalpeterigzuur vormen, wordt hierdoor begrijpelijk.

De eigenschappen en reacties van het ondersalpeterigzuur en zijn zilverzout behoeven geene theoretische toelichting. Bij de ontleding van het zilverzout door zuren of zwavelwaterstof wordt eerst het vrije ondersalpeterigzuur gevormd. Door het oplossen in verdund salpeterzuur of zwavelzuur ontstaan zilvernitraat(-sulphaat) en het vrije zuur. Hetzelfde geschiedt waarschijnlijk bij de behandeling met azijnzuur, (§ 5, No. 4).

Het zou van groot belang zijn eene meer voordeelige bereidingswijze, dan die van § 3. te vinden. In § 4 zijn de negatieve resultaten met andere reductiemiddelen als natrium medegedeeld. Er zijn echter in deze richting nog vele proeven te nemen. De reducerende stoffen zullen neutraal of alkalisch moeten reageeren, daar zuren het salpeterigzuur ontleden. Men zal ook kunnen uitgaan van andere nitrieten dan KNO_2 . Bij aanwending van natriumamalgama is dit echter nutteloos.

De nitrosulphaten, die zich zoo gemakkelijk ontleden in zwavelzure zouten en stikstofoxydule, kunnen wellicht bij behandeling met bases, ondersalpeterigzure zouten doen ontstaan.

Van nitroso-verbindingen uit te gaan, schijnt niet aan te bevelen, daar deze zelve slechts in kleine hoeveelheden zijn te verkrijgen. Integendeel: het ondersalpeterigzuur, zilver is

waarschijnlijk een even voortreffelijk uitgangspunt voor de bereiding van nitroso-verbindingen, als het zilvernitriet voor nitroverbindingen.

In de eerste plaats zal men het zilverzout op aethyljodide kunnen laten inwerken. Wellicht ontstaat hierdoor C_2H_5NO , een isomeer van acetamide. Een bezwaar hierbij is de kleine hoeveelheid zilverzout, waarover men te beschikken zal hebben.

Ook op anorganisch gebied is met het ondersalpeterigzuur nog veel te doen. Men kent alleen het zilverzout in vasten toestand. Het bestaan van dubbelzouten is wel waarschijnlijk, maar niet bewezen. De reductie- en oxydatieproducten verdienen een nauwkeuriger onderzoek.

S L O T S O M.

Het onderzoek, in de vorige bladen medegedeeld, bevestigt onderscheidene waarnemingen, die reeds door DIVERS waren gedaan. Daarnevens geeft het:

1. Eene betere bereidingswijze voor het ondersalpeterigzuur zilver.
2. Verschillende negatieve resultaten van andere vormingswijzen.
3. Een nauwkeuriger en uitvoeriger onderzoek betreffende de eigenschappen van het zilverzout.
4. Zilver- en stikstofbepalingen.
5. De bereidingswijze en eigenschappen van het vrije ondersalpeterigzuur.
6. Het bewijs, dat dit vrije zuur door geconcentreerd zwavelzuur wordt ontleed in stikstofoxydule en water.

Zoo gelegenheid en tijd mij niet ontbreken, hoop ik weldra verdere resultaten te verkrijgen.

STELLINGEN.

I.

Analyses, waarvan de getallen niet worden medegedeeld, moet men als niet gedaan beschouwen.

II.

Negatieve resultaten kunnen gelijke waarde hebben als positieve, en behoorden evenzeer als deze bekend te worden gemaakt.

III.

De verdeling der metalen en niet-metalen naar hunne valentie is tegenwoordig de beste.

IV.

In de salpeterigzure en ondersalpeterigzure zouten is het metaal onmiddellijk aan de stikstof gebonden.

V.

Ten onrechte beweert KOLBE, dat de waterstofatomen in het benzol verschillende waarde bezitten.

Journ. pr. Chemie. 1876. Bd. XIV, s. 347.

VI.

De methode van G. J. MULDER voor de bepaling van C en H door elementairanalyse, is verkieselijk boven die van LIEBIG.

VII.

In chloorkalk komt de verbinding $\text{Cl} \cdot \text{Ca} \cdot \text{O Cl}$ voor.

VIII.

De bewering van BOTTONE (Chem. News. XXVII, p. 215), dat voor de metalen het product van hardheid en atoomgewicht gelijk is aan het soortelijk gewicht, wordt door zijne proeven niet gesteund.

IX.

Het beste werktuig tot het meten van hooge temperaturen is de weerstands-pyrometer van SIEMENS.

X.

L'Eau dans les électrolyses n'est pas décomposée par le courant électrique.

EDM. BOURGOIN.

XI.

De draaiing der wickjes van een radiometer kan alleen verklaard worden door bewegingen der gasmoleculen.

XII.

Het aannemen van absolute temperaturen heeft alleen waarde tot het vereenvoudigen der formules.

XIII.

De proeven van REGNAULT geven geen recht om aan te nemen, dat de snelheid van voortplanting van het geluid afhankelijk is van de intensiteit.

XIV.

Werking op afstand en continuïteit der stof leveren beide voor ons denkvermogen onoverkomelijke bezwaren op. Dit is te verklaren uit de omstandigheid, dat wat wij waarnemen slechts eene functie is, van wat werkelijk geschiedt.

XV.

Dans le choix d'un système on ne doit avoir égard, qu'à

simplicité des hypothèses; celle des calculs ne peut être d'aucun poids dans la balance des probabilités. La nature ne s'est pas embarrassée des difficultés d'analyse; elle n'a évité que la complication des moyens.

FRESNEL. Oeuvres Compl. I, p. 248.

XVI.

Ten onrechte verzekert AIRY, dat zijne bepaling van de dichtheid der aarde minstens even nauwkeurig is als die volgens CAVENDISH.

Philos. Transactions. 1856, p. 342.

XVII.

De hypothese van KANT-LAPLACE, betreffende het ontstaan van ons zonnestelsel, is onhoudbaar.

XVIII.

Of een stelsel tot rangschikking in de natuurlijke historie gebruikt, natuurlijk of kunstmatig wordt genoemd, is subjectief.

XIX.

De hoofdmassa der steenkolen is ontstaan uit zeeplanten.

XX.

Het chlorophyll is niet de oorzaak; maar het eerste blijvend product van de assimilatie der planten.

XXI.

De endeldarm der insecten is eene cloaca.

XXII.

De zwemblaas der visschen dient niet tot beweging, maar ter verkrijging van het evenwicht.

XXIII.

Man still bears in his bodily frame the indelible stamp of his lowly origin. (DARWIN.)

Het is dus eene opgave aan de physiologen en psychologen om 's menschen geestelijke eigenschappen te verklaren.

XXIV.

Het eind-examen der Hoogere Burgerschool behoorde aan studenten in de Wis- en Natuurkunde gelijke rechten te geven als het academisch admissie-examen.

XXV.

Het Studenten-Corps is het krachtigste middel ter bevordering van de algemeene ontwikkeling van den student, en verdient daarom door de Hoogleeraren te worden ondersteund.

XXX

Die Geschichte der Wissenschaften ist eine der wichtigsten und interessantesten der Menschheit. Sie ist die Grundlage aller anderen Wissenschaften und die Quelle aller Erkenntnis.

XXXI

Die Geschichte der Wissenschaften ist eine der wichtigsten und interessantesten der Menschheit. Sie ist die Grundlage aller anderen Wissenschaften und die Quelle aller Erkenntnis.

XXXII

Die Geschichte der Wissenschaften ist eine der wichtigsten und interessantesten der Menschheit. Sie ist die Grundlage aller anderen Wissenschaften und die Quelle aller Erkenntnis.

Die Geschichte der Wissenschaften ist eine der wichtigsten und interessantesten der Menschheit. Sie ist die Grundlage aller anderen Wissenschaften und die Quelle aller Erkenntnis.

· I N H O U D.

	Bladz.
HOOFDSTUK I. Geschiedkundig Overzicht.	1
§ 1. De zuren der stikstof	1
§ 2. De onderzoekingen van Divers.	3
HOOFDSTUK II. Eigen Onderzoekingen	8
§ 3. Bereiding van het ondersalpeterigzuur zilver.	8
§ 4. Andere vormingswijzen der ondersalpeterigzure zouten.	10
§ 5. Eigenschappen van het ondersalpeterigzuur zilver	13
§ 6. Samenstelling van het ondersalpeterigzuur zilver	15
§ 7. Het vrije ondersalpeterigzuur	21
§ 8. Het ondersalpeterigzuur natrium.	24
HOOFDSTUK III. Theoretische Beschouwingen	26
§ 9. De structuur van het ondersalpeterigzuur.	26
§ 10. Bereidingswijze en eigenschappen.	29
Slotson	32
STELLINGEN	33

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

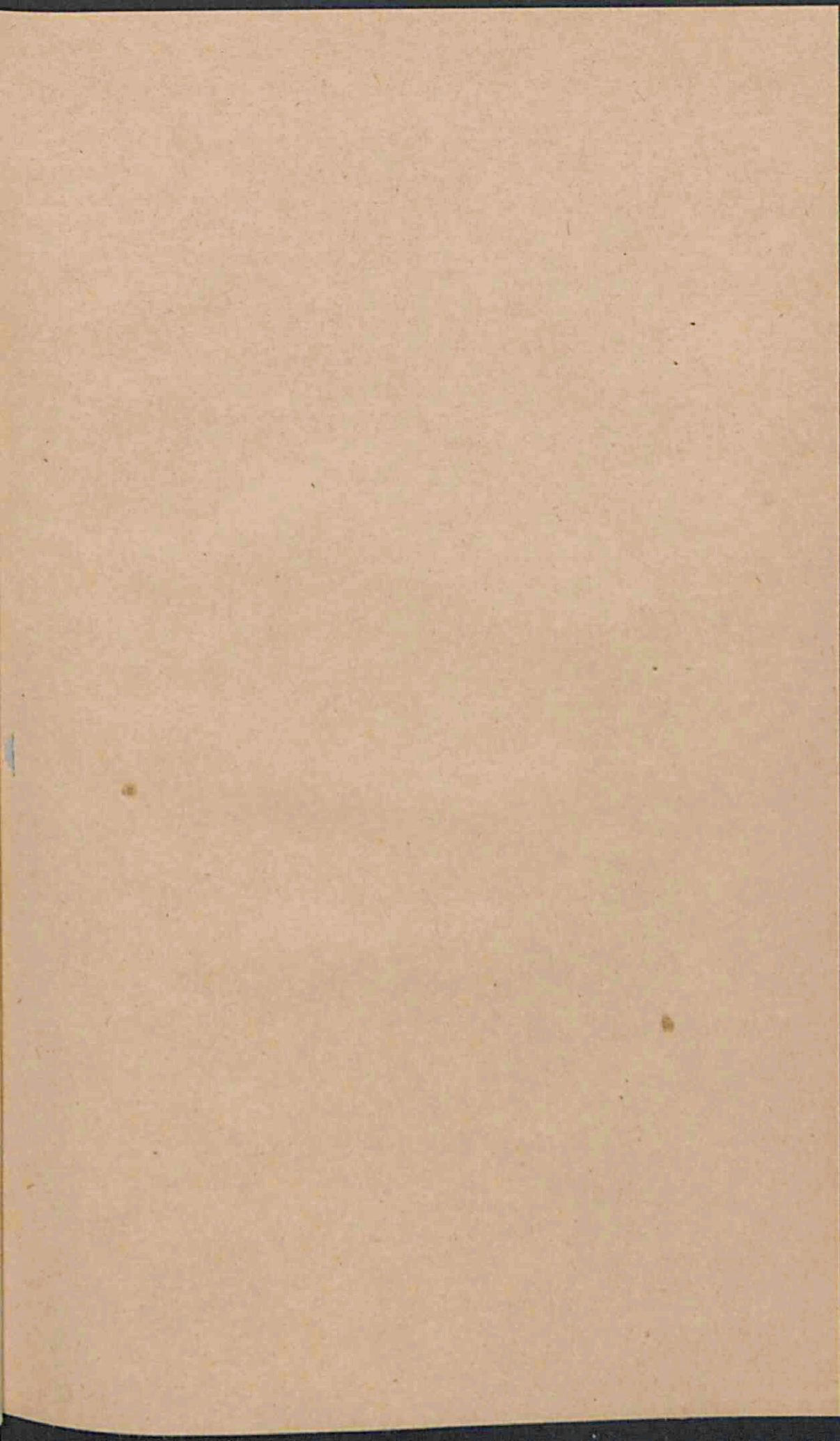
.....

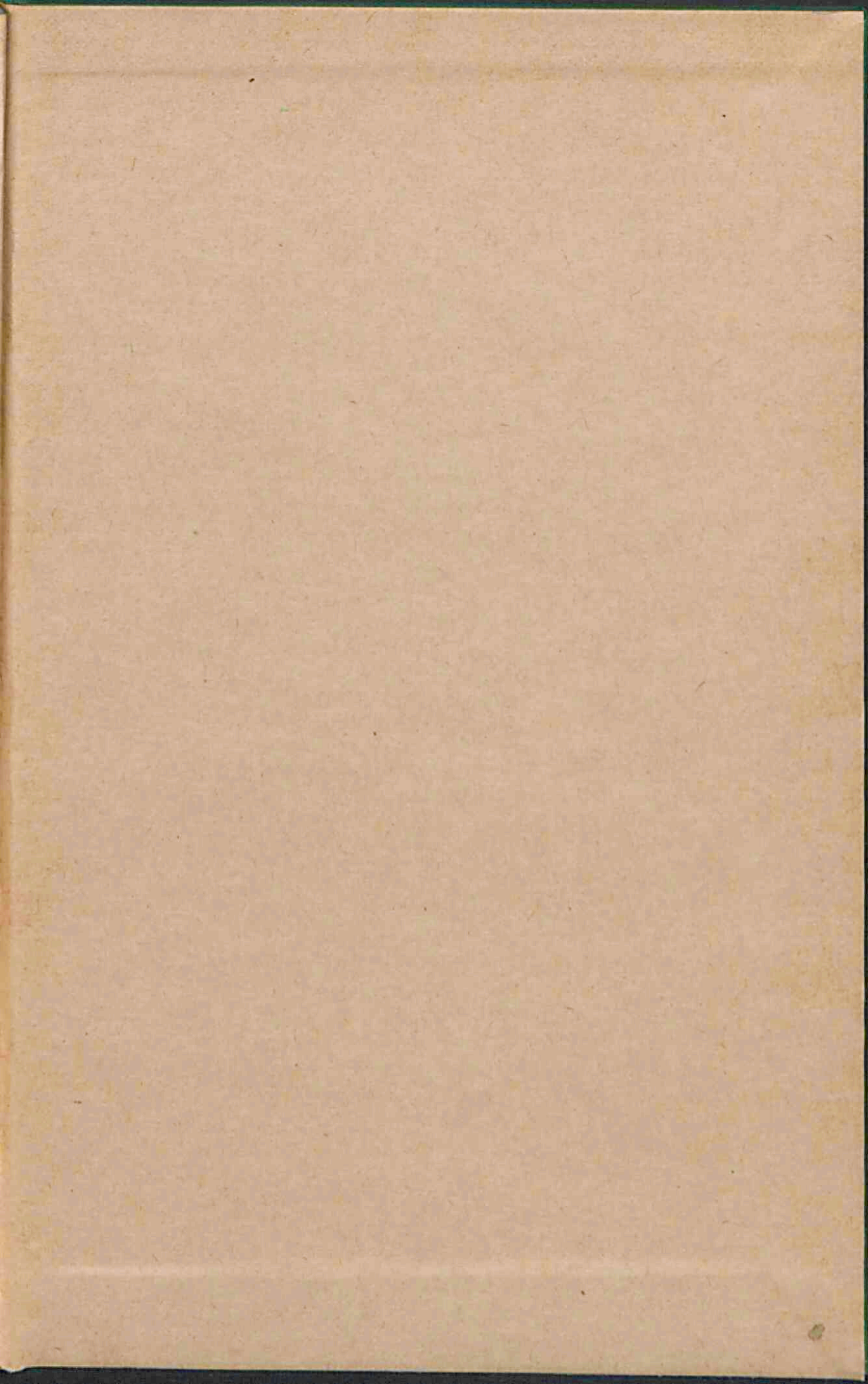
.....

.....

.....

.....





D
Ut
18