Over de kleursverandering der chroomoxyde-zouten

G. DOUWER v. CLEEFF,

OVER DE KLEURSVERANDERING

DER CHROOMOXYDE-ZOUTEN.

OVER DE KLEURSVERANDERING DER CHROOMOXYDE-ZOUTEN.

Over de kleursverandering der chroomoxyde-zouten.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

DR. N. BEETS,

Hoogleeraar in de Theologische Faculteit,

MET TOESTEMMING VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT,

EN

VOLGENS BESLUIT DER WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

TE VERDEDIGEN

op Woensdag den 3den Juli 1878, des namiddags ten 2 ure,

DOOR

GERRIT DOIJER VAN CLEEFF,

GEBOREN TE MAKKUM.

UTRECHT,
J. VAN BOEKHOVEN.
1878.

AAN MIJNE OUDERS.

Hooggeachte ouders! dat mijn hart U dankt voor de vele opofferingen, die Gij U zoo liefderijk hebt getroost, om mij eene opleiding aan de Hoogeschool te verschaffen, daarvan behoeft dit voorwoord U niet te overtuigen. Toch gevoel ik mij gedrongen, U hier in het openbaar te danken voor alles, wat Gij steeds voor mij hebt gedaan.

Evenmin kan ik zwijgen tegenover U, Hooggel. Heeren, Professoren der Wis- en Natuurkundige Faculteit! Uwe hooggewaardeerde lessen, door mij op het college, in Natura's gezelligen kring ontvangen, zijn mij onvergetelijk. De bewijzen van Uwe vriendschappelijke gezindheid, die ik mocht ondervinden, stel ik op hoogen prijs.

In het bijzonder betuig ik mijne dankbaarheid aan hen, die mijne leermeesters in de scheikunde waren.

Bij de bewerking van dit proefschrift stond Uw beeld mij dikwerf voor den geest, onvergetelijke VAN KERCKHOFF! *Hoeveel heb ik niet aan Uw helder onderwijs, aan Uw vriendelijhen omgang te danken! Hooggel.* E. MULDER! *wees er van overtuigd, dat het onderwijs door U met zooveel belangstelling gegeven, door mij hoog wordt gewaardeerd. Niet gering is het voorrecht, Hooggel.* DIBBITS! *dat ik, gedurende den laatsten*

tijd van mijn studiejaren, tot U in nadere betrekking mocht geraken. Uwe wenken bij de bewerking van dit proefschrift, Uw hulp, mij zoo veelvuldig bewezen, bovenal Uw belangstellende vriendschap hebben mij meer aan U verplicht, dan ik hier kan uitdrukken. Schenk mij verder die vriendschap!

Hooggel. DE HOOP SCHEFFER! *houd U er van verzekerd, dat Uw geroemde hulpvaardigheid, ook aan mij zoo vriendelijk betoond, aan geen ondankbare werd bewezen.*

In Uwe vriendschap bij voortduring te mogen blijven deelen, vrienden van vroegeren en lateren tijd! wensch ik van ganscher harte; weemoedig denk ik terug aan onzen vriend P. MURRAY BAKKER, *die ons in het vorige jaar ontviel en van wien ik in deze dagen zooveel ware belangstelling had kunnen ondervinden. Moge de herinnering aan onzen studententijd de vriendschapsbanden, aan de akademie gelegd, ongeschonden bewaren!*

INHOUD.

INLEIDING.

Wanneer men in chroomoxyde-sulphaat op de gewone wijze het zwavelzuur wil bepalen, namelijk door de oplossing tot de kooktemperatuur te verhitten en met baryumchloride te praecipiteeren, wordt niet al het zwavelzuur onmiddellijk neêrgeslagen, zooals door LOEWEL [1]) het eerst is aangetoond. Filtreert men het gevormde baryumsulphaat af, dan scheidt zich, als men het heldere filtraat aan zich zelf overlaat, het overige baryumsulphaat langzaam af. Kookt men daarentegen het filtraat, dan geschiedt deze afscheiding sneller.

Een dergelijk verschijnsel vertoont een oplossing van chroomchloride, die verkregen is door chroomhydroxyde op te lossen in zoutzuur; bij behandeling met zilvernitraat wordt volgens PELIGOT [2]) eerst slechts ongeveer $^2/_3$ van de theoretische hoeveelheid zilverchloride neêrgeslagen.

Deze eigenschappen van chroomsulphaat en chroomchloride hangen samen met de algemeen bekende eigenschap van de meeste chroomoxyde-zouten, dat zij bij verhitting uit den violetten, kristalliseerbaren toestand in den groenen, niet

---

[1]) *Ann. Chim. Phys.* [3], 14, p. 244. *Observations sur quelques sels de chrome.*

[2]) *Ann. Chim. Phys.* [3], 14, p. 239. *Sur la composition du sesquichlorure de chrome.*

kristalliseerbaren overgaan [1]). Uit de violette oplossing van chroomsulphaat toch wordt door baryumchloride al het zwavelzuur, uit de violette oplossing van chroomchloride wordt door zilvernitraat al het chloor onmiddellijk verwijderd [2]). Eerst, wanneer deze zouten door verwarming in den groenen toestand zijn overgegaan, vertoonen zij bovengemelde afwijking.

De meeste chroomoxyde-zouten nu ondergaan bij verwarming eene verandering in scheikundige en natuurkundige eigenschappen. De kleur verandert; het absorptie-spectrum verandert [3]); het vermogen om te kristalliseeren verdwijnt. Sommigen keeren eerst langzaam uit den groenen in den violetten toestand terug, zooals chroomsulphaat, chroomkaliumaluin, chroomammoniumaluin; bij anderen, b.v. bij het nitraat, treedt de violette kleur bij de bekoeling onmiddellijk weder te voorschijn [4]).

---

[1]) Het feit, dat de violette chroomoxyde-zouten ook in andere omstandigheden dan onder den invloed der warmte in groene kunnen overgaan, bespreek ik in Hoofdstuk II, § 3.

[2]) LOEWEL, l. c.

[3]) Volgens H. W. VOGEL. (*Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe*, 1877, S. 245) bestaat het absorptie-spectrum eener verdunde *violette* oplossing van chroomaluin (1 : 100) uit een smallen absorptie-band in het rood tusschen de strepen B en C en een breeden absorptie-band in het oranje, geel en groen, zich uitstrekkende ongeveer van D tot E en bij D het donkerst, terwijl daarenboven het blauw gedeeltelijk en het violet geheel zijn geabsorbeerd. Bij de *groene* oplossing van chroomaluin van dezelfde sterkte (1 : 100) is het absorptie-spectrum in de hoofdzaak hetzelfde. De smalle absorptie-band tusschen B en C blijft onveranderd; de breede absorptie-band is echter een weinig naar het rood verschoven en het geheele rood is gedeeltelijk geabsorbeerd, terwijl ook van het blauw iets minder doorgelaten wordt. De *groene* oplossing absorbeert dus meer rood, oranje en blauw en laat meer groen door dan de *violette* oplossing. — Oplossingen van chroomsulphaat en van chroomchloride verhouden zich op dezelfde wijze.

[4]) Omtrent dezen overgang bij verschillende chroomzouten sprak COMMAILLE. *Journ. de Pharm. et de Chim.* [4], 11, p. 360. *Quelques expériences sur les sels de chrome.*

Prof. DIBBITS stelde mij voor, de vraag te onderzoeken, of wellicht de groene, niet kristalliseerbare chroomoxydezouten zich als colloïde-zelfstandigheden verhielden. Terwijl de proef, zooals later blijken zal, deze vraag ontkennend beantwoordde, meende ik in het verschil tusschen de verhouding van de violette en de groene zouten bij dialyse een middel te vinden, om de scheikundige veranderingen, die met de kleursverandering gepaard gaan, te leeren kennen. In hoeverre deze vooronderstelling bevestigd werd, wensch ik in dit proefschrift te bespreken.

Aan die bespreking laat ik een geschiedkundig overzicht voorafgaan van de onderzoekingen, die omtrent dit punt zijn gedaan, en van de verklaringen, welke uit die proeven zijn afgeleid.

HOOFDSTUK I.

GESCHIEDKUNDIG OVERZICHT.

Men heeft in verschillende omstandigheden de oorzaak van het verschil tusschen de violette en de groene zouten meenen te vinden.

Ze zijn: 1°. allotropie van het chroomoxyde;
2°. verschil in watergehalte van de beide zouten;
3°. overgang van neutrale in basische en zure zouten;
4°. ontleding van het dubbelzout in andere zouten, voor het bijzonder geval van chroom-kalium-aluin.

De gronden, waaruit men deze verklaringen meende te kunnen afleiden, wil ik kortelijk in chronologische orde bespreken.

§ 1. Allotropie van het chroomoxyde, de oorzaak van het verschil tusschen violette en groene chroomoxyde-zouten.

Zooals bekend is, gaat het chroomoxyde, dat in zuren oplosbaar is, bij gloeiing onder lichtontwikkeling over in een toestand, waarin het in zuren onoplosbaar is.

HEINRICH ROSE [1]) meende twee hiermede overeenkomstige wijzigingen bij het chroomchloride aan te treffen. De oplosbare verkreeg hij door chroomhydroxyde in zoutzuur op te lossen; bij indamping verkreeg hij hieruit eene massa, die niet volkomen van water bevrijd kon worden, zonder dat er in meerdere of mindere mate ontleding plaats had. Het onoplosbare chroomchloride verkreeg ROSE, in den vorm van fraaie, violette plaatjes, door verhitting van het oplosbare chloorchroom in een stroom van chloorgas, of door gloeiing van een mengsel van chroomoxyde en kool in een stroom van chloorgas (Methode van WÖHLER).

C. HERTWIG [2]) ging de verschillende vormen van de chroomaluin na. Vier wijzigingen meende hij te vinden:

a. $Cr_2O_{3a}\ 3\ SO_3 + K_2SO_4 + 24\ H_2O$.
b. $Cr_2O_{3b}\ 3\ SO_3 + K_2SO_4 + 2\ H_2O$.
c. $[Cr_2O_{3c}\ 3\ SO_3 + K_2SO_4]$ en
d. $[Cr_2O_{3c}\ 3\ SO_3] + [K_2SO_4]$.

a is de gewone violette chroomaluin. *b* zou een donkergroen poreus zout zijn, hetwelk ontstaat, wanneer chroomaluin in een platinakroes zoolang tot 200° wordt verhit, als er gewichtsverlies plaats heeft. Het is bij de gewone temperatuur onoplosbaar in water, zoutzuur en zwavelzuur, maar gaat, als men het met water kookt, langzamerhand in de oplosbare wijziging over. *Het derde zout* wordt volgens HERTWIG gevormd door het heldergroene poeder, dat zich uit een mengsel van een geconcentreerde oplossing van groene chroomaluin en zwavelzuur afzet, wanneer de temperatuur hiervan tot 200° wordt

---

[1]) POGG. *Ann.* 45, S. 183. (1838). *Ueber das Chlorchrom.*

[2]) POGG. *Ann.* 56, S. 95. (1842). *Ueber die in Wasser schwerlöslichen und unauflöslichen Modificationen des schwefelsauren Kali-Chromoxyd.*

verhoogd [1]). *d* eindelijk werd door HERTWIG verkregen door *b* tot 300° à 400° te verhitten. Het verschilt van *c* alleen hierin, dat het bij koking met water ontleed wordt in kaliumsulphaat en onoplosbaar chroomsulphaat.

HERTWIG schrijft het bestaan van al deze wijzigingen toe aan het bestaan van drie allotropische toestanden van chroomoxyde: een oplosbaar, een donkergroen, mocielijk oplosbaar en een onoplosbaar. Hij geeft dit in de formules aan door de teekens Cr_2O_{3a}, Cr_2O_{3b}, Cr_2O_{3c}.

De vraag daarlatende, of de verbindingen, door HERTWIG als wijzigingen van chroomaluin beschreven, werkelijk als scheikundige verbindingen bestaan, verwondert het mij, hoe ROSE en HERTWIG zich met deze verklaring konden tevreden stellen. Zij kenden alleen het gelijktijdig bestaan van verschillende chroomoxyden (HERTWIG nam er zelfs één meer aan, dan waartoe hij recht had) en van verschillende wijzigingen van de chroomoxyde-zouten, en zij besloten geheel willekeurig, dat het ééne verschijnsel de oorzaak van het andere was.

BERZELIUS [2]) nam, evenals HERTWIG, drie isomeere toestanden van het chroomoxyde aan. Hij noemt, behalve het groene, in zuren oplosbare chroomoxyde en het onoplosbare, waarin dit groene bij gloeiing overgaat, als derden toestand dien, waarin het een blauw hydraat en met zuren roode of violette zouten vormt. Hij verklaart het bestaan der twee eersten door de twee allotropische toestanden, waarin het chroom zelf voorkomen kan, en vraagt, of de derde wijziging van het chroomoxyde aan een derden, nog onbekenden toe-

---

[1]) M. TRAUBE (*Ann. der Chem. und Pharm.* 66, S. 87. *Ueber einige Chromverbindungen*) houdt dit zout voor een mengsel van chroomaluin met onoplosbaar rood chroomsulphaat.

[2]) POGG. *Ann.* 61, S. 1. (1844). *Ueber die Allotropie einfacher Körper als eine der Ursachen zur Isomerie ihrer Verbindungen.*

stand van het chroom of aan andere omstandigheden moet toegeschreven worden.

LOEWEL sprak in 1845 [1]) ook van drie isomeere wijzigingen van het chroomoxyde, die in de zouten voorkomen en aan de oplossingen dier zouten eene groene, eene blauwviolette of eene karmijnroode kleur geven.

FRÉMY [2]) deed een poging, om het verband, dat tusschen de wijzigingen van het chroomoxyde en van de zouten bestaat, op te sporen. Hij vond, naar hij meende, een belangrijk verschil tusschen het chroomhydroxyde, hetwelk hij met ammonia uit de violette oplossingen neêrsloeg, en dat, hetwelk hij met ammonia uit de groene oplossingen verkreeg. Het eerstgenoemde had, nadat het in het luchtledige was gedroogd, de samenstelling: Cr_2O_3, 9 H_2O en loste gemakkelijk op in azijnzuur, ammonia en verdunde potaschloog. Door verschillende omstandigheden werd het onoplosbaar in deze reagentiën: door de inwerking van kokend water, door de aanwezigheid van geconcentreerde zoutoplossingen, door langdurige aanraking met koud water, door voortdurende wrijving, door droging gedurende verscheidene dagen aan de lucht of in het luchtledige. Welke verandering het chroomoxyde eigenlijk onderging, wist FRÉMY niet. Verlies van water had er niet bij plaats en FRÉMY onderstelde daarom, dat het chroomoxyde in een isomeeren toestand overging. Oplosbaar chroomoxyde noemde hij *meta-chroomoxyde;* onoplosbaar enkel *chroomoxyde* [3]).

---

[1]) *Ann. Chim. Phys.* [3], 15, p. 47. *Note sur les chlorures de chrome.*

[2]) *Compt. rend.* 47, p. 883. (1859). *Recherches sur les sels de chrome.*

[3]) J. LEFORT (*Ann. der Chem. und Pharm.* 75, S. 106, uittreksel uit *Journal de Pharm.* [3], 18, p. 27, 1850) zegt, dat meta-chroomoxyde $Cr_2O_3 + 5\ H_2O$, chroomoxyde $Cr_2O_3 + 6\ H_2O$ is. LEFORT had boven zwavelzuur gedroogd, terwijl FRÉMY alleen in een stroom van droge lucht droogde. Behalve de twee genoemde hydraten nam LEFORT nog twee andere aan: $Cr_2O_3 + 7\ H_2O$ en $Cr_2O_3 + 9\ H_2O$.

Daar FRÉMY nu vond, dat ammonia uit de groene oplossing van een chroomoxyde-zout een hydroxyde neêrslaat, dat onoplosbaar is in verdunde potaschloog en ammonia, onderstelde hij, dat de overgang van *meta-chroomoxyde* in *chroomoxyde* de oorzaak is van de wijziging van de chroomoxyde-zouten bij verwarming. Hij voegde er bij, dat hij zich vooraf overtuigd had, dat bij de kleursverandering der oplossingen bij het koken geen vrij zuur of vrije basis optreedt. Het is jammer, dat FRÉMY niet vermeldt, op welke wijze hij zich van dit feit overtuigde.

Hoewel de verklaring van FRÉMY in hoofdzaak overeenkomt met die van ROSE en HERTWIG, zijn er toch eerst door de proeven van eerstgenoemden degelijke gronden voor aangevoerd. Zij is echter niet voldoende om de zaak volkomen te verklaren.

Vooreerst zou het weder een onbekende zaak zijn, wat het eigenlijk verschil tusschen de beide isomeere chroomoxyden uitmaakt. Bovendien vermeldt FRÉMY, dat het metachroomoxyde overgaat in een chroomoxyde, dat onoplosbaar is in verdunde potaschloog, ammonia en azijnzuur, terwijl hij van het chroomoxyde, hetwelk hij met ammonia uit de groene chroomoxyde-zouten neêrslaat, alleen zegt, dat het onoplosbaar is in verdunde potaschloog en ammonia, terwijl hij de verhouding tot azijnzuur verzwijgt. Nu heeft ETARD [1]) omtrent het laatste punt gevonden, dat dit chroomoxyde met een violetroode kleur oplost in azijnzuur, terwijl COMMAILLE [2]) beweert, dat het chroomhydroxyde, door ammonia uit eene groene oplossing van chroomaluin neêrgeslagen, met een violette kleur

---

[1]) *Journ. de Pharm. et de Chim.* [4], 22, p. 258. *Sur quelques réactions des sels de chrome.*

[2]) *Journ. de Pharm. et de Chim.* [4], 11, p. 360. *Quelques expériences sur les sels de chrome.*

in een overmaat van ammonia oplost, terwijl het hydroxyde, uit de groene oplossing van chroomchloride op dezelfde wijze verkregen, in een overmaat van ammonia onoplosbaar zou zijn.

Wanneer dus FRÉMY *meta-chroomoxyde* en *chroomoxyde*, daaruit verkregen, isomeeren noemt, omdat het laatste onoplosbaar is in 3 stoffen, waarin het eerste oplost, meen ik met recht te mogen betwijfelen, of dit onoplosbare chroomoxyde identisch is met het chroomoxyde uit de groene oplossingen, dat onoplosbaar is in één der genoemde stoffen, maar in de beide andere oplost. En zijn deze beide niet identisch, dan is FRÉMY'S hypothese onjuist.

§ 2. Verschil in watergehalte, de oorzaak van het verschil tusschen violette en groene chroomoxyde-zouten.

De bovenstaande verklaring werd het eerst gesteld door A. SCHRÖTTER. De aanleiding daartoe gaf hem een onderzoek omtrent de verhouding van chroomoxyde tot zwavelzuur [1]). «Chroomhydroxyde lost op in zwavelzuur en vormt daarmede eene groene, niet kristalliseerbare massa, die, als zij tot droog is ingedampt, er gomachtig uitziet en niet meer in water oplost.» Zooveel was er bekend omtrent chroomsulphaat; uit analogie met de andere sulphaten hield men het voor waarschijnlijk, dat chroomsulphaat de samenstelling $Cr_2O_3 + 3\ SO_3$ zou hebben.

SCHRÖTTER onderstelde, dat zwavelzuur met chroomoxyde meerdere zouten vormde. Tot dit vermoeden werd hij gebracht door de waarneming, dat eene oplossing van chroom-

---

[1]) POGG. *Ann.* 53, S. 513. (1841). *Ueber die schwefelsauren Chromoxydsalze.*

oxyde in eene groote overmaat van zwavelzuur bij temperatuursverhooging eensklaps de groene kleur verloor, terwijl er een bleek poeder neêrgeslagen werd, dat de kleur van perzikbloesem vertoonde. Daarentegen vertoonde eene met chroomoxyde verzadigde oplossing dit verschijnsel niet.

Inderdaad gelukte het aan SCHRÖTTER, om verschillende zouten te bereiden. Zoo vermeldt hij:

α) *een basisch zout:* $Cr_2O_3 + 2\ SO_3$.

Om dit te bereiden, verzadigde hij zwavelzuur met chroomhydroxyde, door ze langen tijd samen te koken. De groene vloeistof leverde, zoowel bij snelle als bij langzame indamping, eene groene, niet kristallijne massa [1]).

β) *een basisch zout:* $3\ Cr_2O_3 + 2\ SO_3$.

Dit zout zette zich in den vorm van een lichtgroen poeder af, wanneer SCHRÖTTER de oplossing van het zout α verwarmde of met water verdunde. De temperatuur, waarbij deze ontleding plaats had, was afhankelijk van de concentratie der vloeistof. B. v. eene oplossing van de dichtheid 1,219 kon tot de kooktemperatuur verhit worden, zonder dat er ontleding plaats had, eene oplossing van de dichtheid 1,166 werd ontleed bij 57°, eene andere van de dichtheid 1,034 bij 64°, enz. [2]).

γ) *een neutraal zout:* $Cr_2O_3 + 3\ SO_3$.

Dit is het reeds genoemde poeder, dat zich bij verwar-

---

[1]) H. SCHIFF (*Ann. der Chem. und Pharm.* 124, S. 157. (1862). *Ueber mehrsäurige Verbindungen der anorganischen Chemie*) vermeldt, dat hij een zout van dezelfde samenstelling verkrijgt, wanneer hij chroomhydroxyde en zwavelzuur in de vereischte verhouding bij elkander brengt of de inwerking slechts laat voortduren, totdat de zure reactie nog niet geheel verdwenen is. Handelt hij volgens SCHRÖTTER's opgave, dan verkrijgt hij meer basische zouten.

[2]) Aan H. SCHIFF gelukte het niet, om bij deze ontleding eene verbinding van constante samenstelling te verkrijgen (l. c.).

ming afzet uit de oplossing van chroomhydroxyde in eene groote overmaat van zwavelzuur [1]).

δ) *het neutrale zout:* $Cr_2O_3 + 3\ SO_3 + 15\ aq.$

SCHRÖTTER loste de hoeveelheid chroomhydroxyde, noodig om een neutraal zout te verkrijgen, in zwavelzuur op. Alkohol praecipiteerde uit de oplossing violette kristallen; de oplossing, aan zichzelve overgelaten, gaf schoone octaëders, maar de kristallisatie had langzaam plaats. Bij eene temperatuur van 65° à 70° ging de violette oplossing in eene groene over, zooals reeds bekend was voor de oplossing van violette chroomaluin.

De vroegere verklaring van deze kleursverandering als het gevolg van eene verandering in de plaatsing der moleculen («eine Veränderung in der Lage der Molecule») voldeed aan SCHRÖTTER niet. Hij meende langs den volgenden weg tot eene betere verklaring te komen. Hij droogde het zout, hetwelk door alkohol uit de violette oplossing was neêrgeslagen, bij 35°, ontleedde het en leidde daaruit de samenstelling af:

$$Cr_2O_3,\ 3\ SO_3 + 15\ H_2O.$$

SCHRÖTTER merkte hierbij op, dat de bepaling van het watergehalte niet volkomen nauwkeurig was. Wellicht had de alkohol een weinig water aan de kristallen onttrokken [2]).

---

[1]) TRAUBE (verg. bladz. 6) beweert, dat dit zout een zuur zout is:

$$2\ (Cr_2\ O_3,\ 3\ SO_3) + H_2O,\ SO_3.$$

SIEWERT (*Ann. der Chem. und Pharm.* 126, S. 86, 1863) verklaart, dat SCHRÖTTER en TRAUBE verschillende zouten bedoelen, en dat beider opgaven juist zijn.

[2]) Het watergehalte van chroomsulphaat wordt zeer verschillend opgegeven. Zoo geeft:

VON RICHTER (*Kurzes Lehrbuch der anorg. Chemie*, S. 371) op:

$$Cr_2\ (SO_4)_3 + 12\ H_2O;$$

KOLBE (*Kurzes Lehrbuch der anorg Chemie*, S. 513):

$$Cr_2\ O_6\ (SO_2)_3 + 15\ H_2O.$$

R. FITTIG (*Grundriss der anorg. Chemie*, S. 363) en A. ETARD (*Compt. rend.* 84, pag. 1089):

$$Cr_2\ (SO_4)_3 + 18\ H_2O.$$

Werd het violette zout tot 100° verhit, dan verloor het 10 moleculen kristalwater en smolt het tot een groene vloeistof, die bij uitdamping eene groene, gomachtige massa gaf. De overige 5 moleculen water, door SCHRÖTTER *constitutie-water* genoemd, konden eerst verwijderd worden bij een temperatuur, die hooger was dan het kookpunt van lijnolie. Het zout was dan overgegaan in de wijziging γ (bladz. 10).

SCHRÖTTER vindt nu het onderscheid tusschen de beide toestanden van de chroomoxyde-zouten hierin, dat in de blauwe wijziging een zeker aantal moleculen water zich met het zout verbonden hebben, die uittreden, wanneer het zout in de groene wijziging overgaat. Deze scheiding heeft in de oplossing reeds bij 65° plaats.

Gronden voor zijne onderstelling ontleent SCHRÖTTER aan de volgende feiten: 1°. Uit de groene oplossing kan men geen kristallen verkrijgen, terwijl het zout in de blauwe wijziging in kristallen met een bepaald watergehalte optreedt.

2°. De blauwe wijziging wordt groen bij de temperatuur, waarbij zij water begint te verliezen, en

3°. Als men in een reageerbuisje op een niet te geconcentreerde oplossing van chroomaluin absoluten alkohol giet, zoodanig, dat de vloeistoffen zich slechts weinig vermengen en er geen praecipitatie plaats heeft, wordt de vloeistof van boven naar beneden langzamerhand groen.

Chroomkaliumaluin en chroomammoniumaluin verhielden zich volgens SCHRÖTTER ten opzichte van de kleursverandering als chroomsulphaat. Chroomammoniumaluin verloor bij 100° 18 moleculen water en werd eene groene massa, waaruit de overige 6 moleculen water eerst bij verhitting tot 300° verdreven konden worden. Tot zoover SCHRÖTTER.—

Vraagt men zich af, of de drie genoemde feiten voldoende argumenten vormen, om SCHRÖTTER'S verklaring als de

ware aan te nemen, dan moet m. i. het antwoord ontkennend zijn.

Immers ad 1°: uit het vermogen van de violette kristallen om te kristalliseeren volgt niet, dat de groene, amorphe zouten minder constitutie-water moeten bevatten.

ad 2°. Hieruit volgt alleen, dat er wateruittreding plaats heeft, niet dat deze de oorzaak van den overgang is.

ad 3°. Uit deze proef mag men niet afleiden, dat de wateronttrekkende kracht van den alkohol het violette zout in de groene wijziging doet overgaan.

A priori schijnt het reeds vreemd, dat absolute alkohol uit een geconcentreerde violette oplossing van chroomsulphaat, chroomkaliumaluin en chroomammoniumaluin het zout onveranderd met een violette kleur neêrslaat (een feit, ook door SCHRÖTTER zelven medegedeeld), terwijl absolute alkohol uit een verdunde oplossing, waar zooveel meer water aanwezig is, juist aan het zout het kristalwater zou onttrekken. Verder strijdt tegen SCHRÖTTER's opvatting het feit, dat toevoeging van geconcentreerd zwavelzuur bij eene violette oplossing van chroomaluin de kleur daarvan niet verandert, zoo men zorg draagt, dat zulks niet door verwarming plaats hebben kan [1]).

KRÜGER [2]) merkte reeds in 1844 op, dat er een dieper ingrijpende reactie plaats heeft, omdat absolute alkohol uit de violette oplossing van chroomkaliumaluin het zout onveranderd in samenstelling neêrslaat, uit de groene oplossing daarentegen een siroopachtige vloeistof, terwijl de kleurlooze,

---

[1]) GRAHAM-OTTO's *Ausführl. Lehrb. der Chemie.* IVte Aufl. IIter Bd. IIIte Abth. S. 137.

[2]) POGG. *Ann.* 61, S. 218. *Ueber die Farbenveränderung, welche das neutrale schwefelsaure Chromoxyd in der Auflösung in Wasser durch Erhitzen bis zum Kochpunkt erleidet.*

bovenstaande alkohol vrij zuur zou bevatten. Op deze mededeeling kom ik later terug. SIEWERT kookte gekristalliseerd chroomsulphaat met absoluten alkohol en merkte geen ontleding op. Bij herhaling van SCHRÖTTER's proef (toevoeging van absoluten alkohol bij eene niet te geconcentreerde oplossing van chroomaluin) zag ik, dat de kleur nog niet groen was geworden, toen de oplossing gedurende drie maanden had gestaan.

LOEWEL, die in 1845 [1]) het verschil tusschen de toestanden van de chroomoxyde-zouten toeschreef aan de isomerie van het chroomoxyde, kwam in 1855 tot een ander denkbeeld [2]), met de meening van SCHRÖTTER overeenstemmende. Hij plaatste chroomaluin-kristallen in een medium, dat door Ca O of door H_2SO_4 werd gedroogd. Onder deze omstandigheden verloren zij 12 moleculen kristalwater. Loste hij ze in dezen toestand in water op, dan werd de oplossing violet gekleurd en baryumchloride praecipiteerde onmiddellijk al het zwavelzuur. De kristallen bevonden zich dan nog in den violetten toestand.

Wanneer LOEWEL de bedoelde kristallen, die nog 12 moleculen water bevatten, tot 80° à 90° verhitte, ondergingen zij geen gewichtsvermindering. Werden zij daarentegen tot 100° verhit, dan trad het overige water langzaam uit en werd het zout groen. Uit de oplossing van dit zout, dat 15 à 18 mol. kristalwater verloren had, sloeg baryumchloride het zwavelzuur niet onmiddellijk volkomen neder.

Wanneer LOEWEL de temperatuur geregeld liet stijgen, gelukte het hem, om bij verhitting tot 300° à 350° eene watervrije groene massa te verkrijgen, die in water oploste.

---

[1]) Zie bladz. 7.

[2]) *Ann. Chim. Phys.* [3], 44, p. 313. *Observations sur la sursaturation des dissolutions salines.*

Tot nog hoogere temperatuur verhit werd zij onoplosbaar in water, terwijl er tevens een begin van ontleding plaats had.

LOEWEL verhitte nog chroomaluin-kristallen in bijna gevulde, toegesmolten glazen buizen in kokend water gedurende een half uur. Daarna brak hij de buis, nam een gedeelte der siroopachtige vloeistof, die nog dezelfde samenstelling moest hebben als het oorspronkelijke zout, en plaatste het in een medium, dat door CaO werd gedroogd. Na 10 à 12 dagen had de groene vloeistof een gewichtsvermindering ondergaan, die overeenkwam met het uittreden van 18 moleculen water. In dezelfde omstandigheden had violette chroomaluin 12 moleculen water verloren. Een dergelijke groene massa, die slechts 6 moleculen constitutie-water bevatte, verkreeg LOEWEL, toen hij oplossingen van chroomaluin gedurende verscheidene dagen aan een temperatuur van 60° à 70° had blootgesteld en daarna tot droog indampte. Vreemd is het, dat chroomaluin in oplossing het kristalwater bij eene lagere temperatuur zou verliezen dan in vasten toestand.

LOEWEL leidt uit deze feiten de gevolgtrekking af, dat SCHRÖTTER terecht beweerde, dat de twee wijzigingen van het chroomsulphaat eene verschillende hoeveelheid gebonden water bevatten. Hij neemt daarenboven eene zekere wijziging in de moleculaire constitutie aan, die zich openbaart in de gedeeltelijke praecipitatie met baryumchloride.

Op de vraag, of de overgang van violette in groene chroomoxydezouten wordt teweeggebracht door uittreding van water, moet m. i. het antwoord ontkennend blijven luiden. Dat chroomsulphaat, chroomammoniumaluin en chroomkaliumaluin minder gebonden water bevatten in de groene dan in de violette wijziging, moge door SCHRÖTTER en LOEWEL aangetoond zijn, bij de wijzigingen van het chroomchloride is dit niet aangetoond. Zeer moeielijk zal dit onderzoek

zijn, omdat violette kristallen van Cr_2Cl_6, die een violette oplossing geven, niet bekend zijn. Bovendien bestaan er feiten, die door een verschil in watergehalte alléén niet verklaard kunnen worden.

§ 3. De splitsing van het neutrale zout in zure en basische zouten, de oorzaak van het verschil tusschen de violette en de groene chroomoxyde-zouten.

KRÜGER [1]) verklaarde zich tegen de hypothese van SCHRÖTTER, omdat absolute alkohol uit eene violette oplossing van chroomaluin het violette zout onveranderd in samenstelling neêrsloeg, uit de groene oplossing daarentegen een olieachtige vloeistof, terwijl de bovenstaande, kleurlooze alkohol vrij zwavelzuur bevatte. Bijzonderheden geeft hij zeer weinig aan; hij vermeldt, dat hij tweemalen 2 gram chroomaluin in water oploste, de oplossing door koking groen maakte en met alkohol vermengde. De bovenstaande alkohol was kleurloos en bevatte 0,092 en 0,088 gram SO_3. Hij leidde er de hypothese uit af, dat bij den overgang van de violette in de groene wijziging zich vrij zuur en een basisch zout vormden. Op grond van eigen proeven betwijfel ik het, of de bovenstaande alkohol, zooals KRÜGER aangeeft, wel altijd volkomen kleurloos wordt, en in geval er vrij zuur aanwezig was, zou ik geneigd zijn om aan te nemen, dat zijne chroomaluin niet volkomen van zwavelzuur was bevrijd.

KRÜGER's hypothese schijnt weinig de aandacht getrokken te hebben. LOEWEL (1855) [2]) smolt chroomaluin bij 100° in toegesmolten buizen en verhitte ze daarna tot 200°. Uit

---

[1]) Zie bladz. 13.

[2]) *Ann. Chim. Phys.* [3], 44, p. 313. *Observations sur la sursaturation des dissolutions salines.*

het feit, dat zich uit de groene vloeistof niets afzette, leidt hij af, dat chroomaluin zich bij die temperatuur niet in vrij zwavelzuur, kaliumsulphaat en een onoplosbaar basisch zout splitst, zooals kaliumaluminiumsulphaat doet. Of in het algemeen een splitsing plaats kon hebben, zonder dat juist een *onoplosbaar* basisch zout behoeft te ontstaan, daarover spreekt hij niet. FRÉMY (1859) [1]) vermeldt alleen, dat hij zich overtuigde, dat er geen vrij zuur of vrije basis optrad, maar KRÜGER's naam, verbonden aan zijne hypothese, vind ik ook bij hem niet vermeld.

Eerst in 1863 werd de al of niet gegrondheid van KRÜGER's hypothese nagegaan. SIEWERT [2]) deed een onderzoek omtrent de verhouding van chroomaluin tot absoluten alkohol en van chroomsulphaat tot absoluten alkohol en aether. Zijne resultaten wil ik in het kort mededeelen.

Chroomaluin-kristallen, met absoluten alkohol overgoten, bleven onveranderd en waren zelfs na verscheidene dagen niet ontleed.

Uit de *violette oplossing* praecipiteerde absolute alkohol (SIEWERT voegde altijd 20 C.C. absoluten alkohol bij 10 C.C. der oplossing, welke laatste van verschillende sterkte genomen werd) 96,77°/₀, 96,76°/₀ en 95,69°/₀ van het opgeloste zout in onveranderden staat. Had de oplossing daarentegen eenigen tijd gestaan, dan nam de hoeveelheid zout, die door alkohol werd neergeslagen, langzamerhand af. SIEWERT leidde hieruit af, dat ook zonder temperatuursverhooging het zout in oplossing eene verandering ondergaat.

Uit de *groene oplossing* praecipiteerde absolute alkohol, zooals ook KRÜGER had gevonden, eene olieachtige vloeistof.

---

[1]) Zie bladz. 8.

[2]) *Ann. der Chem. und Pharm.* 126, S. 86. *Ueber die Farbenveränderungen der Chromoxydsalzlösungen.*

De hoeveelheid van dit praecipitaat veranderde met de sterkte der oplossing en ook met den duur van den tijd, gedurende welken SIEWERT de oplossing van chroomaluin liet koken. De volgende tabel geeft een overzicht van zijne proeven:

	I	II	III	IV
Hoeveelheid opgelost zout in grammen:	1,6741.	1,9120.	1,9120.	1,9120.
Duur van het koken:	2 uren.	1 uur.	3 uren.	5 uren.
Gewicht van het praecipitaat, luchtdroog gewogen, in grammen:	0,8010.	0,9510.	0,8726.	0,4690.
Gewicht van het praecipitaat zonder water, in grammen:	0,5835.	0,6842.	0,6408.	0,3052.

SIEWERT loste de siroopachtige vloeistof in water op, terwijl hij zoutzuur toevoegde [1]), en bepaalde de samenstelling er van. De procentische samenstelling van het watervrije praecipitaat geeft de volgende tabel:

	I	II	III		IV
SO_3:	53,21 %.	52,79 %.	52,65 %.		52,38 %.
Cr_2O_3:	26,93 %.	27,29 %.	26,59 %.	(26,75) %.	27,77 %.
K_2O:	19,86 %.	19,92 %.	20,76 %.	(20,59) %.	20,34 %.

SIEWERT leidde hieruit af, dat op 18 moleculen SO_3 voorkwamen 5 moleculen Cr_2O_3 en 6 moleculen K_2O. Toen ik de cijfers van SIEWERT narekende, verkreeg ik:

	I	II	III	IV
SO_3:	18,89 mol.	18,50 mol.	18,82 mol.	18,37 mol.
Cr_2O_3:	5,00 » .	5,00 » .	5,00 » .	5,00 »
K_2O:	6,00 » .	5,95 » .	6,26 » .	6,07 »

waaruit m. i. volgt, dat het praecipitaat geen standvastige

---

[1]) Toen ik de proeven van SIEWERT herhaalde, loste ik het siroopachtige praecipitaat altijd zonder toevoeging van zoutzuur in water op.

samenstelling had. De samenstelling werd volgens SIEWERT het best uitgedrukt door de formule: $6\ K_2SO_4 + 5\ Cr_2O_3$, $12\ SO_3$, hoewel hij opmerkt, dat deze formule misschien een mengsel van verbindingen voorstelt.

Verder bepaalde SIEWERT de samenstelling van hetgeen nog in den alkohol was opgelost, zeer goed als contrôle voor zijne bepalingen, maar van geen waarde, om daaruit eene formule af te leiden.

Gekristalliseerd blauw chroomsulphaat werd door koking met absoluten alkohol niet ontleed. In de *groene oplossing* bracht absolute alkohol geen praecipitaat te weeg; aether sloeg daarentegen een siroopachtige vloeistof neder, waarvan de samenstelling weder het best overeenkwam met de formule: $5\ Cr_2O_3$, $12\ SO_3$.

Uit deze gegevens leidt SIEWERT nu af, dat bij den overgang van de violette zouten in groene een dieper ingrijpende reactie plaats heeft, dan men vroeger meende. De oorzaak van de wijziging zou gelegen zijn in de neiging, die het chroomoxyde met alle sesquioxyden gemeen heeft, om liever basische en zure zouten dan neutrale zouten te vormen.

Het feit, dat eene oplossing van neutraal chroomsulphaat groen wordt, wanneer ze bij de gewone temperatuur bij behandeling met chroomhydroxyde daarvan een weinig opneemt, pleit voor de juistheid der onderstelling, dat neutrale zouten violet, basische zouten groen zijn gekleurd.

Men moet echter in het oog houden, dat, gelijk SIEWERT zelf opmerkt, de door hem aangetoonde splitsingsproducten de gevolgen kunnen zijn van een secundaire reactie, door den alkohol veroorzaakt, en dat men niet mag aannemen, dat in eene oplossing de verbindingen, die alkohol daaruit neêrslaat, reeds vooraf bestaan. In allen gevalle is de vraag naar de oorzaak van de kleursverandering der chroomoxyde-zouten door SIEWERT niet beslist beantwoord.

Evenmin is dit het geval met de proeven, door TICHBORNE [1]) medegedeeld. Hij verhitte oplossingen van zouten van verschillende sesquioxyden in toegesmolten glazen buizen tot zeer hooge temperaturen en zag daarbij een praecipitaat ontstaan. Oplossingen van chroomsulphaat en van chroomkaliumaluin werden tot 177° verhit; er ontstonden basische praecipitaten, waarvan TICHBORNE echter geene analysen mededeeld. Een dergelijk praecipitaat zou ook ontstaan, wanneer een verdunde oplossing van de eene of andere chroomaluin in kokend water wordt geschonken. Het praecipitaat lost bij afkoeling weder op en zou eveneens oplossen, hetgeen zeer vreemd schijnt, wanneer men voortgaat, de oplossing van chroomaluin in de kokende vloeistof te gieten.

Uit deze feiten en het feit, dat violette zouten groen worden bij toevoeging van een alkali, volgt volgens TICHBORNE, dat de groene kleur in chroomoxyde-zouten veroorzaakt wordt door het optreden van een basisch zout («to the basylous condition»). Neemt men in aanmerking, dat LOEWEL [2]) geen praecipitaat bemerkte, toen hij oplossingen van chroomkaliumaluin in toegesmolten buizen tot 200° verhitte, dan mag aan TICHBORNE's mededeeling geen beslissende waarde worden toegekend, voordat hij in getallen de samenstelling van het bedoelde praecipitaat heeft medegedeeld.

§ 4. Verklaring van Fischer en van Jacquelain.

Volledigheidshalve vermeld ik, dat eerst FISCHER en later JACQUELAIN in de splitsing van de chroomaluin de oorzaak

---

[1]) *Chem. News*, 24, p. 209. *Report on the molecular dissociation by heat of compounds in solution.* (1871).

[2]) Zie bladz. 16.

van de kleursverandering zagen. FISCHER [1]) onderstelde eene splitsing in chroomsulphaat en kaliumsulphaat; JACQUELAIN [2]) meende, dat in bepaalde omstandigheden chroomaluin zich splitst volgens de formule:

$$3\ Cr_2(SO_4)_3\ K_2SO_4 = 2\ K_2SO_4 + \{3\ Cr_2\ (SO_4)_3,\ K_2\ SO\ .$$

LOEWEL [3]) toonde het onjuiste van deze meening aan. Hij vond, dat groene oplossingen van chroomaluin, hoe geconcentreerd zij ook waren, zelfs die, waarin de kristallen alleen in hun kristalwater waren opgelost, niet de geringste hoeveelheid K_2SO_4 afzetten, wanneer zij in toegesmolten buizen werden verhit.

Maar ingeval LOEWEL deze proeven niet had gedaan, zou toch de verklaring van FISCHER of JACQUELAIN niet aangenomen kunnen worden, omdat zij alleen op de dubbelzouten van toepassing kan zijn, en dus geen verklaring kan geven van eene eigenschap, die aan de chroomoxyde-zouten in het algemeen toekomt.

---

[1]) KASTNER'S *Archiv.* 14, S. 164. (1828). *Zur nähern Kenntniss der Chromsalze.*

[2]) *Compt. rend.* 24, p. 439. (1847). *Etude sur l'alun de chrome.*

[3]) *Ann. Chim. Phys.* [3], 44, p. 313. *Observations sur la sursaturation des dissolutions salines.*

HOOFDSTUK II.

EIGEN ONDERZOEK.

§ 1. Dialyse van chroomoxyde-zouten.

a. *Dialyse van chroomkaliumaluin.*

In de eerste plaats onderzocht ik, of de groene, niet kristalliseerbare chroomoxyde-zouten zich bij dialyse als colloïde-zelfstandigheden verhielden.

Het zal echter noodig zijn, om, voordat ik de proeven zelve vermeld, eenige mededeelingen te doen omtrent de wijze, waarop zij genomen werden. Als dialysatoren gebruikte ik trechters, waarvan de openingen werden overspannen met perkamentpapier, dat door middel van twee caoutchoucringen werd vastgehouden. Door eerst gedestilleerd water binnen de trechters te brengen en ze daarmede gedurende een half uur te laten staan, overtuigde ik mij, dat de sluiting volkomen was. Waar het niet uitdrukkelijk anders wordt vermeld, had de dialyse gedurende 24 uren plaats, terwijl bij het begin der proef de vloeistof binnen den dialysator steeds 100 C.C., die buiten den dialysator 250 C.C. bedroeg.

Twee voorloopige proeven werden met chroomkaliumaluin verricht. Twee malen loste ik 7,5 gr. van dit zout op tot 94 C.C. oplossing, de eene helft bij de gewone temperatuur,

de andere helft, door ze in een kolfje te verwarmen en gedurende eenige minuten te koken, zoodat de vloeistof volkomen groen was geworden. Ik nam twee trechters, wier openingen zoo weinig mogelijk van elkander verschilden, en bracht daarom de violette oplossing in een trechter, waarvan de opening een middellijn van 13,6 c.M. (dezen trechter noem ik voortaan *dialysator A*) had. De opening van den anderen trechter (voortaan *dialysator B* genoemd) had een middellijn van 13,3 c.M.

Toen ik na afloop der dialyse de buitenste vloeistoffen uitdampte en gloeide (zoodat het chroomsulphaat ontleed was), woog het overblijvende van de violette oplossing 1,70 gram, dat van de groene 1,92 gram. Daarop verwisselde ik de trechters en gebruikte twee oplossingen van dezelfde concentratie; thans woog het overblijvende van de buitenste violette vloeistof 1,63 gram, dat van de buitenste groene vloeistof 1,86 gram. Bij de groene chroomaluin-oplossing had dus in sterkere mate dialyse plaats dan bij de violette oplossing van hetzelfde zout.

Het scheen mij thans niet van belang ontbloot, om de samenstelling van de vloeistoffen buiten de dialysatoren na te gaan. Het was immers waarschijnlijk, dat het kaliumsulphaat zich in de beide oplossingen gelijk zou verhouden, en misschien zou dit onderzoek een nieuw punt van verschil tusschen de beide wijzigingen van het chroomoxyde-zout aan het licht brengen.

Vooraf moet ik nog vermelden, dat de groene vloeistof, nadat zij gekookt was, altijd tot dezelfde temperatuur werd afgekoeld, die de violette oplossing had. Dan eerst werd zij in den dialysator gebracht. Daar de dialyse der beide vloeistoffen gedurende denzelfden tijd geschiedde en de dialysatoren nevens elkander geplaatst waren, verkeerden beide vloeistoffen in volkomen gelijke omstandigheden. De temperatuur

van het vertrek werd door een thermometer aangegeven, die in de onmiddellijke nabijheid der dialysatoren was opgehangen.

Ik gebruikte goed gevormde, niet verweerde kristallen; eene analyse leerde, dat zij bevatten:

Cr_2O_3 :	15,38%.	berekend:	15,31%.
SO_3 :	32,35%.	»	32,03%.
K_2O :	9,55%.	»	9,41%.

De kristallen werden fijngewreven, gedurende een korten tijd tusschen filtreerpapier geperst en dan afgewogen. Bij de proeven zelve vermeld ik de hoeveelheid van het zout, die daarbij in de violette en in de groene vloeistof was opgelost en steeds voor beide even groot was. Na afloop der dialyse werd het volumen der buitenste oplossingen in een maatglas tot 250 C.C. gebracht en in verschillende gedeelten hiervan bepaalde ik het chroomoxyde, het kaliumsulphaat en het zwavelzuur. Het chroomoxyde werd bepaald door bij de oplossing, die in een bekerglas, eene porceleinen, of eene platina-schaal tot de kooktemperatuur was verhit, ammonia te voegen, het neêrgeslagen chroomhydroxyde uit te wasschen, te drogen en te gloeien en als Cr_2O_3 te wegen. In het filtraat, met het waschwater vereenigd, werd door praecipitatie met baryumchloride het zwavelzuur bepaald, of het filtraat en het waschwater werden tot droog verdampt, het residu met ammoniumcarbonaat gegloeid en op deze wijze het K_2SO_4 gewogen. Uit de gevonden getallen berekende ik de hoeveelheden chroomoxyde, zwavelzuur en kaliumsulphaat, die in de totale hoeveelheid der buitenste vloeistoffen voorkwamen.

1.

8,332 gr. chroomkaliumaluin. Temperatuur 10°—15°.

Dialysator A.

De *buitenste violette* vloeistof bevatte:

0,4887 gr. Cr_2O_3 = 38,32 % [1]).
0,9100 gr. K_2SO_4 = 62,69 %.
3,408 gr. $BaSO_4$.

Dialysator B.

De *buitenste groene* vloeistof bevatte:

0,3625 gr. Cr_2O_3 = 28,40 %.
0,9700 gr. K_2SO_4 = 66,82 %.
2,980 gr. $BaSO_4$.

Deelt men de gevondene gewichten door de respectieve moleculair-gewichten van Cr_2O_3, K_2SO_4 en $BaSO_4$, dan verkrijgt men de verhouding van het aantal der moleculen van ieder der drie bestanddeelen. De op deze wijze verkregene quotiënten, met 1000 vermenigvuldigd, geven:

Aantal moleculen:

3,194 Cr_2O_3.
5,299 K_2SO_4 = 5,299 K_2O.
14,626 $BaSO_4$ = 14,626 SO_3.

Op 1 *molecule* Cr_2O_3 kwamen dus voor:

$$\frac{14,626-5,299}{3,194} = 2,94 \text{ molecu-}$$
len SO_3.

Aantal moleculen:

2,369 Cr_2O_3.
5,575 K_2SO_4 = 5,575 K_2O.
12,789 $BaSO_4$ = 12,789 SO_3.

Op 1 *molecule* Cr_2O_3 kwamen dus voor:

$$\frac{12,789-5,575}{2,369} = 3,04 \text{ molecu-}$$
len SO_3.

2.

7,938 gr. chroomkaliumaluin. Temperatuur 10°—13°.

Over dialysator A werd nieuw papier gespannen; dialysator B werd afgewasschen en onveranderd gebruikt.

---

[1]) Deze getallen drukken uit, hoeveel p. c. van de totale hoeveelheden van het chroomoxyde en van het kaliumsulphaat in de buitenste vloeistoffen werd gevonden.

Dialysator B.

De *buitenste violette* oplossing bevatte:

0,1500 gr. Cr_2O_3 = 12,34 %.
0,8280 gr. K_2SO_4 = 59,87 %.
1,801 gr. $BaSO_4$.

Aantal moleculen:

0,980 Cr_2O_3.
4,750 K_2SO_4 = 4,750 K_2O.
7,720 $BaSO_4$ = 7,720 SO_3.

Op 1 *molecule* Cr_2O_3 kwamen dus in de *buitenste violette* vloeistof voor:

$$\frac{7,720-4,750}{0,980} = 3,03 \text{ moleculen } SO_3.$$

Dialysator A.

De *buitenste groene* oplossing bevatte:

0,4405 gr. Cr_2O_3 = 36,23 %.
0,9070 gr. K_2SO_4 = 65,58 %.
3,391 gr. $BaSO_4$.

Aantal moleculen:

2,870 Cr_2O_3.
5,210 K_2SO_4 = 5,210 K_2O.
14,550 $BaSO_4$ = 14,550 SO_3.

Op 1 *molecule* Cr_2O_3 kwamen dus in de *buitenste groene* vloeistof voor:

$$\frac{14,550-5,210}{2,870} = 3,24 \text{ moleculen } SO_3.$$

Wij zien, dat in de buitenste violette vloeistof de verhouding tusschen Cr_2O_3 en SO_3 (nadat wij van de totale hoeveelheid SO_3 het gedeelte hebben afgetrokken, hetwelk met K_2O was verbonden) dezelfde is, als die in het neutrale chroomsulphaat. De violette chroomaluin verhoudt zich dus bij dialyse, zooals de dubbelzouten gewoonlijk doen: zij verhouden zich als een *mengsel* van twee zouten, en de beide samenstellende zouten dialyseeren in verschillende mate.

Het verschil in de samenstelling van de buitenste groene oplossing bij 1 en 2 maakte het echter noodig, daaromtrent meer proeven te doen.

3.

8,458 gr. chroomkaliumaluin. Temperatuur 10°—16°.

De beide trechters werden van nieuw perkamentpapier voorzien.

Dialysator B.	*Dialysator* A.
De *buitenste violette* vloeistof bevatte:	De *buitenste groene* vloeistof bevatte:
0,4287 gr. Cr_2O_3 = 33,10 %.	0,4920 gr. Cr_2O_3 = 37,96 %.
0,8974 gr. K_2SO_4 = 60,92 %.	0,9065 gr. K_2SO_4 = 61,54 %.

Ofschoon deze proef onvolledig is, verdient zij toch vermeld te worden met het oog op het resultaat van de proeven 2 en 4. Bij 2 en 4 toch zien wij een aanmerkelijke vermindering aan Cr_2O_3 in de buitenste violette vloeistof, terwijl de hoeveelheid K_2SO_4 niet belangrijk afwijkt van die, welke ik bij 1, 3 en 5 vind. De violette oplossing is bij 2 en 4 in aanraking met perkamentpapier, waarmede in de vorige proef de groene oplossing in aanraking was geweest. Zelfs wanneer het perkamentpapier door onvolkomene uitwassching nog groen chroomsulphaat in zijne poriën bevatte, is het opmerkelijk, dat hierdoor alleen het chroomsulphaat, niet het kaliumsulphaat wordt tegengehouden. Bovendien heeft bij 4 de dialyse van de groene chroomaluin even sterk plaats door het perkamentpapier, waarmede bij de vorige proef de violette oplossing was in aanraking geweest.

4

8,458 gr. chroomkaliumaluin. Temperatuur 11°—16°.
De dialysatoren werden afgewasschen en verwisseld.

Dialysator A.	*Dialysator* B.
De *buitenste violette* vloeistof bevatte:	De *buitenste groene* vloeistof bevatte:
0,2375 gr. Cr_2O_3 = 18,33 %.	0,4305 gr. Cr_2O_3 = 33,24 %.
0,8940 gr. K_2SO_4 = 60,69 %.	0,9260 gr. K_2SO_4 = 62,86 %.
	3,4750 gr. $BaSO_4$.

Aantal moleculen:

2,810 Cr_2O_3.

5,320 K_2SO_4 = 5,320 K_2O.

14,950 $BaSO_4$ = 14,950 SO_3.

Deze *buitenste groene* vloeistof bevatte dus op 1 *molecule* Cr_2O_3:

$$\frac{14,950 - 5,320}{2,810} = 3,42$$ *moleculen* SO_3.

Om echter van de storing, die zich bij 2 en 4 vertoonde, vrij te zijn, gebruikte ik voortaan bij iedere dialyse nieuw perkamentpapier.

5.

8,5 gr. chroomkaliumaluin. Temperatuur 9°—13°.

Dialysator A.

De *buitenste violette* oplossing bevatte:

0,4540 gr. Cr_2O_3 = 34,87 %.

0,8885 gr. K_2SO_4 = 60,01 %.

Dialysator B.

De *buitenste groene* oplossing bevatte:

0,5090 gr. Cr_2O_3 = 39,10 %.

0,9455 gr. K_2SO_4 = 63,86 %.

3,7225 gr. $BaSO_4$.

Aantal moleculen:

3,320 Cr_2O_3.

5,430 K_2SO_4 = 5,430 K_2O.

15,970 $BaSO_4$ = 15,970 SO_3.

Op 1 *molecule* Cr_2O_3 kwamen dus in deze *buitenste groene* vloeistof voor:

$$\frac{15,970 - 5,430}{3,320} = 3,17$$ *moleculen* SO_3.

Uit vier van deze proeven blijkt, dat bij de groene vloeistof meerdere diffusie van het chroomsulphaat plaats heeft dan bij de violette vloeistof. Het kaliumsulphaat schijnt zich bij beide vloeistoffen gelijk te verhouden, hoewel ik altijd vond, dat bij de groene vloeistof een weinig meer was gedialyseerd. Bovendien kwamen hier in de buitenste vloeistof op 1 molecule Cr_2O_3 meer dan 3 moleculen SO_3 voor (nadat natuurlijk eerst het SO_3, in K_2SO_4 aanwezig, in rekening was gebracht), zoodat zij, behalve kaliumsulphaat, zuur chroomsulphaat bevatte. Dit verschijnsel bracht er mij toe, om de geschiedenis van de wijzigingen der chroomoxyde-zouten door den invloed der warmte na te gaan. Tusschen de hypothese, door KRÜGER gesteld [1]), waarvoor ook SIEWERT, nadat hij ze eenigzins wijzigde, gronden had aangevoerd [2]), en de uitkomsten van mijne proeven meende ik eenig verband te ontdekken. Ik besloot daarom de dialyse van chroomoxydezouten met het oog op deze kwestie voort te zetten, en niet alleen de buitenste maar ook de binnenste vloeistof te onderzoeken.

Om de nauwkeurigheid van mijne proeven te kunnen beoordeelen, bepaalde ik tevens de totale hoeveelheid van het gevondene Cr_2O_3, SO_3 en K_2SO_4. Ook omtrent SIEWERT'S mededeeling deed ik enkele proeven, die ik later vermeld. (bladz. 41.)

6.

10 gram chroomkaliumalun. Temperatuur 6°—14°.
Alleen eene *groene* oplossing in den dialysator.

---

[1]) Zie bladz. 16.
[2]) Zie bladz. 19.

De *binnenste vloeistof* bevatte:

1,1273 gr. Cr_2O_3.
0,6686 gr. K_2SO_4.
5,7946 gr. $BaSO_4$.

Aantal moleculen:

7,360 Cr_2O_3.
3,840 K_2SO_4 = 3,840 K_2O.
24,860 $BaSO_4$ = 24,860 SO_3.

De *binnenste groene* vloeistof bevatte dus op 1 *molecule* Cr_2O_3:

$$\frac{24,860-3,840}{7,360} = 2,85 \text{ moleculen } SO_3.$$

De *buitenste vloeistof* bevatte:

0,4001 gr. Cr_2O_3.
1,1482 gr. K_2SO_4.
4,0174 gr. $BaSO_4$.

Totale hoeveelheid:

Cr_2O_3	berekend: 1,531	gr.
	gevonden: 1,527	».
K_2O	berekend: 0,9409	».
	gevonden: 0,9801	».
SO_3	berekend: 3,203	».
	gevonden: 3,369	».

Ofschoon de totale gevonden hoeveelheden K_2O en SO_3 niet volkomen overeenstemmen met de berekende, heeft toch de bepaling van de samenstelling der binnenste vloeistof groote waarde. 1° zou de verbetering van de fout in de $BaSO_4$-bepaling de hoeveelheid $BaSO_4$ in de binnenste vloeistof wel verminderen, nooit vermeerderen kunnen, en 2° in het geval, dat de fout in de K_2SO_4-bepaling bij de analyse der binnenste vloeistof had plaats gehad, zouden daar op 1 molecule Cr_2O_3 : 2,91 moleculen SO_3 in plaats van 2,85 moleculen SO_3 gevonden zijn.

7.

10 gram chroomkaliumaluin. Temperatuur 12°—17°.

Groene oplossing in dialysator B.

De *binnenste vloeistof* bevatte:

1,127 gr. Cr_2O_3.
0,7038 gr. K_2SO_4.
5,456 gr. $BaSO_4$.

De *buitenste vloeistof* bevatte:

0,4360 gr. Cr_2O_3 = 28,48 %.
1,084 gr. K_2SO_4 = 62,26 %.
3,699 gr. $BaSO_4$.

Aantal moleculen:

7,37 Cr_2O_3.
4,04 K_2SO_4 = 4,04 K_2O.
23,41 $BaSO_4$ = 23,41 SO_3.

De *binnenste groene* vloeistof bevatte dus op 1 *molecule* Cr_2O_3:

$$\frac{23,41 - 4,04}{7,37} = 2,62 \; mol. \; SO_3.$$

Aantal moleculen:

2,85 Cr_2O_3.
6,23 K_2SO_4 = 6,23 K_2O.
15,87 $BaSO_4$ = 15,87 SO_3.

De *buitenste groene* vloeistof bevatte dus op 1 *molecule* Cr_2O_3:

$$\frac{15,87 - 6,23}{2,85} = 3,38 \; mol. \; SO_3.$$

Totale hoeveelheid:

Cr_2O_3 { berekend: 1,531 gr. / gevonden: 1,563 gr. } K_2O { berekend: 0,9409 gr. / gevonden: 0,9842 gr. } SO_3 { berekend: 3,203 gr. / gevonden: 3,143 gr.

Violette oplossing in dialysator A.

De *binnenste vloeistof* bevatte:

1,229 gr. Cr_2O_3.
0,7145 gr. K_2SO_4.
6,439 gr. $BaSO_4$.

Aantal moleculen:

8,03 Cr_2O_3.
4,10 K_2SO_4 = 4,10 K_2O.
27,63 $BaSO_4$ = 27,63 SO_3.

Op 1 *molecule* Cr_2O_3 bevatte de *binnenste violette* vloeistof dus:

$$\frac{27,63 - 4,10}{8,03} = 2,93 \; mol. \; SO_3.$$

De *buitenste vloeistof* bevatte:

0,3030 gr. Cr_2O_3 = 19,79 %.
1,049 gr. K_2SO_4 = 60,25 %.
2,744 gr. $BaSO_4$.

Aantal moleculen:

1,98 Cr_2O_3.
6,02 K_2SO_4 = 6,02 K_2O.
11,78 $BaSO_4$ = 11,78 SO_3.

Op 1 *molecule* Cr_2O_3 bevatte de *buitenste violette* vloeistof dus:

$$\frac{11,78 - 6,02}{1,98} = 2,91 \; mol. \; SO_3.$$

Totale hoeveelheid:

Cr_2O_3 { berekend: 1,531 gr. / gevonden: 1,532 gr. } K_2O { berekend: 0,9409 gr. / gevonden: 0,9524 gr. } SO_3 { berekend: 3,203 gr. / gevonden: 3,018 gr.

Deze proef is eene krachtige bevestiging van hetgeen de vorige proeven, met uitzondering van de eene helft van

proef 1, hadden getoond. Immers ze bewijst: 1°. dat het chroomsulphaat in de groene oplossing in sterker mate dialyseert dan in de violette oplossing; 2°. dat het kaliumsulphaat zich in beide oplossingen nagenoeg gelijk verhoudt; 3°. dat de violette vloeistoffen eene neutrale samenstelling hebben (de afwijkingen van de neutrale samenstelling bij deze beide vloeistoffen vallen in denzelfden zin en mogen dáaraan toegeschreven worden, dat de gevondene hoeveelheid SO_3 beneden de berekende blijft); en 4°. dat in de buitenste groene vloeistof een overmaat van chroomhydroxyde voorhanden is.

Het kwam er nu op aan, om deze zaak ook bij andere chroomoxyde-zouten te onderzoeken. Ik nam daartoe in de eerste plaats chroomammoniumaluin.

b. *Dialyse van chroomammoniumaluin.*

De kristallen van chroomammoniumaluin, die ik gebruikte, werden verkregen door omkristallisatie van het fabriekmatig bereide zout. Eene analyse van de goed gevormde, niet verweerde kristallen, gaf:

Cr_2O_3	: 16,07 %.	berekend :	15,98 %.
SO_3	: 33,70 %.	»	33,44 %.
$(NH_4)_2O$	: 5,60 %.	»	5,43 %.

Voor de ammoniabepaling kookte ik een gedeelte van een der vloeistoffen (b.v. 25 C.C. van de 500 C.C., tot welk volumen de vloeistoffen in een van een glazen stop voorzien maatglas werden gebracht) in een retort. De retort was verbonden met een LIEBIG'schen koeltoestel; nadat ik mij overtuigd had, dat de toestel sloot, liet ik de vloeistof koken en ving het destillaat op[1]). Met een tiende-normaal zoutzuuroplossing

[1]) Voorloopige proeven leerden, dat bij genoegzame verdunning op deze wijze al de ammonia werd opgevangen.

bepaalde ik de ammonia, terwijl ik rosolzuur tot indicator gebruikte.

8.

10 gram chroomammoniumaluin. Temperatuur 10°—16°.

Groene oplossing in dialysator B.

De binnenste vloeistof bevatte:

1,122 gr. Cr_2O_3.
0,129 gr. NH_3.
5,553 gr. $BaSO_4$.

Aantal moleculen:

7,33 Cr_2O_3.
7,59 NH_3.
23,83 $BaSO_4 = 23,83\ SO_3$.

De *binnenste groene* vloeistof bevatte op 1 *molecule* Cr_2O_3:

$$\frac{23,83 - \frac{7,59}{2}}{7,33} = 2,73 \text{ moleculen } SO_3.$$

De buitenste vloeistof bevatte:

0,4605 gr. $Cr_2O_3 = 29,09\ \%$.
0,236 gr. $NH_3 = 66,48\ \%$.
3,890 gr. $BaSO_4$.

Aantal moleculen:

3,01 Cr_2O_3.
13,88 NH_3.
16,69 $BaSO_4 = 16,69\ SO_3$.

De *buitenste groene* vloeistof bevatte op 1 *molecule* Cr_2O_3:

$$\frac{16,69 - \frac{13,88}{2}}{3,01} = 3,24 \text{ moleculen } SO_3.$$

Totale hoeveelheid:

Cr_2O_3 { berekend: 1,599 gr. / gevonden: 1,582 gr. } NH_3 { berekend: 0,355 gr. / gevonden: 0,354 gr. } SO_3 { berekend: 3,344 gr. / gevonden: 3,242 gr. }

Violette oplossing in dialysator A.

De binnenste vloeistof bevatte:

1,154 gr. Cr_2O_3.
0,136 gr. NH_3.
6,210 gr. $BaSO_4$.

De buitenste vloeistof bevatte:

0,4245 gr. $Cr_2O_3 = 26,88\ \%$.
0,2032 gr. $NH_3 = 59,94\ \%$.
3,371 gr. $BaSO_4$.

Aantal moleculen:

7,54 Cr_2O_3.
8,00 NH_3.
26,65 $BaSO_4$ = 26,65 SO_3.

De *binnenste violette* vloeistof bevatte dus op 1 *molecule* Cr_2O_3:

$$\frac{26,65-\frac{8,00}{2}}{7,54} = 3,00$$ *moleculen* SO_3.

Aantal moleculen:

2,77 Cr_2O_3.
11,94 NH_3.
14,46 $BaSO_4$ = 14,46 SO_3.

De *buitenste violette* vloeistof bevatte dus op 1 *molecule* Cr_2O_3:

$$\frac{14,46-\frac{11,94}{2}}{2,77} = 3,06$$ *moleculen* SO_3.

Totale hoeveelheid.

Cr_2O_3 { berekend: 1,599 gr. gevonden: 1,579 gr. NH_3 { berekend: 0,355 gr. gevonden: 0,339 gr. SO_3 { berekend: 3,344 gr. gevonden: 3,297 gr.

Deze dialyse van chroomammoniumaluin vertoont dezelfde verhouding als de proeven met chroomkaliumaluin. Bij de groene oplossing had namelijk de dialyse in sterkere mate plaats dan bij de oplossing van het violette zout, vooral wat het chroomoxyde betreft. Van het ammoniumsulphaat dialyseerde bij beide vloeistoffen nagenoeg even veel, bij de groene oplossing echter iets meer dan bij de violette. Bovendien kwam in de buitenste groene vloeistof overmaat van zwavelzuur, in de binnenste groene vloeistof overmaat van chroomhydroxyde voor.

c. *Dialyse van chroomsulphaat.*

Voordat ik de verhouding van chroomsulphaat bij dialyse vermeld, wil ik mededeelen, hoe ik dit zout verkreeg. Van J. Mouton en Zonen te 's Gravenhage ontving ik een zout,

dat mij bij onderzoek basisch chromidsulphaat bleek te zijn en blijkens twee overeenstemmende analysen op 1 *molecule* Cr_2O_3: 2,36 *moleculen* SO_3 bevatte. Daar ik voorloopig nog met andere proeven bezig was, loste ik ongeveer 250 gram van dit zout in water op; evenals de niet kristalliseerbare, groene zouten, vormde het met water eerst eene geleiachtige massa, die, met meer water verdund, een zuiver groene vloeistof leverde. Den 4den Maart had ik het zout opgelost en in een schaal ter zijde gezet; den 2den April kon ik in de kleur nog geene verandering opmerken. In de onderstelling, dat voor het optreden van een violet zout de vloeistof de samenstelling van neutraal chroomsulphaat moest hebben, voegde ik er toen 29 gram gedestilleerd zwavelzuur bij. Eene analyse toonde aan, dat de vloeistof nu op 1 *molecule* Cr_2O_3: 3,09 *moleculen* SO_3 bevatte; derhalve had de vloeistof nu ongeveer de samenstelling van neutraal chroomsulphaat. Den 20sten April was een langzame overgang van de groene in de violette kleur duidelijk waar te nemen. Ik dampte de oplossing nu in bij 50° à 55°, om teruggang uit de violette in de groene wijziging te verhinderen, en vond eenige dagen later de massa weder vast geworden. Het waren echter nog geen violette kristallen, maar het was een dikke, boterachtige, groene massa, waarin zich hier en daar kleine violette kristallen bevonden. Na toevoeging van water gelukte het mij eerst den 15den Mei ongeveer 20 gram kleine violette kristallen te verzamelen.

Tot mijne groote verbazing vertoonden deze kristallen een andere samenstelling dan die van neutraal chroomsulphaat. Tusschen filtreerpapier had ik ze gedroogd en daarna in een goed gesloten fleschje gebracht; de kristallen hingen niet merkbaar aan den wand van het glas aan.

Bij analyse verkreeg ik de volgende resultaten:

Aantal moleculen:

I. 0,3137 gr. gaven: { 0,0591 gr. Cr_2O_3 = 18,84 %. 3,86 mol. Cr_2O_3.
0,3036 gr. $BaSO_4$ = 96,78 %. 13,03 mol. SO_3.

dus op 1 *molecule* Cr_2O_3: 3,38 *moleculen* SO_3.

II. 0,5381 gr. gaven: { 0,0997 gr. Cr_2O_3 = 18,53 %. 6,51 mol. Cr_2O_3.
0,5207 gr. $BaSO_4$ = 96,71 %. 22,33 mol. SO_3.

dus op 1 *molecule* Cr_2O_3: 3,43 *moleculen* SO_3.

III. 0,7480 gram gaven bij directe gloeiing in een platinakroes: 0,1416 gram Cr_2O_3 = 18,91 %.

Den 24sten Mei kon ik weder eenige kristallen uit de vloeistof afzonderen. Ik droogde ze tusschen filtreerpapier en ontleedde er een gedeelte van.

Aantal moleculen:

0,6372 gr. gaven: { 0,1366 gram Cr_2O_3. 8,93 mol. Cr_2O_3.
0,6168 gram $BaSO_4$. 26,47 mol. SO_3.

dus op 1 *molecule* Cr_2O_3: 2,96 *moleculen* SO_3.

Uit de oplossing had zich dus eerst een mengsel van zuur en neutraal chroomsulphaat, daarna neutraal chroomsulphaat afgezet. Eene dergelijke verhouding deelde BERTHELOT [1]) onlangs mede omtrent eene oplossing van neutraal kaliumjodaat, zonder daaromtrent echter cijfers op te geven.

Van het neutrale chroomsulphaat deed ik een proef met den dialysator; omdat ik er slechts eene geringe hoeveelheid van bezat, loste ik telkens 4 gram op in 50 C.C. water, (deze oplossing bevatte in verhouding ongeveer evenveel chroomoxyde als de oplossingen van 10 gram chroomkaliumaluin in 100 C.C. water), nam als vloeistof buiten den dialysator 125 C.C. gedestilleerd water en gebruikte dialysatoren met een middellijn van 10 centimeter.

---

[1]) *Ann. Chim Phys.* [5], 12, p. 312. *Mécanisme des réactions chimiques.*

9.

4 gram neutraal chroomsulphaat. Temperatuur 13°—18°.

Groene vloeistof.

	Cr_2O_3.	$BaSO_4$.	Aantal moleculen:
Buiten:	0,3475 gr.	1,7155 gr.	2,27 Cr_2O_3. 7,36 $BaSO_4$ = 7,36 SO_3. Dus op 1 *molecule* Cr_2O_3: 3,24 *moleculen* SO_3.
Binnen:	0,4836 gr.	2,0288 gr.	3,16 Cr_2O_3. 8,70 $BaSO_4$ = 8,70 SO_3. Dus op 1 *molecule* Cr_2O_3: 2,75 *moleculen* SO_3.
Totale [1]) hoeveelheid. Gevonden:	0,8311 gr.	3,7443 gr.	5,43 Cr_2O_3. 16,06 $BaSO_4$ = 16,06 SO_3. Dus op 1 *molecule* Cr_2O_3: 2,96 *moleculen* SO_3.
Berekend:	0,8574 gr.	3,8876 gr.	

Violette vloeistof.

	Cr_2O_3.	$BaSO_4$.	Aantal moleculen:
Buiten:	0,2845 gr.	1,2590 gr.	1,86 Cr_2O_3. 5,403 $BaSO_4$ = 5,403 SO_3. Dus op 1 *molecule* Cr_2O_3: 2,91 *moleculen* SO_3.
Binnen:	0,5412 gr.	2,4424 gr.	3,53 Cr_2O_3. 10,48 $BaSO_4$ = 10,48 SO_3. Dus op 1 *molecule* Cr_2O_3: 2,97 *moleculen* SO_3.
Totale hoeveelheid. Gevonden:	0,8257 gr.	3,7014 gr.	5,93 Cr_2O_3. 15,88 $BaSO_4$ = 15,88 SO_3. Dus op 1 *molecule* Cr_2O_3: 2,95 *moleculen* SO_3.
Berekend:	0,8574 gr.	3,8876 gr.	

[1]) Dat de totale gevondene hoeveelheid hier belangrijk beneden de berekende hoeveelheid blijft, wordt dáárdoor veroorzaakt, dat bij het uitschenken uit den trechter de vloeistof niet volkomen van het perkamentpapier kon verwijderd worden. Trouwens, deze omstandigheid veroorzaakt alleen een fout bij de berekening van het aantal perc. van het zout, dat gedialyseerd is. Op de bepaling van de samenstelling der vloeistoffen heeft zij geen invloed.

Deze dialyse van chroomsulphaat vertoont weder dezelfde verhouding als die van chroomkalium- en die van chroomammoniumaluin. In de groene oplossing heeft de dialyse in sterkere mate plaats dan in de violette oplossing. De beide violette vloeistoffen hebben nagenoeg de samenstelling van neutraal chroomsulphaat; de binnenste groene bevat weder overmaat van chroomhydroxyde, de buitenste groene eene overmaat van zwavelzuur.

De volgende proef, die volkomen als 9 was ingericht, volbracht ik met het eenigszins zure chroomsulphaat.

10.

4 gram van het eenigszins zure chroomsulphaat. Temperatuur 13°—18°.

Groene vloeistof.

	Cr_2O_3.	$BaSO_4$.	Aantal molecuien:
Buiten:	0,3195 gr.	1,8980 gr.	2,08 Cr_2O_3. 8,14 $BaSO_4$ = 8.14 SO_3. Dus op 1 *molecule* Cr_2O_3: 3,91 *moleculen* SO_3.
Binnen:	0,4000 gr.	1,8020 gr.	2,61 Cr_2O_3. 7,73 $BaSO_4$ = 7,73 SO_3. Dus op 1 *molecule* Cr_2O_3: 2,95 *moleculen* SO_3.
Totale hoeveelheid. Gevonden:	0,7195 gr.	3,7000 gr.	4,70 Cr_2O_3. 15,88 $BaSO_4$ = 15,88 SO_3. Dus op 1 *molecule* Cr_2O_3: 3,38 *moleculen* SO_3.
Berekend:	0,7504 gr.	3,8684 gr.	

Violette vloeistof.

	Cr_2O_3.	$BaSO_4$.	Aantal moleculen:
Buiten:	0,2965 gr.	1,6615 gr.	1,93 Cr_2O_3. 7,13 $BaSO_4$ = 7,13 SO_3. Dus op 1 *molecule* Cr_2O_3: 3,69 *moleculen* SO_3.
Binnen:	0,4180 gr.	2,0900 gr.	2,73 Cr_2O_3. 8,97 $BaSO_4$ = 8,97 SO_3. Dus op 1 *molecule* Cr_2O_3: 3,28 *moleculen* SO_3.
Totale hoeveelheid. Gevonden:	0,7145 gr.	3,7515 gr.	4,67 Cr_2O_3. 16,10 $BaSO_4$ = 16,10 SO_3. Dus op 1 *molecule* Cr_2O_3: 3,42 *moleculen* SO_3.
Berekend:	0,7504 gr.	3,8684 gr.	

Deze proef vertoont, wat het bedrag der dialyse betreft, weder dezelfde verhouding als de vorige proeven. Het verschil tusschen de samenstelling der groene vloeistoffen is hier grooter dan vroeger. Bovendien treedt hier voor het eerst een verschil in de samenstelling der violette vloeistoffen op, en wel zoodanig, dat het aantal moleculen SO_3, dat op 1 molecule Cr_2O_3 voorkomt, in de binnenste vloeistof verminderd is, in de buitenste daarentegen grooter is dan in het zout, waarmede ik de proef deed.

11.

Eindelijk vermeld ik nog een proef, met het basisch chroomsulphaat verricht. Hiervan loste ik 5 gram op in

100 C.C. water, bracht deze oplossing in een der beide grootere dialysatoren, die ik bij de proeven met de chroomaluinen gebruikte, en nam als buitenste vloeistof 250 C.C. water.

Temperatuur 10°—15°.

Buiten:	0,9790 gr. Cr_2O_3.	3,6432 gr. $BaSO_4$.
Binnen:	0,6703 gr. Cr_2O_3.	2,3011 gr. $BaSO_4$.
Totale hoeveelheid. Gevonden:	1,6493 gr.	5,9443 gr.
Berekend:	1,662 gr.	5,983 gr.

Aantal moleculen:

In de *buitenste* vloeistof:	In de *binnenste* vloeistof:	In de *totale* vloeistof:
6,39 Cr_2O_3.	4,38 Cr_2O_3.	10,77 Cr_2O_3.
15,63 $BaSO_4$ = 15,63 SO_3.	9,87 $BaSO_4$ = 9,87 SO_3.	25,50 $BaSO_4$ = 25,50 SO_3.
Dus op 1 *molecule* Cr_2O_3:	Dus op 1 *molecule* Cr_2O_3:	Dus op 1 *molecule* Cr_2O_3:
2,44 *moleculen* SO_3.	2,25 *moleculen* SO_3.	2,36 *moleculen* SO_3.

Hieruit leid ik af, dat het zout een mengsel is van verschillende basische zouten.

§ 2. Verhouding van de groene oplossing van chroomaluin tot absoluten alkohol.

SIEWERT meende, dat absolute alkohol uit groene oplossingen van chroomkaliumaluin en van chroomsulphaat een basisch zout neêrslaat. Hij zelf stelde reeds de mogelijkheid, dat de absolute alkohol hier een secundaire werking kan uitoefenen. Bovendien zijn de cijfers, die hij vond, niet standvastig, zooals ik reeds bladz. 18 opmerkte, en bezit zijne

mededeeling ook daarom minder waarde, omdat hij steeds bij 10 C.C. van eene oplossing, die niet belangrijk in sterkte verschilde, 20 C.C. absoluten alkohol voegde. Het scheen mij daarom niet overbodig, zelf eenige proeven omtrent deze zaak te doen.

1.

2,0960 gram chroomkaliumaluin werden in water opgelost en gedurende één uur gekookt, terwijl ik gedurig een weinig water toevoegde. De oplossing bedroeg ten slotte 13 C.C.; hierbij werden 32 C.C. absolute alkohol gevoegd, waardoor een siroopachtig praecipitaat ontstond. Dit gaf bij analyse:

		Aantal moleculen:
0,2605 gr.	Cr_2O_3.	1,702 Cr_2O_3 of 5 Cr_2O_3.
0,1856 gr.	K_2O.	1,973 K_2O » 5,79 K_2O.
0,5716 gr.	SO_3.	7,145 SO_3 » 20,90 SO_3.
1,0177 gr.		

2.

1,3544 gram chroomkaliumaluin werden opgelost en gedurende één uur gekookt. Ten slotte bedroeg de oplossing 2 C.C. Er werden 20 C.C. absolute alkohol bijgevoegd. Het siroopachtige praecipitaat gaf bij analyse:

		Aantal moleculen:
0,1919 gr.	Cr_2O_3.	1,254 Cr_2O_3 of 5 Cr_2O_3.
0,1269 gr.	K_2O.	1,350 K_2O » 5,38 K_2O.
0,4167 gr.	SO_3.	5,209 SO_3 » 20,77 SO_3.
0,7355 gr.		

3.

1,7094 gram chroomkaliumaluin werden opgelost en gedurende één uur gekookt; bij de oplossing (10 C.C.) werden

20 C.C. absolute alkohol gevoegd. Het siroopachtige praecipitaat gaf bij analyse:

	Aantal moleculen:
0,2018 gr. Cr_2O_3.	1,319 Cr_2O_3 of 5 Cr_2O_3.
0,1481 gr. K_2O.	1,573 K_2O » 5,96 K_2O.
0,4073 gr. SO_3.	5,091 SO_3 » 19,23 SO_3.
0,7572 gr.	

4.

1,6648 gr. chroomkaliumaluin werden opgelost en gedurende één uur gekookt; bij de oplossing (10 C.C.) werden 20 C.C. absolute alkohol gevoegd. Het siroopachtige praecipitaat gaf bij analyse:

	Aantal moleculen:
0,1734 gr. Cr_2O_3.	1,133 Cr_2O_3 of 5 Cr_2O_3.
0,1366 gr. K_2O.	1,453 K_2O » 6,32 K_2O.
0,3418 gr. SO_3.	4,272 SO_3 » 18,85 SO_3.
0,6518 gr.	

Derhalve vond ik, dat het door alkohol gevormde praecipitaat geen constante samenstelling had; ook SIEWERT [1]) had tamelijk uiteenloopende getallen gevonden en daaruit eene bepaalde waarde afgeleid. De hoeveelheid was ook niet altijd dezelfde. Nog duidelijker trad de veranderlijkheid te voorschijn, toen ik in proef 2 bij eene zeer geconcentreerde oplossing het tienvoudige volumen absoluten alkohol had gevoegd, om te onderzoeken of ik, zooals KRÜGER vermeldde, al het chroomoxyde-zout neêrslaan en eene kleurlooze, bovenstaande vloeistof verkrijgen kon, die volgens zijne bewering vrij zwavelzuur bevatte. Dit gelukte mij niet; daarentegen scheidde zich, behalve het siroopachtige, een vlokkig praecipitaat af. Ik herhaalde deze proef; bij 4 C.C. groene oplossing, die 1,7869 gr. chroomkaliumaluin bevatten, voegde

[1]) Zie bladz. 18.

ik 20 C.C. absoluten alkohol. Er werden weder twee neêrslagen gevormd; het vlokkige bevatte op 1 molecule Cr_2O_3: 3,71 moleculen SO_3; de hoeveelheid van het praecipitaat was te gering, om het kaliumsulphaat te bepalen. Ook dit feit wijst er op, hoezeer de verhouding van de groene oplossing van chroomkaliumaluin tot absoluten alkohol afhangt van verschillende omstandigheden, hier in het bijzonder van de concentratie der vloeistof.

Uit de oplossing van het siroopachtige praecipitaat in water sloeg baryumchloride eveneens onmiddellijk slechts een gedeelte van het zwavelzuur neder.

§ 3. Overgang van violette chroomoxyde-zouten in groene en omgekeerd in andere omstandigheden dan onder invloed der warmte.

Hieromtrent vond ik weinig vermeld. SCHRÖTTER's meening, dat eene violette oplossing van chroomaluin groen zou worden door de wateronttrekkende werking van absoluten alkohol, werd door andere feiten bepaald tegengesproken [1]). Hij vergiste zich waarschijnlijk ten gevolge van de omstandigheid, dat eene violette oplossing van chroomaluin langzamerhand hare kleur een weinig verandert, zooals door LECOCQ DE BOISBAUDRAN het eerst werd medegedeeld [2]). Hiermede is in overeenstemming de ervaring, die SIEWERT verkreeg, dat absolute alkohol uit eene violette oplossing van chroomaluin, die eenigen tijd had gestaan, eene geringere hoeveelheid van het zout neêrsloeg, dan uit eene versche oplossing van dezelfde concentratie [3]).

---

[1]) Zie bladz. 12—14.

[2]) *Compt. rend.* 79, p. 1491; 80, p. 764. *Sur l'équilibre moléculaire des solutions d'alun de chrome.*

[3]) Zie bladz. 17.

COMMAILLE [1]) vermeldde, dat een violette oplossing van chroomtartraat door eene oplossing van bijtende potasch en ammonia groen werd gekleurd, terwijl geen praecipitaat ontstond. De groene kleur werd onmiddellijk door de violette vervangen bij toevoeging van een weinig wijnsteenzuur. Oplossingen van chroomcitraat en chroombenzoaat vertoonden dezelfde verhouding tegenover potaschloog. TICHBORNE [2]) sprak van eene dergelijke kleursverandering onder inwerking der alkaliën als van eene algemeene eigenschap der chroomoxyde-zouten.

ETARD [3]) eindelijk deelde mede, dat violette oplossingen van chroomoxyde-zouten groen worden onder invloed van arseenzuur of van arseenzure zouten, terwijl groene oplossingen eerst een karmijnroode, daarna eene blauw-violette kleur verkrijgen, wanneer men er eene oplossing van kaliumnitriet of van kaliumsulfocyanaat bijvoegt. Oplossingen, die door middel van arseenzuur groen gemaakt zijn, worden echter niet violet bij toevoeging van kaliumnitriet.

Het scheen mij van belang de verhouding van oplossingen van chroomoxyde-zouten tot alkaliën enz. nauwkeurig te onderzoeken. Dat onderzoek leverde de volgende uitkomsten op.

Eene *violette oplossing van chroomsulphaat* werd *groen*, toen ik er een of meer droppels bijvoegde van oplossingen van de volgende stoffen:

kaliumhydroxyde,	*ammonia*,
natriumhydroxyde,	*calciumhydroxyde*,

---

[1]) *Journ. de Pharm. et de Chim.* [4], 11, p. 360. *Quelques expériences sur les sels de chrome.*

[2]) *Chem. News*, 24, p. 211. *Report on the molecular dissociation by heat of compounds in solution.*

[3]) *Journ. de Pharm. et de Chim.* [4], 22, p. 258. *Sur quelques réactions des sels de chrome.*

kaliumcarbonaat, *natriumhydrocarbonaat*,
kaliumhydrocarbonaat, *ammoniumcarbonaat*.
natriumcarbonaat,

Meestal bracht de toegevoegde droppel in het bovenste gedeelte der vloeistof een praecipitaat te weeg, dat bij schudding in het helder gebleven gedeelte der vloeistof oploste en daaraan eene groene kleur mededeelde. Meerdere toevoeging der vloeistoffen bracht een praecipitaat te weeg, dat bij schudding niet weder oploste.

Ook werd de violette oplossing groen, toen ik ze schudde met *magnesiumoxyde* (gebrande magnesia), met *chroomhydroxyde*, *aluminiumhydroxyde* of *ijzerhydroxyde*.

De beide laatstgenoemde stoffen bewerkten de verkleuring eerst na eenige dagen. Door de kleur van de oplossingen, die met ijzerhydroxyde en aluminiumhydroxyde in aanraking waren geweest, te vergelijken met die van even sterke oplossingen, die naast de vorige hadden gestaan, zoolang de aanraking plaats had, overtuigde ik mij, dat de kleursverandering het gevolg van de aanwezigheid der genoemde hydroxyden en niet van de langzame wijziging der violette oplossingen zelve was.

De oplossing, die door de inwerking van al de genoemde reagentiën *groen* geworden was, verkreeg hare oorspronkelijke *violette* kleur terug, zoo er een of meer droppels *verdund zoutzuur*, *verdund zwavelzuur*, *salpeterzuur* of *azijnzuur* bijgevoegd werd. Ook trad de *violette* kleur weder te voorschijn, toen ik een stroom van *koolzuur* leidde door de oplossing, die met *ammonia* of *bijtende potasch groen* was gekleurd.

Eene *violette oplossing van chroomkaliumaluin* onderwierp ik aan dezelfde reacties als de oplossing van chroomsulphaat. Zij vertoonde daarbij volkomen dezelfde verschijnselen.

Eene *violette oplossing van chroomnitraat* werd verkregen door chroomhydroxyde in eene overmaat van salpeterzuur op te lossen. Zooals bekend is, gaat zulk eene oplossing, die door koking groen is gemaakt, reeds bij het bekoelen weder in de violette wijziging over. Blijvend *groen* werd zij bij toevoeging van één of meer droppels van de oplossingen van de *bovengenoemde hydroxyden; eenigszins roodachtig-groen* door de inwerking van de genoemde *carbonaten* en *hydrocarbonalen.* In beide gevallen herstelde de toevoeging van één droppel *verdund zoutzuur*, *verdund zwavelzuur*, *salpeterzuur* of *azijnzuur* oogenblikkelijk de oorspronkelijke *violette* kleur.

Dezelfde verhouding als het vorige zout vertoonde eene *kersroode oplossing van chroomoxalaat*, die ik bereidde door chroomhydroxyde op te lossen in eene overmaat van oxaalzuur. Alleen veroorzaakte de toevoeging van kalkwater hier geen groene kleur, maar een praecipitaat van oxaalzure kalk.

Eene *violette oplossing van chroomchloride* verkreeg ik door bij eene violette oplossing van chroomsulphaat een overmaat van baryumchloride te voegen. Zij werd *groen*, toen ik droppelsgewijze de reagentiën toevoegde, die ik bij het chroomsulphaat noemde, en bovendien door inwerking van *magnesiumoxyde*, *baryumhydroxyde*, *baryumcarbonaat* en *chroomhydroxyde.* De vier reeds meermalen genoemde zuren hadden denzelfden invloed als bij de vorige zouten.

Als eene algemeene reactie vond ik dus, dat violette zouten bij opneming van het een of ander hydroxyde eene groene kleur aannemen. De vraag, of de tegenovergestelde overgang geschiedde onder invloed van zuren, was in bevestigenden zin beantwoord voor de oplossingen, die door hydroxyden enz. groen zijn gekleurd, met deze beperking echter, dat de violette vloeistof niet langen tijd met het hydroxyde in aanraking is geweest. Op de vorige bladzijde zeide ik

dat de oplossing van chroomsulphaat in aanraking met chroomhydroxyde groen wordt en hare oorspronkelijke violette kleur terug verkrijgt bij aanraking met een zuur. Anders geschiedde het, toen de oplossing van chroomsulphaat langeren tijd met een overmaat van chroomhydroxyde in aanraking bleef. Toen de aanraking vier dagen had geduurd, werd de groene vloeistof bij toevoeging van zuur niet onmiddellijk violet. Den volgenden dag was de vloeistof weder violet gekleurd. Ik nam toen weder een weinig van de groene vloeistof, die steeds met het chroomhydroxyde in aanraking was gebleven, voegde er verdund zwavelzuur bij en vond nu, dat de kleur na 48 uren *nog groen* was. Eene aanraking van langeren duur bracht dus in de violette oplossing eene meer blijvende verandering te weeg, waardoor zij nadert tot de oplossingen, die door koking groen zijn gemaakt. Eene gekookte oplossing toch van chroomsulphaat had vier dagen, nadat ik er verdund zwavelzuur had bijgevoegd, hare kleur nog niet veranderd, en gekookte oplossingen van chroomkaliumaluin en chroomsulphaat hadden hare groene kleur onveranderd behouden, nadat ik er gedurende één uur een stroom van koolzuur had doorgevoerd. Of de toevoeging van een zuur bij de gekookte en daardoor groen gemaakte oplossing van een chroomoxydezout den overgang naar de violette wijziging bevordert, zoodat deze in korteren tijd geschiedt dan gewoonlijk, heb ik niet kunnen nagaan, omdat deze proeven door mij in den laatsten tijd van mijn onderzoek werden gedaan.

Zooals ik boven vermeldde, veranderen violette oplossingen van chroomaluin, van chroomsulphaat enz. langzamerhand hare kleur en wel in dien zin, dat een tusschenkleur ontstaat, die veel dichter bij het violet dan bij het groen is gelegen. Ook bij eene dergelijke vloeistof ging ik den invloed van zuren na. Eene oplossing van chroomkaliumaluin, den

11den Juni bereid, had hare kleur den volgenden dag reeds een weinig veranderd, zooals uit de vergelijking met eene versche oplossing van hetzelfde zout bleek. Ik deelde de eerste in twee gedeelten; bij de eene helft voegde ik zwavelzuur. Den 13den Juni had dat gedeelte van de oplossing van den 11den Juni, waarbij het zuur was gevoegd, dezelfde kleur als de oplossing, die ik den 12den Juni had bereid; het andere gedeelte van de oplossing van 11 Juni had ondertusschen hare kleur verder veranderd. De volgende dagen zag ik, dat de chroomaluin-oplossing, waarbij zwavelzuur was gevoegd, violet bleef, terwijl de kleur van de beide overige oplossingen meer veranderd was. Hetzelfde verschijnsel heb ik herhaaldelijk waargenomen.

Het resultaat van deze proeven is dus: 1° dat violette oplossingen groen worden door de werking van hydroxyden, van de carbonaten der alkalimetalen enz.; 2° dat oplossingen, groen geworden door toevoeging van hydroxyden enz. of door lang staan eenigszins van kleur veranderd (zie bladz. 47), zuiver violet worden door de werking van zuren; 3°. dat ik deze laatste verandering bij gekookte, groene oplossingen niet heb kunnen waarnemen.

§ 4. Gedeeltelijke praecipitatie van het zwavelzuur.

Ook omtrent de gedeeltelijke praecipitatie van het zwavelzuur uit groen chroomsulphaat door middel van baryumchloride, door Loewel het eerst vermeld [1]), deed ik eenige proeven met *chroomkaliumaluin* en met *chroomsulphaat*. Ik verhitte de oplossing van *chroomkaliumaluin* tot de kooktemperatuur, voegde er een weinig zoutzuur en een overmaat

---

[1]) Zie bladz. 1.

van baryumchloride bij, en filtreerde de vloeistof, zoodra het praecipitaat was bezonken, hetgeen doorgaans na een paar uren het geval was.

I.

1,0870 gr. chroomkaliumaluin moesten geven 1,0141 gr. $BaSO_4$.

Gevonden: 0,7359 gr. $BaSO_4$ = 72,56 % van de theoretische hoeveelheid.

II.

1,9469 gr. chroomkaliumaluin moesten geven 1,8163 gr. $BaSO_4$.

Gevonden: 1,3880 gr. $BaSO_4$ = 76,42 % van de theoretische hoeveelheid.

III.

1,3317 gr. chroomkaliumaluin moesten geven 1,2426 gr. $BaSO_4$.

Nadat het zoutzuur en het baryumchloride waren bijgevoegd, liet ik de oplossing gedurende één uur koken.

Gevonden: 1,1273 gr. $BaSO_4$ = 90,72 % van de theoretische hoeveelheid.

Neemt men in aanmerking, dat bij de behandeling van chroomkaliumaluin met baryumchloride 25 % van de theoretische hoeveelheid $BaSO_4$ afkomstig is van het kaliumsulphaat, dan is in de beide eerste proeven ongeveer $^2/_3$ van de totale hoeveelheid baryumsulphaat, die uit het chroomsulphaat zou kunnen ontstaan, onmiddellijk neêrgeslagen.

PÉLIGOT [1]) vond, dat zilvernitraat uit groen chroomchloride onmiddellijk $^2/_3$ van de theoretische hoeveelheid chloor neêrsloeg, en grondde op deze waarneming zelfs eene formule voor dat chloride: 2 HCl, Cr_2ClO_3. Ik meen echter, dat deze zaak nauwkeuriger moet worden nagegaan, voordat men het recht heeft eene dergelijke formule aan te nemen.

Bij het *chroomsulphaat* althans vond ik, dat de hoeveelheid van het eerste praecipitaat niet constant $^2/_3$ is, maar van de concentratie der vloeistoffen en waarschijnlijk ook van andere omstandigheden afhangt. Ik gebruikte telkens 50 C.C. van eene oplossing, waarvan het gehalte aan zwavelzuur bij de dialyse van violet chroomsulphaat was bepaald, en behandelde de oplossingen, zooals voor de oplossingen van chroomkaliumaluin is vermeld (bladz. 48).

	Totale hoeveelheid baryumsulphaat.	*Eerste praecipitaat, als de vloeistof tot 80 C.C. was verdund.*	*Eerste praecipitaat, als de vloeistof tot 240 C.C. was verdund.*
1.	0,2485 gr.	0,1530 gr. = 61 %.	0,2030 gr. = 81 %.
2.	0,2208 gr.	0,1525 gr. = 69 %.	0,1829 gr. = 83 %.

Uit deze proeven blijkt, dat de hoeveelheid baryumsulphaat, die onmiddellijk wordt neêrgeslagen, o. a. afhankelijk is van de concentratie der vloeistof.

---

[1]) Zie bladz. 1.

HOOFDSTUK III.

GEVOLGTREKKINGEN.

Hoewel ik omtrent de verhouding der chroomoxyde-zouten bij dialyse gaarne proeven met andere zouten had gedaan, moest ik zulks vooralsnog tot later uitstellen. Het tijdroovende van de vele quantitatieve bepalingen, de groote moeite, die de bereiding van eene voldoende hoeveelheid der vereischte zouten medebrengt, en de gebrekkige inrichting van het laboratorium, waarin ik werkte, zijn de oorzaken, waarom ik tot nog toe mijn onderzoek niet verder kon uitbreiden.

Evenwel mag ik eenige belangrijke gevolgtrekkingen uit mijne waarnemingen afleiden. Uit de dialyse van de verschillende chroomoxyde-zouten toch, die ik gebruikte, volgt:

1° dat de *groene*, niet kristalliseerbare chroomoxyde-zouten niet alleen geen colloïde-zelfstandigheden zijn, maar dat zij nog iets sneller dialyseeren dan de *violette* zouten.

2° dat de beide *violette* oplossingen na dialyse de samenstelling hebben van een mengsel van kaliumsulphaat en neutraal chroomsulphaat.

3° dat bij de *groene* oplossing na dialyse in de buitenste vloeistof overmaat van zuur, in de binnenste overmaat van chroomhydroxyde wordt aangetroffen.

Dit laatste feit meen ik te moeten verklaren, door aan te nemen, dat het violette, neutrale zout door de warmte gesplitst wordt, òf in een basisch chroomsulphaat en vrij zwavelzuur (KRÜGER) [1]), òf, hetgeen mij waarschijnlijker voorkomt, in een basisch en een zuur chroomsulphaat (SIEWERT) [2]).

Voor de juistheid van deze onderstelling pleiten verschillende feiten: *a.* de kleursverandering, die de violette chroomoxyde-zouten ondergaan, wanneer men er droppelsgewijze oplossingen van bijtende potasch, bijtende soda enz. bijvoegt en wanneer zij bij behandeling bij de gewone temperatuur met chroomhydroxyde enz. daarvan een weinig opnemen [3]); *b.* het verdwijnen van de groene kleur, die door deze stoffen te voorschijn geroepen is, wanneer bij de vloeistof een droppel zoutzuur, salpeterzuur, verdund zwavelzuur of azijnzuur gevoegd wordt, en *c.* de verhouding van de oplossing van het basische sulphaat, die hare groene kleur onveranderd behield, en die eerst eenigen tijd na de toevoeging van de ontbrekende hoeveelheid zwavelzuur, noodig voor de samenstelling van het neutrale zout, in de violette wijziging begon over te gaan [4]).

Schijnbaar wordt de waarde van deze argumenten verminderd door het feit, dat de groene chroomoxyde-zouten, die door koking van de violette oplossingen verkregen zijn, bij toevoeging van zuren niet onmiddellijk in de violette wijziging terug keeren. Evenwel heeft deze tegenstrijdigheid waarschijnlijk haren grond hierin, dat de splitsing, door verwarming veroorzaakt, hoewel van denzelfden aard,

---

[1]) Zie bladz. 16.
[2]) Zie bladz. 19.
[3]) Zie Hoofdstuk II, § 3.
[4]) Zie bladz. 35.

verder gaat dan bij toevoeging van eenige droppels potaschloog enz. Eene violette oplossing van chroomsulphaat toch, die vijf dagen met chroomhydroxyde in aanraking was en daardoor eene groene kleur verkregen had, was eveneens twee dagen na de toevoeging van een zuur nog groen [1]).

Is deze onderstelling waar, dan volgt uit mijne proeven, dat het zure chroomsulphaat sneller dialyseert dan het basische. De juistheid van deze gevolgtrekking wordt nog bevestigd door de volgende feiten: *a.* het bestaan van een oplosbaar chroomhydroxyde of een zeer basisch chroomchloride (1 molecule HCl op meer dan 31 moleculen chroomhydroxyde), dat zich even als het oplosbaar ferridhydroxyde als een colloïde-zelfstandigheid verhoudt en hetwelk GRAHAM [2]) verkreeg bij dialyse van een oplossing van chroomhydroxyde in chroomchloride; en *b.* de verhouding van het eenigszins zure chroomsulphaat bij dialyse volgens mijne proeven [3]). Terwijl toch de violette oplossingen, zoowel de buitenste als de binnenste, altijd zóó weinig van de samenstelling van het neutrale zout verschilden, dat men deze verschillen aan waarnemingsfouten mag toeschrijven, was dit het geval niet bij het eenigszins zure chroomsulphaat. Dit zout, een mengsel van een zuur met een neutraal chroomsulphaat, verhield zich bij dialyse werkelijk als zoodanig. De buitenste violette vloeistof bevatte in verhouding meer van het zure chroomsulphaat, omdat dit sneller dialyseerde dan het neutrale zout. Hiermede in overeenstemming is het feit, dat het verschil tusschen de samenstelling der beide

---

[1]) Zie bladz. 47.

[2]) *Phil. Trans.* 151, p. 183, (1861). *Liquid Diffusion applied to Analysis.*

[3]) Zie bladz. 38.

groene vloeistoffen bij deze proef grooter was dan bij eenige andere.

Dat bij de splitsing, door warmte teweeg gebracht, eene verbinding ontstaat, die langzamer dialyseert, en niet eene colloïde-zelfstandigheid, vond ik, toen ik bij eene proef omtrent de dialyse van chroomkaliumaluin de buitenste vloeistof telkens wegnam en door gedestilleerd water verving. Na eenige dagen was de vloeistof binnen volkomen kleurloos geworden en het groene zout dus volkomen gedialyseerd.

Is de bovenstaande beschouwing juist, dan is de kleursverandering der chroomoxyde-zouten het gevolg van dissociatie der oplossingen.

Heeft men kristallen van chroomaluin zonder verwarming in water opgelost, dan verkrijgt de violette oplossing langzamerhand eene groenachtig-blauwe kleur.

Hiermede is in overeenstemming het feit, door SIEWERT[1]) medegedeeld, dat door absoluten alkohol uit de violette oplossing eene geringere hoeveelheid chroomkaliumaluin wordt neêrgeslagen, wanneer de oplossing eenigen tijd heeft gestaan, dan wanneer zij versch is. Er heeft dus ook bij de gewone temperatuur in de violette oplossing eene gedeeltelijke ontleding plaats van het neutrale zout in basisch en zuur zout. Door de aanwezigheid van kaliumhydroxyde, van chroomhydroxyde enz. wordt de vorming van basisch zout bevorderd; de kleur wordt dien ten gevolge groen [2]).

---

[1]) Zie bladz. 17.

[2]) Zie Hoofdstuk II, § 3.

LECOCQ DE BOISBAUDRAN [1]), die in de wateruittreding de oorzaak van den overgang van violette in groene zouten zag, meende, dat daarmede eene uitzetting van het volumen der oplossing gepaard moest gaan, hetgeen m. i. het geval niet behoeft te zijn en evenzeer het geval kan zijn, wanneer eene andere omstandigheid dan uittreding van water den overgang bewerkt. Inderdaad nam hij zulk eene vermeerdering van het volumen waar, wanneer de violette oplossing langzamerhand van kleur veranderde, waaruit dus op nieuw blijkt, dat ook bij de gewone temperatuur in de violette oplossing eene verandering plaats heeft.

Evenmin verkeert eene gekookte groene oplossing van een chroomoxyde-zout onmiddellijk na de bekoeling in evenwicht. Hier heeft verbinding van basisch en van zuur zout plaats, totdat er een evenwichtstoestand bereikt is, waarin zich in denzelfden tijd een even groote hoeveelheid neutraal zout vormt als ontleed wordt. LECOCQ DE BOISBAUDRAN meende bij deze verandering van de groene oplossingen eene vermindering in volumen op te merken, die belangrijker was dan de vermeerdering in volumen bij de langzame verandering van de violette oplossing. De gekookte vloeistof zou dus onmiddellijk na de bekoeling verder van den evenwichtstoestand verwijderd zijn dan de versch bereide violette oplossing. Hiermede stemt mijne ervaring overeen, dat toevoeging van een zuur de groene, gekookte vloeistof althans niet onmiddellijk violet maakt; daarentegen wel de oplossing, die door den invloed van hydroxyden enz. groen is gemaakt, terwijl toevoeging van een zuur de violette oplossing verhindert dien evenwichtstoestand te bereiken [2]).

---

[1]) *Compt. rend.* 79, p. 1491; 80, p. 764. *Sur l'équilibre moléculaire des solutions d'alun de chrome.*

[2]) Zie Hoofdstuk II, § 3.

Deze verklaring van de kleursverandering der chroomoxyde-zouten geeft tevens een antwoord op de vraag, waarom chroomsulphaat en chroomaluin in oplossing reeds bij ongeveer 70° groen worden gekleurd, terwijl de kristallen eerst bij 100° eene groene kleur verkrijgen. In de oplossing toch zijn de deeltjes bewegelijker dan in den vasten toestand. In het laatste geval wordt dus eene hoogere temperatuur, dat is eene sterkere beweging, vereischt, om de splitsing zoo sterk te maken, dat de massa groen is.

STELLINGEN.

I.

De beste verdeeling van de elementen is die, welke afgeleid wordt uit het «natuurlijk stelsel».

II.

De bezwaren, door DUMAS ingebracht tegen de juistheid der atoomgewichts-bepalingen van STAS, hebben eene zeer geringe beteekenis.

Compt. rend. 86, pag. 65.

III.

Phosphorigzuur is een driebasisch zuur.

IV.

Het is een zeer betwistbare stelling, dat de groepeering der atomen van stoffen, die op elkander werken, zoo weinig wordt gewijzigd, dat men de groepeering der atomen in de producten der werking kan afleiden.

V.

De beste methode voor de zilverbepaling is die van VOLHARD.

VI.

Het is onwaarschijnlijk, dat de soda-bereiding volgens het ammoniak-proces de soda-bereiding volgens LEBLANC's methode zal verdringen.

VII.

KOLBE bestrijdt ten onrechte de voorstelling, dat de atomen zich binnen de molecule in voortdurende beweging bevinden.

J. pr. Ch. Neue Folge, 17, S. 149.

VIII.

De bepalingen, die gewoonlijk van «smeltpunt» en van «kookpunt» worden gegeven, zijn onjuist.

IX.

GUTHRIE's hypothese verklaart niet, waarom het maximum van dichtheid van water niet bij 0°, maar bij 4° is gelegen.

Phil. Mag. [4], 49, p. 19.

X.

WÜLLNER had ongelijk, toen hij LOMMEL's theorie over de fluorescentie verwierp, omdat zij in tegenspraak was met de wet van STOKES.

Lehrb. der Experimentalphys. IIIte Aufl. IIter Bd. S. 294.

XI.

JAMIN's uitspraak: «Quand on dit, que cette force (la «force agissant entre deux astres voisins) est une attraction «de la matière, on fait une hypothèse aussi gratuite que «celle des anciens, quand ils disaient que la force qui fait «monter l'eau, est une horreur du vide», klinkt bevreemdend in een leerboek over natuurkunde.

XII.

ZÖLLNER's verklaring van de zonnevlekken is onaannemelijk.

XIII.

Voor de verklaring van de werking der vulcanen mag men niet aannemen, dat de aardkern gloeiend-vloeibaar is.

XIV.

De zwemblaas is een ademhalingsorgaan.

XV.

De verdeeling der Thallophyten in Protophyten, Zygosporeeën, Oösporeeën en Carposporeeën verdient de voorkeur boven die in Algen, Fungen en Lichenen.

XVI.

Het ware wenschelijk, dat het woord *assimilatie* in de plantenkunde niet gebruikt werd.

XVII.

Auch die sogenannte Entwickelungstheorie vermag das Geheimniss der Schöpfung nicht zu enthüllen.

A. Forster, der Welt Anfang und Ende.