



Ontleding van ferro-oxulaat bij verhitting

<https://hdl.handle.net/1874/241133>

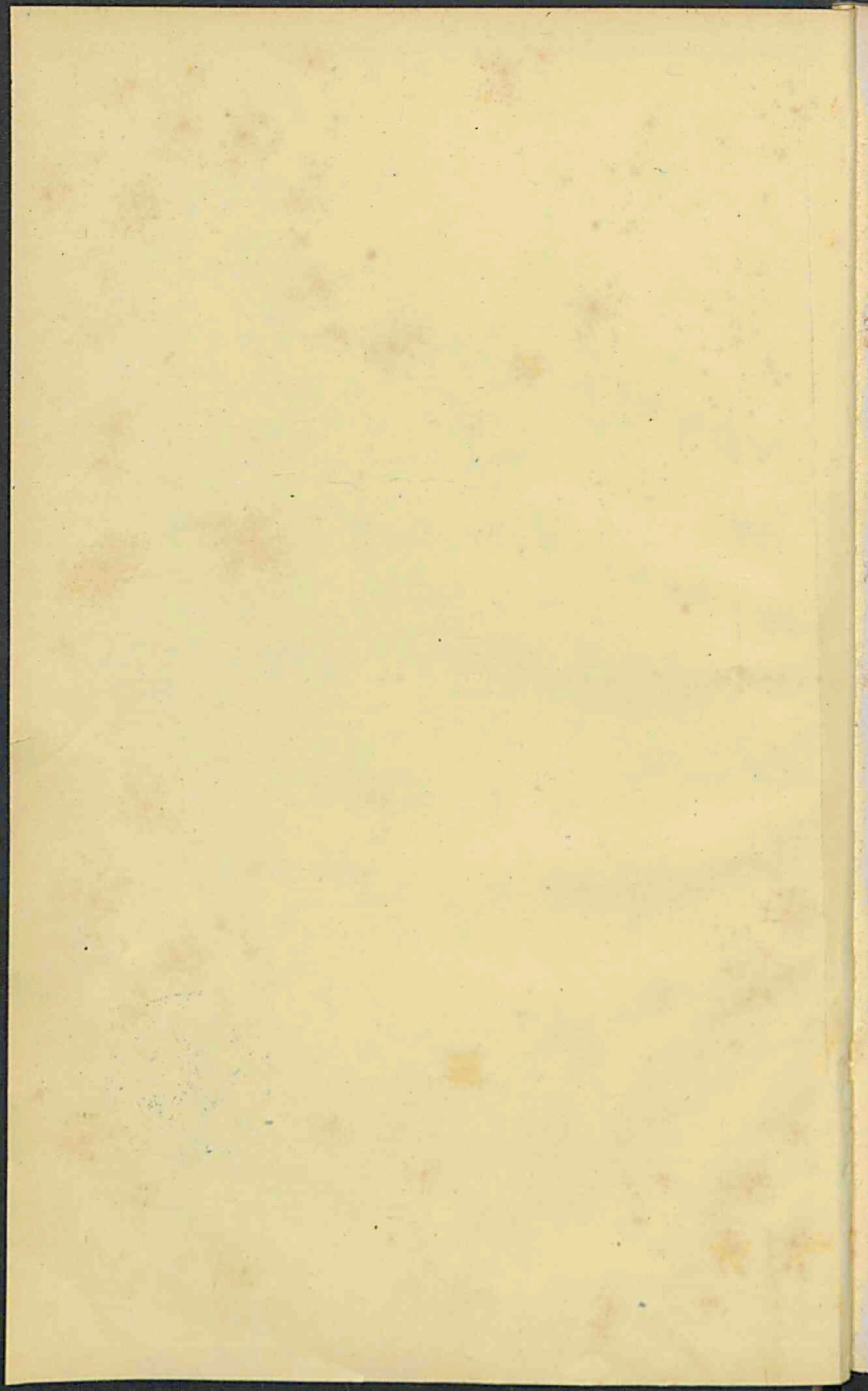


S. BIRNIE



ONTLEDING VAN
FERRO-OXALAAT
BIJ VERHITTING

Van Prof. A. A. W. Hubrecht
v. d. l.



2492, 1083

ONTLEDING
VAN
FERRO-OXALAAT
BIJ VERHITTING.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

2
Doctor in de Scheikunde,

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

DR. J. J. P. VALETON JR.,

Hoogleeraar in de Faculteit der Godgeleerdheid,

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT

EN

OP VOORDRACHT DER WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

TE VERDEDIGEN

op Zaterdag den 17^{den} Maart 1883, des namiddags, ten 3 ure,

DOOR

STEVEN BIRNIE,

GEBOREN TE KAMPEN.



UTRECHT,
KEMINK & ZOON.
1883.

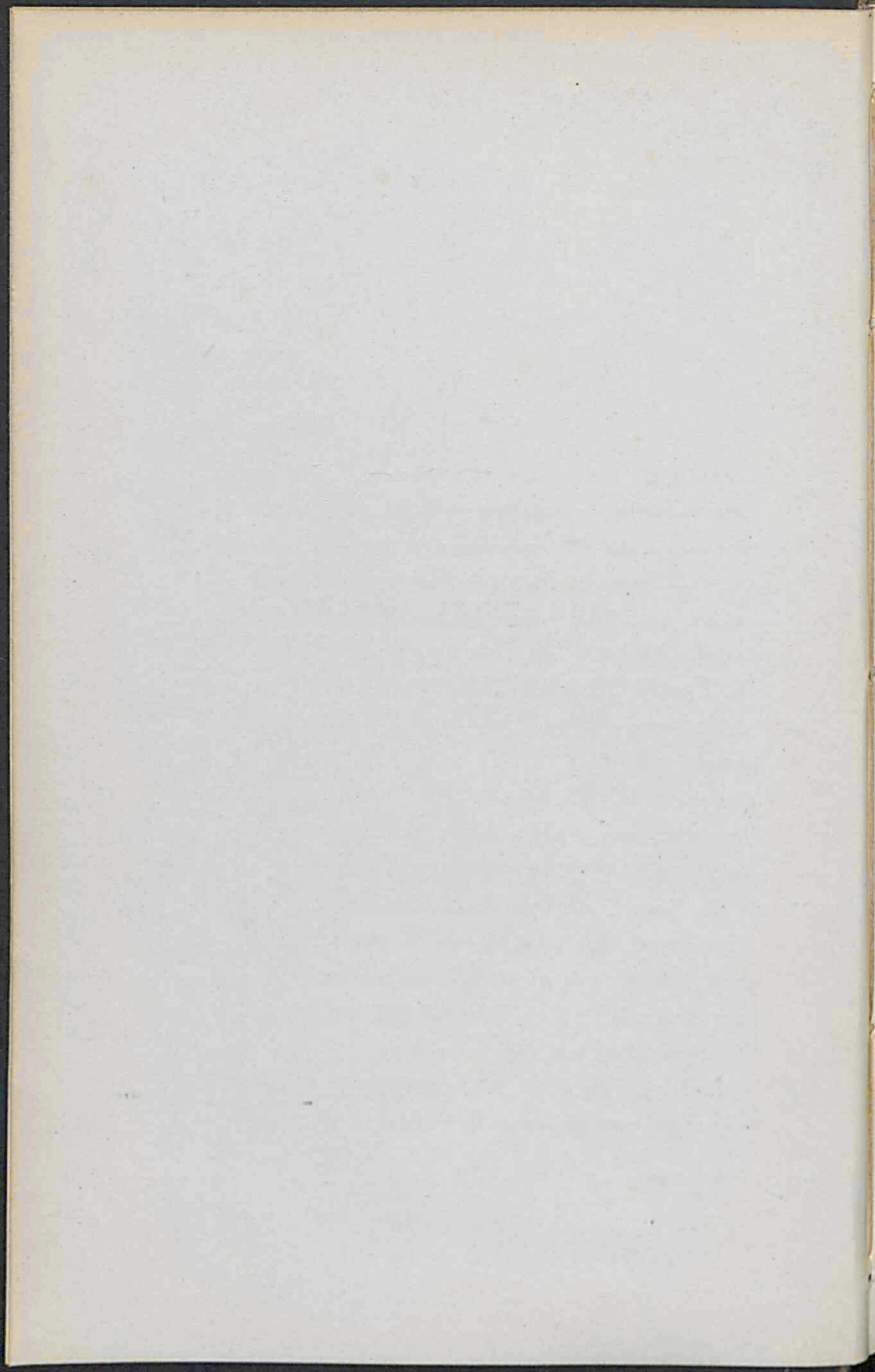


Aan het einde van mijn studententijd kan ik niet nalaten mijn diepgevoelden dank te betuigen aan U, Professoren der Philosophische Faculteit, wier onderwijs en voorlichting ik langeren of korteren tijd mocht genieten. De richting mijner studiën bracht mede, dat ik, vooral in lateren tijd, meer in aanraking kwam met U, Hooggel. Heeren MULDER, GRINWIS, BUYS BALLOT en DIBBITS, waarom ik mij jegens U bijzonder verplicht gevoel.

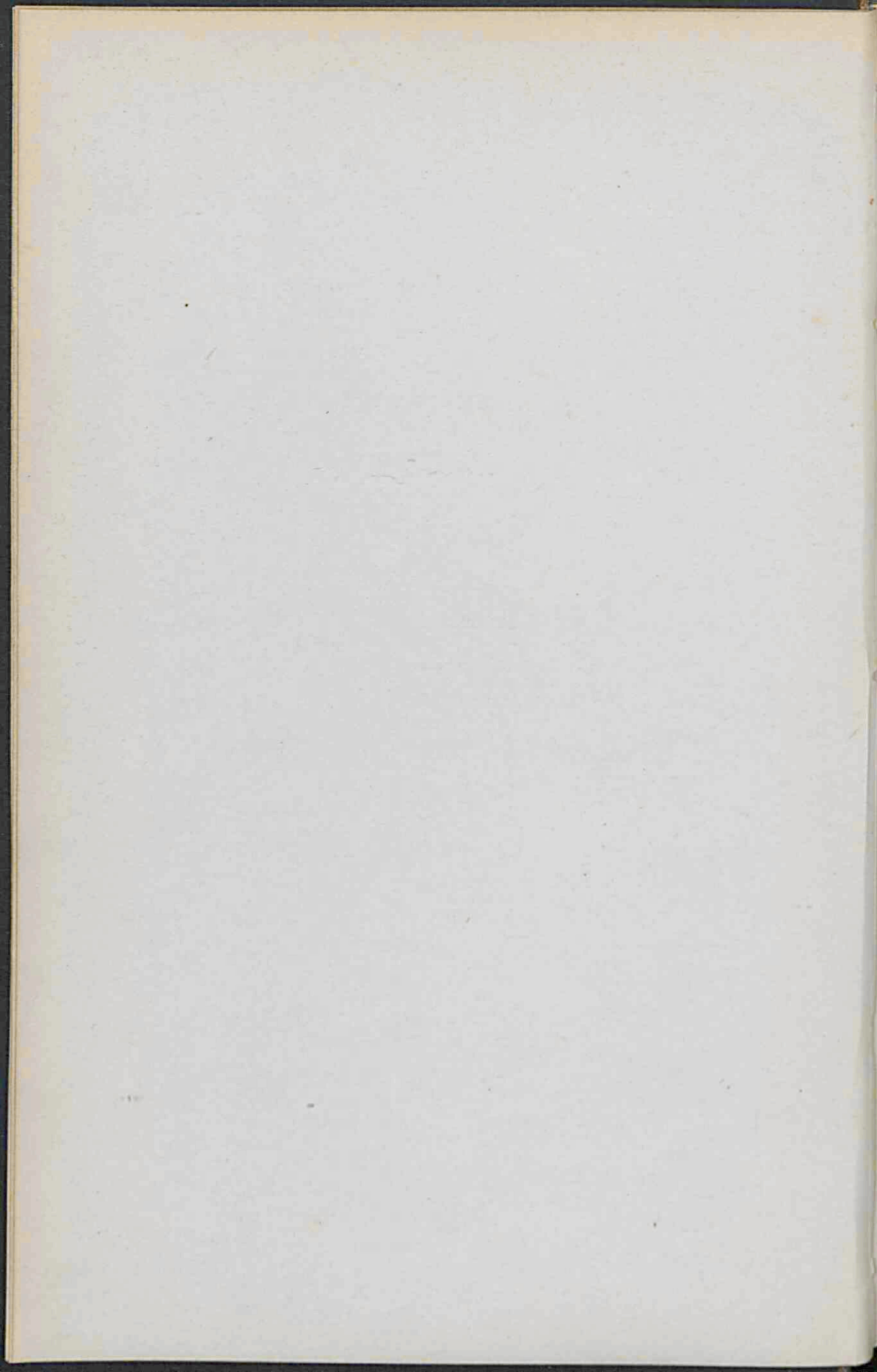
Ook aan U, Hooggel. DONDEERS, zij het mij vergund een woord van dank te wijden voor de lessen, die ik op zoo veelzijdig gebied van U mocht ontvangen.

U, Hooggel. DIBBITS, noem ik ten tweeden male: thans om U dank te zeggen voor de groote welwillendheid, die ik steeds van U heb ondervonden en voor de zeer gewaardeerde hulp, die Gij mij hebt betoond bij de samenstelling van mijn proefschrift.

Ten slotte roep ik bij dezen een hartelijk vaarwel toe aan mijne vrienden onder de Utrechtsche Studenten.

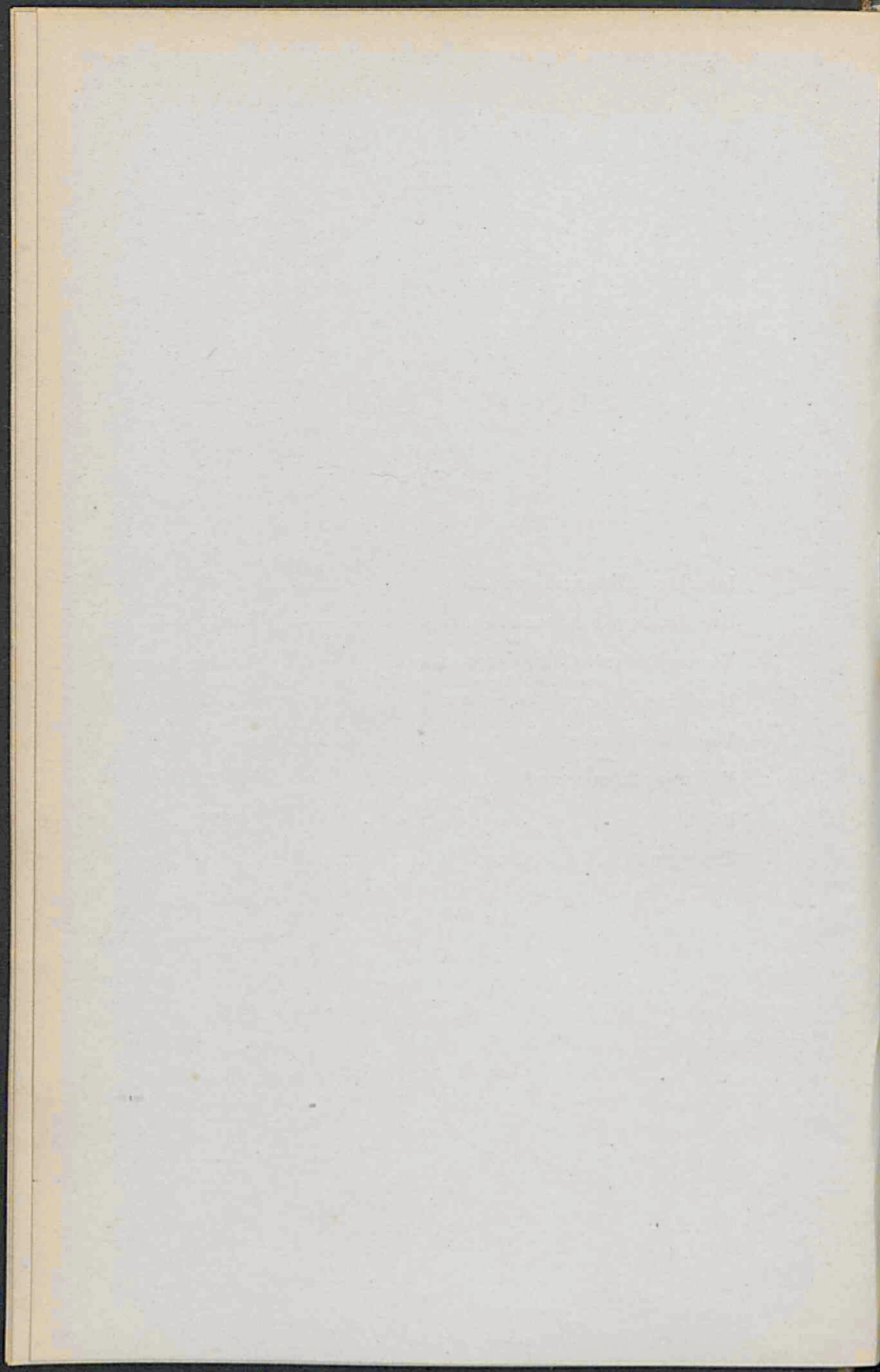


Aan mijne Moeder.



INHOUD.

	Blz.
Inleiding. Historisch overzicht.	1
Bereiding van het ferro-oxalaat.	13
Voorloopige ontledingsproeven	26
Inrichting der eigenlijke proeven	32
Verhitting in stikstof	43
Verhitting in waterstof	72
Besluit	107
Stellingen	111



Inleiding.

De ontleding, die ferro-oxalaat ondergaat bij verhitting onder verschillende omstandigheden, is reeds meermalen het voorwerp van onderzoek geweest.

In 1825 ¹⁾ verhitte MAGNUS oxalzuur ijzer in een gesloten vat tot het oxalzuur ontleed was en liet het daarna in het vat bekoelen. „Hierbij verkrijgt men,” zegt hij, »metallisch ijzer in zeer fijn verdeelden toestand, dat aan de atmospherische lucht van zelf ontbrandt. Het mist deze laatste eigenschap, wanneer het te sterk verhit is geweest, even als het product, verkregen door reductie (namelijk van het oxyde) door waterstof. Daar het ijzer hierbij (nam. door verhitting van ferro-oxalaat als zoodanig) volkomen gereduceerd wordt, wordt er ook waarschijnlijk alleen koolzuur gevormd; de hoeveelheid kooloxydegas ten minste, die hierbij ontstaat, kan slechts zeer gering zijn, en men kan niet aannemen, dat deze eenigen invloed uitoefent op de ontbrandbaarheid.”

Tot het ontstaan van metallisch ijzer en koolzuur met weinig of geen kooloxyde bij verhitting van ferro-oxalaat besloot MAGNUS, waarschijnlijk uit ana-

1) Pogg. *Ann.* III. blz. 88.

logie met de overeenkomstige resultaten, in 1819 verkregen door DÖBEREINER bij verhitting van kobalt- en nikkel-oxalaat ¹⁾.

MAGNUS' beschouwingen over den invloed, dien kooloxyde, indien het ontstond, op de zelfontbrandbaarheid zoude hebben, staan in verband met het oorspronkelijk doel van zijn onderzoek. Hij vond namelijk ²⁾, dat de op den natten weg bereide oxyden van kobalt, nikkel en ijzer door waterstof gereduceerd kunnen worden tot pyrophore metalen, en onderzocht nu, van welke omstandigheden die zelfontbrandbaarheid afhangt. De toevallige ontdekking, dat na eene voorafgaande vermenging van het oxyde met aluinaarde, die niet door waterstof wordt aangetast, de reductie bij veel hooger temperatuur kan plaats hebben, zonder dat het product ophoudt pyrophoor te zijn, en het feit, dat het verschijnsel zich alleen vertoont bij die metalen, welke het moeielijkst smelten, deden hem besluiten, dat het alleen het gevolg is van den fijn verdeelden toestand. Te sterke verhitting zou eenigermate samensmelting ten gevolge hebben. Deze zou echter weder verhinderd worden door eene voorafgaande vermenging (eene verdunning om zoo te zeggen) met een indifferent lichaam, bijv. aluinaarde. Later vond hij, dat pyrophoor ijzer, verregen door reductie van ijzeroxyde door waterstof ij eene lage temperatuur ³⁾, ophoudt pyrophoor te zijn na overvoering van koolzuur met of zonder ver-

1) SCHWEIGGER's *Journ.* XXVI blz. 384. In 1820 echter (SCHWEIGGER's *Journ.* XXVIII. blz. 160.) constateerde hij bij het nikkelzout het optreden van een weinig kooloxyde, ongeveer 1% van het nikkeloxalaat.

2) Pogg. *Ann.* III. blz. 81.

3) Ongeveer bij het kookpunt van kwik.

warming, maar weder pyrophoor wordt door verwarming in een stroom van waterstof. Een directen invloed op de zelfontbrandbaarheid wilde MAGNUS echter niet aan de waterstof toekennen. Zijne verklaring komt hierop neer: „De meeste poreuze stoffen kunnen groote hoeveelheden koolzuur condenseeren. Andere gassen worden gewoonlijk niet zoo gretig opgenomen. Wordt het koolzuur door zuurstof verdreven, dan ontstaat hierbij vaak koude, waar te nemen met den thermometer. Zoo kan het zijn dat het pyrophore ijzer, verzadigd met koolzuur, uit de lucht geene zuurstof kan opnemen, of bij de opneming niet verwarmd wordt tot die temperatuur, die noodig is voor de ontbranding en die wel bereikt kan worden, wanneer het koolzuur eerst weder verdreven is door waterstof, die zelf in zóó geringe hoeveelheid wordt gecondenseerd, dat nu eene voldoende condensatie van zuurstof uit de lucht onder warmteontwikkeling mogelijk wordt.”

Het pyrophore product, verkregen door verhitting van ferro-oxalaat, waarbij absoluut geen waterstof in het spel was en, gelijk hij meende, hoogstens zeer geringe hoeveelheden van een ander brandbaar gas (kooloxyde), leverde dus een nieuw bewijs voor de verklaring van de zelfontbrandbaarheid, als gevolg van den fijnverdeelden toestand, zonder tusschenkomst van eenig brandbaar gas.

In 1831 bestudeerde DÖBEREINER ¹⁾ de ontleding van ferro-oxalaat door verhitting bij afsluiting der lucht. Hij bereidde het zout door eene oplossing van ferri-oxalaat aan het zonlicht bloot te stellen,

1) SCHWEIGGER's *Journal*, LXII blz. 96.

waardoor het ferro-oxalaat zich afzet als een geel poeder, terwijl er groote hoeveelheden koolzuur uit de vloeistof ontwijken. Hij vermeldt niet tot welke temperatuur hij het ferro-oxalaat verhitte; maar wel, dat de terugblijvende grauww-zwarte stof pyrophoor was. Deze ontwikkelde bij verbranding koolzuur en bij gloeiing onder afsluiting der lucht kooloxyde. Zij was geen metallisch ijzer; maar een mengsel van ijzeroxydule, ijzeroxyde en koolstofijzer. Dit laatste ontstaat volgens hem waarschijnlijk daardoor, dat tijdens de ontleding van het ferro-oxalaat het ijzeroxydule door een deel van het kooloxyde plaatselijk gereduceerd wordt tot ijzer en dit door een ander deel van genoemd gas van koolstof wordt voorzien. Door ieder der processen wordt eene hoeveelheid kooloxyde in koolzuur omgezet. Gebeurde dit niet, dan zouden bij de ontleding van het ferro-oxalaat gelijke volumina koolzuur en kooloxyde vrijkomen, terwijl DÖBEREINER vond, dat het ontwijkende gas ongeveer voor $\frac{3}{5}$ uit koolzuur en voor $\frac{2}{5}$ uit kooloxyde bestond.

In 1846 onderzocht RAMMELSBURG ¹⁾ quantitatief de producten van ontleding van ferro-oxalaat bij gloeiing in eene retort. Het zout was bereid uit ferrosulphaat en kaliumoxalaat en werd vóór het wegen bij 120° gedroogd. Het gas, dat bij de gloeiing ontwijkt, moet volgens hem bestaan uit 5 volumina kooloxyde en 4 volumina koolzuur. Over de ontbrandbaarheid der terugblijvende zwarte stof spreekt hij niet. Uit het gewicht der zwarte stof en van het koolzuur, dat bij verbranding daaruit ontstaat,

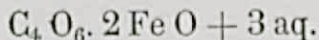
1) Pogg. Ann. LXVIII. blz. 276.

maakt hij op, dat zij na aftrek van de koolstof to
samenstelling heeft:



In 1854 deelde A. VOGEL ¹⁾ wederom mede, dat
bij verhitting van ferro-oxalaat in gesloten vaten,
onder afsluiting der lucht, metallisch ijzer verkregen
wordt, dat aan de lucht ontbrandt. De ontleding
begint volgens hem bij 200°.

In het volgende jaar zegt LIEBIG ²⁾, dat de door
VOGEL beschrevene ontleding van ferro-oxalaat pyro-
phoor ijzeroxydule levert. Het is, wel is waar, niet
geheel vrij van metallisch ijzer; maar volgens hem
toch het zuiverste, dat watervrij verkregen kan wor-
den. Verder deelt hij mede, dat het ferro-oxalaat
op 1 atoom ($\text{C}_4 \text{ O}_6 \cdot 2 \text{ Fe O}$) juist 4 aeq. water bevat,
zooals VOGEL gevonden had. Bij 150°—160° ge-
droogd vindt LIEBIG voor de samenstelling



Bij verhitting van het zout verkrijgt hij als ge-
middelde van vier proeven 56 volumina kooloxyde
op 68 volumina koolzuur.

WÖHLER eindelijk deelde, eveneens in 1855, mede ³⁾,
dat men bij verhitting van ferro-oxalaat in een stroom
van waterstof zuiver ijzer verkrijgt, dat pyrophoor is,
wanneer het niet gegloeid is geweest.

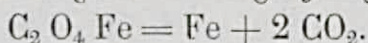
Na dezen tijd schijnen de pyrophore producten,
verkregen door verhitting van ferro-oxalaat als zoo-
danig en in een stroom van waterstof, niet meer

1) „Ueber Bereitung von Polirroth”, *Journal f. prakt. Chem.* LXIII.
blz. 187.

2) LIEBIG's *Ann.* XCV. blz. 117.

3) LIEBIG's *Ann.* XCV. blz. 192.

het voorwerp van onderzoek geweest te zijn. De tegenstrijdigheid, die bestaat tusschen de resultaten, door de verschillende onderzoekers verkregen, openbaart zich ook eenigermate in de *Dictionnaire* van WÜRTZ. Op de eene plaats ¹⁾ toch zegt hij, dat men bij blootstelling van ferro-oxalaat aan eene hooge temperatuur zuiver ijzer verkrijgt, dat pyrophoor is. Het zout zou zich hierbij splitsen in koolzuur en metallisch ijzer volgens de vergelijking:



En op eene andere plaats ²⁾ vermeldt WÜRTZ, dat ferro-oxalaat bij verwarming »au rouge naissant» kooloxyde en koolzuur ontwikkelt, terwijl er eene bruine stof terugblijft, die pyrophoor is en naar gelang van de temperatuur of ijzeroxydule, of gereduceerd ijzer, of koolstof-ijzer, of eindelijk een mengsel van deze lichamen is.

Na het voorafgaande achtte ik het niet overbodig op nieuw een onderzoek in te stellen over de verhitting van ferro-oxalaat, als zoodanig en bij overvoering van waterstof. Hierbij hoopte ik meer zekerheid te verkrijgen aangaande de ontledingstemperatuur, de scheikundige samenstelling van de ontwijkende gassen en van het terugblijvende vaste lichaam en aangaande de omstandigheden, die van invloed zijn op de ontbrandbaarheid van het vaste residu.

Wat dit laatste betreft, moet hier in de eerste plaats opgemerkt worden, dat het woord »pyrophoor» in twee verschillende beteekenissen wordt gebruikt en wel: meer algemeen, wanneer een poedervormig

1) *Deel I. 2e afd. blz. 1403.*

2) *Deel II. 1e afd. blz. 677.*

lichaam zonder voorafgaande verwarming in aanraking met de lucht ontbrandt; maar ook somtijds wanneer, na voorafgaande aanraking van het poeder met een sterk verhit lichaam op eene bepaalde plaats, de verbranding zich van daar door de geheele massa voortplant. Het is duidelijk, dat het laatste geenszins het eerste in zich sluit. Hierdoor zou reeds de tegenstrijdigheid tusschen de laatste aanhaling uit de *Dictionnaire* van WÜRTZ en de uitspraak van WÖHLER (l. c.) te verklaren zijn, afgezien van het verschil in bereidingswijze: zonder en met waterstof.

Nu achtte ik het wenschelijk, het onderscheid tusschen ontbranden en voortbranden wel in het oog te houden. Van groot belang toch is de vraag, of het ontbranden wellicht bepaald wordt door condensatie van brandbare gassen in het vaste ontledingsproduct tijdens de bekoeling, eene onderstelling, die wel voor de hand ligt. Het voortbranden zou nog meer een gevolg kunnen zijn van den physischen toestand. Zoo vond MAGNUS ¹⁾, dat ijzer-vijlsel in aanraking met een sterken magneet na aansteken voortbrandt. Wat ook de verklaring van dit verschijnsel moge zijn, aan brandbare gassen hebben wij hier niet te denken. Bij de vaste ontledingsproducten van ferro-oxalaat echter is hun invloed zeer wel mogelijk en tot nog toe niet voldoende onderzocht. De meening toch van MAGNUS, dat bij de verhitting van het zout, als zoodanig, geen kool-oxyde zou ontstaan, wordt door hem geenszins door feiten gestaafd en is door de onderzoekingen van DÖBEREINER, RAMMELSBERG en LIEBIG krachtig weer-

1) DINGLER'S *polytechn. Journ.* CLI. blz. 397.

sproken, al komen de door dezen verkregene resultaten ook niet in alle opzichten overeen.

Andere ijzerhoudende lichamen, die aan de lucht ontbranden, zijn te dezen aanzien echter zoowel in lateren als in vroegeren tijd meermalen het voorwerp van onderzoek geweest. Deze onderzoekingen staan in zóó nauw verband met ons onderwerp, dat eene vermelding daarvan te dezer plaatse zeker niet overbodig kan geacht worden.

In de eerste plaats moeten wij hierbij terugkomen op de reeds vermelde ontdekking van MAGNUS, dat verschillende metalen, door waterstof uit hunne oxyden gereduceerd, pyrophoor zijn, wanneer de temperatuur tijdens de reductie niet te hoog is geweest, of ook na sterkere verhitting, wanneer de oxyden vooraf gemengd waren met aluinaarde, een lichaam, dat tijdens de reductie van het andere metaaloxijde niet wordt aangetast.

De invloed, dien aluinaarde op het pyrophoor zijn uitoefent, geeft voorzeker groote waarschijnlijkheid aan de verklaring, die MAGNUS van het verschijnsel geeft, volgens welke het alleen veroorzaakt zou worden door den fijn verdeelden toestand van het gereduceerde metaal. Het is echter nog de vraag, of hij het woord „pyrophoor” steeds in dezelfde beteekenis heeft gebruikt en, zoo ja, in welke.

Het rechtstreeksche onderzoek, of gecondenseerde waterstof eenig aandeel heeft aan het optreden van het verschijnsel, bestond bij MAGNUS daarin, dat hij over het zuivere pyrophore ijzer koolzuur voerde. Dat de zelfontbrandbaarheid hierna verdween, maar weder te voorschijn werd geroepen door het overvoeren van waterstof, zou a priori pleiten ten gunste

van een invloed van gecondenseerde waterstof, wanneer althans de overvoering van koolzuur geene scheikundige verandering in het ijzer te weeg bracht, eene vraag, die door MAGNUS niet wordt besproken.

Gelijk wij zagen geeft hij van het verkregen resultaat eene andere verklaring, die echter zeer hypothetisch is en niet zonder nader bewijs mag aangenomen worden.

In 1864 vond SIEWERT¹⁾, dat ijzeroxyde bij 280° à 300° door waterstof gereduceerd wordt tot zwart ijzeroxydule en ongeveer bij het kookpunt van kwik tot ijzer. Beide producten zijn pyrophoor, het laatste echter het minste; beide zouden die eigenschap verliezen door 12 uren in aanraking met waterstof te blijven. Dit laatste resultaat is voorzeker moeilijk te verklaren en verdient wel nadere bevestiging. SIEWERT vermoedt, dat de door hem bereide pyrophoren zich tegenover waterstof verhouden, als platinaspons tegenover zuurstof, waaruit de verbranding aan de lucht te verklaren zou zijn; op welke wijze, heb ik niet uit het aangehaalde referaat kunnen opmaken.

In 1875 reduceerden TROOST en HAUTEFEUILLE²⁾ zuiver ijzeroxyde en een mengsel van ijzeroxyde en aluinaarde bij lage temperatuur door waterstof. De hierbij verkregen lichamen ontbrandden aan de lucht zonder voorafgaande verwarming. Het pyrophore ijzer bevatte meer gecondenseerde waterstof, dan gereduceerd ijzer, dat niet pyrophoor was ten gevolge van voorafgaande verhitting.

Bij eene poging, om de geheele hoeveelheid water-

1) Jahresb. f. 1864, blz. 265.

2) *Compt. rend.* LXXX. blz. 790.

stof, die gecondenseerd was, door indompeling in water te bepalen, bleek het, dat het op bovengenoemde wijze bereide pyrophore ijzer onder ontwikkeling van waterstof het water krachtig ontleedde bij kookhitte en zelfs duidelijk merkbaar, ofschoon minder sterk, bij de gewone temperatuur.

Eene juiste bepaling der gecondenseerde waterstof kon dus op deze wijze niet geschieden.

Voor ons is echter in dezen van het meeste belang, dat zij vermelden, dat het pyrophore ijzer in het luchtledig reeds in de koude een deel der gecondenseerde waterstof verliest en bij verwarming nog beneden gloeihitte alle waterstof, en dat het ook daarna nog pyrophoor is; maar het blijkt niet, hoe zij de volkomene verwijdering van de waterstof aantoonen. Dat dit niet kan geschied zijn door indompeling in water, blijkt uit de resultaten door de onderzoekers zelve verkregen; eene andere wijze van onderzoek heb ik niet vermeld gevonden.

In 1877 eindelijk kwam MOISSAN ¹⁾ tot de volgende resultaten. Ijzeroxyde, verkregen door verhitting van ferro-oxalaat aan de lucht, werd door hem verhit onder overvoering van waterstof bij verschillende temperaturen.

Bij 350° wordt het volgens hem in 20 minuten tot ijzeroxyde-oxydule, dat niet pyrophoor is. Bij 500° wordt het in 20 minuten tot pyrophoor ijzeroxydule. Dit heeft o. a. de volgende eigenschappen. „Het ontleedt water bij gewone temperatuur, gemakkelijker bij 100°. Zuurstof, bij gewone temperatuur er over gevoerd, doet het onder lichtverschijnselen tot ijzer-

1) *Compt. rend.* LXXXIV. blz. 1296.

oxyde verbranden. Koolzuur brengt in de koude geene verandering te weeg; bij 500° echter wordt het gereduceerd tot kooloxyde, terwijl het ijzeroxydule overgaat in magnetisch oxyde.

Het pyrophore ijzeroxydule blijft pyrophoor, nadat het anderhalf uur is blootgesteld geweest aan een stroom van stikstof bij 450° , en ook nadat het een uur lang vertoefd heeft in het luchtledig, verkregen door eene Sprengelsche luchtpomp. Eerst bij 700° wordt het door waterstof ontleed tot ijzer, dat geenszins pyrophoor is."

Verder geeft hij aan, dat men tot geheel dezelfde uitkomsten geraakt, wanneer men het ijzeroxyde reduceert door kooloxyde in plaats van waterstof. Hierbij moet men volgens hem waken tegen eene te langdurige inwerking van het kooloxyde, daar er anders koolstof wordt afgescheiden.

Ook het volgens hem op beide wijzen verkregen pyrophore ijzeroxydule schijnt dus de zelfontbrandbaarheid niet aan gecondenseerde brandbare gassen te ontleenen. Toch meen ik, dat ook hier weder volkomene zekerheid ontbreekt.

Ik wil daarlaten, of enkele feiten nog nader bewijs behoeven, zooals bijv. de reductie tot ijzer eerst bij 700° en niet reeds bij 500° , maar alleen terugkomen op de zelfontbrandbaarheid. Bij welke temperatuur het pyrophore zoogenaamde ijzeroxydule in het luchtledig werd gebracht, wordt niet vermeld. Vermoedelijk is het dus hierbij niet verhit geweest en heeft daarbij dus zeker niet in één uur de gassen verloren, die het gecondenseerd had.

De verhitting in een stroom van stikstof is voorzeker meer afdoende. De temperatuur was daarbij echter

volgens zijne opgave nog 50° beneden die, waarbij de reductie had plaats gehad. Ook hier blijft dus nog twijfel over, of het gas, dat tot de reductie diende en bij de bekoeling gecondenseerd werd, bij die latere verwarming wel geheel door de stikstof was verdreven.

Maar ook wanneer men aanneemt, dat uit de proeven van TROOST en HAUTEFEUILLE en die van MOISSAN met zekerheid volgt, dat pyrophore reductie-producten van ijzeroxyde hunne zelfontbrandbaarheid niet ontleenen aan gecondenseerde brandbare gassen, kunnen de door mij genomene proeven met ferro-oxalaat, voor zoo ver zij hierop betrekking hebben, hare waarde behouden als aanvulling.

Bereiding van het ferro-oxalaat.

Daar ferro-oxalaat in water en in zuren zeer weinig oplosbaar is, kan men dit zout gemakkelijk bereiden door de oplossing van een ferro-zout en die van oxalzuur of van een oxalaat bij elkander te voegen. Het eerste (oxalzuur) verdient daarbij de voorkeur, omdat kalium-, natrium- en ammoniumoxalaat met het gevormde ferro-oxalaat oplosbare dubbelzouten vormen, welke door de zuurstof der lucht uiterst gemakkelijk geoxydeerd worden ¹⁾. Ik gebruikte daarom steeds oxalzuur.

Bij eenige voorloopige proeven bleek het mij, dat het, om oxydatie te voorkomen, ook zeer wenschelijk is, zoowel het praecipiteeren als het drogen van het ferro-oxalaat zonder verwarming te doen plaats hebben. Zoo werd eens het neerslag warm op een filtrum verzameld en daarna voorzichtig in een luchtbad gedroogd, waarna het eene harde massa geworden was, die uit regelmatig afwisselende donkergele en roodbruine lagen bestond. Er had dus sterke oxydatie plaats gehad.

1) EDER en VALENTA (*Jahresb. f.* 1880, bl. 324).

Ik ging nu op de volgende wijze te werk. Het gekristalliseerde ferrosulphaat, bereid uit dun ijzerdraad en gedestilleerd zwavelzuur, werd in een mortier fijngewreven en in eene flesch gebracht, die daarop geheel met water gevuld en gesloten werd. Nadat de oplossing gefiltreerd was, werd er, om oxydatie te voorkomen, eene kleine hoeveelheid bijgevoegd van eene heldere vloeistof, die verkregen was door ijzerdraad onder afsluiting der lucht eenigen tijd te laten staan in water, waarin zwaveldioxyde was opgelost. Vervolgens werd het zuringzuur toegevoegd, opgelost in koud water. Volgens de aanwijzing van SOUCHAY en LENSSEN¹⁾ nam ik 1 deel gekristalliseerd zuringzuur op 2 deelen gekristalliseerd ijzersulphaat, nagenoeg in de verhouding der molecuulair-gewichten.

Het lichtgele, fijn kristallijne praecipitaat werd gezuiverd door telkens de bovenstaande vloeistof af te schenken en wat er achter bleef met koud water te schudden. Deze bewerking werd zoolang herhaald, totdat het waschwater niet meer op zwavelzuur reageerde. IJzer en oxalzuur blijven er steeds in te vinden, daar ferro-oxalaat merkbaar oplosbaar is in water²⁾.

Ten slotte verzamelde ik het praecipitaat in eene schaal, schonk de vloeistof zoo goed mogelijk af en bracht den dunnen kristalbrij op dikke lagen filtreerpapier.

De stevige koek, dien men aldus verkrijgt, bevat echter, ook na herhaalde persing tusschen droog filtreerpapier, nog vrij veel water. Hij werd voor-

1) LIEBIG'S *Ann.* CV. blz. 255.

2) 1 dl. in 5000 dln. water van 15° C. volgens EDER en VALENTA l. c.

zichtig doorgebroken en de stukjes tusschen filtreerpapier geperst, totdat zij droog genoeg waren om in een mortier fijn gewreven te worden.

Wanneer het aldus verkregen poeder eenigen tijd boven sterk zwavelzuur gestaan heeft, neemt het weder snel water uit de lucht op. De luchtdroge stof bevat dan, gelijk ik later vond, ongeveer 1.5% hygroscopisch water, maar is voor het oog zoo droog, dat zij gemakkelijk verstuijt.

Op verschillende wijzen trachtte ik al het hygroscopische water te verwijderen, om zuiver gekristalliseerd ferro-oxalaat te verkrijgen.

Hier volgen eenige proeven te dien aanzien, op verschillende tijden gedaan.

I. Van de geheele massa van het zout, die reeds eenige dagen in een exsiccator had gestaan, werd in een kroes gebracht:

2.1992 G. (1)

De kroes werd geopend in een exsiccator gezet en eens of tweemaal per dag gewogen. Na acht dagen was het gewicht constant, namelijk

2.1907 G. (2)

Nu werd de kroes in een luchtbad verwarmd bij ongeveer 100°.

Na 8 uren bij 90°—110° bedroeg het gewicht:

2.1798 G. (3)

Weder na 8 uren bij 90°—100°:

2.1790 G. (4)

Na 4 uren bij 90°—100°:

2.1781 G. (5)

En eindelijk na 8 uren bij 90°—100°:

2.1781 G.

Het gewicht was dus constant geworden. De

kroes werd nu langzaam sterker verwarmd en daarna afwisselend gegloeid en gewogen.

De beide laatste wegingen gaven

0.9661 G. (6)

en

0.9660 G. (7)

Om te zien of door het gloeien alles in ijzeroxyde was overgegaan, liet ik eerst voorzichtig eenige druppels water in den kroes vloeien en daarna een weinig zuiver salpeterzuur. De kroes werd nu eerst op een waterbad gedroogd, daarna in een luchtbad allengs sterker verwarmd en vervolgens weder gegloeid. Ik vond nu voor het gewicht na herhaald gloeien:

0.9655, 0.9650 en 0.9650 G. (8)

Bij vroegere, voorloopige proeven verkreeg ik ook altijd na de behandeling met salpeterzuur eene dergelijke, geringe gewichtsvermindering, nooit eene vermeerdering. Er schijnt dus iets verstoven te zijn bij het bevochtigen, of weggespat bij het drogen, niettegenstaande ik zooveel mogelijk daartegen gewaakt had. Het verschil bedroeg echter hoogstens 1 milligram.

Voortaan meende ik dus te kunnen volstaan met herhaald gloeien, zonder toevoeging van salpeterzuur.

Geruimen tijd na afloop dezer proeven werd ik nog in deze meening versterkt, doordien ik bemerkte, dat het product, verkregen door gloeien van ferrooxalaat aan de lucht, bij verwarming terstond¹⁾ oplost

1) Ik beproefde dit eerst niet, daar ik wist, hoe moeilijk gegloeid ijzeroxyde in zuren oplost. Mijne aandacht werd echter hierop gevestigd door eene opmerking van GLASSEN (*Zeitschr. f. anal. Chem.*

in sterk zoutzuur, zonder eenig residu achter te laten. Het bevat dus geen koolstof, wat trouwens niet waarschijnlijk was; maar ook geen magnetisch oxyde, daar dit door zuren slechts langzaam of niet wordt aangetast.

Wanneer ik derhalve (7) beschouw als het gewicht van het zuivere ijzeroxyde, dan heb ik verkregen

- uit (1): 43.98 % $\text{Fe}_2 \text{O}_3$
 „ (2): 44.10 % $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ en
 „ (5): 44.36 % $\text{Fe}_2 \text{O}_3$.

De formule voor gekristalliseerd ferro-oxalaat:
 $\text{Fe C}_2 \text{O}_4 + 2 \text{H}_2 \text{O}$ vereischt:

$$44.44 \% \text{Fe}_2 \text{O}_3.$$

Het blijkt dus, dat de stof na herhaald drogen in een exsiccator nog eenig vocht bevat. Waarschijnlijk was zij bij deze proef zelfs nog niet geheel droog na herhaald verwarmen tot ongeveer 100° ,

17, blz. 182), die mij toevallig onder de oogen kwam. Hij vermeldt, dat gegloeid ijzeroxyde, in poedervorm gebracht, door verwarming met eene oplossing van kalihydraat op een waterbad, langzamerhand vlokkelig wordt en overgaat in ijzeroxydehydraat. Dit laatste lost na verwijdering van de vloeistof in eenige minuten op in lauwe, sterk zoutzuur. Ik behandelde nu op deze wijze een weinig van het product, verkregen door verbranding van het ferro-oxalaat. Na verscheidene dagen zag ik echter nog niet de minste verandering. De kleur bleef geheel dezelfde en wanneer het fijne poeder door schudden in de potaschloog gesuspendeerd was, verzamelde het zich weder snel op den bodem, zoodat het in het minst niet vlokkelig bleek te worden. Hoewel ik overtuigd was, dat de omzetting in ijzeroxydehydraat niet had plaats gehad, wilde ik toch beproeven het poeder op te lossen. Na verwijdering van de potasch voegde ik er dus sterk zoutzuur bij en zag, dat het bij verwarming oogenblikkelijk geheel werd opgelost. Bij herhaling van de proef zonder eerst gebruik te maken van kalihydraat kwam ik echter tot geheel hetzelfde resultaat.

hoewel het gewicht toen niet meer scheen te verminderen. Het verschil tusschen de berekende en de gevondene hoeveelheid $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ bedraagt echter slechts 0.08 %.

II. Het gewicht der stof, waarvan ik uitging, bedroeg:

1.6901 G. (1)

In een exsiccator verminderde dit in 4 dagen tot

1.6885 G. (2)

waarna het niet meer afnam.

Na 8 uren verwarmd te zijn tot bij 90° was het geworden:

1.6805 G. (3)

En na nog 4 uren bij 90° :

1.6802 G. (4)

Na nog 8 uren bij 90° — 110° :

1.6795 G. (5)

Na nog 6 uren bij 90° :

1.6791 G. (6)

Na nog 8 uren bij 95° :

1.6788 G. (7)

Hierna stond de kroes nog ongeveer 10 uren in het luchtbad. Na eenige uren wees de thermometer 134° , dus hooger dan ik wenschte. Aanstonds werd de temperatuur verlaagd, zij was verder 100° tot 110° . Hierna bedroeg het gewicht:

1.6774 G. (8)

En eindelijk na nog 5 uren bij 90° — 100° :

1.6773 G. (9)

Na herhaald gloeien verkreeg ik achtereenvolgens de gewichten:

0.7440, 0.7446 en 0.7442 G. (10)

Neem ik dit laatste als het werkelijke gewicht van het oxyde aan, dan heb ik verkregen:

uit (1): 44.04% Fe_2O_3
 „ (2): 44.09% Fe_2O_3
 en „ (9): 44.38% Fe_2O_3
 in plaats van: 44.44%.

Hier is de overeenkomst reeds grooter; maar de temperatuur van het luchtbad was korten tijd ruim 130° geweest.

De volgende proeven vat ik eenvoudigheidshalve samen in eene tabel. De romeinsche cijfers duiden het nummer der proef, de gewone cijfers de wegingen aan.

Nummer der proef.	Wijze van drogen.	Tijd.	Gewicht der stof in G.	Gewicht na gloeïng.	Procenten Fe ₂ O ₃ .
III.	Uitgegaan van		1.4556		44.03
1	Exsiccator.	40 uren.	1.4523		
2	»	30 »	1.4518		
3	»	20 »	1.4517		
4	»	20 »	1.4517		44.14
	Luchtbad.				
5	95°—100°	8 »	1.4448		
6	95°—100°	8 »	1.4444		
7	95°—100°	7 »	1.4439		
8	95°	8 »	1.4434		
9	90°—100°	7 »	1.4434		44.40
10	90°—110°	7 »	1.4429		
11	90°—100°	8 »	1.4431		44.41
12				0.6410	
13				0.6408	
14				0.6411	
15				0.6408	
				Gemiddeld: 0.6409	
IV.	Stof niet vooraf gewogen.				
	Luchtbad met Bunsenschen regulator.				
1	90°	15 uren.	0.6252		
2	90°—100°	2 »	0.6252		44.41
3				0.2778	
4				0.2776	
5				0.2777	
				Gemiddeld: 0.2777	
V.	Uitgegaan van		1.2530		43.70
	Als boven.				
1	90°	20 uren.	1.2361		44.31
2				0.5474	
3				0.5474	
4				0.5476	
				Gemiddeld: 0.5475	
VI.	Uitgegaan van		0.7414		43.81
	Als boven.				
1	90°	16 uren.	0.7315		44.40
2				0.3247	
3				0.3248	
				Gemiddeld: 0.3248	
VII.	Uitgegaan van		1.0515		43.76
	Als boven.				
1	90°	52 uren.	1.0366		
2	90°	1 uur.	1.0364		44.40
3				0.4604	
4				0.4601	
5				0.4601	
				Gemiddeld: 0.4602	

De proeven I en II heb ik niet in de tabel opgenomen, daar het minder om een vergelijkend overzicht, dan om eene korte geregelde vermelding te doen was. En hiertoe meende ik, dat I en II zich minder leenden om enkele daarbij vermelde bijzonderheden.

In de tabel heb ik in de tweede kolom in 'tkort de wijze van drogen aangegeven. Bij proef III werd de kroes eerst in een exsiccator geplaatst en daarna in een luchtbad, en telkens gewogen, tot het gewicht niet meer verminderde. Bij IV, V, VI en VII werd hij terstond in een luchtbad gezet, dat voorzien was van een Bunsenschen regulator, waardoor het op nagenoeg constante temperatuur werd gehouden gedurende den tijd, vermeld in de derde kolom. De laatste kolom geeft, voor iedere proef, de uit het gemiddelde der vóórlaatste kolom berekende hoeveelheden ijzeroxyde in procenten van het gewicht der stof vóór het drogen en in een of meer stadiën tijdens het drogen.

Bij III ging ik uit van ferro-oxalaat, dat eenigen tijd in een exsiccator had gestaan, evenals bij I en II. Vóór de proeven V, VI en VII was het daaruit verwijderd en had daardoor water aangetrokken uit de lucht. Daarmede overeenkomstig zijn de procenten ijzeroxyde op de eerste horizontale rij bij deze laatste proeven kleiner dan bij III, terwijl III in dit opzicht overeenkomt met I en II.

Merkwaardig is bij III, dat het gewicht, toen het na herhaalde verwarming beneden 100° constant was geworden, zooals blijkt uit (8) en (9), weder iets kleiner werd (10) na verwarming tot 100° à 110° . Hierna schijnt de stof weder water te hebben aan-

getrokken, dat beneden 100° niet weder geheel verdween, zooals blijkt uit (11). De verschillen zijn trouwens zeer gering.

Toen ik in proef IV na eene onafgebroken verwarming van 15 uren bij 90° een constant gewicht meende verkregen te hebben en de daaruit berekende procenten ijzeroxyde dan ook weinig verschilden van de theoretische: namelijk 44.41% in plaats van 44.44% , achtte ik het in V niet noodig na eene verwarming van 20 uren te onderzoeken, of het gewicht verder nog afnam. Toch verkreeg ik hierbij na gloeien eene hoeveelheid ijzeroxyde, die slechts 44.31% bedroeg van de aldus gedroogde stof. Ik schrijf dit daaraan toe, dat de hoeveelheid ferro-oxalaat, die gebruikt werd, bij deze proef nagenoeg tweemaal zoo groot was als bij de vorige en dus veel langer bij dezelfde temperatuur verwarmd had moeten worden, om al het hygroskopische water te verliezen.

Proef V meen ik dus om bovengemelde reden als minder nauwkeurig buiten rekening te mogen laten.

Bij proef VII geschiedde het wegen der gedroogde stof door toevallige omstandigheden niet volkomen zoo snel, als bij de andere proeven; daarom bracht ik haar terstond na het wegen weder in het luchtbad, waarna ik dan ook nog eene geringe gewichtsvermindering verkreeg. Mogelijk had eene directe snelle weging een nog iets kleiner getal gegeven, waardoor het corresponderende getal in de laatste kolom nog een weinig grooter had kunnen worden.

De verkregen resultaten bewijzen, dat het door mij bereide ferro-oxalaat nog hygroskopisch water bevat, wanneer het zoolang in een exsiccator heeft gestaan,

dat het in een etmaal niet merkbaar in gewicht vermindert; dat het dit echter verliest door verwarming bij 90° — 100° en daarna beantwoordt aan de formule:



welke vereischt 44.44 % Fe_2O_3 , terwijl III, IV, VI en VII gaven: 44.41% 44.41% 44.40% en 44.40%.

Het feit, dat ik steeds beneden de berekende hoeveelheid blijf, zou er op wijzen, dat er nog altijd iets van het hygroskopische water is teruggebleven. De verschillen, die bij de vier genoemde proeven nauwelijks $\frac{1}{1000}$ van de geheele hoeveelheid ijzeroxyde bedragen, vallen trouwens geheel binnen de onvermijdelijke waarnemingsfouten.

Met het oog op de bereidingswijze uit ferrosulfaat had ik nog een bewijs voor de zuiverheid van het ferro-oxalaat hierin, dat de oplossing van het verkregen ijzeroxyde in zoutzuur niet op zwavelzuur reageerde.

Bij mijne eerste proeven over de ontleding van ferro-oxalaat bij afsluiting der lucht trachtte ik het hygroskopische water te verwijderen door overvoeren van het een of ander gas, dat door sterk zwavelzuur was gedroogd. Het is hier wellicht de plaats in het kort de resultaten hiervan mede te deelen.

Uitgaande van

1.1699 G.,

verkreëg ik bij overvoeren van droge lucht zonder verwarming

na 6 uren: 1.1687 G.

na wederom 24 „ 1.1687 G.

„ „ 24 „ 1.1686 G.

„ „ 40 „ 1.1674 G.

Daar het te veel tijd zou gekost hebben op deze wijze

(zonder verwarming) voort te gaan, tot het gewicht niet meer verminderde, voerde ik stikstof over onder verwarming bij 90° — 100° en verkreeg nu in 2 uren eene gewichtsvermindering van

0.0046 G.

Hieruit bleek dus, dat nog lang niet al het hygroskopische water verwijderd was geweest en dat dus drogen bij de gewone temperatuur voor mijn doel ongeschikt was.

Bij doorvoering van droge stikstof onder verwarming verkreeg ik uit

2.0100 G.

na 3 uren bij 100°	2.0076 G.
„ 2 „ „ 90° — 100°	2.0055 G.
„ 2 „ „ 95°	2.0043 G.
„ 4 „ „ 90° — 105°	2.0013 G.
„ 3 „ „ 90° — 100°	1.9992 G.
„ 7 „ „ 90° — 100°	1.9971 G.
„ 4 „ „ 90° — 100°	1.9937 G.
„ 3 „ „ 90° — 100°	1.9938 G.

Ik rekende thans een constant gewicht verkregen te hebben.

De omstandigheden lieten echter niet toe door verbranding tot ijzeroxyde met zekerheid uit te maken, of ik nu zuiver gekristaliseerd ferro-oxalaat had verkregen.

Hiertegen pleitte een verschijnsel, dat zich telkens voordeed bij deze wijze van behandeling. Langzamerhand nam het ferro-oxalaat namelijk eene eenigszins grauwe kleur aan, die zich steeds verder uitgebreide in de richting van den gasstroom. Verreweg het grootste gedeelte had echter nog de oorspronkelijke kleur behouden op het oogenblik, dat het gewicht constant scheen te zijn.

De oorzaak van dit verschijnsel heb ik gezocht in eene beginnende ontwijking van kristalwater, die hier natuurlijk eerder kon geschieden dan in een kroes, die in een luchtbad op dezelfde temperatuur werd gebracht. Een onderzoek van het gas op verschillende mogelijke verontreinigingen leverde steeds een negatief resultaat op.

Maar ook, al ware het resultaat van de droging in een gasstroom volkomen bevredigend, dan nog zou het te veel tijd kosten vóór iedere ontledingsproef het ferro-oxalaat op deze wijze te behandelen.

Toen ik nu ver genoeg gevorderd was met mijne hierboven vermelde verbrandingsproeven, trachtte ik niet meer het ferro-oxalaat te drogen, maar ging op de volgende wijze te werk. Een gedeelte van het zout werd in de balanskast geplaatst en telkens omgeroerd, opdat alle deelen zooveel mogelijk evenveel water uit de lucht zouden opnemen. Op het oogenblik, dat van de aldus verkregen luchtdroge stof een gedeelte werd afgewogen voor eene ontledingsproef, werd een ander deel gewogen in een kroes. Deze laatste werd allengs sterker verhit en gegloeid, uit het verkregen ijzeroxyde het gehalte der luchtdroge stof aan zuiver gekristalliseerd ferro-oxalaat berekend en dit in rekening gebracht voor de hoeveelheid stof, die gebruikt werd voor de ontleding. Dit beschouwde ik verder steeds als den zekersten en eenvoudigsten weg om mijn doel te bereiken. Het zout stond altijd eenige weken in de balanskast alvorens gebruikt te worden.

Voorloopige ontledingsproeven

Terwijl ik bezig was het zuivere ferro-oxalaat te bereiden, nam ik eenige voorloopige proeven met een vroeger bereid zout. Zij geschieden met het doel om een denkbeeld te verkrijgen, bij welke temperatuur het kristalwater ontwijkt en bij welke de verdere ontleding geschiedt; wat de beste wijze is, het zout aan de verlangde temperatuur bloot te stellen, en vooral ook, hoe de terugblijvende ijzerverbinding zich verhoudt met het oog op hare samenstelling en ontbrandbaarheid.

Eerst werd een gedeelte van het zout gebracht in eene buis van moeilijk smeltbaar glas, die aan ééne zijde was dichtgesmolten, en boven de open vlam verhit tot donker-rood-gloeihitte. Na eenigen tijd werd de buis dichtgesmolten en daarna aan zich zelve overgelaten om te bekoelen.

De buis bevatte nu eene fraai zwarte stof, die bij uitstorting in de lucht niet ontbrandde. Een gedeelte daarvan loste in verdund zoutzuur langzaam en niet volkomen op; hierbij nam ik geen gasontwikkeling waar. Een ander deel verbrandde bij gloeiing onder duidelijke vermeerdering van het gewicht.

Ik vond dus bevestigd, dat, wanneer de ontleding geschiedt bij gloeihitte, de terugblijvende ijzerverbinding niet aan de lucht ontbrandt, tenzij de temperatuur eerst aanmerkelijk wordt verhoogd. Om een zelfontbrandbaar product te verkrijgen, moest ik dus beneden de gloeihitte blijven; maar dan is het bij verwarming boven de open vlam nagenoeg onmogelijk uit te maken, in hoe verre de stof gelijkmatig verhit wordt en hoe hoog die verhitting is.

Ik nam nu mijne toevlucht tot verschillende baden en veranderde daarnaar den vorm der buis, die het ferro-oxalaat bevatte.

Sterk zwavelzuur gaf reeds bij 170° sterke nevels af en was daardoor onbruikbaar.

Paraffine was zeer goed bruikbaar beneden 300° . Hierbij had de eigenlijke ontleding van het ferro-oxalaat blijkbaar nog niet plaats. Bij sterkere verwarming echter ontbrandde de groote hoeveelheid damp, die zich uit de paraffine ontwikkelde. Een paraffine-bad was dus ook ongeschikt.

Een gewoon koperen luchtbad van ongeveer 3.5 dM^3 inhoud kon slechts met behulp van twee zeer groote Bunsensche vlammen tot de verlangde temperatuur verhit worden.

Eene glazen plaat, waardoor ik het deurtje had vervangen, om te kunnen zien, welke veranderingen de stof onderging, sprong weldra door de hitte, zoodat het luchtbad weder geheel gesloten moest worden.

Ik liet nu een kleiner luchtbad vervaardigen op eene wijze, die ik in het volgende hoofdstuk kortelijk vermelden zal. Het beantwoordde geheel aan

mijne verwachtingen. Ik staakte dus, toen het gereed was, eene proef met een zandbad, waartoe ik intuschen mijne toevlucht had genomen.

De verhitting van het zout in het paraffine-bad en later in het gewone luchtbad geschiedde in eene buis, die aan het eene einde was dichtgesmolten. Het ontwijkende gas werd door barytwater gevoerd en vervolgens opgevangen boven water.

Beneden 300° ontweek, behalve het kristalwater, nu en dan eene zeer geringe hoeveelheid koolzuur. Het ferro-oxalaat werd alleen aan de oppervlakte eenigszins bruin (misschien door oxydatie), maar veranderde overigens niet van kleur.

Boven die temperatuur moest ik natuurlijk weldra den kwikthermometer verwijderen. In de plaats daarvan bracht ik een stukje zink in het luchtbad. Het al of niet smelten hiervan kon mij althans eenige aanwijzing geven omtrent de temperatuur, bij de verdere verhitting bereikt.

Het bleek mij nu, dat ver boven 300° , maar beneden het smeltpunt van zink, eene groote hoeveelheid gas vrijkwam. Het bevatte veel koolzuur. Het opgevangen gas, geheel of gedeeltelijk van koolzuur bevrijd, verbrandde met eene blauwe vlam en was dus waarschijnlijk kooloxyde. De verhitting (de sterkste, die ik in de gegeven omstandigheden kon verkrijgen) werd zoolang voortgezet, tot de gasontwikkeling ophield. Daarna werd de ontledingsbuis dichtgesmolten om vervolgens te bekoelen. Na volledige bekoeling ontbrandde ditmaal de inhoud, die weder geheel zwart was, bij uitstorting in de lucht voor een groot deel van zelf.

Beneden het smeltpunt van zink schijnt derhalve het ferro-oxalaat geheel ontleed te worden onder ontwikkeling van koolzuur en kooloxyde. De daarbij terugblijvende ijzerverbinding ontbrandt voor een deel aan de lucht, zonder voorafgaande verwarming.

Bij de verhitting van ferro-oxalaat in eene buis, die aan eene zijde dichtgesmolten is, troffen mij nog de volgende bezwaren:

Worden de ontwijkende gassen gedwongen door eene vloeistof te strijken, dan moet men, ten einde het terugstijgen van deze laatste te voorkomen, zorg dragen, dat de temperatuur niet daalt (wat dikwijls zeer moeilijk is), of men moet andere min of meer omslachtige voorzorgsmaatregelen nemen.

Op het oogenblik van het dichtsmelten mag de buitenlucht niet in de buis dringen. Dikwijls is het moeilijk hieromtrent voldoende zekerheid te verkrijgen.

Het dichtsmelten tijdens de sterke verhitting kan op zichzelf reeds bezwaarlijk zijn.

Ook is het voor eene nauwkeurige bepaling van het gewicht en de chemische eigenschappen van het vaste residu der ontleding niet gunstig, dat de buis gesloten wordt op het oogenblik, dat zij gevuld is met de gasvormige ontledingsproducten.

Om gemelde redenen besloot ik voortaan het ferro-oxalaat in eene aan weerszijden uitgetrokken buis onder doorvoering van het een of ander gezuiverd gas te verhitten en weder geheel te doen bekoelen, om daarna de buis dicht te smelten. Deze bevat dan het vaste ontledingsproduct en is verder gevuld met het gebezigde gas onder damkringsdruk.

Onder doorvoering van droog koolzuurgas zag ik

nu bij ongeveer 100° het zout langzamerhand grauw worden, gelijk ik reeds op bladz. 24 opmerkte.

Bij 135° — 140° bewees een aanslag van water stroomafwaarts in het koudere gedeelte der ontledingsbuis, dat er veel kristalwater ontweek.

Bij de verdere verhitting voerde ik stikstof over en zag nu, dat er, behalve het laatste deel van het kristalwater, ook nu en dan een weinig koolzuur vrijkwam, vooral wanneer de temperatuur verhoogd werd. De eigenlijke ontleding, aangeduid door een aanhoudend ontwijken van koolzuur, bleek mij ook nu weder te beginnen ver boven 300° , maar nog beneden het smeltpunt van zink.

Eerst geruimen tijd, nadat het uittredende gas nagenoeg geene troebeling meer teweeg bracht in kalkwater, werd de verhitting gestaakt. Na volledige bekoeling onder onafgebroken doorvoering van stikstof werd de buis dichtgesmolten.

De inhoud bleek weder volkomen zwart te zijn, uitgezonderd een zeer klein gedeelte in de onmiddellijke nabijheid van de intreeplaats van het gas. Hier was hij rood gekleurd, waarschijnlijk ten gevolge van oxydatie door sporen van zuurstof, nog in de stikstof aanwezig.

Het zwarte product ontbrandde weder voor een gedeelte bij uitstorting in de lucht. Evenals bij de vorige proef was de temperatuur ongeveer 400° geweest. Ditmaal echter waren alle gasvormige ontledingsproducten zoo goed mogelijk door stikstof verwijderd. Zij schijnen dus niet van invloed te zijn op de zelfontbrandbaarheid.

De resultaten, verkregen bij deze voorloopige verhitting in stikstof, deden mij besluiten bij het eigenlijk

onderzoek steeds gebruik te maken van dit gas, waar het gold de ontleding van ferro-oxalaat enkel door warmte te bestudeeren.

De proeven met zuiver ferro-oxalaat vervallen dus in twee categorieën: verhitte in stikstof en verhitte in waterstof.

Inrichting der eigenlijke proeven.

Voordat ik de uitkomsten mededeel van de ontleding der door mij bereide stof in waterstof en in stikstof, wil ik in het kort de daarbij gebruikte toestellen beschrijven.

De verhitting geschiedde in buizen (die ik ontledingsbuizen wil noemen) van gemakkelijk smeltbaar glas, tenzij ik mij bepaald voorstelde later te gloeien; in dit geval werd eene buis van moeielijk smeltbaar glas genomen. De buizen hadden eene wijdte van 2 tot 3 cM. bij eene lengte van 15 tot 20 cM. en gingen dan aan de ééne zijde plotseling over in een uitgetrokken steel, die iets korter was en 3 tot 5 mM. wijd. Bij de plaats van overgang was het lumen van den steel vernauwd en de wand verdikt door samenvallen in de vlam. Ik deed dit om meer stevigheid te verkrijgen en tevens eene nauwe opening.

Vóór het vullen werd de ontledingsbuis namelijk vertikaal gezet in eene klem met de wijde opening naar boven. Een kegelvormig kurkje, met de basis stevig aan een koperdraad bevestigd, werd nu met de spits in het vernauwde gedeelte gedrukt en dit daardoor geheel afgesloten. Onder voortdurend aandrukken van het kurkje werd nu in het wijde

gedeelte der ontledingsbuis door eene trechterbuis de gewenschte hoeveelheid ferro-oxalaat gebracht, dat nu natuurlijk onmogelijk in den steel kon komen. Na verwijdering van de trechterbuis werd de klem met de ontledingsbuis gedraaid, tot deze laatste horizontaal was, waarna de koperdraad met het kurkje ook voorzichtig werd weggenomen. Was vóór-in het wijde gedeelte der ontledingsbuis nog een weinig van de stof gekomen, dan kon dit gemakkelijk met eene penneveer verwijderd worden.

Het wijde einde der ontledingsbuis werd nu ook uitgetrokken in de vlam van de blaastafel. Werd de buis nagenoeg horizontaal gehouden met den steel iets naar beneden, dan bleef het ferro-oxalaat goed bijeen zonder in den steel te komen of in het gedeelte, dat juist verhit werd.

In het eerst werd de buis bij de aldus verkregen vernauwing doorgesneden, zoodat zij nu naar weerszijden spits toeliep.

Bij latere proeven liet ik dit achterwege. Dan werd de ontledingsbuis, na het inbrengen van het ferro-oxalaat, op dezelfde wijze als boven uitgetrokken, in het wijde opene einde, dat nu door eene vernauwing met het overige verbonden bleef, eene doorboorde kurk gestoken en hierin een buisje, waardoor het uittredende gas in verbinding gebracht kon worden met de toestellen, die dienden om het te onderzoeken. Na afloop der verhitting werd dan het wijde einde op de plaats der vernauwing afgesmolten.

Moesten buizen gewogen worden, gevuld met een gas, dat verschilde van de dampskringslucht, dan trachtte ik zooveel mogelijk het dichtsmelten te vermijden wegens de bezwaren, verbonden aan het her-

openen, wanneer na de weging op nieuw gas moest worden doorgevoerd. Eene wijde opening werd dan gesloten door een kurkje, dat even te voren nauwkeurig gewogen was, een dun buiseinde door een doorboord kurkje, dat er goed omheen sloot en waarop een glazen dopje stevig zóó was bevestigd, dat er slechts weinig van de kurk buiten uitstak. De glazen dopjes, ieder met zijn kurkje, werden natuurlijk ook eerst gewogen. Op de laatst beschrevene wijze werden vóór het wegen ook die buisjes afgesloten, die dienden voor de bepaling van koolzuur en water.

Het koperen luchtbad, dat ik liet maken, was 12 cM. breed, 8 cM. diep en 10 cM. hoog. Om de warmte beter te verdeelen bracht ik op den bodem eenige lagen kopergaas.

In de zijwanden waren openingen, voorzien van koperen buizen, die horizontaal naar buiten uitstaken, de eene wijd genoeg, om daardoor de ontledingsbuis in het luchtbad te brengen, de andere veel nauwer, om juist den steel door te laten. In ieder dezer koperen buizen werd een buisje of gootje van moeilijk smeltbaar glas gelegd om de uitgetrokken einden der ontledingsbuis van het koper verwijderd te houden, terwijl het wijde gedeelte, dat het ferro-oxalaat bevatte, zich geheel binnen in het luchtbad bevond. De sluiting van dit laatste geschiedde aan den voorkant door een schuifdeurtje van boven naar beneden. In het midden hiervan en van den achterwand had ik vensters van mica doen zetten, om gedurende de verhitting in het luchtbad te kunnen zien.

In den bovenwand, eenigszins naar achteren en rechts van het midden, was een koperen tubus aangebracht voor het inbrengen van den thermometer.

Een tweede mantel van koper werd over dit luchtbad heen gezet zoo, dat de onderlinge afstand overal 1 à 2 cM. bedroeg. Die tweede mantel was natuurlijk voorzien van de noodige openingen.

Met een flinken Bunsenschen brander kon ik dit luchtbad ver boven het smeltpunt van zink verhitten.

Als beschutting tegen luchtstroomingen in het vertrek bracht ik naast het luchtbad een groot ijzeren scherm aan met eene kleine opening, om den steel van de ontledingsbuis door te laten voor de verbinding met de toestellen, waardoor de waterstof of de stikstof werd aangevoerd. Dit scherm bevond zich dus op korten afstand van de nauwste der twee horizontale koperen buizen in de zijwanden. De wijdeste werd na het inbrengen der ontledingsbuis zoo goed mogelijk afgesloten door een blikken scherm van gepasten vorm.

Voor de bepaling van de temperatuur gebruikte ik in de eerste plaats een paar kwikthermometers, de één gaande tot 200° en de ander tot 360°.

In de tweede plaats nam ik het oogenblik van smelten waar van eenige metalen, daartoe opgehangen aan koperdraadjes, die bevestigd waren op het kopergaas in het luchtbad. Ik gebruikte hiervoor: tin, bismuth, lood, zink en eene enkele maal antimonium, welk laatste element echter niet tot smelten kon gebracht worden.

Als smeltpunten nam ik volgens PERSON ¹⁾ aan: voor tin 235°, voor bismuth 270°, voor lood 334°, en voor zink 433° ²⁾.

1) *Ann. de Chim. et de Phys.* [3] XXIV. blz. 136.

2) PERSON geeft (l.c.) de smeltpunten op volgens den kwik- en

Ten derde vervaardigde ik een eenvoudigen lucht-thermometer van moeilijk smeltbaar glas. Eene wijde dunwandige buis, die paste in den tubus in den bovenwand van het luchtbad, werd aan de eene zijde dichtgesmolten en aan de andere uitgetrokken in eene lange nauwe buis. In het luchtbad geplaatst, stak het wijde gedeelte daar niet boven uit. Het nauwe gedeelte was direct daarboven en verder nog twee- of driemaal rechthoekig omgebogen en door bordpapieren schermen tegen de uitstraling van het luchtbad beschut. Het opene einde werd door caoutchouc verbonden met eene horizontale buis van eenige millimeters wijde. Deze was aan beide zijden open, had eene lengte van ruim 1 meter en bevatte eene kolom kwik, die diende als index. De verplaatsing hiervan werd gemeten langs eene strook papier, die op de buis was geplakt. Terwijl de stand van den index herhaaldelijk vergeleken werd met

volgens den lucht-thermometer. De eerste zijn door hem direct waargenomen (*Compt. rend.* XIX. blz. 758 en 1315); de laatste zijn uit de eerste berekend (*Compt. rend.* XXIII. blz. 337), met behulp van de tabel van REGNAULT (*Mém. de l'Inst.* XXI. blz. 239). Deze tabel gaat echter niet verder dan tot 360° . Voor temperaturen daarboven, zooals bijv. het smeltpunt van zink, verlengde PERSON haar, ik vermoed door de graphische voorstelling der tabel door te trekken. Dit is dus eene bron van onzekerheid. Ik ging uit van den kwik-thermometer; de aanwijzingen van den op deze bladzijde vermelden luchtthermometer, in eene onbepaalde maat uitgedrukt, werden zoo goed mogelijk teruggebracht tot die van den kwikthermometer, door het verband van beide graphisch voor te stellen, waarbij de smeltpunten der metalen als vaste punten dienden. De verkregen kromme lijnen vertoonden steeds de minste onregelmatigheden, wanneer ik de getallen gebruikte, rechtstreeks voortvloeiende uit PERSON'S bepalingen met den kwikthermometer. Om de genoemde redenen verkoos ik de bovenvermelde waarden boven de gecorrigeerde.

dien van den kwik-thermometer bij verschillende temperaturen beneden 200° , bepaalde ik de waarde der aanwijzingen van den luchtthermometer boven 200° voornamelijk door gelijktijdig het oogenblik van smelten der vroeger genoemde metalen waar te nemen, die vóór de proef in het luchtbad waren gebracht. Groote nauwkeurigheid kon ik geenszins verwachten van de verkregen aanwijzingen, daar er te veel omstandigheden zijn, die daarop invloed konden hebben. Toch heb ik bij mijne latere proeven den toestel steeds gebruikt, omdat de daarmede verkregen uitkomsten aangaande de ontledingstemperatuur van het ferro-oxalaat onderling tamelijk goed overeenstemden en vooral ook, omdat hij een uitstekend middel opleverde om te zien, of de temperatuur van het luchtbad hooger of lager werd of constant bleef, al was die dan ook absoluut minder nauwkeurig bekend.

De stikstof werd bereid door lucht te voeren over gereduceerd koper in eene buis, die in een gasoven verhit werd, en vervolgens gezuiverd door natronkalk en sterk zwavelzuur. Na de verhitte van het ferro-oxalaat in een stroom van aldus bereide stikstof was de terugblijvende zwarte stof in het begin plaatselijk een weinig rood gekleurd, gelijk ik reeds bij mijne laatste voorloopige proef vermeldde (bladz. 30). Ik schrijf dit toe aan eene oxydatie tot ijzeroxyde door eene kleine hoeveelheid zuurstof, daar het bekend is, dat door gereduceerd koper niet de laatste sporen zuurstof uit de lucht worden weggenomen.

Om de omstandigheden zoo gunstig mogelijk te maken bereidde ik nu eene groote hoeveelheid stikstof op de aangegeven wijze en verzamelde die in een

gashouder boven water, van waar zij op nieuw gedreven werd door eene buis met gereduceerd koper ter lengte van ongeveer $\frac{3}{4}$ meter. Ik kon echter niet bemerken, dat het onderstelde gehalte aan zuurstof hierdoor eenigszins verminderde.

Ten laatste deed ik nog enkele proeven, waarbij de vooraf bereide stikstof onder verhitting eerst streek over gereduceerd koper en vervolgens over ferrum hydrogenio reductum. Het laatste was afkomstig uit de fabriek van Dr. SCHUCHARDT en werd verdeeld over glazen kralen. Hierna zag ik de roode kleur in het begin van het zwarte ontledingsproduct van het ferro-oxalaat nagenoeg, maar toch niet geheel verdwijnen. Steeds was zij echter tot zulk eene uiterst kleine oppervlakte beperkt, dat ik haar allen invloed op de wegingen durf ontzeggen.

Voor de bereiding van de waterstof gebruikte ik handelszink en ruw zwavelzuur. Het laatste was betrekkelijk zeer zuiver en bevatte zelfs zeer weinig lood.

De verkregen waterstof bevatte, zonder voorafgaande zuivering, slechts sporen van arsenicum en nadat zij gestreken was door eene sterke oplossing van chamaeleon minerale, kon ik er geene verontreinigingen meer in ontdekken.

Aan het einde mijner latere proeven verving ik de waterstof, na afloop der ontleding van het ferro-oxalaat, maar nog gedurende de verhitting, door stikstof. Daartoe was aan éénen tak van eene T-vormige buis de gashouder met stikstof verbonden, aan den tweeden de waschflesch met chamaeleon minerale, waardoor de waterstof stroomde, en de derde tak voerde naar eene buis met natronkalk, het gereduceerde koper, eene tweede natronkalk-buis, eene buis

met sterk zwavelzuur en zoo naar de ontledingsbuis. Door een der eerste twee takken af te sluiten kon ik naar willekeur waterstof of stikstof overvoeren. Ook wanneer ik geene T-vormige buis gebruikte, streken de gassen op het laatst door natronkalk en eene U-vormige buis met sterk zwavelzuur. De verbinding van deze laatste met de ontledingsbuis geschiedde bij mijne voorloopige proeven op de gewone wijze. In de kurk der zwavelzuur-buis werd namelijk eene rechthoekig omgebogen gasgeleidingsbuis gestoken en deze door caoutchouc met de ontledingsbuis verbonden.

Het gevaar van breken van den dunnen steel der ontledingsbuis door zijdelingschen druk bij het sluiten en openen der caoutchouc-verbinding en het gedeeltelijk smelten dezer laatste bij het warm worden van de ontledingsbuis deden mij omzien naar een middel om de caoutchouc-verbinding te vervangen door gewone kurk. Daartoe werd het horizontale gedeelte der omgebogen buis, die in de kurk der zwavelzuur-buis gestoken werd, over eene lengte van eenige centimeters verwijld tot ongeveer 1 cM. middellijn. In deze verwijding werd eene doorboorde kurk gestoken en in de opening dezer laatste de uitgetrokken punt van den steel der ontledingsbuis. Deze wijze van verbinding gebruikte ik met het beste gevolg niet alleen bij de verhitting van de ontledingsbuizen met ferro-oxalaat, maar ook wanneer diezelfde buizen voor een ander doel verhit moesten worden onder doorvoering van een droog gas. Door hare groote stevigheid en hare geringe verandering bij vrij sterke verwarming leverde de kurkverbinding vooral een groot voordeel op bij het afsmelten van den steel der ontledingsbuis.

Wanneer de buizen verwarmd waren of afgeveegd

met een doek, stelde ik de oppervlakte eenigen tijd bloot aan de gewone dampkringslucht, om te zorgen dat zij steeds zooveel mogelijk in denzelfden toestand verkeerde en gedurende het wegen niet veranderde. Dichtgesmolten buizen werden op eene stofvrije plaats nedergelegd. Zij konden daar natuurlijk een onbepaalde tijd vertoeven, zonder dat dit van invloed was op den inhoud. Moesten de buizen door doppen worden afgesloten, dan zette ik na het afvegen de doorvoering van het gas nog minstens een uur voort zonder verwarming en de afsluiting geschiedde oogenblikkelijk vóór het wegen.

Om de oppervlakte zuiver te houden, werden alle buizen, ook de U-vormige, die dienden voor het onderzoek der gasvormige ontledings-producten, aangevat met eene kurktang, waarvan de lepels bekleed waren met glacé-leder. Vóór de weging werden de rechte ontledingsbuizen nedergelegd op een metalen messenleger en de U-vormige opgehangen aan koperdraad.

Het afsnijden van een gedeelte der ontledingsbuis geschiedde steeds boven een gewogen horlogeglas, om zoo weinig mogelijk te doen verloren gaan voor de weging. Met eene scherpgeslepen driekante vijl werd eene vijlstreek gegeven en van daar uit liet ik de buis springen met een stukje gloeiend glas. Gewoonlijk werden de verschillende stukken, waarin de ontledingsbuis in den loop der proef verdeeld was, afzonderlijk luchtdroog gewogen en de som der verkregen gewichten vergeleken met dat der oorspronkelijke buis. Hierdoor verkreeg ik eene zekere contróle aangaande de nauwkeurigheid mijner wegingen in het algemeen en voor enkele bepalingen eene kleine correctie.

Na de verhitting van het ferro-oxalaat bevond zich het terugblijvende zwarte ontledingsproduct in eene dichtgesmolten buis met waterstof of stikstof. Voor de bepaling van het netto-gewicht der zwarte stof moest ik dus het gewicht van de buis met het gas als tarra kennen. Bij mijne eerste proeven, waarbij ik het ferro-oxalaat in de ontledingsbuis droogde, werd deze te voren gewogen na gevuld te zijn met hetzelfde gas, dat tijdens de proef werd doorgevoerd, en later werd het gewicht der afgesneden en afgesmolten buisstukken (van de grootere ook het volumen) bepaald, om hieruit, in verband met het gewichtsverschil van lucht en het gebruikte gas, de genoemde tarra te berekenen. Later, toen de ontledingsbuis vóór de proef alleen luchtdroog gewogen werd, kwam ik tot eene eenvoudiger en nauwkeuriger methode. De dichtgesmolten buis met de zwarte stof werd aan beide zijden geopend. Gewoonlijk werd daarna de inhoud geoxydeerd, waarbij eene enkele maal de buis barstte. In ieder geval werd zij gereinigd en luchtdroog gewogen. Was zij, zooals gewoonlijk, niet gebarsten, dan werd zij onder doorvoering van het gas, dat de dichtgesmolten buis gevuld had, verhit en na bekoeling dichtgesmolten en gewogen. Voor het geringe volumen der hierbij afgesneden en afgesmolten buisstukken werd het gewichtsverschil van lucht en het gebruikte gas verwaarloosd.

Was de buis bij het oxydeeren van den inhoud gebarsten, dan werd het inwendige volumen er van bepaald en met behulp daarvan uit het gewicht der luchtdroge buis de gewenschte tarra berekend.

Bij eenige mijner latere proeven onderzocht ik

quantitatief de gassen, die bij de verhitting van het ferro-oxalaat zich ontwikkelden. Het water werd opgevangen in sterk zwavelzuur, het koolzuur in natronkalk. Eene bepaling van kooloxyde ondernam ik niet bij de verhitting van het ferro-oxalaat in waterstof, daar ik het dan met eene groote hoeveelheid waterstof had moeten opvangen en het mengsel eudiometrisch onderzoeken, waartoe mij de gelegenheid ontbrak.

Bij verhitting in stikstof bepaalde ik het kooloxyde door de gassen na de verwijdering van het water en het koolzuur te laten strijken door eene buis met koperoxyde, die door twee Bunsensche branders verhit werd, en het hierin gevormde koolzuur, nadat het door sterk zwavelzuur gestreken was, in eene natronkalk-buis op te vangen en te wegen. De reductie van het koperoxyde was hierbij steeds duidelijk zichtbaar, maar beperkt tot het begin der verhitte buis, waaruit ik opmaakte, dat de verbranding van het kooloxyde volkomen was. Het koperoxyde was te voren gegloeid onder doorvoering van lucht.

Om de zwavelzuur- en de natronkalk-buizen bij de beide wegingen vóór en na de ontleding van het ferro-oxalaat uiterlijk zooveel mogelijk in dezelfde omstandigheden te brengen, werden de verschillende toestellen vóór de eerste weging op dezelfde wijze verbonden en behandeld, als vóór de tweede, behalve dat vóór de eerste het luchtbad niet verwarmd werd. Verdere bijzonderheden zal ik bij iedere proef afzonderlijk vermelden.

Uitkomsten der proeven.

A. Verhitting in stikstof.

I. Bij deze proef droogde ik het ferro-oxalaat, waarvan ik uitging, onder overvoering van droge stikstof (bereid door lucht te voeren over gereduceerd koper, blz. 37), herhaaldelijk tot ongeveer 100° , totdat ik geene gewichtsvermindering meer bespeurde.

Daarna werd op nieuw stikstof overgevoerd en daarbij de temperatuur allengs verhoogd.

Bij 160° kwam er eene groote hoeveelheid kristalwater vrij.

Bij 170° reeds bracht het uittredende gas eene geringe troebeling te weeg in kalkwater; er bleek dus koolzuur vrij te komen, ofschoon in onweegbare hoeveelheid. Deze ontwikkeling hield op, zoodra de temperatuur constant was, begon op nieuw, wanneer zij weder verhoogd werd, en zoo voort. Dit verschijnsel is moeielijk anders te verklaren dan op de volgende wijze: Het ferro-oxalaat kan koolzuur geabsorbeerd hebben, wellicht afkomstig uit de lucht; de hoeveelheid koolzuur, die geabsorbeerd kan zijn, is constant voor eene bepaalde temperatuur en neemt af naarmate de temperatuur hooger wordt; het kool-

zuur wordt bij eene bepaalde temperatuur gewoonlijk niet geheel door overvoering van een ander gas verwijderd.

Bij 320° kon ik nog geene geregelde ontwikkeling van koolzuur aantonen. Dit geschiedde eerst, toen de Bunsensche vlam, die het luchtbad verwarmde, aanmerkelijk grooter gemaakt was.

Toen de koolzuur-ontwikkeling in vollen gang was, werd de temperatuur nog meer verhoogd, totdat de Bunsensche vlam zoo groot mogelijk was. Nadat de verhitting op deze wijze 1 uur geduurd had, bracht het uittredende gas geene merkbare troebeling meer te weeg in versch kalkwater. Ik liet daarop het luchtbad met de buis geheel bekoelen en smolt vervolgens de laatste dicht.

De inhoud was fraai zwart, uitgezonderd een klein rood plekje op de plaats, waar de stikstof was ingetreden, evenals bij de laatste voorloopige proef (blz. 30).

Voor de verdere gewichtsbepalingen (blz. 40) was de ledige ontledingsbuis eerst met stikstof gewogen.

Het gewicht van het bij 100° gedroogde ferro-oxalaat, waarvan ik was uitgegaan, bedroeg:

$$1.9937 \text{ G.} \quad (1)$$

Hieruit verkreeg ik aan zwarte stof:

$$0.8236 \text{ G.} \quad (2)$$

dus

$$41.31 \%, \quad (3)$$

terwijl zuiver gekristalliseerd ferro-oxalaat bevat

$$40.00 \% \text{ Fe O.} \quad (4)$$

Na het openen van de buis en het doorvoeren van droge lucht bij gewone temperatuur bespeurde ik niet de minste verandering

in den inhoud. Toen ik de buis verwarmde onder het doorvoeren van droge lucht, bemerkte ik boven 200° eene ontwikkeling van koolzuur, die vooral duidelijk werd, toen de vlam zoo groot mogelijk werd gemaakt, dus ongeveer bij de temperatuur, waarbij de ontleding in stikstof had plaats gehad. Na bekoeling bleek de inhoud de kleur te hebben van ijzeroxyde. Dit alles wijst dus op eene oxydatie, hoewel ik geene lichtverschijnselen heb waargenomen.

Neem ik nu aan, dat ik ben uitgegaan van zuiver gekristalliseerd ferro-oxalaat (1), hetgeen voorzeker zeer nabij de waarheid is, dan volgt uit (3) en (4) met groote waarschijnlijkheid, dat het zwarte product nagenoeg zuiver ijzeroxydule was.

De kleine hoeveelheid van 1.31% , die ik te veel verkreeg, moet, althans gedeeltelijk, verklaard worden door de aanwezigheid van koolstof, aangezien de zwarte stof bij hare verbranding koolzuur ontwikkelde.

Omtrent de temperatuur, waarbij de ontleding van het ferro-oxalaat begon, en de hoogste temperatuur, die tijdens de verdere verhitting bereikt werd, is mij niets bekend, dan dat zij waarschijnlijk boven het kookpunt van kwik gelegen zijn, daar ik den kwik-thermometer moest verwijderen, lang voordat het luchtbad de hoogste temperatuur had bereikt. Bij de laatste voorloopige proef had ik in het luchtbad een stukje zink gebracht, dat op het einde niet gesmolten bleek te zijn. Bij deze proef deed ik dit niet; maar ik gebruikte denzelfden Bunsenschen brander, als bij de zooeven genoemde. Dat thans de terugblijvende zwarte stof bij de gewone temperatuur niet in de lucht ontbrandde, terwijl zulks bij

de andere proef (blz. 29) wel het geval was geweest, doet mij vermoeden, dat nu in weerwil van de schijnbare gelijkheid der omstandigheden de temperatuur toch hooger is geweest, waarschijnlijk ten gevolge van grooteren gasdruk.

II. Voor deze proef gebruikte ik ferro-oxalaat, dat eenige weken in aanraking was geweest met de dampkringslucht, en waarvan de graad van zuiverheid bepaald werd door gelijktijdig met het vullen van de ontledingsbuis een gedeelte in een kroes te oxydeeren (blz. 25).

Vóór het inbrengen van het ferro-oxalaat werd de buis niet alleen luchtdroog, maar ook met droge stikstof gewogen, om daaruit op de vroeger vermelde wijze (bladz. 40) de tarra te berekenen na de verhitting.

In het luchtbad werd een stukje zink opgehangen.

De verhitting geschiedde door middel van een Bunsenschen brander, die ook bij de volgende proeven steeds gebruikt werd en die eene grootere vlam kon geven dan de tot nog toe gebruikte.

De stikstof werd op dezelfde wijze bereid, als bij de vorige proef (blz. 43).

In korten tijd werd het luchtbad verwarmd boven de temperatuur, die noodig was voor de ontleding. Toen de ontwijkende gassen, zelfs in eenige minuten, geene troebeling meer te weeg brachten in kalkwater, werd de verhitting nog 3 uren onveranderd voortgezet. Hierbij bleek, dat de ontwijkende gassen bij langduriger doorvoering door kalkwater, bijvoorbeeld gedurende een half uur, daarin nog eene zwakke troebeling te weeg brachten; in het laatste half uur echter niet merkbaar minder, dan in het eerste.

Ik liet nu het luchtbad weder geheel bekoelen en smolt daarna de buis dicht.

Het stukje zink bleek gesmolten te zijn.

Omtrent de kleur van den inhoud geldt hetzelfde als bij de vorige proef.

In de ontledingsbuis was gebracht:

1.1291 G. luchtdroge stof. (1)

Tegelijkertijd werd in een kroes

1.0279 G. van deze stof (2)

verbrand tot

0.4492 G. $\text{Fe}_2 \text{O}_3$. (3)

Dit laatste komt overeen met

1.0107 G. gekristalliseerd ferro-oxalaat. (4)

Dit bedraagt van (2):

98.34 %. (5)

De hoeveelheid die (1), in de buis was gebracht, bevatte, hiernaar berekend:

1.1102 G. gekristalliseerd ferro-oxalaat. (6)

Hieruit werd door verhitting verkregen:

0.4393 G. zwarte stof. (7)

Dit bedraagt van (6):

39.56 %. (8)

Berekend:

40.00 % Fe O . (9)

Na het openen van de buis bleef de inhoud bij overvoering van droge lucht zonder verwarming geheel onveranderd. Bij verhitting verkreeg de inhoud der buis allengs geheel de kleur van ijzeroxyde onder ontwikkeling van koolzuur.

Na de bekoeling van de buis was het gewicht van den inhoud thans:

0.4924 G. (10)

Dit bedraagt van het ferro-oxalaat (6):

$$44.35 \text{ } \%. \quad (11)$$

Berekend voor ijzeroxyde:

$$44.44 \text{ } \%. \quad (12)$$

Het kleine verschil tusschen (11) en (12) laat zich gemakkelijk verklaren, doordien onder de gegeven omstandigheden de verbranding tot ijzeroxyde waarschijnlijk niet volkomen kon zijn.

Bij deze proef heb ik dus door verhitting boven het smeltpunt van zink een ontledingsproduct verkregen, dat, in weerwil van een zeker gehalte aan koolstof, toch een weinig minder woog, dan zoude overeenkomen met zuiver ijzeroxydule, (8) en (9). Waarschijnlijk werd door de langdurige en sterke verhitting een gedeelte van het ijzeroxydule door een deel van de koolstof, die bij de ontleding was afgescheiden, tot ijzer gereduceerd, onder vorming van eene kleine hoeveelheid koolzuur en eene eenigszins grootere hoeveelheid kooloxyde. De aanwezigheid van dit laatste gas heb ik, wel is waar, niet aangetoond; maar het is waarschijnlijk, dat het zich in de gegeven omstandigheden gemakkelijker vormde dan koolzuur, waarvan de hoeveelheid mij niet voldoende scheen, om het verschil van (8) en (9) te verklaren.

III. Deze proef werd geruimen tijd na de vorige genomen. In dien tusschentijd had ik meermalen de ontleding van ferro-oxalaat bij verhitting in waterstof bestudeerd. Thans stelde ik mij voornamelijk ten doel: de gewichtsbepaling van de verschillende ontledingsproducten bij verhitting in stikstof.

De stikstof, te voren uit lucht bereid, werd tijdens de proef andermaal onder verhitting over gereduceerd koper geleid (blz. 38).

Voor de bepaling van de temperatuur gebruikte ik stukjes tin, bismuth, lood en zink en den lucht-thermometer, die nu reeds meermalen gebruikt was.

De verhitting van het ferro-oxalaat geschiedde nu tot eene temperatuur gelegen tusschen de smeltpunten van lood en zink. Volgens den luchtthermometer bereikte zij 405° en bleef daarbij ongeveer een half uur constant. Het zout werd weder zwart ongeveer bij het smeltpunt van lood. Bij hogere temperatuur zag ik geen spoor van waterdamp meer vrijkomen.

Over de wijze, waarop de gewichtsbepaling van de gasvormige ontledingsproducten geschiedde, heb ik reeds gesproken bij de algemeene beschrijving van de inrichting mijner proeven.

Bij het einde dezer proef werd de ontledingsbuis gereinigd en met droge stikstof gewogen voor de gewichtsbepaling van het zwarte ontledingsproduct.

Ik ging uit van

1.2072 G. luchtdroge stof. (1)

Te gelijktijd werd in een kroes

0.8592 G. van deze stof (2)

verbrand tot

0.3759 G. $\text{Fe}_2 \text{O}_3$, (3)

overeenkomende met

0.8458 G. gekristalliseerd ferro-oxalaat. (4)

Dit bedraagt van (2):

98.44 %. (5)

In (1) was dus aanwezig:

1.1884 G. van het zuivere zout (6)

en

0.0188 G. hygroskopisch water. (7)

Na de verhitting heb ik verkregen:

0.4815 G. zwarte stof; (8)

0.2498 G. water, (9)

of, na aftrek van het hygroskopische water:

0.2310 G. water; (10)

rechtstreeks opgenomen:

0.3504 G. koolzuur; (11)

en door verbranding van kooloxyde:

0.1872 G. koolzuur, (12)

dus:

0.1191 G. kooloxyde. (13)

Omtrent de kleur van den inhoud der buis, na de ontleding, geldt hetzelfde als bij de proeven I en II.

Het zwarte ontledingsproduct veranderde niet door overvoering van droge lucht bij de gewone temperatuur.

Bij verhitting verbrandde het onder lichtverschijnselen en vorming van koolzuur en had daarna een gewicht verkregen van

0.5281 G. (14)

Dit is van (6):

44.44 % (15)

en komt dus overeen met de berekende hoeveelheid:

44.44 % $\text{Fe}_2 \text{O}_3$. (16)

Uit (8), (10), (11) en (13) volgt, in verband met (6), dat ik heb verkregen:

40.52 % zwarte stof.

19.44 % $\text{H}_2 \text{O}$.

29.49 % CO_2 .

10.02 % CO .

99.47.

Er is dus in het geheel 0.53 % aan de weging ontsnapt.

Deze hoeveelheid is klein genoeg om toe te laten,

dat wij de verkregene uitkomst vergelijken met de getallen, die zouden beantwoorden aan eene splitsing in ijzeroxydule, water en gelijke volumina koolzuur en kooloxyde, namelijk:

40.00 %	Fe O.
20.00 %	H ₂ O.
24.44 %	C O ₂ .
15.56 %	C O.
100.00.	

Ik verkreeg dus weder meer zwarte stof, hoewel het verschil zeer klein is: 0.52%.

Dat er 0.56% water te weinig was, doet wel eenige onnauwkeurigheid ¹⁾ vermoeden; want het is niet waarschijnlijk, dat de elementen daarvan andere verbindingen zouden hebben aangegaan met de koolstof ²⁾ en het ijzer.

De verschillen voor koolzuur en kooloxyde, namelijk 5.05% te veel voor het eerste en 5.54% te weinig voor het tweede, zijn echter van eene andere orde en bewijzen, dat er niet eene eenvoudige splitsing van C₂O₃ in gelijke volumina C O₂ en C O plaats heeft.

1) Wellicht is de oorzaak gedeeltelijk hierin gelegen, dat er na het inbrengen en wegen van het ferro-oxalaat in de ontledingsbuis door alle toestellen droge stikstof gevoerd werd bij gewone temperatuur. (Alleen het Cu O, later dienende voor de verbranding van het C O, werd verhit). Hierna had de eerste weging der U-vormige buizen plaats. Op het oogenblik, dat deze weder verbonden werden met de ontledingsbuis om het koolzuur en water op te vangen, had het ferro-oxalaat dus reeds een deel van het hygroskopische water aan de droge stikstof afgestaan en bevatte daarvan dus minder, dan in (7) en (10) in rekening werd gebracht.

2) Te dezer plaatse kan het dienstig zijn, op te merken, dat het zuivere zwavelzuur, waardoor de ontwijkende gassen moesten strijken, niet merkbaar gekleurd werd.

Het tekort van 5.54 % CO beantwoordt aan 2.37 % koolstof; de overmaat van 5.05 % C O_2 aan 1.38 % koolstof. Er moest dus nog 0.99 % koolstof in een anderen vorm aanwezig zijn. Het gewicht der zwarte stof bedroeg 0.52 % meer dan beantwoordt aan ijzer-oxydule; bevatte zij echter metallisch ijzer, dan kon zij meer dan 0.52 % koolstof bevatten en wellicht zooveel, dat daardoor de nog ontbrekende hoeveelheid koolstof ten bedrage van 0.99 % geheel teruggevonden wordt.

De zwarte stof had in deze proef bij 405° het vermogen verloren om bij de gewone temperatuur in de lucht te ontbranden.

De oorspronkelijke ontledingsbuis woog luchtdroog:
28.7172 G.

De stukken, waarin zij tijdens de proef verdeeld werd, wogen te zamen:

28.7174 G.

dus niet, zooals gewoonlijk, eene geringe hoeveelheid minder, maar 0.2 mG. meer. Het verschil werd niet in rekening gebracht, daar het volkomen te verklaren is door fouten in de weging.

IV. Deze proef geschiedde in hoofdzaak op dezelfde wijze als de vorige.

Tusschen de smeltpunten van bismuth en lood, ongeveer bij 320°, terwijl de kleur van het ferro-oxalaat nog niet merkbaar veranderd was, bewees de zichtbare reductie van het koperoxyde, dat er kooloxyde vrijkwam. Vroeger had ik reeds onder dezelfde omstandigheden eene ontwikkeling van koolzuur waargenomen. Thans heb ik dus een nieuw bewijs, dat een gedeelte van het oxalzuur ontleed kan worden, zonder dat de kleur van het ferro-oxalaat verandert.

Bij het smeltpunt van lood was de inhoud zwart gekleurd. Om de ontleding met zekerheid volkomen te doen zijn, werd de temperatuur na eenigen tijd nog verhoogd. Zij bleef ver beneden het smeltpunt van zink en bereikte volgens den luchtthermometer 370° . Deze temperatuur werd ongeveer $\frac{3}{4}$ uur constant gehouden, waarna de verhitting gestaakt werd.

Uit de oxydatie in een kroes volgde, dat de luchtdroge stof bevatte:

98.50 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de buis werd gebracht:

1.5118 G. luchtdroge stof. (2)

Deze bevatte dus volgens (1):

1.4890 G. zuiver zout (3)

en

0.0228 G. hygroskopisch water. (4)

Door verhitting van (2) verkreeg ik:

0.6095 G. zwarte stof; (5)

0.3064 G. water, (6)

of na aftrek van het hygroskopische water:

0.2836 G. water; (7)

rechtstreeks opgenomen:

0.4226 G. koolzuur (8)

en door verbranding van kooloxyde:

0.2494 G. koolzuur, (9)

dus:

0.1587 G. kooloxyde. (10)

Omtrent de kleur van het vaste product der ontleding geldt hetzelfde als bij de vorige proeven.

Bij overvoering van lucht bij gewone temperatuur ontbrandde het onder ontwikkeling van koolzuur en onder sterke lichtverschijnselen.

Uit (5), (7), (8) en (10) volgt, in verband met (3), dat ik door de verhitting uit het gekristalliseerde ferro-oxalaat heb verkregen:

40.94 % zwarte stof.

19.05 % H_2O .

28.39 % CO_2 .

10.66 % CO .

99.04.

Er is dus 0.96 % verloren gegaan. Ik weet hiervoor geene andere oorzaak op te geven, dan, evenals bij de vorige proef, het wegvoeren van hygroscopisch water door de droge stikstof, vóór het begin der ontleding.

De verschillende stukken, waarin de ontledingsbuis tijdens de proef verdeeld werd, wogen luchtdroog 0.5 mG. minder dan de oorspronkelijke buis. Dit verschil werd in rekening gebracht bij de bepaling van het gewicht der zwarte stof.

V. Bij deze proef werd de stikstof weder op dezelfde wijze gezuiverd als bij de vorige.

De verhitting geschiedde zooveel mogelijk bij dezelfde temperatuur als in de laatste proef, volgens den luchtthermometer 360° , gedurende ongeveer $\frac{3}{4}$ uur.

Uit eene oxydatie-proef in een kroes volgde, dat de luchtdroge stof bevatte:

98.54 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de ontledingsbuis werd gebracht:

0.8622 G. luchtdroge stof. (2)

Dit bestond dus volgens (1) uit:

0.8496 G. zuiver zout (3)

en

0.0126 G. hygroscopisch water. (4)

Door verhitting verkreeg ik:

0.3447 G. vaste stof; ¹⁾ (5)

0.1759 G. water, (6)

of, na aftrek van (4):

0.1633 G. water; (7)

rechtstreeks opgenomen:

0.2384 G. koolzuur (8)

en door verbranding van kooloxyde:

0.1397 G. koolzuur, (9)

dus:

0.0889 G. kooloxyde. (10)

Uit (5), (7), (8) en (10) in verband met (3) volgt dus:

40.59 % zwarte stof.

19.22 % H_2O .

28.07 % CO_2 .

10.46 % CO .

98.34.

Hier moet dus 1.66 % verloren gegaan zijn.

Eene bepaalde bron van fouten heb ik echter niet kunnen ontdekken. Alleen geldt omtrent het verlies van hygroscopisch water weder hetzelfde als bij de laatste proeven.

De stukken, waarin de ontledingsbuis verdeeld werd gedurende de proef, wogen te zamen 0.4 mG. minder dan de oorspronkelijke buis. Dit geringe verschil wees dus op voldoende nauwkeurigheid te dezen aanzien en werd nog in rekening gebracht bij de bepaling van het gewicht der zwarte stof.

De overeenkomst in de omstandigheden, waaronder deze proef en de vorige genomen werden, geeft voldoende zekerheid, dat ook nu het zwarte ont-

1) Omtrent de kleur geldt weder hetzelfde als bij de vorige proeven.

ledingsproduct van het ferro-oxalaat in lucht van gewone temperatuur ontbranden zou. Ik beproefde dit echter niet, maar wenschte na te gaan, of de zwarte stof in dit geval ook gereduceerd ijzer bevatte. Daartoe brak ik de punt van de dichtgesmolten buis af onder zuiver water, dat uitgekookt en nog warm was. Nadat het grootste deel van den inhoud uit de buis in het water was geschud, werd dit laatste weder tot het kookpunt verhit ter verwijdering van het gas, dat door het fijne poeder ingesloten konde zijn. Na het ophouden van de gasontwikkeling liet ik het water met de zwarte stof bekoelen. Bij toevoeging van zoutzuur bespeurde ik geene verandering. Bij verwarming had er ook niet de minste opbruising plaats. In de vloeistof, die eene groengele kleur verkreeg, zweefde een vlokkelig zwart praecipitaat in schijnbaar groote hoeveelheid. Na het bezinken echter, dat zeer langzaam geschiedde, bleek het zeer weinig te zijn.

De groengele vloeistof bleek den volgenden dag eene zeer geringe hoeveelheid van een ijzeroxyde-zout te bevatten, verreweg het grootste deel van het ijzer was als oxydule-zout aanwezig.

Het zwarte product der ontleding in stikstof bevatte dus weinig of geen ijzeroxyde (het gevondene ijzeroxyde-zout kan ook na het oplossen gevormd zijn) en, volgens het bovenstaande, ook geen gereduceerd ijzer. Wat dit laatste betreft, bleek mij echter later, dat de hier gevolgde methode van onderzoek niet betrouwbaar is, zoodat ik bij eene volgende proef op eene geheel andere wijze te werk ging, die ik later vermelden zal (blz. 59 en 65).

Het zwarte vlokkige neerslag, dat na de behan-

deling met zoutzuur was overgebleven, werd herhaalde malen uitgewasschen, eerst met zoutzuur en daarna met water. Telkens kostte het bezinken meer tijd. Daar er zich steeds iets afzette tegen den zijwand van het bekerglas, ging er een weinig verloren. Verreweg het grootste deel bleef echter behouden. Toen het laatste waschwater geen spoor van zoutzuur meer bevatte, werd het neerslag in een gewogen schuitje gespoeld, op een waterbad van het zichtbare water bevrijd en ten laatste bij 110° gedroogd.

Hierna bleek het te wegen:

0.0056 G.

Ik vermeld dit niet als eene nauwkeurige waarde; maar alleen om eenig denkbeeld te geven van het geringe gewicht der eerst zoo volumineuze stof.

Bij gloeiing van het schuitje in een stroom van zuivere zuurstof verdween de zwarte inhoud geheel onder ontwikkeling van koolzuur en er bleef niets anders over dan hier en daar een uiterst zwakke roodbruine aanslag, nauwelijks zichtbaar, zelfs bij zeer helder licht. Het schuitje was thans 0.2 mG. zwaarder dan bij de eerste weging. De hoeveelheid koolzuur, die tijdens de gloeiing was opgevangen, woog minder dan overeenkwam met 0.0056 G. koolstof. De hoeveelheid stof, die verbrand was, was echter te klein om eenige nauwkeurigheid mogelijk te maken.

Het bleek intusschen, dat voortaan eene bepaling van de afgescheiden koolstof in het zwarte ontledingsproduct, door behandeling met een zuur, uiterst langdurig en moeielijk, of zelfs waarschijnlijk onmogelijk was, ten gevolge van het verlies aan koolstof bij het uitwasschen. De zwakke roodbruine aanslag,

die achterbleef in het schuitje, bewees, dat zelfs na het meest zorgvuldige uitwasschen de koolstof nog niet volkomen vrij was van ijzer.

VI. Bij deze proef werd de stikstof gezuiverd niet alleen door gereduceerd koper, maar vervolgens nog door ferrum hydrogênio reductum, gelijk ik vroeger reeds vermeld heb (blz. 38).

De verhitting geschiedde vrij snel. Omstreeks 380° zag ik, dat het gas, dat de ontledingsbuis verliet, een aanzienlijk grooter volumen had dan de ingevoerde stikstof; ik schrijf dit toe aan de ontwikkeling van veel koolzuur. De hoogste temperatuur, die ongeveer een half uur constant bleef, bedroeg 395° .

De luchtdroge stof bevatte volgens eene oxydatie in een kroes:

98.25 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de buis werd gebracht:

1.3049 G. luchtdroge stof. (2)

Dit bevatte dus:

1.2820 G. zuiver zout. (3)

Hieruit werd verkregen:

0.5218 G. zwarte stof. (4)

Dit is van (3):

40.70 % (5)

Water, koolzuur en kooloxyde konden niet bepaald worden, omdat de eerste natronkalk-buis tijdens de proef barstte, waarschijnlijk ten gevolge van plaatselijke verwarming of uitzetting van den inhoud bij het opnemen van het koolzuur.

De inhoud der ontledingsbuis was na de verhitting weder nagenoeg geheel zwart; het bruinroode plekje in het begin was nog kleiner dan bij de vorige proeven.

Na het openen van de buis werd de inhoud terstond

uitgestort in uitgekookt water van gewone temperatuur. In dien tusschentijd vertoonden er zich geene verschijnselen van zelfontbranding.

De stukken, waarin de buis tijdens de proef verdeeld was, wogen gereinigd en luchtdroog te zamen 0.7 mG. minder dan de oorspronkelijke buis. Dit verschil werd weder in rekening gebracht bij de bepaling van het gewicht der zwarte stof (7).

Bij het water, waarin het zwarte ontledingsproduct was uitgestort, werd jodium gevoegd en alles te zamen eenigen tijd geschud in eene gesloten flesch. WRIGHT en LUFF ¹⁾ toonden namelijk, door behandeling met water en jodium, de afwezigheid van ijzer aan in ijzeroxydule, bereid door bij heldere roodgloei-hitte een mengsel van gelijke volumina koolzuur en kooloxyde over ijzeroxyde te leiden. Ik verkreeg echter na bezinken eene heldere sterk bruin gekleurde vloeistof, die door toevoeging van roodbloedloogzout donker blauw werd, en dus ongetwijfeld ferro-iodide bevatte. Ik moest hieruit besluiten tot de aanwezigheid van gereduceerd ijzer in de zwarte stof, tenzij, wat niet waarschijnlijk is, het ijzeroxydule was aangetast, dat in mijne proef bij veel lagere temperatuur was gevormd, dan in de proeven van WRIGHT en LUFF.

De zwarte stof, verkregen door de verhitting van ferro-oxalaat in stikstof tot ongeveer 395°, bedroeg dus in gewicht 0.70% meer dan zou overeenkomen met ijzeroxydule; zij bevatte ongetwijfeld als altijd koolstof; zij scheen ook eenig ijzer te bevatten. Of zij in aanraking met eene voldoende hoeveelheid

1) *Journ. of the Chem. Soc.* XXXIII. blz. 505,

lucht bij gewone temperatuur zou ontbranden, durf ik niet beslissen; bij het openen van de buis en het uitstorten van den inhoud in water bespeurde ik echter geene ontbranding in den korten tijd, gedurende welken de lucht gelegenheid had om toe te treden.

VII. Bij deze proef werd de stikstof weder evenzoo als den vorigen keer bereid.

Daar ik mij niet voorstelde het gewicht der gasvormige ontledingsproducten te bepalen, werd de ontledingsbuis, na op de gewone wijze gevuld en uitgetrokken te zijn, op de uitgetrokken plaats afgesneden. Het aldus verkregen nauwe einde werd rondgesmolten, om er eene gasgeleidingsbuis aan te verbinden, ten einde het uittredende gas door barytwater te leiden.

Bij ongeveer 120° bracht het uittredende gas eene duidelijke troebeling te weeg in barytwater. Toen de temperatuur constant bleef, scheen de koolzuurontwikkeling minder te zijn, maar toch niet geheel op te houden. Bij verhooging van temperatuur scheen er weder meer koolzuur vrij te komen. Dit was zeer duidelijk bij omstreeks 305° . Te beginnen met deze temperatuur werd de koolzuurontwikkeling in het eerst voortdurend sterker. Toch was de stof nog niet merkbaar verkleurd, zelfs niet bij het smeltpunt van lood, dus ongeveer 335° . Eerst bij 345° , bij eene sterke ontwikkeling van koolzuur, werd de gele inhoud der ontledingsbuis zichtbaar donkerder gekleurd en kort daarna was hij zwart geworden. Het luchtbad werd nu vrij snel verhit tot het smeltpunt van zink, dus 433° . Gedurende $1\frac{1}{2}$ uur werd nu de temperatuur zoo goed mogelijk constant gehouden.

Door veranderingen van den gasdruk hadden er wel schommelingen plaats maar deze waren toch niet grooter dan 10° beneden en boven het smeltpunt van zink. Gedurende dit tijdsverloop van $1\frac{1}{2}$ uur werd nog telkens door de uittredende gassen bij langdurige doorvoering door versch barytwater hierin eene zwakke troebeling teweeg gebracht. Dit bevestigde weder de meening, dat de afgescheiden koolstof op het ijzeroxydule inwerkte en dat er dus gereduceerd ijzer moest gevormd worden.

Uit eene oxydatie der luchtdroge stof in een kroes volgde, dat zij bevatte:

98.23 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de buis was gebracht:

1.4570 G. luchtdroge stof. (2)

Hierin bevond zich dus volgens (1):

1.4314 G. zuiver zout. (3)

Hieruit werd verkregen:

0.5610 G. zwarte stof. (4)

Dit bedraagt van (3):

39.20 % (5)

Het vaste ontledingsproduct was ditmaal overal fraai zwart gekleurd.

Daar ik vroeger reeds beneden het smeltpunt van zink een product had verkregen, dat bij overvoering van lucht bij gewone temperatuur niet ontbrandde, meende ik nu na langdurige verhitting bij die temperatuur hetzelfde te kunnen verwachten. Ik opende dus de buis en stortte den inhoud uit, om dien verder te onderzoeken, vooral op gereduceerd ijzer.

Hierbij zag ik echter, dat nagenoeg de geheele massa der zwarte stof van zelf ontbrandde.

De oorzaak kan niet gelegen zijn in eene bijzonder hooge temperatuur der omringende lucht; want die bedroeg niet meer dan 13° .

Het is mogelijk, dat ik de buis met de hand eenigszins verwarmd heb; ik acht het echter niet waarschijnlijk, dat die verwarming sterker is geweest dan in de gevallen dat de stof niet ontbrandde.

Het zou echter kunnen zijn, dat er door de vrij langdurige verhitting bij de smeltingstemperatuur van zink meer gereduceerd ijzer was gevormd dan gewoonlijk. Hiervoor pleit, dat ik volgens (5) eene hoeveelheid zwarte stof heb verkregen, die 39.20% bedraagt van het gekristalliseerde ferro-oxalaat (3), dus niet méér dan beantwoordt aan ijzeroxydule, maar 0.80% minder. Een dergelijk verschil heb ik vroeger (proef II, blz. 47) eenmaal verkregen, ook na langdurige sterke verhitting, namelijk gedurende drie uren boven het smeltpunt van zink. Het ontledingsproduct van proef II was wel is waar niet pyrophoor, maar ik kon toen niet nagaan, of ik het wellicht ver boven de smeltingstemperatuur van zink verhit had, terwijl ik thans die temperatuur nagenoeg constant had gehouden. De verklaring zou dus hierop neêr komen, dat de temperatuur, in deze proef bereikt, volgens alle vroegere proeven te hoog moet geweest zijn om het ijzeroxydule pyrophoor te kunnen doen zijn, maar wellicht niet te hoog voor de ontbrandbaarheid van het gereduceerde ijzer ¹⁾. Dit laatste zou dan bij de uitstorting in de lucht het

1) De aanwezigheid hiervan werd later aangetoond (blz. 67); zie verder de verhitting van het ferro-oxalaat in waterstof.

eerst ontbrand zijn en de ontbranding van het ijzer-oxydule veroorzaakt hebben.

Kleine hoeveelheden der zwarte stof, die onveranderd waren gebleven, werden zoo goed mogelijk op ijzer onderzocht. Een gedeelte gaf met iodium en water weder eene bruine oplossing, die door roodbloedloogzout blauw werd. Een ander gedeelte, met koud water geschud, gaf met verdund zwavelzuur aanleiding tot de ontwikkeling van kleine gasbellen. Beide reacties pleitten voor de aanwezigheid van gereduceerd ijzer.

De stukken, waarin de ontledingsbuis tijdens de proef verdeeld was, wogen te zamen 1.7 mG. minder dan de oorspronkelijke buis. Dit verschil is dus grooter dan gewoonlijk. Daar ik niet had nagegaan, of bij het afsnijden van de buis, vóórdat de verhitting plaats had, ook eenig glas was verloren gegaan, heb ik bij de gewichtsbepaling van de zwarte stof 0.8 mG. in rekening gebracht, dus ongeveer de helft.

VIII. Deze proef geschiedde in hoofdzaak op dezelfde wijze als de vorige, alleen verhitte ik het luchtbad sneller en veel sterker, ten einde een ontledingsproduct te verkrijgen, dat niet pyrophoor was.

De eerste duidelijke troebeling in het barytwater bemerkte ik bij ongeveer 220° , dus hooger dan gewoonlijk: waarschijnlijk omdat de verhitting sneller geschiedde en dus de buis nog niet zoo warm was als het luchtbad. De koolzuur-ontwikkeling scheen verder weder af te nemen. Even boven het smeltpunt van lood, dus bij ongeveer 335° , was de ontwikkeling echter weder zeer sterk. Bij de verdere verhitting nam zij nu allengs af, om nagenoeg geheel op te houden. De temperatuur van het luchtbad werd dit-

maal ongeveer $\frac{3}{4}$ uur gehouden op 480° , dus bijna 50° boven het smeltpunt van zink. Een stukje antimonium, dat in het luchtbad was opgehangen, bleef onveranderd ¹⁾).

Volgens berekening uit eene oxydatie-proef bevatte de luchtdroge stof:

98.43 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de ontledingsbuis was gebracht:

0.8981 G. luchtdroge stof. (2)

Hierin bevond zich dus volgens (1):

0.8841 G. zuiver zout. (3)

Hieruit werd verkregen:

0.3546 G. zwarte stof. (4)

Dit bedraagt van (3):

40.11 % (5)

Ditmaal duurde de sterkste verhitting veel korter dan den vorigen keer. Daarmede breng ik in verband dat ik nu weder, al is het ook weinig (namelijk 0.11 %) meer verkreeg dan zoude overeenkomen met ijzer-oxydule, terwijl ik den vorigen keer minder verkreeg dan de theoretische hoeveelheid.

Na het openen van de buis werd de zwarte inhoud uitgestort. Omtrent de kleur geldt hetzelfde als den vorigen keer. Thans bleef de stof geheel onveranderd in aanraking met lucht van gewone

1) Dit is in strijd met WÜLLNER, *Experimental-Physik*. Bd. III. 1875, blz. 535. Hier wordt voor het smeltpunt van zink 423° en voor dat van antimonium 425° opgegeven. Ik vermoed echter, dat die getallen aan verschillende onderzoekers ontleend zijn.

EDM. BECQUEREL (*Ann. de Chim. et de Phys.* [3] XXIV. blz. 136) vindt bij de thermo-electrische bepaling van eenige smeltpunten een verschil van 200° tusschen die van zink en antimonium, evenals SILBERMANN en JACQUELAIN.

temperatuur. Een gedeelte werd zelfs maanden lang in een exsiccator bewaard zonder zichtbaar te veranderen. Een klein gedeelte vertoonde nog zeer goed het verschijnsel van voortbranden, wanneer het met een gloeienden platinadraad plaatselijk verhit werd.

Ten einde volkomene zekerheid te verkrijgen omtrent de aanwezigheid van gereduceerd ijzer in de zwarte stof, bracht ik van deze laatste 0.2215 G. in een cylindervormig bakje van ongeveer 1 cM. hoogte en middellijn. Hierin werden vervolgens eenige druppels water gebracht, die met het poeder snel werden omgeroerd, om zoo snel en zoo goed mogelijk de ingesloten gassen uit te drijven. Nu werd het glazen bakje midden in eene porseleinen schaal geplaatst, in welke ik door een trechter, waarvan de steel op den bodem rustte, voorzichtig gedestilleerd water liet vloeien, totdat de oppervlakte van het water eenige centimeters boven den rand van het bakje was gestegen. Eene eudiometer-buis van voldoende wijde, gevuld met gedestilleerd water, werd hierna omgekeerd in de schaal geplaatst, over het glazen bakje heen, dat nu bijna geheel in genoemde buis was opgenomen, daar de onderrand van deze laatste zich slechts 2 à 3 mM. van den bodem der schaal bevond. Wanneer er nu gas uit het glazen bakje met zwarte stof opsteeg, moest het zich noodzakelijk geheel in de eudiometer-buis verzamelen.

Het water werkte niet zichtbaar op de zwarte stof in, gelijk ik ook verwacht had. Nu werd in de porseleinen schaal zuiver zwavelzuur geschonken in veel grootere hoeveelheid dan noodig was om al het ijzer in de zwarte stof op te lossen. Nadat de vloeistof

goed was omgeroerd, nam ik weldra in het glazen bakje de ontwikkeling van kleine gasbellen waar.

Tot nog toe had ik voor alle zekerheid de vloeistoffen steeds bij gewone temperatuur gehouden. Toen nu de gasontwikkeling uit de zwarte stof had opgehouden, verwarmde ik de schaal. Hiertoe werd zij op een driehoek geplaatst, waarbij ik natuurlijk zorg droeg, dat het glazen bakje en de eudiometer-buis hunne plaats ten opzichte van de schaal behielden. Bij de verwarming (tot ongeveer 50°) ontwikkelde zich nog eene betrekkelijk aanzienlijke hoeveelheid gas. Toen ik geen gas meer zag opstijgen, liet ik de schaal bekoelen. Na eenige dagen las ik den stand van het gas af. Ik kon nu aannemen, dat de lucht, die door de verwarming uit het water kon uitgedreven zijn en mede opgestegen in de eudiometer-buis, althans voor het grootste gedeelte weder door de vloeistof was geabsorbeerd.

Hierna liet ik in de buis opstijgen eene overmaat van zuurstof, die versch bereid was en gezuiverd door eene oplossing van bijtende potasch en vervolgens door natronkalk. Wederom las ik den stand van het niveau in de buis af, liet eene inductievonk doorslaan, bespeurde eene duidelijke vermindering van volumen door de explosie en las na volledige bekoeling nogmaals de hoogte der vloeistof in de eudiometer-buis af. Na verscheidene dagen zag ik geene merkbare verandering in het volumen, waaruit ik opmaakte, dat er weinig of geen koolzuur aanwezig was en dus het verbrande gas vrij zuivere waterstof moest geweest zijn. Het was echter duidelijk zichtbaar, dat niet al het gas, hetwelk zich verzameld had, verbrand was. Daarom werd nog eens eene

bepaalde hoeveelheid waterstof toegevoegd, en de volumenverandering na de explosie nagegaan.

Na reductie op 0° en 760 mM. bleek het, dat ik uit de zwarte stof verkregen had:

2.46 cM³. gas.

Dit bestond uit:

1.63 cM³. waterstof,

0.75 cM³. stikstof

en 0.08 cM³. zuurstof.

De stikstof was waarschijnlijk voor een deel, de zuurstof geheel afkomstig uit de lucht, die in het water was opgelost geweest.

Wanneer men het gewicht van de waterstof berekent en met 28 vermenigvuldigt, blijkt het, dat de zwarte stof, waarvan ik uitging, (0.2215 G.) moet bevat hebben:

0.0041 G. gereduceerd ijzer,

of

1.84 %.

Ten laatste zij nog vermeld, dat de verschillende stukken, waarin de ontledingsbuis tijdens de proef verdeeld was, te zamen 1.1 mG. minder wogen dan de oorspronkelijke buis. Om dezelfde redenen, als bij de vorige proef, werd hiervan weder bijna de helft, nu 0.5 mG., in rekening gebracht bij de gewichtsbepaling van het zwarte ontledings-product.

Voor een beter overzicht vereenig ik de voornaamste uitkomsten dezer 8 proeven in de volgende tabel.

Nummer der proef.	Temperatuur, waarbij de eerste ontwikkeling van CO_2 bemerkt werd.	Temperatuur, waarbij verschijnselen van geheele ontleding optraden.	Hoogste temperatuur der verhitting.	Gewicht der ontledingsproducten in procenten van het zout.	Eigenschappen der zwarte stof.
I	170°			41.31 % zwarte stof.	Niet pyrophoor.
II			Boven het smeltpunt v. zink gedurende 3 uren.	39.56 % zwarte stof.	Niet pyrophoor.
III			405° gedurende $\frac{1}{2}$ uur.	40.52 % zwarte stof. 19.44 % H_2O . 29.49 % CO_2 . 10.02 % CO . 99.47.	Niet pyrophoor.
IV		Bij 320° ontwikkeling van veel CO . Bij 335° donkere verkleuring v. h. zout.	370° gedurende $\frac{3}{4}$ uur.	40.94 % zwarte stof. 19.05 % H_2O . 28.39 % CO_2 . 10.66 % CO . 99.04.	Zeer pyrophoor.
V			360° gedurende $\frac{3}{4}$ uur.	40.59 % zwarte stof. 19.22 % H_2O . 28.07 % CO_2 . 10.46 % CO . 98.34.	Aanwezigheid van koolstof als zoodanigaange-toond door behandeling met verdund zoutzuur.
VI		Bij 380° ontwikkeling van veel CO_2 .	395° gedurende $\frac{1}{2}$ uur.	40.70 % zwarte stof.	Niet pyrophoor. Aanwezigheid van gereduceerd ijzer waarschijnlijk gemaakt door behandeling met iodium en water.
VII	120°	Bij 345° ontwikkeling van veel CO_2 en donkere verkleuring van het zout.	430° à 440° gedurende $1\frac{1}{2}$ uur.	39.20 % zwarte stof.	Zeer pyrophoor. Gereduceerd ijzer aange-toond door behandeling met verdund zwavelzuur en ook met iodium en water.
VIII	223°	Bij 335° à 340° ontwikkeling v. veel CO_2 .	480° gedurende $\frac{3}{4}$ uur.	40.11 % zwarte stof.	Niet pyrophoor. 1.84 % gereduceerd ijzer in de zwarte stof gevonden.

De hoeveelheid zwarte stof (5^{de} kolom) bedroeg steeds nagenoeg 40.00 % van het zout. Hieruit blijkt, dat ik altijd in hoofdzaak ijzeroxydule verkreeg.

Het ontstaan van gereduceerd ijzer in de zwarte stof geeft aanleiding tot de volgende beschouwingen aangaande de proeven III, IV en V.

In proef III verkregen wij:

gevonden	berekend
40.52 % zwarte stof.	40.00 % Fe O.
29.49 % C O ₂ .	24.44 % C O ₂ .
10.02 % C O.	15.56 % C O.

Uit het verschil der gevondene en berekende hoeveelheden koolzuur en kooloxyde is af te leiden, dat de gasvormige producten 0.99 % koolstof te weinig bevatten, ongetwijfeld teruggebleven in de zwarte stof. Verminder ik nu het gewicht dezer laatste (40.52 %) met dat der afgescheiden koolstof (0.99 %), dan houd ik 39.53 % over. Volgens deze berekening zou dus het oorspronkelijk gevormde ijzeroxydule (40.00 %) door de inwerking der afgescheiden koolstof eene hoeveelheid zuurstof verloren hebben, die nu $40.00 - 39.53 = 0.47$ % bedroeg van het ferro-oxalaat, en ik zou dus verkregen hebben:

$$\frac{56}{16} \times 0.47 = 1.64 \% \text{ gereduceerd ijzer.}$$

Passen wij dezelfde berekening toe op de proeven IV en V, dan kunnen wij in die drie gevallen de ontleding van het ferro-oxalaat aldus voorstellen:

	gevonden			berekend
	III.	IV.	V. ¹⁾	
H ₂ O	19.44 %	19.05 %	19.22 %	20.00 %
C O ₂	29.49 %	28.39 %	28.07 %	24.44 %
C O	10.02 %	10.66 %	10.46 %	15.56 %
Fe O	37.89 %	39.64 %	37.30 %	40.00 %
C	0.99 %	1.02 %	1.19 %	
Fe	1.64 %	0.28 %	2.10 %	
	99.47.	99.04.	98.34.	100.00.

In proef VIII vonden wij, dat de zwarte stof 1.84% gereduceerd ijzer bevatte. Brengen wij dit eveneens terug op het zout, dan verkrijgen wij
0.75% gereduceerd ijzer.

In proef IV verkregen wij door verhitting tot 370° een product, dat pyrophoor was. In proef VI was het na verhitting bij 395° niet pyrophoor. Evenals in proef VI verhield de stof zich steeds na verhitting tot nog hogere temperatuur; eene uitzondering maakt alleen proef VII. De eenige mogelijke verklaring is naar mijne meening de volgende, reeds aangegeven op blz. 62. De temperatuur, waarbij ijzeroxydule ophoudt pyrophoor te zijn, is gelegen tusschen 370° en 395°. Dat in proef VII na sterkere verhitting het ontledingsproduct nog pyrophoor was, moet toegeschreven worden aan de aanwezigheid van eene betrekkelijk groote hoeveelheid gereduceerd ijzer, die hier het gevolg was van de langdurige verhitting op het maximum (1½ uur)

1) Is in deze proef het verschil tusschen de som der procenten (98.34) en 100.00 te wijten aan een verlies van koolzuur of kooloxyde, dan zijn de waarden voor koolstof en voor ijzer blijkbaar te groot.

en die bewezen wordt door het geringe gewicht der zwarte stof (39.20 %). Het gereduceerde ijzer nu kan sterker verhit worden dan het ijzeroxydule, voordat het ophoudt pyrophoor te zijn ¹⁾. Hoewel in proef II even als in proef VII de aanwezigheid van eene buitengewoon groote hoeveelheid gereduceerd ijzer moest opgemaakt worden uit de langdurige verhitting (3 uren) en het geringe gewicht, dat verkregen werd (39.56 %), was in proef II de zwarte stof niet pyrophoor, waarschijnlijk omdat toen de de temperatuur zelfs voor het gereduceerde ijzer te hoog was geweest.

Naarmate de temperatuur sneller of langzamer verhoogd werd, was op een gegeven oogenblik de temperatuur der ontledingsbuis meer of minder beneden die van het luchtbad. Dit verklaart de onderlinge afwijkingen in de 3^{de} kolom der tabel en doet mij besluiten, voor het maximum der ontledingstemperatuur 335° aan te nemen.

Wanneer ik de drie bepalingen van koolzuur en kooloxyde (III, IV en V) in volumen bereken, vind ik op 100 vol. CO: 188, 170 en 171 vol. CO₂. RAMMELSBERG (blz. 4) vond op 5 vol. CO: 4 vol. CO₂, dus op 100 vol. CO: 80 vol. CO₂; en LIEBIG (blz. 5) op 56 vol. CO: 68 vol. CO₂, dus op 100 vol. CO: 121 vol. CO₂.

1) In overeenstemming hiermede zijn de uitkomsten mijner later te vermelden proeven over de verhitting van ferro-oxalaat in waterstof.

B. Verhitting in waterstof.

I. Bij deze proef, evenals bij alle volgende, ging ik uit van het luchtdroge zout, waarvan gelijktijdig het gehalte aan gekristalliseerd ferro-oxalaat bepaald werd op de vroeger vermelde wijze (blz. 25). De luchtthermometer werd niet gebruikt. Behalve een stukje zink bracht ik in het luchtbad een kwikthermometer, die lang vóór het einde der proef moest verwijderd worden.

Nadat de temperatuur langzaam tot ongeveer 100° geklommen was, verhitte ik het luchtbad vrij snel zoo hoog mogelijk. Hierbij smolt het zink. De groote hoeveelheid water, die thans vrij kwam, deed mij besluiten de vlam een weinig lager te draaien.

Na volledige bekoeling smolt ik de buis dicht. De geheele inhoud was fraai zwart en blijkbaar zeer fijn verdeeld.

De luchtdroge stof bevatte:

98.40 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de ontledingsbuis was gebracht:

1.2391 G. luchtdroog zout. (2)

Dit bevat dus volgens (1):

1.2192 G. zuiver zout. (3)

Hieruit werd verkregen door verhitting, en bekoeling in waterstof:

0.3868 G. zwarte stof. (4)

Dit bedraagt van (3):

31.73 ‰, (5)

terwijl zuiver ijzer zou zijn:

31.11 ‰. (6)

Ik heb dus 0.62 ‰ meer.

De dichtgesmolten buis met het zwarte product en waterstof was gedurende meer dan eene maand bewaard. Toen zij geopend was, bleek de inhoud in aanraking met droge lucht van gewone temperatuur terstond te ontbranden onder hevige lichtverschijnselen en onder ontwikkeling van koolzuur ¹⁾.

Bij deze proef scheen derhalve de verhitting boven het smeltpunt van zink geen nadeeligen invloed gehad te hebben op de zelfontbrandbaarheid. Ik kon echter niet nagaan, hoe lang de temperatuur van het luchtbad boven het smeltpunt van zink was geweest.

De ontwikkeling van koolzuur bij de verbranding van de zwarte stof bewijst, dat deze laatste koolstof bevatte, gelijk te verwachten was volgens de uitkomsten van de verhitting in stikstof.

Ik trek dus uit (5) en (6) het gevolg, dat bij de ontleding van het zout 0.62 ‰ koolstof was afgescheiden.

II. Deze proef werd evenzoo ingericht als de vorige.

Nadat het ontwijken van het kristalwater had opgehouden, bemerkte ik bij omstreeks 300° de ontwik-

1) Door deze proef wordt dus ten duidelijkste de meening van SIEWERT (blz. 9) weerlegd, dat gereduceerd ijzer zoude ophouden pyrophoor te zijn, door 12 uren in aanraking met waterstof te blijven. Ook bij mijne latere proeven liet ik gewoonlijk de dichtgesmolten buizen langer dan 12 uren liggen, zonder dat dit van eenigen invloed was.

keling van veel koolzuur. Bij sterkere verhitting hield deze allengs op om plaats te maken voor het optreden van water, dat ik hier als gevolg van de reductie van het ijzeroxydule door de waterstof beschouw. Toen de ontwikkeling van water had opgehouden, liet ik het luchtbad bekoelen en smolt daarna de buis dicht. Het bleek, dat het zink gesmolten was; of de temperatuur ver boven het smeltpunt van zink was geweest, is onbekend.

Het luchtdroge zout, waarvan ik was uitgegaan, bevatte volgens de oxydatie-proef:

98.40 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de ontledingsbuis was gebracht:

1.5815 G. luchtdroge stof. (2)

Deze bevatte dus volgens (1):

1.5560 G. zuiver zout. (3)

Door verhitting en bekoeling in waterstof werd hieruit verkregen:

0.4866 G. zwarte stof. (4)

Dit bedraagt van (3):

31.27 %. (5)

De zwarte stof bevatte dus waarschijnlijk eene geringe hoeveelheid koolstof, ten bedrage van 0.16 % van het ferro-oxalaat.

Na het openen der buis bracht droge lucht van gewone temperatuur geene zichtbare verandering in den inhoud te weeg. Bij verhitting van de buis verbrandde de inhoud onder ontwikkeling van koolzuur.

Hierna was het gewicht van den inhoud:

0.6855 G. (6)

Dit bedraagt van (3):

44.06 %, (7)

terwijl ijzeroxyde zou zijn:

$$44.44 \text{ } \%. \quad (8)$$

De oxydatie was dus niet volkomen geweest.

De verschillende stukken, waarin de ontledingsbuis tijdens de proef verdeeld was, wogen te zamen 0.4 mG. minder dan de oorspronkelijke buis. Dit werd in rekening gebracht bij de gewichtsbepaling van de zwarte stof.

In deze proef heb ik dus na verhitting boven het smeltpunt van zink een product verkregen, dat niet pyrophoor was en nagenoeg uit zuiver ijzer bestond, slechts vermengd met 0.16 % koolstof.

III. Bij deze proef gebruikte ik den luchtthermometer.

Beneden 340° bespeurde ik reeds de ontwikkeling van veel koolzuur. Boven die temperatuur zag ik weldra water vrij komen (reductie-water). Bij 365° werd de temperatuur ongeveer een uur constant gehouden. Op het einde van dien tijd was er in de uittredende gassen geen spoor van waterdamp of koolzuur meer aan te toonen. Daarna liet ik het luchtbad bekoelen en smolt vervolgens de buis dicht.

Volgens de oxydatie-proef bevatte het luchtdroge zout:

$$98.42 \text{ } \% \text{ gekristalliseerd ferro-oxalaat.} \quad (1)$$

In de ontledingsbuis was gebracht:

$$1.7927 \text{ G. luchtdroge stof.} \quad (2)$$

Dit bevat dus volgens (1):

$$1.7643 \text{ G. zuiver zout.} \quad (3)$$

Door verhitting en bekoeling in waterstof werd hieruit verkregen:

$$0.5769 \text{ G. zwarte stof.} \quad (4)$$

Dit bedraagt van (3):

$$32.70 \text{ } \%. \quad (5)$$

De zwarte stof woog derhalve 1.59 % meer dan beantwoordt aan zuiver ijzer. Bij de ontleding van het zout blijkt er dus 1.59 % koolstof afgescheiden te zijn. Dat die hoeveelheid grooter is dan bij de vorige proeven is wellicht daarvan het gevolg, dat ik van eene betrekkelijk groote hoeveelheid ferrooxalaat uitging. Dat de verhitting lang genoeg geduurd heeft, blijkt daaruit, dat ik op het einde geen spoor van koolzuur of waterdamp meer kon ontdekken in de uittredende gassen. De kleur van het ontledings-product was dezelfde als bij de andere proeven.

Toen de buis met het zwarte product geopend was, werd zij bij doorvoering van droge lucht van gewone temperatuur zeer heet, terwijl het grootste deel van den inhoud de kleur verkreeg van ijzeroxyde. Hierbij werd veel CO_2 ontwikkeld. Om ook het overige der zwarte stof te oxydeeren verhitte ik de buis. Hierna was het gewicht van den inhoud:

$$0.7827 \text{ G.} \quad (6)$$

Dit bedraagt van (3):

$$44.36 \% \quad (7)$$

Berekend voor ijzeroxyde:

$$44.44 \% \quad (8)$$

Het verschil is dus zeer klein.

In deze proef heb ik dus door verhitting bij 365° een product verkregen, dat in aanraking met droge lucht van gewone temperatuur ontbrandde en vrij veel koolstof bevatte.

IV. Deze proef werd op dezelfde wijze genomen, als de vorige.

Bij 340° zag ik nog geen waterdamp ontwijken;

bij sterkere verwarming echter wel. De koolzuur-ontwikkeling was op dat oogenblik nog niet geëindigd. Nadat de temperatuur eenigen tijd constant was geweest op 370° , kon ik geen waterdamp of koolzuur meer in de uittredende gassen ontdekken; ik staakte daarop de verhitting en smolt de buis dicht.

Het luchtdroge zout bevatte ditmaal:

98.29 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de ontledingsbuis was gebracht:

1.0552 G. luchtdroge stof. (2)

Dit bevat dus volgens (1):

1.0371 G. zuiver zout. (3)

Door verhitting en bekoeling in waterstof werd hieruit verkregen:

0.3285 G. zwarte stof. (4)

Dit bedraagt van (3):

31.76 % (5)

Er schijnt dus 0.65 % koolstof gevormd te zijn, ongeveer evenveel als in proef I.

Bij overvoering van droge lucht van gewone temperatuur ontbrandde de zwarte stof onder hevige lichtverschijnselen nagenoeg geheel. Na bekoeling en weging werd de buis met eene gasvlam verhit, onder doorvoering van droge, koolzuur-vrije lucht. Hierbij verbrandde het overige der zwarte stof onder lichtverschijnselen en ontwikkeling van koolzuur.

Het product der oxydatie in lucht van gewone temperatuur woog:

0.4322 G., (6)

dus van (3):

41.68 % (7)

Na de verhitting met de gasvlam liet ik de buis

wederom bekoelen en vond nu voor het gewicht van den inhoud:

$$0.4527 \text{ G.}, \quad (8)$$

of van (3):

$$43.68 \text{ }^{\circ}\text{‰}. \quad (9)$$

De verschillende stukken, waarin de ontledingsbuis tijdens de proef verdeeld was, wogen te zamen 0.8 mG. minder dan de oorspronkelijke buis; dit verschil is in rekening gebracht bij de gewichtsbepaling van de zwarte stof.

In deze proef heb ik dus door verhitting bij 370° een product verkregen, dat zeer pyrophoor was en weinig koolstof bevatte, ongeveer evenveel als in proef I.

V. Deze proef geschiedde op dezelfde wijze als de voorgaande.

Nadat het ontwijken van het kristalwater had opgehouden, bemerkte ik bij 345° eene ontwikkeling van veel koolzuur. Bij 360° was de koolzuur-ontwikkeling nog niet geëindigd; bij deze temperatuur bleek het duidelijk, dat er weder water vrij kwam (reductie-water). Deze temperatuur werd eenigen tijd constant gehouden; daarna werd het luchtbad verwarmd tot 375° , waarbij geen spoor van koolzuur of water in de uittredende gassen kon aangetoond worden. Hierop liet ik dus de buis weder geheel bekoelen en smolt haar daarna dicht.

De luchtdroge stof bevatte ditmaal:

$$98.35 \text{ }^{\circ}\text{‰} \text{ gekristalliseerd ferro-oxalaat.} \quad (1)$$

In de ontledingsbuis was gebracht:

$$0.7125 \text{ G. luchtdroog zout.} \quad (2)$$

Dit bevatte dus volgens (1):

$$0.7009 \text{ G. zuiver zout.} \quad (3)$$

Hieruit werd door verhitting en bekoeling in waterstof verkregen:

0.2323 G. zwarte stof. (4)

Dit bedraagt van (3):

31.71 ‰. (5)

Dit is dus 0.60 ‰ meer dan zou beantwoorden aan zuiver ijzer.

Bij overvoering van droge lucht van gewone temperatuur bleek de zwarte stof zeer pyrophoor te zijn. Zooals gewoonlijk, was hierbij echter niet alles verbrand: bij verhitting der buis verbrandde nog een gedeelte onder ontwikkeling van koolzuur.

Het oxydatie-product, verkregen in lucht van gewone temperatuur, woog:

0.3022 G. (6)

Dit is van (3):

43.11 ‰. (7)

Na de verhitting woog het:

0.3112 G. (8)

Dus van (3):

44.40 ‰. (9)

De stukken, waarin de ontledingsbuis tijdens de proef verdeeld was, wogen te zamen 0.9 mG. minder dan de oorspronkelijke buis. Dit verschil werd weder in rekening gebracht bij de gewichtsbepaling van de zwarte stof.

Door verhitting in waterstof bij 375° hebben wij dus wederom een product verkregen, dat zeer pyrophoor was en bestond uit ijzer met eene kleine hoeveelheid koolstof ten bedrage van 0.60 ‰ van het ferro-oxalaat.

VI. Deze proef werd ongeveer op dezelfde wijze genomen als de voorgaande.

Ik stelde mij alleen voor, het luchtbad sterker te verhitten. Bij ongeveer 180° zag ik niet alleen veel kristalwater maar ook duidelijk koolzuur vrij komen. Bij 230° had het ontwijken van het kristalwater geheel opgehouden, de koolzuur-ontwikkeling was zeer gering. Bij verhooging der temperatuur verkreeg ik weder een weinig meer koolzuur; de ontwikkeling hiervan hield nagenoeg op, wanneer de temperatuur eenigen tijd constant bleef. Bij 275° scheen de koolzuur-ontwikkeling weer constant te worden. Bij 310° was zij zeer duidelijk. Nog steeds was er geen spoor van water te ontdekken in de uittredende gassen; het kristalwater was dus zeker beneden 230° geheel ontweken. Bij 330° kwam er eene groote hoeveelheid koolzuur vrij. Bij 345° scheen er een weinig waterdamp vrij te komen; in groote hoeveelheid ontwikkelde deze zich wederom bij 360° . Na eenigen tijd vertoonde zich nog eene kleine hoeveelheid water bij 365° ; de koolzuur-ontwikkeling had echter geheel opgehouden. Nadat de temperatuur eenigen tijd constant gehouden was op 410° , werd zij snel verhoogd tot het zink broos werd (dus ongeveer 430°). Hierna liet ik alles bekoelen en smolt vervolgens de buis dicht.

Het luchtdroge zout bevatte ditmaal:

98.43 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de ontledingsbuis was gebracht:

0.8134 G. luchtdroge stof, (2)

die dus volgens (1) bevatte:

0.8006 G. zuiver zout. (3)

Hieruit werd door verhitting en bekoeling in waterstof verkregen:

0.2503 G. zwarte stof. (4)

Dit bedraagt van (3):

$$31.26 \text{ ‰}, \quad (5)$$

dus 0.15 ‰ meer dan beantwoordt aan zuiver ijzer.

In lucht van gewone temperatuur ontbrandde een groot gedeelte der zwarte stof onder lichtverschijnselen. Hierbij kon ik aanvankelijk volstrekt geen koolzuur aantoonen; na eenigen tijd echter een weinig.

Na deze gedeeltelijke oxydatie woog de inhoud van de buis:

$$0.3209 \text{ G.}, \quad (6)$$

dus van (3):

$$40.09 \text{ ‰}. \quad (7)$$

Na verhitting in een stroom van lucht, waarbij weder een weinig koolzuur vrij kwam, was het gewicht geworden:

$$0.3516 \text{ G.}, \quad (8)$$

dus van (3):

$$43.93 \text{ ‰}. \quad (9)$$

De stukken, waarin de ontledingsbuis tijdens de proef verdeeld was, wogen te zamen 0.5 mG. minder dan de oorspronkelijke buis. Dit verschil werd in rekening gebracht bij de gewichtsbepaling van de zwarte stof.

In deze proef heb ik derhalve door verhitting zeer nabij het smeltpunt van zink een product verkregen, dat voor een groot deel pyrophoor was in lucht van gewone temperatuur. Het ontwikkelde bij de verbranding slechts weinig koolzuur. Dit staat ongetwijfeld in verband met het geringe gewicht der afgescheiden koolstof, dat volgens (5) slechts 0.15 ‰ bedroeg van het ferro-oxalaat.

VII. Bij deze proef werd het luchtbad zoo geplaatst, dat het gemakkelijk kon verwijderd worden,

terwijl de waterstof door de ontledingsbuis bleef stroomen. Ik gebruikte thans niet den lucht-thermometer, maar alleen een stukje zink en in het eerst ook den kwik-thermometer. Het luchtbad werd eerst langzaam verhit, vervolgens sneller, tot boven 200° . Nadat al het kristalwater verdreven was, werd de buis in korten tijd boven de reductie-temperatuur van het ijzeroxydule gebracht, gelijk bleek uit de terugkeerende ontwikkeling van water. Hierna werd de temperatuur zoozeer verhoogd, dat het zink begon te smelten, waarna de verhitting terstond werd gestaakt. Ik kon nu verwachten een product verkregen te hebben met ongeveer dezelfde eigenschappen als in de vorige proef, dus pyrophoor. Na bekoeling smolt ik de buis ditmaal niet terstond dicht, maar liet den waterstof-stroom onafgebroken doorgaan, verwijderde het luchtbad en verhitte de buis met eene gasvlam totdat de verschillende deelen van den inhoud rood gloeiend waren geweest. Hierbij bemerkte ik geen spoor van waterdamp of koolzuur meer in de uittredende gassen. Na volledige bekoeling smolt ik de buis dicht. De inhoud was nu niet meer fraai zwart, zooals in de andere proeven, maar nagenoeg ijzergrauw.

Het luchtdroge zout bevatte ditmaal:

98.48 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de ontledingsbuis was gebracht:

1.1285 G. luchtdroge stof. (2)

Dit bevatte dus volgens (1):

1.1112 G. zuiver zout. (3)

Hieruit werd door verhitting en bekoeling in waterstof verkregen:

0.3490 G. grauww-zwarte stof, (4)

of van (3):

$$31.41 \%, \quad (5)$$

dus 0.30 % meer dan zou overeenkomen met zuiver ijzer.

Gelijk te verwachten was, bleef de inhoud van de buis geheel onveranderd bij overvoering van lucht van gewone temperatuur. Bij verwarming van de buis ontbrandde de inhoud beneden gloeihitte. Hierbij bemerkte ik zeer duidelijk de ontwikkeling van koolzuur.

Het gewicht van het oxydatie-product was:

$$0.4575 \text{ G.} \quad (6)$$

Dit bedraagt van (3):

$$41.15 \%. \quad (7)$$

De verbranding was dus minder volkomen dan gewoonlijk.

De stukken, waarin de ontledingsbuis tijdens de proef verdeeld was, wogen 0.7 mG. minder dan de oorspronkelijke buis. Dit verschil werd in rekening gebracht bij de bepaling van het gewicht van het reductie-product.

Het reductie-product, in deze proef verkregen, was derhalve na gloeiing in waterstof grauwwaarschijnlijk gekleurd en minder fijn verdeeld dan gewoonlijk. Het bevatte even als altijd afgescheiden koolstof, wel iets minder dan gewoonlijk, namelijk 0.30 % van het ferro-oxalaat, maar toch meer dan in proef VII en in proef II.

VIII. Bij deze proef en bij eenige volgende trachtte ik na te gaan, in hoeverre de ontbrandbaarheid van het reductie-product afhangt van de aanwezigheid van ingesloten waterstof. Daartoe verving ik na afloop der ontleding de waterstof door stikstof (blz. 38),

hierbij zorgdragende, dat de temperatuur minstens zoo hoog bleef, als het maximum, dat bij de verhitting in waterstof bereikt was.

Nadat het luchtbad, onder doorvoering van waterstof door de buis, eenigen tijd tot 200° was verwarmd, daalde de temperatuur tot 185° . Ik bespeurde nu geene ontwikkeling meer van waterdamp of koolzuur, welk laatste gas weder in kleine hoeveelheid ontweken was tijdens het vrij komen van het kristalwater. Bij 330° kon ik duidelijk het ontwijken van koolzuur aantoonen; de hoeveelheid hiervan vermeerderde bij verhooging der temperatuur. Bij 360° kwam er veel koolzuur vrij, ik kon echter nog geene ontwikkeling van waterdamp aantoonen. Deze was zeer duidelijk bij 385° , terwijl bij deze temperatuur reeds minder koolzuur vrijkwam. Bij 400° en daarboven hield de ontwikkeling van beide geheel op. Nadat de temperatuur tot 470° was gestegen, werd de waterstof door stikstof vervangen en dit laatste gas zooveel mogelijk bij constante temperatuur gedurende een half uur doorgevoerd. Hierna liet ik de buis geheel bekoelen en smolt haar vervolgens dicht.

De inhoud van de buis had overal dezelfde kleur: eenigszins grauwwachtig zwart. Bij overvoering van lucht van gewone temperatuur kon ik niet de minste verandering bespeuren. Was dit alleen toe te schrijven aan het bekoelen in stikstof, dan zou daaruit volgen, dat gecondenseerde waterstof invloed had op de ontbrandbaarheid; maar dan moest eene overvoering van waterstof onder verhitting den inhoud der buis weder pyrophoor maken.

Ik opende dus de buis en voerde nogmaals waterstof

er door, onder verhitting boven het smeltpunt van zink: ongeveer 440° . Ik achtte deze temperatuur hoog genoeg en wenschte vooral zorg te dragen, dat het eerst bereikte maximum niet werd overschreden.

Na volledige bekoeling bleef ook nu nog de inhoud der buis geheel onveranderd bij overvoering van lucht. Bij verhitting verbrandde het reductie-product, vóórdat het zichtbaar gloeide, en ontwikkelde daarbij veel koolzuur.

Het luchtdroge zout, voor deze proef gebruikt, bevatte:

98.47 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de ontledingsbuis was gebracht:

0.9807 G. luchtdroge stof. (2)

Dit bevatte dus volgens (1):

0.9655 G. zuiver zout. (3)

Hieruit werd verkregen door verhitting in waterstof en bekoeling in stikstof:

0.3067 G. reductie-product; (4)

dit bedraagt van (3):

31.76 %, (5)

of 0.65 % meer dan overeenkomt met zuiver ijzer.

Na de tweede verhitting in waterstof en de bekoeling in datzelfde gas vond ik voor het gewicht:

0.3093 G. (8)

Dit bedraagt van (3):

32.03 %, (7)

of 0.92 % meer dan beantwoordt aan zuiver ijzer.

Na de verhitting onder doorvoering van lucht was het gewicht van den inhoud:

0.3718 G., (8)

of van (3):

38.51 %, (9)

dus veel minder dan 44.44%, hetgeen zou overeenkomen met ijzeroxyde.

Uit deze proef kan ik dus niets afleiden omtrent den invloed van geabsorbeerde waterstof op de ontbrandbaarheid van het reductie-product, daar het duidelijk blijkt, dat bij de eerste verhitting de temperatuur te hoog was om eene pyrophore stof te kunnen verkrijgen. Na die eerste verhitting bedroeg de hoeveelheid afgescheiden koolstof weder nagenoeg evenveel als in het meerendeel der vorige proeven, namelijk 0.65% van het ferro-oxalaat. Na het heropenen van de buis en het overvoeren, eerst van lucht en later van waterstof, was de inhoud 2.6 m. G. zwaarder geworden, of 0.27% van het ferro-oxalaat. Ik weet dit niet anders te verklaren, dan dat de overvoering van lucht eene geringe oxydatie teweeg bracht, die niet genoeg warmte ontwikkelde of koolzuur deed ontstaan om haar te kunnen bespeuren, en dat later, bij de doorvoering van waterstof, de verhitting niet sterk of langdurig genoeg was voor eene volledige reductie.

Ten slotte zij hier nog vermeld, dat bij de oxydatie van den inhoud de buis eene scheur verkreeg. Dit belette niet het gewicht van het oxydatie-product te bepalen, maar wel de buis na reiniging onder doorvoering van stikstof of waterstof te verhitten. Het bleek nu, dat alle buisstukken te zamen slechts 0.4 mG. minder wogen dan de oorspronkelijke buis, zoodat toch alle noodige gewichtsbepalingen konden geschieden, nadat ik den inhoud van de gebrokene buis had bepaald. Voor (4) werd nu het gewichtsverschil van stikstof en lucht in rekening gebracht, en voor (6) dat van waterstof en lucht (blz. 41).

IX. Deze proef werd in hoofdzaak op dezelfde wijze en met hetzelfde doel genomen als de vorige, alleen droeg ik zorg, dat de temperatuur niet zoo hoog steeg. Nadat de buis eenigen tijd tot 185° verhit was, bespeurde ik geene ontwikkeling meer van koolzuur of waterdamp en de inhoud had de gewone kleur behouden. Ongeveer bij het smeltpunt van tin, namelijk bij 230° , bemerkte ik eene zeer geringe ontwikkeling van koolzuur, die langzamerhand sterker werd. Boven het smeltpunt van lood, ongeveer bij 380° , kon ik het ontwijken van groote hoeveelheden koolzuur aantoonen; tevens werd de inhoud van de buis donker gekleurd. Bij 390° zag ik bovendien veel water vrijkomen. Bij 420° had de ontwikkeling van koolzuur en waterdamp geheel opgehouden, waarop de waterstof door stikstof werd vervangen. Zonder verandering der temperatuur werd dit laatste gas ruim een half uur overgevoerd. Na volledige bekoeling werd de buis weder dichtgesmolten.

Het luchtdroge zout bevatte ditmaal:

98.67 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de ontledingsbuis was gebracht:

0.9334 G. luchtdroge stof (2)

Dit bevatte dus volgens (1):

0.9210 zuiver zout. (3)

Door verhitting in waterstof en bekoeling in stikstof werd hieruit verkregen:

0.2945 zwarte stof. (4)

Dit bedraagt van (3):

31.98 %, (5)

dus 0.87 % meer dan beantwoordt aan zuiver ijzer.

Bij overvoering van droge lucht van gewone temperatuur ontbrandde de zwarte stof onder

hevige lichtverschijnselen en ontwikkeling van koolzuur.

Het breken van de ontledingsbuis bij de oxydatie van den inhoud deed mij dezelfde methode volgen voor de gewichtsbepaling van het reductie-product, als bij de vorige proef.

Het belangrijkste gevolg, dat ik uit deze proef kan trekken, is, dat het reductie-product van ferro-oxalaat in waterstof niet pyrophoor is ten gevolge van geabsorbeerde waterstof, maar door eene andere oorzaak.

X. Bij deze proef trachtte ik het gewicht te bepalen van het water en het koolzuur, die bij de verhitting van het zout in waterstof ontwikkeld werden. Overigens was de inrichting in hoofdzaak dezelfde als bij de vorige proef. In de eerste plaats kon ik nu het daarbij verkregen resultaat contrôleeren en in de tweede plaats achtte ik vóór het wegen eene vulling van de natronkalk- en zwavelzuur-buizen met stikstof beter dan met waterstof, wegens de gemakkelijke *diffundeerbaarheid* van dit laatste gas.

Nadat de ontwikkeling van kristalwater had opgehouden, zag ik bij 334° nog geene verandering in de kleur van den inhoud der buis. Ik bemerkte die bij 380° . Bij 405° kwam er duidelijk water vrij; bij 433° na eenigen tijd niet meer. Terwijl de temperatuur nu tot 435° steeg, werd de waterstof door stikstof vervangen. Na volledige bekoeling onder doorvoering van dit gas, werd de buis dichtgesmolten.

Het luchtdroge zout bevatte ditmaal:

98.47 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de ontledingsbuis was gebracht:

0.9130 G. luchtdroge stof. (2)

Dit bevatte dus volgens (1):

0.8992 G. zuiver zout (3)

en

0.0138 G. hygroskopisch water. (4)

Uit (2) werd verkregen:

0.2845 G. zwarte stof; (5)

0.2888 G. water, (6)

of na aftrek van het hygroskopische water:

0.2750 G. water (7)

en

0.1879 G. koolzuur. (8)

Uit (5), (7) en (8) volgt in verband met (3), dat ik verkreeg:

31.65 % zwarte stof.

30.60 % H_2O .

20.91 % CO_2 .

Was het zout eerst ontleed in ijzeroxydule en gelijke volumina koolzuur en kooloxyde, en vervolgens het ijzeroxydule tot ijzer gereduceerd, dan had ik moeten verkrijgen:

31.11 % Fe.

30.00 % H_2O .

24.44 % CO_2 .

Alle voorafgaande proeven geven mij het recht de geringe hoeveelheid zwarte stof, die ik te veel verkreeg, namelijk 0.54 %, te beschouwen als afgescheiden koolstof.

Het is echter moeilijk te verklaren, dat ik 0.60 % water te veel verkreeg; en een te kort van 3.53 % koolzuur is in strijd met mijne ontledingsproeven in stikstof, bij welke de verkregen hoeveelheid koolzuur steeds eenige procenten meer bedroeg dan de berekende. Het zou kunnen zijn, dat hierbij de

waterstof eene rol speelde. Hiermede zoude ook in verband kunnen staan, dat het zuivere zwavelzuur, dat diende voor de water-bepaling, gelijk ik reeds mededeelde, licht geel gekleurd werd, een verschijnsel, dat ik nimmer bij de ontleding in stikstof bespeurde. Ik zou hieromtrent meer zekerheid hebben kunnen verkrijgen, indien ik het gewicht van het gevormde kooloxyde bepaald had; maar, gelijk ik vroeger (blz. 42) opmerkte, was mij dit niet mogelijk in deze reeks van proeven. Ik moest dus trachten de bepalingen van koolzuur en van water zoo nauwkeurig mogelijk te herhalen ¹⁾.

Bij overvoering van droge lucht bij gewone temperatuur bleek het reductie-product zeer pyrophoor te zijn. Hierbij ontwikkelde zich zeer weinig koolzuur. Ik had den luchtstroom zóó snel gemaakt, dat een klein gedeelte van den inhoud der buis werd medegevoerd; daarom bepaalde ik niet het gewicht van het oxydatie-product.

De stukken, waarin de ontledingsbuis tijdens de proef verdeeld was, wogen te zamen 1 mG. minder dan de oorspronkelijke buis. Dit verschil werd weder in rekening gebracht bij de gewichtsbepaling van het reductie-product.

Wat de oorzaak der zelfontbrandbaarheid betreft, trek ik ten opzichte van den invloed van waterstof

1) De hier vermelde proef is de eerste, waarbij de gasvormige ontledings-producten quantitatief onderzocht werden. De analoge proeven met stikstof (blz. 48 en volgende) geschieden ook later. Ik bracht dan ook nog verschillende verbeteringen aan in de methode van onderzoek, echter zonder aanmerkelijke afwijkingen van boven vermeld resultaat te vinden.

uit deze proef hetzelfde negatieve besluit als uit de vorige. Bovendien wijzen de thans verkregen uitkomsten er bepaald op, dat ook de afgescheiden koolstof hierbij geene rol speelt.

XI. Deze proef geschiedde in hoofdzaak op dezelfde wijze als de vorige. Alleen werd de temperatuur van het luchtbad minder snel verhoogd. Nadat het eerst eenigen tijd tot 200° verhit was, tot dat het kristalwater geheel was verwijderd, zag ik even boven het smeltpunt van lood, bij ongeveer 340° , den inhoud der buis duidelijk donker worden. Bij 365° kon ik zeer goed eene ontwikkeling van water (reductie-water) aantoonen. Na het ophouden der ontwikkeling werd het luchtbad allengs tot 400° verhit en bij deze temperatuur de waterstof door stikstof vervangen.

Het luchtdroge zout bevatte ditmaal:

98.38 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de ontledingsbuis was gebracht:

0.6728 G. luchtdroge stof. (2)

Dit bevatte dus volgens (1):

0.6619 G. zuiver zout (3)

en

0.0109 G. hygroscopisch water. (4)

Door verhitting in waterstof en bekoeling in stikstof verkreeg ik uit (2):

0.2119 G. zwarte stof; (5)

0.2260 G. water, (6)

of, na aftrek van het hygroscopische water:

0.2151 G. water (7)

en

0.1569 G. koolzuur. (8)

In procenten van het ferro-oxalaat (3) heb ik dus

gevonden:	berekend:
32.01 % zwarte stof.	31.11 % Fe.
32.50 % H_2O .	30.00 % H_2O .
23.71 % CO_2 .	24.44 % CO_2 .

De zwarte stof was, even als in de vorige proef, ongetwijfeld pyrophoor. Ik voerde echter niet terstond lucht door, maar wilde onderzoeken, of wellicht een ander droog gas, dat anders niet op ijzer inwerkt, nu ook het gereduceerde ijzer zoude aantasten. Daartoe voerde ik een stroom, zooveel mogelijk gezuiverd, zwavelwaterstof-gas over het ontledings-product. Ik kon echter niet bespeuren dat er eenige inwerking plaats had, zelfs niet bij verwarming van de buis met de vlam van een Bunsenschen brander. Na de bekoeling in zwavelwaterstof voerde ik weder lucht over van gewone temperatuur. Hierbij zag ik, wel is waar, geene lichtverschijnselen; maar de buis werd toch sterk verhit, zoodat er ongetwijfeld eene vrij hevige scheikundige werking plaats had in den inhoud. De uittredende gassen brachten hierbij echter geene troebeling te weeg in kalkwater. Bij verwarming van de buis had de verdere oxydatie van den inhoud plaats; hierbij kwam in hetzelfde kalkwater een sterk neêrslag, dat onder gasontwikkeling in zoutzuur oploste. Dat gedeelte der zwarte stof, hetwelk reeds in lucht van gewone temperatuur ontbrandde, schijnt dus de minste koolstof bevat te hebben; de koolstof schijnt dus niet mede te werken om het ontledings-product pyrophoor te maken.

De stukken, waarin de ontledingsbuis tijdens de proef verdeeld was, wogen te zamen 0.4 mG. minder dan de oorspronkelijke buis. Dit werd weder in rekening gebracht bij de gewichtsbepaling van de zwarte stof.

De zwarte stof, in deze proef verkregen, woog dus 0.90 % meer dan de berekende hoeveelheid ijzer. Dit verschil is zeker het gewicht van de afgescheiden koolstof. Het verschil tusschen de gevondene hoeveelheid water en de berekende, namelijk de eerste 2.50 % meer dan de laatste, is nog grooter dan in de vorige proef en schijnt dus niet het gevolg te zijn van eene onnauwkeurigheid in de methode. Eveneens is de hoeveelheid koolzuur, die wij verkregen, weder minder dan de theoretische, en wel 0.73 %. Ook nu was het zuivere zwavelzuur, dat diende voor de gewichtsbepaling van het water, tijdens de proef geel gekleurd.

Het reductie-product was een weinig minder pyrophoor dan te verwachten was geweest, waarschijnlijk omdat het bij de overvoering van de zwavelwaterstof vrij sterk verhit was geweest.

Na de verhitting van de buis onder doorvoering van lucht was het gewicht van den inhoud geworden:

0.2994 G.,

of: 45.23 %

van het ferro-oxalaat, terwijl ijzeroxyde zou zijn:

44.44 %.

Ik heb dus 0.79 % meer verkregen. Dit kan zeer goed het gevolg daarvan zijn, dat een gedeelte van de zwavelwaterstof als zoodanig was teruggebleven en door de verhitting met lucht geoxydeerd.

XII. Deze proef werd in hoofdzaak weder op dezelfde wijze genomen als de voorgaande. Nadat het kristalwater verdreven was, zag ik bij 360° weder duidelijk water vrij komen; hierbij werd tevens het zuivere zwavelzuur in de eerste U-vormige buis,

door welke de ontwijkende gassen streken, geel gekleurd. In het eerst werd die gele kleur zichtbaar sterker, later niet meer. Nadat bij 380° de waterontwikkeling geheel opgehouden had, werd de temperatuur verhoogd tot 395° . Thans werd de waterstof door stikstof vervangen, terwijl de temperatuur steeg tot 405° . Nadat er $1\frac{1}{2}$ liter stikstof was doorgevoerd, liet ik de zwarte stof in dit gas geheel bekoelen en smolt vervolgens de buis dicht.

De luchtdroge stof bevatte ditmaal:

98.53 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de buis was gebracht:

0.9161 G. luchtdroog zout. (2)

Dit bevatte dus:

0.9026 G. zuiver zout. (3)

en

0.0135 G. hygroscopisch water. (4)

Door verhitting in waterstof en bekoeling in stikstof werd nu verkregen uit (2):

0.2934 G. zwarte stof, (5)

0.3266 G. water, (6)

of na aftrek van het hygroscopische water:

0.3131 G. water (7)

en

0.1971 G. koolzuur. (8)

Uit (5), (7) en (8) in verband met (3) volgt derhalve:

gevonden	berekend
32.51 % zwarte stof.	31.11 % Fe.
34.69 % H_2O .	30.00 % H_2O .
21.84 % CO_2 .	24.44 % CO_2 .

Niettegenstaande bij deze proef alle mogelijke voorzorgen genomen werden om een verlies van koolzuur

te beletten (de dikwandige caoutchouc-verbindingen werden nog met looddraad omwonden) en het binnendringen van water tegen te gaan, of, zoo dit onvermijdelijk was, de hoeveelheid er van te wegen, vond ik blijkbaar ook nu weder afwijkingen in denzelfden zin als bij de vorige proeven, maar in nog sterkere mate. Zij staan dus ongetwijfeld in verband met de wijze van ontleding van het ferro-oxalaat in eene omgeving van waterstof.

Bij overvoering van lucht van gewone temperatuur bleek het reductie-product zeer pyrophoor te zijn. Hierbij werd duidelijk koolzuur ontwikkeld. Na de bekoeling was het gewicht:

0.3814 G.,

of van (3):

42.27 %,

terwijl de berekening geeft:

44.44 % Fe_2O_3 .

Bij verhtiting van de buis onder doorvoering van zuurstof verbrandde nog een gedeelte van den inhoud wederom onder lichtverschijnselen; na bekoeling in lucht was het gewicht thans:

0.3949 G.,

of:

43.75 %.

De verschillende stukken, waarin de ontledingsbuis tijdens de proef verdeeld was, wogen te zamen juist evenveel als de oorspronkelijke buis.

In deze proef heb ik dus door verhitting van het ferro-oxalaat in waterstof tot 395° en van het daardoor verkregen reductie-product in stikstof tot 405° , gevolgd door afkoeling in datzelfde gas, een lichaam verkregen, dat bij aanraking met lucht van gewone

temperatuur voor een groot deel van zelf ontbrandde onder lichtontwikkeling.

De zwarte stof bevatte 1.40 % koolstof. De hoeveelheid water, die gevormd werd, was 4.69 % meer dan de som van het kristalwater en het water, dat kon gevormd zijn door de reductie van het ijzer-oxydule; de hoeveelheid koolzuur was kleiner dan bij de verhitting van ferro-oxalaat in stikstof alleen, ja zelfs 2.60 % minder dan zoude beantwoorden aan eene splitsing van het C_2O_3 in CO_2 en CO .

XIII. Deze proef werd weder op dezelfde wijze ingericht als de vorige. Nadat het kristalwater verdreven was, meende ik reeds even beneden het smeltpunt van lood, dus ongeveer bij 330° , den inhoud der buis donkerder te zien worden. Even daarboven, ongeveer bij 335° , was dit zeer duidelijk; tevens werd weder het zuivere zwavelzuur, waardoor de ontwikkende gassen streken, geel gekleurd. Bij 380° bemerkte ik een aanslag van water in het koude gedeelte der ontledingsbuis. De temperatuur werd nu zoolang op 385° gehouden, tot het water geheel verdwenen was. Bij 390° werd de waterstof door stikstof vervangen. In 20 minuten werd 2 liter van dit gas doorgevoerd, terwijl de temperatuur tot 400° steeg. Hierna liet ik de buis bekoelen en smolt haar vervolgens dicht.

De luchtdroge stof, waarvan ik uitging, bevatte:

98.46 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de ontledingsbuis was gebracht:

1.3116 G. luchtdroge stof. (2)

Dit bevatte dus:

1.2914 G. zuiver zout (3)

en 0.0202 G. hygroskopisch water. (4)

Uit (2) werd verkregen:

0.4359 G. zwarte stof; (5)

0.4164 G. water, (6)

of, na aftrek van het hygroskopische water:

0.3962 G. water (7)

en

0.2652 G. koolzuur. (8)

Uit (5), (7) en (8) in verband met (3) volgt dus:

gevonden	berekend
----------	----------

33.77 % zwarte stof.	31.11 % Fe.
----------------------	-------------

30.69 % H_2O .	30.00 % H_2O .
------------------	------------------

20.53 % CO_2 .	24.44 % CO_2 .
------------------	------------------

Bij het overvoeren van zuurstof bij gewone temperatuur verbrandde nu het reductie-product nagenoeg geheel onder hevige lichtverschijnselen en ontwikkeling van koolzuur. De warmte, bij de verbranding ontwikkeld, was zoo groot, dat de buis barstte. Slechts een zeer klein gedeelte behield de oorspronkelijke zwarte kleur; het overige verkreeg de kleur van ijzeroxyde.

Na volledige bekoeling in lucht was het gewicht van den inhoud geworden:

0.5683 G. (9)

Dit is van (3):

44.00 %, (10)

terwijl de berekening geeft:

44.44 % Fe_2O_3 . (11)

De stukken, waarin de ontledingsbuis verdeeld was tijdens de proef, wogen te zamen 0.5 mG. minder dan de oorspronkelijke buis. Door het barsten van de buis bij het oxydeeren van den inhoud kon ik haar later niet wegen, gevuld met droge stikstof; daarom geschiedde de bepaling van het gewicht

van het reductie-product op de wijze, vermeld op blz. 41.

De zwarte stof, in deze proef verkregen, bedroeg derhalve 2.66 % meer dan zou beantwoorden aan zuiver ijzer. Zij was zeer pyrophoor in zuurstof van gewone temperatuur, niettegenstaande de temperatuur bij het overvoeren van waterstof tot 395° was gestegen en daarna bij 400° gedurende 20 minuten 2 liter stikstof was overgevoerd. Zij ontwikkelde koolzuur bij hare verbranding. De hoeveelheid water, gevormd bij de ontleding van het ferro-oxalaat, bedroeg 0.69 % meer dan de som van het kristalwater en het water, gevormd bij de reductie van het ijzeroxydule. Het koolzuur, ontwikkeld bij de verhitting van het zout, bedroeg 3.92 % minder dan zou beantwoorden aan de vorming van gelijke volumina koolzuur en kooloxyde.

XIV. Deze proef geschiedde in hoofdzaak op dezelfde wijze als de vorige. Nadat het kristalwater verdreven was, werd de inhoud van de buis bij 340° donker van kleur; tevens werd het zwavelzuur, dat diende voor de gewichtsbepaling van het ontwikkelde water, weder geel. Bij 370° kwam er veel reductie-water vrij. Nadat dit geheel verdreven was, werd bij 400° de waterstof door stikstof vervangen. Terwijl de temperatuur nog eenige graden steeg, werd van dit laatste gas in $\frac{1}{2}$ uur $1\frac{1}{2}$ liter door de buis gevoerd. Daarna liet ik deze geheel bekoelen en smolt haar vervolgens dicht.

Het luchtdroge zout bevatte ditmaal:

98.53 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de ontledingsbuis was gebracht:

1.1281 G. luchtdroge stof. (2)

Dit bevatte dus volgens (1):

1.1115 G. zuiver zout (3)

en 0.0166 G. hyproskopisch water. (4)

Uit (2) werd verkregen:

0.3861 G. zwarte stof; (5)

0.3504 G. water,

of, na aftrek van het hyproskopische water:

0.3338 G. water (7)

en

0.2697 G. koolzuur.

Ik verkreeg dus:

gevonden	berekend
34.74 % zwarte stof.	31.11 % Fe.
30.03 % $H_2 O$.	30.00 % $H_2 O$.
24.27 % $C O_2$.	24.44 % $C O_2$.

De aldus verkregene zwarte stof was zeer pyrophoor bij overvoering van lucht van gewone temperatuur. Na bekoeling in lucht bracht zuurstof geene merkbare verandering meer te weeg. Bij verhitting in zuurstof verbrandde echter nog een deel van den inhoud der buis. Bij de verbranding werd koolzuur ontwikkeld.

Daar de buis barstte bij de verhitting onder doorvoering van zuurstof, kon thans het gewicht van het oxydatie-product niet bepaald worden. De gewichtsbepaling van het reductie-product geschiedde, evenals in de vorige proef, op de wijze, vermeld op blz. 41.

De verschillende stukken der buis wogen te zamen juist evenveel als de oorspronkelijke buis.

In deze proef heb ik derhalve uit het ferro-oxalaat door reductie met waterstof bij ongeveer 400° en na verhitting in stikstof tot eene nog eenigszins hoogere temperatuur eene zwarte stof verkregen,

die in gewicht 3.63 % meer bedroeg, dan zou overeenkomen met zuiver ijzer, en zeer goed pyrophoor was in lucht van gewone temperatuur.

De hoeveelheid water, bij de verhitting van het zout ontwikkeld, bedroeg ditmaal slechts 0.03 % meer dan de berekende, en de hoeveelheid koolzuur slechts 0.17 % minder dan de theoretische. Toch kan hier de ontleding niet bestaan hebben in eene splitsing van het ferro-oxalaat in kristalwater, ijzeroxydule en gelijke volumina koolzuur en kooloxyde, gevolgd door de reductie van het ijzeroxydule tot ijzer, daar in dat geval de zwarte stof onmogelijk 3.63 % meer kon bedragen dan beantwoordt aan zuiver ijzer.

Het zwavelzuur, dat tijdens de proef geel geworden was, werd in water uitgestort; hierbij ontstond eene zeer zwakke troebeling en de vloeistof verspreidde een aromatischen reuk.

XV. Bij deze proef werd de stikstof, na over gereduceerd koper gestreken te zijn, nog gevoerd over gereduceerd ijzer (blz. 38). Overigens was de inrichting dezelfde als die van de vorige proef. Na de verwijdering van het kristalwater werd de inhoud der buis bij 335° donkerder. Bij ongeveer 360° bemerkte ik het vrijkomen van reductie-water. Tevens werd het zwavelzuur, dat diende voor de waterbepaling, weder geel gekleurd. Bij ongeveer 420°, onder langzame stijging van de temperatuur, werd de waterstof door stikstof vervangen.

Het luchtdroge zout bevatte ditmaal:

98.35 % gekristalliseerd ferro-oxalaat. (1)

In de ontledingsbuis was gebracht:

1.3657 G. luchtdroge stof. (2)

Dit bevatte dus volgens (1):

1.3432 G. zuiver zout (3)

en

0.0225 G. hygroskopisch water. (4)

Uit (2) werd verkregen:

0.4446 G. zwarte stof; (5)

0.4625 G. water, (6)

of na aftrek van het hygroskopische water:

0.4400 G. water (7)

en

0.3285 G. koolzuur. (8)

Ik verkreeg dus:

gevonden	berekend
33.10 ° zwarte stof.	31.11 % Fe.
32.75 % H_2O .	30.00 % H_2O .
24.46 % CO_2	24.44 % CO_2 .

Terwijl dus hier de gevondene hoeveelheid koolzuur geheel overeenkomt met de theoretische, heb ik 2.75 % water en 1.99 % zwarte stof te veel verkregen. Is nu dat water ontstaan door reductie van kooloxyde, dan moet bij die reductie $\frac{12}{18} \times 2.75 = 1.83$ % koolstof afgescheiden zijn. Dit komt vrij goed overeen met het verschil in gewicht van de verkregene zwarte stof en het berekende voor zuiver ijzer, namelijk 1.99 %.

Daar de zwarte stof verhit was beneden het smeltpunt van zink, kon ik, uit analogie met proef X, aannemen, dat zij goed pyrophoor zoude zijn. Ik onderzocht dit echter niet; maar wenschte na te gaan, hoe het gereduceerde ijzer zich verhielt ten opzichte van zuiver water. Daartoe bracht ik het door schudden nagenoeg geheel in het eene einde der dichtgesmolten ontledingsbuis. Boven de stof

werd op het glas eene vijlstreek aangebracht; het einde werd in een klein molglas met water geplaatst en onder water afgebroken, zoodat de zwarte stof onmiddellijk met water in aanraking kwam. Het kleine molglas werd nu in een bekglas geplaatst, dat verder nagenoeg met water gevuld werd, zoodat de oppervlakte daarvan boven het molglas kwam. Over dit laatste werd weder eene eudiometer-buis geplaatst, op dezelfde wijze als in de proef VIII bij de verhitting in stikstof (blz. 65). De gassen, die zich in het reductie-product ontwikkelden, moesten zich dus noodzakelijk in den eudiometer verzamelen. Zoo verkreeg ik gedurende eenige dagen ongeveer 1.5 cM^3 waterstof per etmaal, zelfs wanneer de temperatuur van het water niet boven 5° gestegen was. Bij verwarming gedurende 2 uren, waarbij de temperatuur langzaam steeg tot 60° , werd er nog ongeveer 75 cM^3 waterstof ontwikkeld. Aangezien het volumen, na de verbranding van het gevormde gas met zuurstof en de oogenblikkelijk daarop gevolgde samentrekking, bij langer staan niet kleiner werd, besloot ik tot de afwezigheid van koolstof-verbindingen in het ontwikkelde gas.

De stukken, waarin de ontledingsbuis bij deze proef verdeeld was, wogen te zamen 0.2 mG. minder dan de oorspronkelijke buis.

Voor een gemakkelijk overzicht vereenig ik de voornaamste uitkomsten van de 15 proeven over de ontleding van ferro-oxalaat in waterstof in de volgende tabel (blz. 104 en 105).

De onderlinge afwijkingen in de temperatuur-opgaven der 2^{de} kolom zijn op dezelfde wijze (blz. 71) te verklaren als die, welke zich vertoonden in de 3^{de} kolom der vorige tabel (blz. 68). Ik kom hierdoor tot het besluit, dat het ferro-oxalaat in een stroom van waterstof bij 335° ontleed was en dat het daarbij gevormde ijzeroxydule bij 360° tot ijzer was gereduceerd. Dit laatste resultaat komt zeer goed overeen met de temperatuur, welke MAGNUS (blz. 2, noot 3) opgeeft voor de reductie van ijzeroxyde tot metallisch ijzer, en wettigt het vermoeden, dat het product, hetwelk MOISSAN (blz. 10) bij 500° verkreeg, geen zuiver ijzeroxydule was, maar dat het metallisch ijzer bevatte.

Nummer der proef.	Temperatuur, waarbij verschijnselen van geheele ontleding optraden, na de verwijdering van het kristalwater.	Hoogste temperatuur der verhitting.	Gewicht der ontledingsproducten in procenten van het zout.	Eigenschappen der zwarte stof.
I		Boven het smeltpunt van zink.	31.73% zwarte stof.	Zeer pyrophoor.
II	Bij ongeveer 300° ontwikkeling van veel CO_2 ; bij hogere temperatuur van veel H_2O .	Boven het smeltpunt van zink.	31.27% zwarte stof.	Niet pyrophoor.
III	Bij 340° ontwikkeling van veel CO_2 ; bij hogere temperatuur, beneden 365°, van veel H_2O .	365° gedurende 1 uur.	32.70% zwarte stof.	Pyrophoor.
IV	Tusschen 340° en 370° ontwikkeling van veel H_2O .	370°	31.76% zwarte stof.	Zeer pyrophoor.
V	Bij 345° ontwikkeling van veel CO_2 ; bij 360° van veel H_2O .	375°	31.71% zwarte stof.	Zeer pyrophoor.
VI	Bij 330° ontwikkeling van veel CO_2 ; bij 360° van veel H_2O .	430°	31.26% zwarte stof.	Zeer pyrophoor.
VII	Volkomene ontleding beneden het smeltpunt van zink.	Rood-gloeihitte.	31.41% zwarte stof.	Niet pyrophoor.
VIII	Bij 360° ontwikkeling van veel CO_2 ; bij 385° van veel H_2O .	Bij 470° $\frac{1}{2}$ uur stikstof doorgevoerd.	31.76% zwarte stof.	Niet pyrophoor; zelfs niet na verhitting tot 440° (en daarop gevolgd afkoeling) in waterstof.

Nummer der proef.	Temperatuur, waarbij verschijnselen van geheele ontleding optraden, na de verwijdering van het kristalwater.	Hoogste temperatuur der verhitting.	Gewicht der ontledings- producten in procenten van het zout.	Eigenschappen der zwarte stof.
IX	Bij 380° donkere verkleuring van het zout en ontwikkeling van veel CO ₂ ; bij 390° van veel H ₂ O.	Bij 420° 1/2 uur stikstof doorgevoerd.	31.98% zwarte stof.	Zeer pyrophoor.
X	Bij 380° donkere verkleuring van het zout. Bij 405° ontwikkeling van veel H ₂ O.	Bij 435° stikstof doorgevoerd.	31.65% zwarte stof. 30.60% H ₂ O. 20.91% CO ₂ .	Zeer pyrophoor.
XI	Bij 340° donkere verkleuring van het zout. Bij 360° ontwikkeling van veel H ₂ O.	Bij 400° stikstof doorgevoerd.	32.01% zwarte stof. 32.50% H ₂ O. 23.71% CO ₂ .	Niet merkbaar aangetast door H ₂ S, zelfs niet bij verhitting; hierna zwak pyrophoor.
XII	Bij 360° ontwikkeling van veel H ₂ O.	Bij 405° 1 1/2 liter stikstof doorgevoerd.	32.51% zwarte stof. 34.69% H ₂ O. 21.84% CO ₂ .	Zeer pyrophoor.
XIII	Bij 335° donkere verkleuring van het zout. Bij 380° ontwikkeling van veel H ₂ O.	Bij 400° 2 liter stikstof doorgevoerd in 20 min.	33.77% zwarte stof. 30.69% H ₂ O. 20.53% CO ₂ .	Zeer pyrophoor.
XIV	Bij 340° donkere verkleuring van het zout. Bij 370° ontwikkeling van veel H ₂ O.	Bij 400° 1 1/2 liter stikstof doorgevoerd in 1/2 uur.	34.74% zwarte stof. 30.03% H ₂ O. 24.27% CO ₂ .	Zeer pyrophoor.
XV	Bij 335° donkere verkleuring van het zout. Bij 360° ontwikkeling van veel H ₂ O.	Bij 420° stikstof doorgevoerd.	33.10% zwarte stof. 32.75% H ₂ O. 24.46% CO ₂ .	De zwarte stof ontleedt zuiver water, zelfs beneden 10°.

Indien het waar was, dat geoccludeerde waterstof eene rol speelde bij de ontbrandbaarheid van het reductie-product, was het ook mogelijk, dat zij zich bij de aangewende temperatuur verbond met stikstof, te meer omdat dit laatste element ook eenige verwantschap heeft tot ijzer. In de eerste van die proeven, in welke ik de waterstof door stikstof verving, onderzocht ik daarom de uittredende gassen op ammonia, echter met volkomen negatief gevolg.

Dat het reductie-product van ferro-oxalaat in waterstof zuiver water ontleedt beneden 10° , waarschijnlijk reeds bij 0° , komt overeen met hetgeen TROOST en HAUTEFEUILLE in dit opzicht aangaande gereduceerd ijzer vermelden (blz. 10). Genoemd feit is oorzaak, dat de methode om gereduceerd ijzer aan te toonen, vermeld op blz. 56, niet betrouwbaar kon zijn en door eene andere vervangen werd.

BESLUIT.

Uit mijn onderzoek is het volgende gebleken.

In een stroom van stikstof verliest gekristalliseerd ferro-oxalaat bij langdurige verwarming, reeds weinig boven 100°, eenig kristalwater en wordt daarbij tevens eenigermate ontleed.

Beneden 200° ontwijkt al het kristalwater.

Beneden 340° heeft de totale ontleding van het zout plaats.

De gasvormige producten der ontleding bestaan, afgezien van het kristalwater, uit koolzuur en kooloxyde.

In procenten van het ferro-oxalaat bedraagt het koolzuur ongeveer 5% meer, het kooloxyde 5% minder dan zoude overeenkomen met eene splitsing van het oxalzuur in gelijke volumina koolzuur en kooloxyde.

De vaste stof, die bij de ontleding terugblijft, is fraai zwart van kleur en bestaat grootendeels uit ijzeroxydule; zij bevat steeds ¹⁾ eene geringe hoe-

1) Bij zeer langdurige verhitting zou de koolstof zich geheel kunnen oxydeeren ten koste van de zuurstof van het ijzeroxydule.

veelheid koolstof en gewoonlijk een weinig gereduceerd ijzer.

De hoeveelheid koolstof, die afgescheiden wordt, bedraagt 1% à 1.5% van het ferro-oxalaat; zij hangt waarschijnlijk af van de wijze van verhitting.

Het metallische ijzer ontstaat door de reductie van het ijzeroxydule door de afgescheiden koolstof. De hoeveelheid gereduceerd ijzer hangt voornamelijk af van den duur der verhitting boven de temperatuur der volkomene ontleding van het zout; zij wisselt af tusschen 0.3 en 2.0% van het ferro-oxalaat.

Bij 390° à 400° verliest het ijzeroxydule het vermogen om te ontbranden in lucht van gewone temperatuur.

In een stroom van waterstof wordt het ferro-oxalaat door verhitting aanvankelijk op dezelfde wijze veranderd als in stikstof. Ook hier is het zout beneden 340° geheel ontleed, hoofdzakelijk in ijzeroxydule, koolzuur en kooloxyde.

Tusschen 340° en 360° wordt het ijzeroxydule door de waterstof geheel tot ijzer gereduceerd.

Het reductie-product bevat steeds koolstof; gewoonlijk bedroeg de hoeveelheid 1% à 2% van het ferro-oxalaat, somtijds echter meer.

Op den aard der gasvormige producten heeft de waterstof dezen invloed, dat de hoeveelheid koolzuur, die vrij komt, geringer is dan bij de verhitting van het zout in stikstof. Zij was in de onderzochte gevallen gelijk aan de hoeveelheid, die zou beantwoorden aan eene splitsing van het oxalzuur in gelijke volumina koolzuur en kooloxyde, of 2% à 3% (van het ferro-oxalaat) minder. Verder wordt er op het oogenblik, dat het zout geheel ontleed wordt,

waarschijnlijk in uiterst geringe hoeveelheid, eene verbinding gevormd, die sterk zwavelzuur geel kleurt.

Het gereduceerde ijzer verliest bij 435° nog niet het vermogen om te ontbranden in lucht van gewone temperatuur; door sterkere verhitting reeds bij 470° . houdt het op pyrophoor te zijn.

Zuiver water wordt beneden 10° reeds merkbaar ontleed door het pyrophore reductie-product; bij 50° à 60° is de ontleding zeer sterk.

De pyrophore lichamen, die men kan verkrijgen door verhitting van ferro-oxalaat, hetzij als zoodanig, hetzij in een stroom van waterstof, ontleenen hunne ontbrandbaarheid in lucht van gewone temperatuur niet aan geabsorbeerde brandbare gassen, maar aan den fijn verdeelden toestand, waarin zij verkeeren.

STELLINGEN.

I.

De hypothese van PROUT wordt door het experiment weêrsproken.

II.

Het zuiverste ijzeroxydule wordt bereid door een mengsel van gelijke volumina koolzuur en kooloxyde onder verhitting over ijzeroxyde te voeren.

III.

In de hoogere verbindingen met zuurstof is het chloor niet univalent.

IV.

De status nascens van waterstof is een allotropische toestand.

V.

SCHÜTZENBERGER's hydrozwaveligzuur is af te leiden van $S_2 O_3$.

VI.

De proeven van DIXON (Chemical News XLVI blz. 151) bewijzen niet, dat een mengsel van kooloxyde en zuurstof altijd gemakkelijker ontbrandt bij aanwezigheid van waterdamp.

VII.

Echte chinonen bevatten de bivalente groep O_2 .

VIII.

Echte chinonen hebben het vermogen, waterstof te onttrekken aan zoutzuur.

IX.

Zeer af te keuren is de algemeene gewoonte om bij thermochemische berekeningen de latente smeltingswarmte van kristalwater gelijk te stellen aan die van ijs.

X.

Vaste lichamen gaan aan hunne oppervlakte over in vloeibaren en gasvormigen staat, ook ver beneden de smeltingstemperatuur.

XI.

Ten onrechte beweert W. W. J. NICOL (Philosophical Magazine [5] XV blz. 93.)

„The solution of a salt in water is a consequence of the attraction of the molecules of water for a molecule of salt exceeding the attraction of the molecules of salt for one another.”

XII.

Bij het overgaan van een gas in den vloeibaren toestand vereenigen zich de gasmoleculen tot grootere groepen, die men vloeistofmoleculen zou kunnen noemen; deze laatsten vereenigen zich gewoonlijk weder tot grootere groepen bij den overgang in den vasten staat.

XIII.

Wanneer een gas wordt samengedrukt, doordien de wand van het vat naar binnen wordt bewogen, zal de beweging der moleculen, die tegen dezen laatste botsen, niet eenvoudig van richting veranderen onder behoud der oorspronkelijke snelheid (zooals zij zoude doen, wanneer de wand vast was), maar bovendien zal hunne snelheid vermeerderd worden met die van den wand op het oogenblik der botsing. Hierin ligt de verklaring van de verhooging der temperatuur bij de samendrukking van een gas.

XIV.

De formule van CLAUSIUS voor de dimensies van de eenheid van magnetisme in het electrostatisch stelsel: $[m_s] = [M^{1/2} L^{1/2} T^{-2}]$, is te verkiezen boven die van MAXWELL: $[m_s] = [M^{1/2} L^{1/2}]$ en boven die van HELMHOLTZ: $[m_s] = [M^{1/2} L^{1/2} T^{-1}]$.

XV.

De wijze, waarop CLAUSIUS de thermoëlectriciteit behandelt, is niet bevredigend.

XVI.

De interstellaire ruimte is niet vrij van materie.

XVII.

De hypothese van SIEMENS omtrent het onderhoud van de energie der zon is onhoudbaar.

XVIII.

FAYE'S verklaring der zonnevlekken is de beste.

XIX.

Het is wenschelijk de differentialen niet te beschouwen als oneindig kleine grootheden.

XX.

De hypothese van de ontwikkeling der vertebraten uit chaetopoden is onhoudbaar.

XXI.

Het bestaan van specitieke bacteriën is hoogst waarschijnlijk.

XXII.

Bij bevruchting heeft steeds vereeniging plaats van protoplasma afkomstig van twee verschillende cellen.

XXIII.

Kalkzouten, afgezet in planten, zijn aan de verdere stofwisseling onttrokken.

XXIV.

In de plantenwereld spelen bij de ontleding van koolzuur door de zonnestralen de blauwe en violette de hoofdrol, daarop volgen de gele en daarop wederom de roode.

XXV.

Het zonlicht heeft grooten invloed op de transpiratie der planten.

