Physisch-chemische studiën over het explosieve antimonium

Physisch-Chemische Studiën

over het

Explosieve Antimonium

E. COLLINS

PHYSISCH-CHEMISCHE STUDIËN

OVER HET

EXPLOSIEVE ANTIMONIUM

PHYSISCH-CHEMISCHE STUDIËN

OVER HET

EXPLOSIEVE ANTIMONIUM

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

DR. C. H. H. SPRONCK

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE

FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Donderdag 17 December 1903 des namiddags te 4 uur

DOOR

EDUARD COLLINS

Geboren te ROTTERDAM

UTRECHT
J. VAN BOEKHOVEN
1903

AAN MIJNE ZUSTER

MEVROUW E. F. MEES—COLLINS

EN MIJNEN ZWAGER EN GEWEZEN VOOGD

DEN HEER P. R. MEES

Hoewel ik gedurende eenige jaren, ter wille van een maatschappelijken werkkring, mijne studie heb moeten onderbreken, blijf ik steeds met dankbaarheid Uw onderwijs gedenken, Hoogleeraren en Oud-hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde aan de UTRECHTSCHE *en* LEIDSCHE *Universiteit.*

Aan U, Hooggeleerde ERNST COHEN, *Hooggeachte Promotor ben ik zeer veel verplicht. Het jaar, waarin ik, onder Uwe leiding, mijne studie mocht hervatten, is voor mij in hooge mate leerzaam geweest. Voor Uw zeer gewaardeerden steun bij de voorbereiding en bewerking van dit Proefschrift blijf ik U ten zeerste erkentelijk.*

INHOUD.

EERSTE HOOFDSTUK.

TWEEDE HOOFDSTUK.

DERDE HOOFDSTUK.

VIERDE HOOFDSTUK.

VIJFDE HOOFDSTUK.

ZESDE HOOFDSTUK.

EERSTE HOOFDSTUK.

Inleiding.

οὐ λογιζομαι κατειληφεναι.

In zijn «Grundlinien der anorganischen Chemie» geeft OSTWALD van allotropie de volgende definitie:

«Elemente, welche infolge verschiedenen Energiegehaltes «verschiedene Eigenschaften haben, heissen allotrop».

Hij wijst er echter op, dat men eerst dàn twee elementen allotroop mag noemen, als de eene vorm zonder rest in den anderen kan overgaan en als gelijke gewichten van beide vormen met gelijke gewichten van andere stoffen dezelfde produkten in dezelfde gewichtshoeveelheid geven.

Mag men, gebonden door de eerstgenoemde voorwaarde, een eigenaardigen vorm, waarin het element antimoon voorkomt, een allotropen vorm noemen? Daarvan zegt OSTWALD in hetzelfde werk [1]):

«Das allotrope Metall ist nicht rein, sondern enthält Anti-«monchlorid eingeschlossen, dessen Menge mit den Versuchs-«umständen veränderlich ist».

[1]) l. c. Leipzig, (1900) 708.

Deze omstandigheid is het vooral, die aan het onderzoek van het «explosieve» antimoon groote moeielijkheden verbindt, zoodat ook thans nog, vijftig jaren na zijn ontdekking, van de genoemde antimoonsoort de ware aard niet is opgehelderd.

De studie van dit lichaam is thans weer door Prof. COHEN opgevat. Daarbij deed zich de noodzakelijkheid gevoelen, een grooter aantal quantitatieve gegevens omtrent dit lichaam ter beschikking te krijgen. Om in deze richting iets bij te dragen, is de arbeid verricht, waarvan de uitkomsten in dit proefschrift vermeld staan.

In de jaren 1854—55 schreef GORE een verhandeling [1]), waarin methoden en voorschriften gegeven werden tot het bedekken van voorwerpen met een metaallaag, langs electrischen weg. Daarin vermeldt hij het antimoon als een metaal, dat zich gemakkelijk door den electrischen stroom uit zijn verbindingen laat afscheiden. Hij wees er echter op, dat het zich onder sommige omstandigheden in een eigenaardigen vorm afzet, met eigenschappen, die een nader onderzoek van dit lichaam wettigen. Het resultaat van die studie publiceerde hij in de verslagen der «Royal Society» [2]), van welke verhandeling hier een kort overzicht gegeven wordt.

GORE zond den stroom eener batterij van twee zinkzwavelzuur-platinacellen door een oplossing van antimoontrichloride in zoutzuur (als bizonder geschikt voor het doel noemt hij de vloeistof, die verkregen wordt door 1 dl. Sb_2O_3 in 5 à 6 dln. zoutzuur van 1.12 spec. gew. op te lossen;

---

[1]) Pharmaceutical Journal 1855, 24. Citaat naar overdruk.

[2]) Phil. Trans. of the Royal Soc. **148**, 185 en 797 (1858); **152**, 323 (1862).

ook worden nog eenige vloeistoffen van eenigszins afwijkende samenstelling opgegeven).

Als anode deed een plaat zuiver antimoon dienst, als kathode een plaat van zilver of koper, onder in het vat geplaatst, door een geisoleerden draad met de negatieve pool der batterij verbonden. In dat geval verkreeg hij spoedig een antimoonlaag met glanzend oppervlak, als van zorgvuldig gepolijst staal («highly polished»). Werden de omstandigheden gewijzigd, dan ontstond een zilvergrijze laag, lichter van kleur dan de zooeven genoemde en doffer van voorkomen. Gore onderscheidt de beide soorten met de namen *amorf* en *kristallijn*, ook wel *donker* en *grijs*. Als de omstandigheden voor de vorming van beide neerslagen gelijktijdig gunstig zijn, dan is de grenslijn tusschen de twee soorten volkomen scherp en zijn er geen overgangstrappen van den eenen vorm tot den anderen waar te nemen.

Wat de voorwaarden betreft, die de vorming van het «amorfe» of het «kristallijne» antimoon bepalen, noemt Gore de *stroomdichtheid*, de *concentratie* van het antimoontrichloride in de vloeistof, en de *temperatuur*. Als men bij voldoende stroomdichtheid werkt, bij temperaturen lager dan 30° C. en uit niet te laag geconcentreerde oplossing electrolyseert, dan wordt «amorf» antimoon afgescheiden; is aan één van die voorwaarden niet voldaan, dan krijgt men steeds «kristallijn» antimoon. Ook schijnt een ruw oppervlak der kathode aanleiding te geven tot het ontstaan van den «kristallijnen» vorm.

Tijdens de electrolyse verandert de densiteit der vloeistof om de electroden; rondom de kathode neemt het soortelijk gewicht af, tengevolge van concentratievermindering der oplossing. Deze afname kan zoo aanzienlijk worden, dat de concentratie beneden de grens daalt, welke vereischt wordt

voor de vorming van «amorf» antimoon, zoodat men antimoonstaven kan verkrijgen, die aan hun boveneinde uit de «kristallijne» modificatie bestaan, terwijl het benedeneinde, dat zich in een hooger geconcentreerde vloeistof bevond, met «amorf» antimoon bedekt is. Wil men homogene staven verkrijgen, dan is het dus gewenscht de vloeistof tijdens de electrolyse te roeren.

Als men de «amorfe» soort zacht krabt met een hard voorwerp, *dan ondergaat zij een snelle en ingrijpende verandering* («a rapid and intense change») door de geheele massa, vergezeld van *aanzienlijke warmteontwikkeling*, terwijl bovendien een witte nevel uitgedreven wordt. De «kristallijne» vorm ondergaat zoodanige verandering onder geen enkele omstandigheid. Gore vermoedt, dat hier een verandering in den moleculairen bouw of in den energietoestand der moleculen plaats heeft, («the change appears to be similar to «the molecular changes of sulphur, selenium, iodide of «mercury etc.») zoodat de «kristallijne» soort als een toestand van stabieler moleculair evenwicht moet worden opgevat (zie ook blz. 10). Verder noemt Gore als aanleiding voor het zooeven beschreven verschijnsel hooge temperatuur, er bij voegende, dat temperatuursverhooging het verschijnsel altijd te voorschijn roept, terwijl mechanische invloeden, stooten of krassen, daartoe soms niet in staat zijn.

Faraday bracht Gore op het denkbeeld, de «amorfe» staven onder zoodanige omstandigheden tot poeder fijn te wrijven, dat daarbij noch de beschreven verandering plaats had, noch aan het metaal de bovengenoemde thermische eigenschap ontnomen werd. Daartoe werden de staven voorzichtig in een mortier gewreven onder een koudmakend mengsel van sneeuw en keukenzout. Verhit men de fijngewreven massa,

dan treedt de verandering spoedig in, waarbij vaak kleine deeltjes weggeslingerd worden.

Verschillende physische constanten der beide soorten zijn door GORE gemeten; de belangrijkste uitkomsten worden hier vermeld.

Het soortelijk gewicht bedraagt:

van «kristallijn» antimoon: 6.369 — 6.673 bij 24° C.
van «amorf» antimoon: 5.782 — 5.994 bij 17° C.

Voor het soortelijk gewicht van reguli, verkregen door uitsmelting van «kristallijn» of «amorf» antimoon onder cyaankalium vond hij 6.67 — 6.83 bij 24° C.

Soortelijke warmte van «amorf» antimoon: 0.06204 — 0.06405 [1]).

Soortelijke warmte van staven, die bij 15° C. door krassen uit hun metastabielen toestand zijn gebracht: 0.0533 — 0.0549 (bij 15° C.).

De warmte, die ontwikkeld wordt bij de verandering van «amorf» antimoon, bepaalde GORE door een staaf van dit metaal te brengen in een glazen buisje, van onderen dicht gesmolten en dat tot den rand in het water van een calorimeter gedompeld was; van boven was dit buisje gesloten door een kurk met kleine opening, door welke men een verhitten koperdraad steken kon, die door aanraking met het antimoon de verandering teweegbracht. De vrijgekomen warmte werd berekend op de gewichtseenheid van de staaf.

---

[1]) Vergelijk omtrent de soortelijke warmte de bepalingen van VON PEBAL en JAHN, WIED. ANN. 27, 584 (1886), welke in het zesde hoofdstuk nader worden besproken.

Ik laat hier een bepaling van GORE volgen: [1])

Gewicht van het «amorfe» antimoon: 23.121 gram.

«Amorf» Sb: (soortelijke warmte	= 0.06312)	=	1.459 gr. water
Koperen mandje » »	= 0.0939)	=	0.329 » »
Ondergedompeld deel der glaz. buis (soortelijke warmte .	= 0.1770)	=	1.863 » »
Kwik van thermometer (soortelijke warmte	= 0.0330)	=	0.443 » »
Water in calorimeter		=	50.253 » »
			54.347 gr. water.

Stijging van 18.6° tot 26° C = 7.4 C.

Warmte, bij de verandering ontwikkeld:

17.4 gram-calorieën per gr. «amorf» antimoon.

Een tweede bepaling gaf 18.6 cal.

Wanneer men de verandering van «amorf» antimoon door krassen inleidt, ontwikkelt zich steeds een nevel tengevolge van het ontsnappen van gasvormige produkten, die bij afkoeling weer gecondenseerd worden en hoofdzakelijk uit antimoontrichloride bestaan. De staven der «amorfe» soort bestaan dus niet uitsluitend uit antimoon; dit blijkt ook, als men ze poedert en in een porceleinen kroesje smelt. Geen verandering heeft er volgens GORE plaats vóór het poeder smelt; dan zwelt het op tot een deegachtige massa, terwijl het een vluchtige stof uitzendt, en ten slotte contraheert zich de massa tot een glanzend bolletje. Om de oxydatie van het metaal tegen te gaan, werd het poeder onder cyaankalium gesmolten.

Een zekere hoeveelheid poeder verloor door de omzetting

---

[1]) De Engelsche maten, grains (1 grain = 0.0649 gram) en graden Fahrenheit zijn omgerekend op grammen en graden Celsius.

in de lucht 3.31 % aan gewicht, bij smelting 2.49 %, totaal gewichtsverlies 5.80 %.

Een andere hoeveelheid leverde de cijfers 3.19 % en 2.71 %, totaal 5.90 %.

Gore vindt nog andere waarden voor het gewichtsverlies door smelting, welke tusschen 2.52 en 7 % van het oorspronkelijk gewicht der staaf schommelen; het is intusschen niet gemakkelijk, deze getallen onderling te vergelijken, daar de samenstelling der vloeistof, waaruit de staven bereid werden, niet is vermeld.

Ook het «kristallijn» antimoon ondergaat bij smelting onder cyaankalium gewichtsverlies, en wel vond hij bij vier monsters een verlies van 0.437 %, 0.618 %, 0.81 % en 0.88 % van het oorspronkelijk gewicht.

Een buis van moeilijk smeltbaar glas was aan één einde dichtgesmolten. In dat gesloten einde bracht Gore «amorf» antimoon en liet het door verhitting de verandering ondergaan; daarna werd het metaal tot smelting gebracht. De bij hooge temperatuur vluchtige stof werd in een kouder gedeelte der buis gecondenseerd. Door de buis in de blaasvlam uit te trekken tusschen de plaatsen, waar regulus en uitgedreven massa zich bevonden, was het mogelijk deze twee afzonderlijk te verkrijgen. Het metaal werd gewogen en het uitsmeltsel in een waterige oplossing van wijnsteenzuur opgelost; het antimoon werd neergeslagen met zwavelwaterstof en als sulfide bepaald. Uit het filtraat werd de overmaat van zwavelwaterstof door ferrisulfaat verwijderd en het chloor als chloorzilver gewogen. Na aftrek van het chloor, dat als trichloride aan het antimoon gebonden was, hield men nog een geringe hoeveelheid over, die geacht werd als chloorwaterstof in de staaf ingesloten te zijn geweest.

GORE vond aldus in twee bepalingen het volgende:

	N° 1			N° 2.	
Sb	93.36 %		Sb	93.51 %	
$SbCl_3$	5.98 %	= 6.44 %.	$SbCl_3$	6.03 %	= 6.24 %.
HCl	0.46 %		HCl	0.21 %	
	99.80 %.			99.75 %.	

Het tekort, 0.2 % bij de eerste en 0.25 % bij de tweede bepaling, schreef GORE aan de aanwezigheid van een geringe hoeveelheid water toe.

Het electrochemisch aequivalent der beide antimoonsoorten bepaalde GORE door het gewicht van het «amorf» antimoon, dat zich op de kathode afzette, te vergelijken met de hoeveelheid koper, die in denzelfden stroomloop uit een kopersulfaatoplossing werd afgescheiden; hij vond de volgende waarden, herleid tot het atoomgewicht van zilver, 107.93:

«Kristallijn» antimoon:	«Amorf» antimoon:
40.51 — 40.89.	42.40 — 43.92.

De samenstelling der vloeistoffen, waaruit deze hoeveelheden verkregen zijn, wordt niet vermeld; wel wordt gezegd, dat de «kristallijne» soort bereid werd uit een oplossing, die weinig, de «amorfe» uit een, die veel antimoontrichloride bevatte.

Na aldus de eigenschappen van het antimoon, door electrolyse uit antimoontrichlorideoplossing verkregen, te hebben nagegaan, beschrijft GORE nog twee andere soorten van electrolytisch bereid antimoon.

Wordt een broomwaterstofzuur-houdende waterige oplossing van antimoontribromide op dezelfde wijze, als vroeger voor het trichloride is beschreven, aan electrolyse onderworpen,

dan is het antimoon, dat op de kathode afgescheiden wordt, zoolang zich nog weinig metaal op de kathode gevormd heeft, glanzend zwart, spoedig echter wordt het dof. Gedurende de electrolyse blijven hier en daar gasbellen op het metaal zitten en veroorzaken diepe conische gaten; soms zijn deze zóó talrijk, dat zij aan het antimoon een sponzig uiterlijk geven.

Bij aanraking met een roodgloeienden koperdraad vertoont het metaal een dergelijke verandering als het «amorfe» antimoon, uit trichloride-oplossing verkregen. Deze verandering plant zich evenwel niet langs de geheele staaf voort; ze blijft plaatselijk. Wel gelukte het Gore, een staaf, die op een platinaschaal boven een chloorcalcium-oplossing tot 130° C. verwarmd was, door aanraking met een roodgloeienden koperdraad plotseling geheel te doen veranderen.

Als smeltverlies vond hij 18.42—20.48 % van het oorspronkelijk gewicht der staaf, terwijl voor het electrochemisch aequivalent de waarden 50.11—51.4 gevonden werden, tegen 42.5 bij «amorf» antimoon uit een trichloride-oplossing, die met de tribromide-oplossing in één stroomloop was geplaatst. Hierbij merkt Gore op, dat deze afgescheiden hoeveelheden éénzelfde gewicht aan antimoonmetaal bevatten, nl. 40 dln. of $^1/_3$ van het atoomgewicht.

De staven uit antimoontrijodide-oplossing bereid, vertoonen den metaalglans alleen, als ze bij zeer geringe stroomdichtheid ontstaan; de gasontwikkeling tijdens de electrolyse is nog aanzienlijker, dan bij de staven uit tribromide-oplossing. Als een staaf vooraf verwarmd is, kan mén door aanraking met een roodgloeienden koperdraad de verandering van het antimoon doen intreden; ze verbreidt zich echter slechts langzaam over de geheele staaf. Als smeltverlies werd de waarde 22.24 % gevonden; het electrochemisch aequivalent bedroeg

50.39 en 48.07 tegen 42.5 voor antimoon uit een trichloride-oplossing, die zich in denzelfden stroomloop bevond.

Omtrent het antimoon uit antimoontrifluoride-oplossing vermeldt GORE, dat hij staven gemaakt heeft uit oplossingen van braakwijnsteen of antimoontrifluoride in fluorwaterstofzuur. In beide gevallen verkreeg hij «kristallijn» antimoon, nooit gelukte het, de «amorfe» soort te doen ontstaan.

Dit zijn, in hoofdtrekken, de uitkomsten, door GORE verkregen. Op grond zijner waarnemingen komt hij tot de volgende verklaring:

«The antimony in the act of depositing, being in what is «termed the nascent state, unites chemically in a compara-«tively feeble or unstable manner with the elements of the «electrolyte, combining with them in an indefinite and some-«what variable proportion.

«Another explanation, which has nearly an equal weight «of evidence in its favour, is that the antimony is deposited «in the amorphous state and the chloride or other salt is «enclosed mechanically in it during the proces of deposition, «and that the change consists in the assumption by the «metal of the crystalline state, whereby it is converted into «an inconceivable number of crystals of insensible size and «the imprisoned salt is set free.

«The compound deposited is evidently not a *direct* result «of electrolysis, otherwise it would be deposited in the pro-«portion of its electrochemical equivalent, nor is it a *definite* «chemical compound, because there is no equivalent or atomic «proportion between the quantity of metallic antimony and «that of the salt with which it is combined, and because «the proportions of these two ingredients are in each case «somewhat variable.»

Korten tijd na het onderzoek van GORE verscheen een verhandeling van BÖTTGER [1]) over hetzelfde onderwerp. Hieruit zij slechts vermeld, dat hij uit oplossingen, die geen antimoonhalogeen bevatten, zooals van braakwijnsteen of natriumsulfantimoniaat, nimmer «amorf» antimoon verkreeg, evenmin uit oplossingen van $SbCl_3$ en HCl, als vooraf het zoutzuur voor het grootste gedeelte door natriumcarbonaat geneutraliseerd was, niettegenstaande vóór die bewerking de electrische stroom uit diezelfde oplossing «amorf» antimoon had afgescheiden.

Een dergelijke waarneming deed BERTRAND. [2]) Uit oplossingen van antimoontrichloride en ammoniumchloride in verdund zoutzuur verkreeg hij bij kamertemperatuur «kristallijn» antimoon.

Een meer quantitatief onderzoek werd door PFEIFER [3]) verricht, die ook het eerst aan het lichaam den naam «explosief antimoon» geeft. PFEIFER heeft zijn plan van onderzoek slechts gedeeltelijk ten uitvoer gebracht; de uitkomsten in zijn verhandeling vermeld, hebben voornamelijk betrekking op het electrochemisch aequivalent en de samenstelling van explosief antimoon. Als electrochemisch aequivalent van explosief antimoon beschouwde PFEIFER de hoeveelheid zuiver metaal, die door denzelfden stroom gelijktijdig met één aequivalent zilver werd afgescheiden. Vóór het antimoon gewogen werd, verdreef hij dus de vluchtige stof door smelten van het metaal. Hieronder een (verkort) overzicht van zijn resultaten (Tabel 1 blz. 12).

---

1) POGG. Ann. **104**, 292 (1858).
2) C. R. **83**, 854 (1876).
3) LIEB. Ann. **209**, 161 (1881).

TABEL 1.

I. Gehalte der oplossing aan $SbCl_3$ in %.	II. Door smelten der staven uitgedreven $SbCl_3$ in %.	III. Electrochemisch aequivalent. (Ag = 107.93).	IV. Atoomgewicht van Antimoon. Ag = 107.93.
22.2	5.5	40.54	121.62
24.8	5.6	40.56	121.68
28.7	5.6	40.34	121.02
45.3	7.6	40.31	120.93
60.6	7.9	40.37	121.11

Uit de kolommen I en II leidt PFEIFER af, dat het gehalte aan $SbCl_3$ in het explosief antimoon met de concentratie der oplossing stijgt. Voor het electrochemisch aequivalent vindt hij waarden tusschen 40.34 en 40.56, waaruit een gemiddeld atoomgewicht 121.27 volgt. Hieruit besluit hij:

«Die Quantitäten metallischen Antimons sind stets propor-«tional den Quantitäten des durch denselben Strom abge-«schiedenen Silbers. Dieses Verhältnis ist unabhängig von dem «Antimonchlorürgehalt der Lösung . . . die kleinen Unterschiede «lassen sich auf Versuchsfehler zurückführen . . . das berechnete «Atomgewicht liegt zwischen den bisher streitigen Atomgewichten «120 und 122».

Een gedeelte van dit onderzoek werd door POPPER [1]) uitgebreid. Waar PFEIFER tot het besluit kwam, dat het metaal zich in aequivalente hoeveelheden afscheidt, wilde POPPER van dit feit gebruik maken om het atoomgewicht van antimoon langs electrolytischen weg vast te stellen. Hij bereidde antimoon uit oplossingen met 7 % $SbCl_3$ en uit 22 % $SbCl_3$-

[1]) LIEB. Ann. **233**, 153 (1886).

houdende oplossingen. Het materiaal, verkregen uit de 7 % oplossing bleek niet-explosief te zijn, dat uit de 22 % oplossing was zulks daarentegn wèl. Evenals bij de bepalingen van PFEIFER hebben de electrochemische aequivalenten betrekking op het metallisch antimoon, nà verdrijving van het $SbCl_3$. De uitkomsten van zijn bepalingen zijn vermeld in tabel 2.

TABEL 2.

Gehalte der oplossing aan $SbCl_3$ in %.	Electrochemisch aequivalent (Ag = 107.93).	Gehalte der oplossing aan $SbCl_3$ in %.	Electrochemisch aequivalent (Ag = 107.93).
7	40.25	22	40.43
7	40.39	22	40.47
7	40.43	22	40.45
7	40 42	22	40.47
7	40.43	22	40.48
7	40.46	22	40.52
7	40.34		
7	40.37		
7	40.28		

Uit de 7 % oplossingen verkrijgt POPPER dus gemiddeld een aequivalentgewicht 40.37, waaruit voor het atoomgewicht 121.11 zou volgen. De 22 % oplossingen geven een gemiddeld aequivalent 40.47, overeenkomende met een atoomgewicht 121.41. POPPER merkt op, dat de door hem gevonden waarden een volle eenheid verschillen van die, welke COOKE [1]) langs chemischen weg gevonden heeft (120.0); hij kan evenwel noch in zijn methode van werken, noch in die van COOKE eenige fout ontdekken. Over het verschillend resultaat, ver-

[1]) Proc. of the Americ. Acad. New Ser. **5**, Whole Ser. **13**, 1 (1878); **7**, 251 (1880).

kregen bij de hoog en bij de laag geconcentreerde vloeistof, treedt hij niet in beschouwingen. Wat de hooge waarde van het electrochemisch aequivalent betreft, spreekt hij het vermoeden uit:

«Sollte nicht die Entdeckung des Elements Germanium «durch WINKLER den Weg andeuten auf welchen die Lösung «des vorliegenden Räthsels zu suchen sei?»

Hadde POPPER aan het verschil tusschen de waarden van het aequivalent meer aandacht geschonken, dan zou hij gezien hebben, dat hier niet van een toevalligheid sprake kon zijn.

COHEN en STRENGERS [1]) bepaalden nauwkeurig het electrochemisch aequivalent van antimoon door electrolyse van antimoontrichloride-oplossingen van verschillende concentratie. De wijze, waarop deze bepalingen werden uitgevoerd, is in dit proefschrift gevolgd en dus beschreven in de hoofdstukken, die daarop betrekking hebben. Het resultaat der uitkomsten laat zich samenvatten in deze (verkorte) tabel:

TABEL 3.

Gehalte der oplossing aan $SbCl_3$ in %.	Electrochemisch aequivalent (Ag = 107.93).	Atoomgewicht van Antimoon (Ag = 107.93).
2.3	40.29	120.87
3.1	40.26	120.78
5.0	40.39	121.17
5.3	40.40	121.20
14.4	40.47	121.41
15.6	40.49	121.47
18.8	40.53	121.59
52.2	40.57	121.71
55.7	40.59	121.77
83.3	40.63	121.89

[1]) Verslagen der Kon. Akad. van Wetenschappen, **11**, 632 (1903).

Zooals uit de tabel blijkt, stijgt de waarde van het electrochemisch aequivalent met de concentratie der oplossing; van een bepaling van het atoomgewicht van antimoon volgens deze methode, zooals POPPER zulks trachtte te doen, kan dus niet sprake zijn. Waaraan deze stijging is toe te schrijven, is nog niet uitgemaakt; aan het slot hunner verhandeling zeggen de schrijvers:

«Tevens blijkt uit het bovenstaande, dat hier nog onbe-«kende electrolytische of chemische omzettingen een rol spelen, «die nog opgehelderd dient te worden en welke voor de «kennis van het ontstaan en de samenstelling van het zoo «merkwaardig explosief antimonium van groot gewicht moeten «worden geacht».

Ten slotte werden door COHEN en RINGER [1]) de eigenschappen van het explosief antimoon uitvoerig onderzocht; in de tot dusverre verschenen eerste mededeeling over dit onderzoek, dat zich met het explosieve antimoon uit antimoontrichloride-oplossing bezig houdt, worden de volgende vragen besproken:

Is het antimoontrichloride in explosief antimoon als zoodanig mechanisch ingesloten? Bij een temperatuur van omstreeks — 80° C. werden staven van explosief antimoon gepoederd, zonder dat de explosie intrad. Het poeder werd gewogen en daarna zestien uur lang geschud met een oplosmiddel voor antimoontrichloride. Zeer geschikt daarvoor bleek een mengsel van 3 vol. alcohol van 99 % en 1 vol. aether te zijn. Het poeder werd na die bewerking op een asbestfilter verzameld en gewogen, het oorspronkelijk gewicht van 5.6657 gr. bleek een gewichtsverandering van 0.0009 gr. te hebben ondergaan. In het filtraat kon geen spoor antimoon worden aangetoond,

---

[1]) Zeitschr. für physikalische Chemie, 45, Lieferung 6, Dec. 1903.

wel vond men uiterst geringe sporen chloor, waaruit dus mag worden afgeleid, dat er vóór de explosie geen $SbCl_3$ mechanisch ingesloten is. Ware zulks het geval geweest, dan had èn het poeder een gewichtsvermindering moeten ondergaan, èn het filtraat had de antimoonreactie moeten vertoonen.

Na deze proef vragen de schrijvers zich af, of in het explosief antimoon nà de explosie het $SbCl_3$ nog steeds zoodanig gebonden is, dat het er langs mechanischen weg niet uit verwijderd kan worden. Een staaf van 6 gr. werd onder aether in een mortier gekrast; in dat geval treedt explosie in, maar tengevolge der snelle afkoeling, door verdamping van den aether, wordt geen $SbCl_3$ uitgedreven. Het materiaal werd thans gepoederd en op dezelfde wijze behandeld, als bij de voorgaande proef. De uitkomst was, dat hier evenmin gewichtsverandering plaats had, noch $SbCl_3$ uitgetrokken werd, zoodat men besluiten mag, dat ook nà de explosie $SbCl_3$ niet mechanisch gebonden is. Als men het poeder, van zulk een staaf afkomstig, vervolgens smelt, wordt $SbCl_3$ uitgedreven.

Om na te gaan, of in het explosieve antimoon soms mechanische insluitsels voorkomen, werd een antimoonstaaf in een gesloten buis gesmolten, waarbij de ingesloten stof verdreven wordt. Deze werd in alcohol-aether opgelost; uit de oplossing werd het chloor door zilvernitraat geprecipiteerd, waarbij men, wegens de aanwezigheid van Sb, de noodige voorzorgen moet nemen [1]). Uit de hoeveelheid chloorzilver werd het chloor berekend; in het filtraat werd het Sb als Sb_2S_3 neerge-

---

[1]) Cooke wijst er in zijn verhandeling op, zie noot 1, blz. 13, dat een overmaat van zilvernitraat in $SbCl_3$-oplossing een moeielijk oplosbaar zilverantimonyltartraat vormt.

slagen, dit met natriumsulfide-oplossing behandeld, waarna het antimoon door electrolyse bepaald kon worden. Men kon thans berekenen, hoeveel chloor als trichloride aan het antimoon gebonden was; van het overblijvende chloor nam men aan, dat het als chloorwaterstof in de staaf aanwezig was geweest. Zoo werden in een staaf explosief antimoon van 7.0584 gr. gevonden: 0.2330 gr. antimoon, die als trichloride aan 0.1976 gr. chloor gebonden zijn geweest. De totale hoeveelheid chloor in de uitgesmolten massa bedroeg 0.2002 gram, zoodat er zich 0.0027 gr. chloorwaterstof in de staaf bevonden, d. i. 0.03 % van haar oorspronkelijk gewicht. Het gewicht der uitgedreven massa in haar geheel bleek intusschen iets grooter te zijn, dan de som der gewichten van het uitgedreven $SbCl_3$ en HCl, hetgeen door COHEN en RINGER toegeschreven werd aan de aanwezigheid van een geringe hoeveelheid water (± 0.3 % van het oorspronkelijk gewicht der explosieve staaf, verg. blz. 8).

Het onderzoek van PFEIFER, in hoeverre de hoeveelheid stof in het explosief antimoon, die zich bij verhitting laat uitdrijven, afhankelijk is van de concentratie der vloeistof, waaruit de staven bereid zijn, werd aan een revisie onderworpen. Zijne resultaten werden in zooverre uitgebreid, dat, blijkens de bepalingen, ook uit oplossingen met een hooger gehalte aan $SbCl_3$ dan 60 %, staven verkregen konden worden. Uit laag geconcentreerde oplossingen (4.53 % en minder) verkregen COHEN en RINGER, wel is waar, niet-explosief antimoon, dat evenwel niet vrij was van andere stoffen, terwijl PFEIFER het vermoeden uit, dat men, beneden een zeker gehalte aan $SbCl_3$ der geëlectrolyseerde vloeistof, zuiver antimoon zou verkrijgen.

De uitkomsten, op dit gedeelte van het onderzoek van

COHEN en RINGER betrekking hebbende, zijn in de volgende (verkorte) tabel medegedeeld:

TABEL 4.

Gehalte der oplossing aan $SbCl_3$ in %.	Door smelten der staven uitgedreven $SbCl_3$ in %.	Opmerkingen.
3.08	1.64	Niet explosief.
5.15	1.70	» »
8.06	1.82	» »
10.43	4.53	Explosief.
11.92	4.82	»
16.63	5.15	»
18.07	5.35	»
18.80	5.65	»
33.05	6.75	»
44.90	7.00	»
55.35	8.24	»
70.14	9.54	»
85.70	10.51	»

Hiermede is een kort overzicht gegeven van hetgeen tot dusverre van het explosief antimoon bekend was. Om op de vele vragen, die zich bij de studie van dit merkwaardig lichaam voordoen, een bevredigend antwoord te kunnen geven, moesten, gelijk reeds boven gezegd werd, meer quantitatieve gegevens worden verzameld. Met dat doel voor oogen, is het onderzoek naar verschillende richtingen uitgebreid.

TWEEDE HOOFDSTUK.

Electrolyse van antimoonzouten in waterige oplossing.

A. Electrolyse van antimoontrichloride-oplossing.

De verschijnsels, die zich hierbij voordoen, zijn in de inleiding beschreven.

B. Electrolyse van antimoontribromide-oplossing.

Door electrolyse van HBr-houdende antimoontribromide-oplossing verkrijgt men, volgens Gore, een explosief metaal, dat in vele opzichten van het materiaal, uit trichloride-oplossingen verkregen, afwijkt; het is evenwel tot heden slechts oppervlakkig onderzocht, zoodat het niet overbodig scheen, de eigenschappen van dit lichaam uitvoeriger te bestudeeren.

De vloeistof, die aan electrolyse werd onderworpen, bestond uit antimoontribromide, in verschillende concentratie, opgelost in waterige oplossing van broomwaterstof; deze laatste had steeds een spec. gew. 1.43 bij 15°, overeenkomende met een gehalte van 44 gew. % HBr.

Het zuur was dus sterker, dan het zoutzuur, waarvan COHEN en RINGER bij hunne bepalingen gebruik hebben gemaakt. Zulks was noodig om hoog geconcentreerde oplossingen te kunnen verkrijgen. Het handelsprodukt werd vóór het gebruik gedestilleerd; toch bevatte het nog geringe hoeveelheden jodium. Het meeste broomwaterstofzuur bereidde ik zelf, volgens het voorschrift van KEKULÉ, [1]) uit phosphortribromide en water. Gele phosphorus werd opgelost in 3 vol. zwavelkoolstof (het minst gevaarlijk is, dat men den phosphor brengt in de vooraf tot één vierde met CS_2 gevulde fractionneerkolf, waarin men het phosphortribromide maakt; men behoeft dan niet over te schenken), in de vloeistof laat men door een scheitrechter broom druppelen, dat eveneens vooraf in het drievoudig volume zwavelkoolstof werd opgelost. De kolf wordt in een waterbad met ijs afgekoeld. Wanneer het broom een blijvende bruine kleur doet ontstaan, vervangt men het ijs door warm water en destilleert de zwavelkoolstof en de overmaat van broom af; ten slotte verhit men boven de vrije vlam. Als de vloeistof het kookpunt 175° bereikt heeft, destilleert het phosphortribromide over, dat afzonderlijk wordt opgevangen. Deze vloeistof laat men uit een scheitrechter in een fractionneerkolf met water druppelen, (op één gew. deel water drie gew. deelen PBr_3), terwijl men boven een zeer kleine vlam verhit. Er ontstaat een geregelde stroom broomwaterstofgas; voegt men daarentegen water bij PBr_3, dan heeft er een zeer heftige, moeielijk te regelen, inwerking plaats. Het is raadzaam, de fractionneerkolven, zoowel tijdens de bereiding van PBr_3, als gedurende de broomwaterstof-ontwikkeling, van veiligheidsbuizen te voorzien, daar vooral het water uit

---

[1]) LIEB. Ann. **130**, 14 (1864).

de WOULFS'-flesschen, waardoor men HBr leidt, zeer spoedig terugstijgt.

Deze methode levert zeer sterke broomwaterstof-oplossing, (tot een spec. gew. 1.75, bij 15° C.) welke echter sterk verontreinigd is door phosphor-verbindingen; een reukeloos produkt verkrijgt men eerst door destillatie van een oplossing met het s. g. ± 1.35. Men vangt dan eerst een voorloop op, met hoogst onaangenamen reuk en ten slotte, bij 125°, een vloeistof van het s. g. 1.49, met 48 gew. % HBr. Sterke, zuivere broomwaterstof-oplossing kan men dus langs dezen weg niet verkrijgen.

Het antimoontribromide, (stibium bromat. cryst. puriss. van MERCK) loste in broomwaterstof met donkerbruine kleur op; het werd daarom met behulp van zwavelkoolstof omgekristalliseerd.

Ook bereidde ik antimoontribromide volgens het voorschrift van NICKLÈS [1]), hierin bestaande, dat men één vol. broom in vijf vol. zwavelkoolstof oplost, de vloeistof in een kolf brengt en dan, bij geringe hoeveelheden tegelijk, grof gepoederd antimoon toevoegt. De reactie is eerst heftig, doch door afkoeling in ijswater heeft men haar geheel in zijn macht; later kan men grootere hoeveelheden metaal toevoegen en zelfs de kolf in warm water verhitten; een al te heftige werking wordt door indompelen van de kolf in ijswater onmiddellijk tot staan gebracht. Het einde der reactie is kenbaar door het verdwijnen van de broomkleur; men destilleert dan de zwavelkoolstof af en brengt het $SbBr_3$ in gesmolten toestand in een fractionneerkolf; het ging bij een temperatuur

---

[1]) C. R. 48, 837 (1859).

van 277° over en werd opgevangen in droge reageerbuizen, waarin het tot een witte kristalmassa stolde.

Het door mij bereide antimoontribromide was, evenals het omgekristalliseerde product van MERCK, vrij van vreemde zware metalen.

De antimoonstaven, die als anode dienst deden, werden verkregen, door smelting van antimoon (stibium metall. regulus van MERCK), onder cyaankalium, in den PERROT-oven en uitgieten in vormen van asbest.

Gewoonlijk werden anode-staven van 11 cm. lengte en 1.5 cm. dikte bereid.

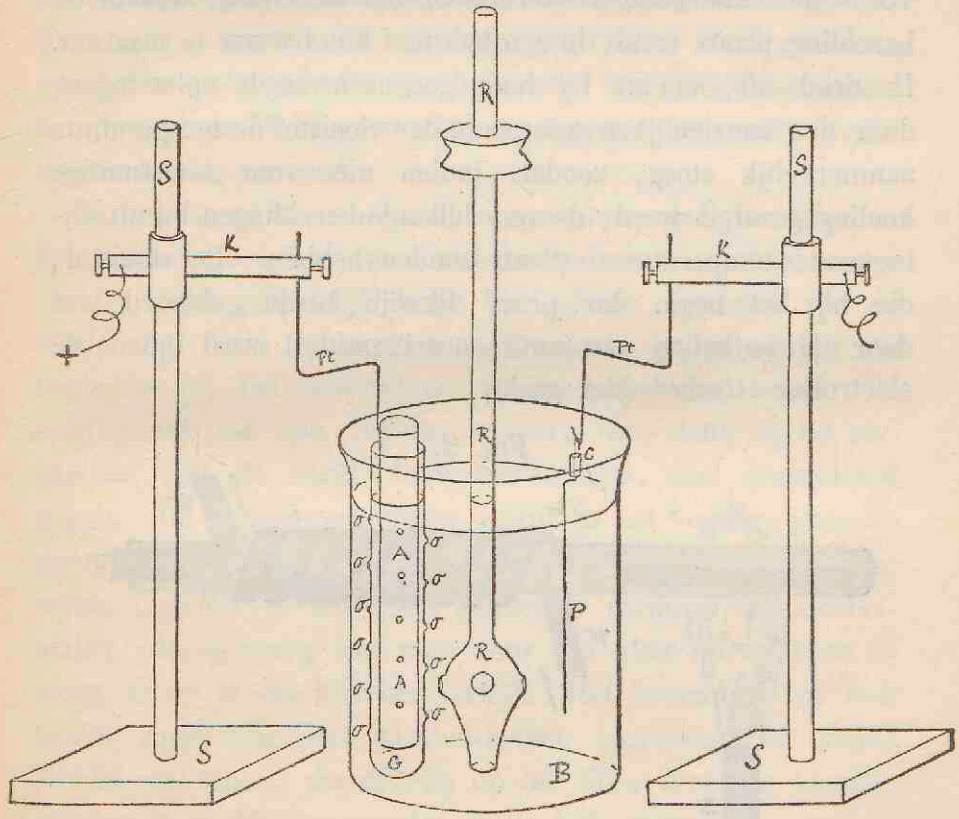
De bereiding der staven explosief antimoon geschiedde aldus:

In een bekerglas van 1 liter inhoud en 1 dm. middellijn werd als anode de antimoonstaaf A (fig. 1) gebracht.

Deze bevindt zich in een glazen buis G, van onderen gesloten en op den omtrek van openingen o voorzien; de buis belet, dat stukjes antimoon, van de anode afkomstig, in de vloeistof geraken en zich mogelijkerwijze aan de kathode hechten. Als kathode deed een platinadraad P van 0.4 mm. dikte dienst, die tot een diepte van 8 cm. onder de vloeistof was gedompeld. Deze draad werd vooraf gewogen. Desgewenscht kan men twee of drie draden aan den dikken draad Pt bevestigen, die daartoe aan zijn ondereinde rechthoekig wordt omgebogen; ter onderscheiding wordt dan over de draden P een stukje capillair-buis C geschoven, voorzien van een merkteeken. Anode en kathode zijn bevestigd aan dikkere platinadraden Pt, vastgeklemd in de koperen schroeven K, die op glazen statieven bewegelijk, met de polen der batterij verbonden zijn. Een centrifugaalroerder R volgens WITT, gedreven door een heete-luchtmotor van HEINRICI, houdt de vloeistof voortdurend in beweging, waardoor deze

homogeen blijft. Ander metaal dan platina, voor zoover boven den vloeistofspiegel aanwezig, b. v. de ijzeren klem, waarmede de roerder bevestigd is, worden met papier of linnen omwikkeld, om te voorkomen, dat metaaldeeltjes in de oplossing vallen. In den stroom, die bij onze proeven steeds door een accumulatorenbatterij werd geleverd, bevindt zich een technische ampèremeter en een rheostaat.

FIG. 1.

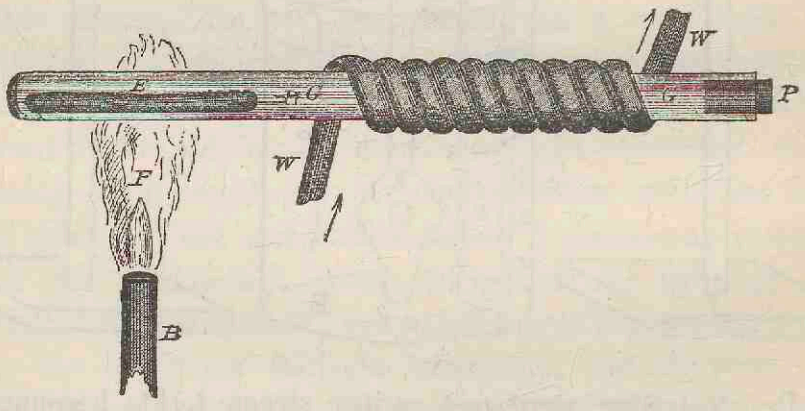


De electrolyse werd met geringe stroomsterkte begonnen, welke in den tijd van één uur geleidelijk opgevoerd werd tot 0.3 Amp. per staaf. Het verdient vermelding, dat, in tegen-

stelling met de bereiding uit trichloride-oplossing, van den aanvang aan reeds duidelijke gasontwikkeling aan de kathode werd waargenomen, die ten slotte zeer aanzienlijk werd, zoodat in het metaal der kathode steeds talrijke gaten te zien waren. (Zie plaat, fig. 1, waar, ter vergelijking, onder 1 een explosieve staaf uit antimoontrichloride-oplossing, onder 2 eene uit de bromide-oplossing naar een photographie is afgebeeld).

De electrolyses werden verricht bij een temperatuur van 10°, die onderhouden werd door het bekerglas, waarin de bereiding plaats vond, in een bak met koud water te plaatsen. Ik deed dit, omdat bij hoog geconcentreerde oplossingen, door den aanzienlijken weerstand der vloeistof de temperatuur aanmerkelijk steeg, zoodat, indien niet voor kunstmatige koeling gezorgd werd, de verschillende bereidingen bij uiteenloopende temperaturen plaats zouden hebben. De vloeistof, die bij het begin der proef dikwijls bruin gekleurd was door de ontleding van antimoontribomide, werd tijdens de electrolyse steeds helder geel.

Fig. 2.



Als de staven voldoende grootte bereikt hadden, werden ze, nadat de stroom verbroken was, van den dikken platinadraad

Pt losgemaakt, snel met zoutzuur, gedestilleerd water, alcohol en ten slotte met aether afgespoeld en dan zoo lang in een vacuumexsiccator bewaard, tot ze geen gewichtsafname meer vertoonden. Ze werden vervolgens gewogen en daarna gebracht in een buis van moeilijk smeltbaar Jenaglas *(explosiebuis)*, GG in fig. 2, aan één einde dichtgesmolten, 25 cm. lang en met een inwendige middellijn van één cm., of meer, als de dikte der staven zulks vorderde. Door de buis werd een stroom koolzuurgas geleid (droging over zwavelzuur en phosphorpentoxyde), waarna ze met een gummistop werd gesloten; om het voorste gedeelte der buis werd een spiraal van dunne compositiebuis W W gewonden en daardoor een waterstroom uit de leiding gevoerd.

De buis werd in een ijzeren klem horizontaal bevestigd en het uiteinde, waar de staaf zich bevond, met een driebrander verhit, eerst geleidelijk langs het geheele oppervlak van de staaf, om deze tot explosie te brengen, daarna sterker, te beginnen bij het achtereinde, zoodat het metaal smolt. De staaf smelt tot een regulus samen, die, dank zij de vervanging van de lucht door koolzuurgas, niet geoxydeerd wordt. De uitgedreven massa wordt in het koudere gedeelte der buis gecondenseerd. Na bekoeling der buis wordt deze massa opgelost in het reeds genoemde mengsel van alcohol-aether; de oplossing laat men door een klein filter loopen en vangt ze op in een Erlenmeyerkolf. Het inwendige der buis wordt zorgvuldig met alcohol-aether nagespoeld en kleine stukjes antimoon, die daarbij op het filter mochten komen, worden weer bij den regulus in de buis gevoegd.

Door het gewicht van den regulus af te trekken van het gewicht van de explosieve staaf vindt men de totale hoeveelheid door smelten uitgedreven stof.

Aan den inhoud van de Erlenmeyerkolf voegt men 10 cc. wijnsteenzuuroplossing (25 %) toe, 10 cc. sterk zoutzuur en ± 150 cc. gedestilleerd water, waarna het antimoon door H_2S in de warmte wordt neergeslagen. Het neerslag wordt op een filter verzameld en, nadat de overmaat van zuur met warm water is uitgewasschen, met kokende, koud verzadigde, natriumsulfide-oplossing overgoten; het lost, mits versch geprecipiteerd, zeer snel op. Het filtraat wordt verzameld in een vooraf gewogen, inwendig gematteerde platinaschaal, die bij de electrolyse als kathode dienst doet. De schaal wordt met water bijgevuld, waarna het antimoon, dat zich in de uitgedreven massa bevond, door electrolyse kan worden bepaald. Deze bepaling geschiedde volgens het voorschrift van NEUMANN. [1])

Zoo vond men bij twee staven:

Gewicht van het explosief antimoon:

a. 8.0148 gr. *b.* 6.5392 gr.

Gewicht van den regulus:

a. 6.9356 gr. *b.* 5.6495 gr.

Smeltverlies:

a. 13.47 %. *b.* 13.61 %.

Gewicht van het in de uitgedreven massa electrolytisch bepaalde antimoon:

a. 0.3303 gr. *b.* 0.2737 gr.

Door verhitting was dus uit de staven gedreven:

a. 12.34 % $SbBr_3$. *b.* 12.53 % $SbBr_3$. [2])

---

[1]) Theorie und Praxis der analytischen Electrolyse der Metalle. Halle, 1897 blz. 146.

[2]) Waar dit niet afzonderlijk vermeld is, zijn bij dit geheele onderzoek als atoomgewichten de volgende waarden gebruikt: O : 16; Sb : 120.0; Cl : 35.45; Br : 79.96; J : 126.85; Fl : 19.0; Ag : 107.93.

Het totale smeltverlies was bij deze staven doorgaans 1 à 1.5 % hooger, dan het bij smelten uitgedreven $SbBr_3$. [1])

Tabel 5 geeft een overzicht van de uitkomsten der electrolyses.

TABEL 5.

Nummer der proef.	Gehalte der oplossing aan $SbBr_3$ in %:		Door verhitting uit de staven gedreven $SbBr_3$ in %:		Opmerkingen.
1	4.30 4.35	*4.33*	11.03 11.32	*11.18*	explosief.
2	6.74 6.90	*6.82*	10.68 10.80	*10.74*	idem.
3	14.31 14.34	*14.33*	12.34 12.53	*12.44*	idem.
4	29.88 29.97	*29.93*	13.88 14.08	*13.98*	idem.
5	39.27 39.55	*39.41*	14.10 14.31	*14.21*	idem.
6	56.45 56.65	*54.55*	13.26 13.57	*13.42*	idem.
7	68.36 68.45	*68.41*	14.05 14.45	*14.25*	idem.

De antimoonstaven, die uit de verschillende geconcentreerde oplossingen bereid waren, bleken alle explosief te zijn, hoewel

[1]) Dit verschil, toe te schrijven aan ingesloten water en broomwaterstofzuur, is bij deze staven grooter, dan bij de staven uit antimoontrichlorideoplossing, (± 0.05 %) door COHEN en RINGER onderzocht. (loc. cit.)

veel minder gemakkelijk tot explosie te brengen, dan de staven, uit antimoontrichloride-oplossing verkregen. Slechts éénmaal heb ik, door een staaf hard in een mortier te stampen, explosie waargenomen, die tot een klein gedeelte der staaf beperkt bleef; verder is het mij nooit gelukt, hetzij door krassen met hard staal, hetzij door de staven fijn te stampen, explosie teweeg te brengen. Als men echter een staaf gelijkmatig verhit, explodeert ze plotseling door de geheele massa. De vonk van een inductorium deed soms de staaf in haar geheel explodeeren, waarbij ze zóó warm werd, dat men ze niet kon vasthouden; daarbij werd een dikke witte nevel uitgedreven. Een andermaal veroorzaakte dezelfde vonk slechts plaatselijke explosie. Als men de door verhitting uitgedreven hoeveelheid $SbBr_3$ bij staven uit verschillend geconcentreerde vloeistoffen grafisch voorstelt (Plaat, fig. 2 en 4), dan bespeurt men niet den eigenaardigen sprong in de kromme, dien de lijn bij staven, uit antimoontrichloride in waterige oplossing verkregen, vertoont. Dit laat zich verwachten, daar slechts één soort van staven, n.l. explosieve, gevormd werden.

De staven waren dof en vertoonden talrijke gaten; 1 en 2 uit tabel 5 hadden evenwel een ander voorkomen: eerstgenoemde waren zeer poreus, zoodat er voortdurend kleine stukjes afbrokkelden, de staven 2 waren op enkele plaatsen glad en metaalglanzend, voor het overige geleken ze op de andere staven. De staven 6 uit de tabel zijn nog eens bereid en geanalyseerd, waarbij de uitgedreven massa wederom evenveel $SbBr_3$ bleek te bevatten n.l. 13.42 %, als gemiddelde van twee waarden, 13.41 % en 13.42 %.

Dat de stroomdichtheid, waarmede de staven bereid worden, niet zonder invloed is op haar samenstelling, volgde uit de

bepalingen, waarbij met zeer geringe stroomdichtheid gewerkt werd, n.l. 0.05 Amp. voor een oppervlak van 12 cm^2., terwijl gewoonlijk de stroomsterkte 0.3 Amp. bij 1 cm^2. oppervlak bedroeg. Bij de bereiding met geringe stroomdichtheid nam men een veel geringere gasontwikkeling waar, tengevolge waarvan de staven een gladder oppervlak verkregen, met sterken metaalglans, evenals dit bij staven uit waterige trichlorideoplossing het geval was. Haar kleur was evenwel donkerder, bijna zwart.

Bij analyse, na uitsmelting, gaven deze staven de volgende cijfers:

TABEL 6.

Nummer der proef.	Gehalte der oplossing aan $SbBr_3$, in %.		Bij verhitting werden uitgedreven: Totaal, in %.		$SbBr_3$, in %.		Opmerkingen.
1	8.25 8.39	*8.32*	16.52 16.62 16.66	*16.60*	15.13 15.40 15.17	*15.23*	explosief.
2	16.52 16.60	*16.58*	17.93 18.03 18.25	*18.07*	16.35 16.30 16.39	*16.35*	idem.

Het is van belang op te merken, dat ook deze staven alle explosief waren, in tegenstelling met antimoonstaven, uit waterige $SbCl_3$ oplossing bereid. Deze laatste waren niet explosief, als ze bij zeer lage stroomdichtheid (0.05 Amp. per 12 cm^2 waren bereid, terwijl uit dezelfde $SbCl_3$-oplossing,

bij een stroomsterkte van 0.3 Amp. per cm^2, explosief antimoon verkregen werd.

Ook werd onderzocht, in hoeverre de concentratie der broomwaterstofzure oplossing van invloed was op de hoeveelheid $SbBr_3$, welke door verhitting kon worden uitgedreven. Daartoe bereidde ik twee oplossingen, die evenveel antimoontribromide, doch verschillende hoeveelheden broomwaterstofzuur bevatten.

Haar samenstelling was de volgende:

Oplossing 1:	Oplossing 2:
16.92 % $SbBr_3$.	16.72 % $SbBr_3$.
43.21 % HBr.	25.81 % HBr.
39.87 % water.	57.47 % water.

Ik verkreeg deze vloeistoffen, door uit te gaan van twee gelijke gewichtshoeveelheden derzelfde antimoontribromideoplossing; door de eerste hoeveelheid leidde ik broomwaterstofgas (verkregen, door uit een scheitrechter broomwaterstofoplossing van het spec. gew. 1.44 op phosphorpentoxyde te laten druppelen, waarbij de kolf, waarin de bereiding geschiedde, in water werd afgekoeld). De gewichtstoename van deze vloeistof werd bepaald en een even groote gewichtshoeveelheid water bij de tweede vloeistof gevoegd. De oplossingen bevatten dus nog steeds dezelfde hoeveelheid antimoontribromide, doch verschillende hoeveelheden HBr.

De vloeistoffen werden in één stroomloop geëlectrolyseerd, waarbij staven verkregen werden onder gelijke omstandigheden, als bij de bereidingswijze van tabel 5 (I = 0.3 Amp. per staaf, temp. 10° C.).

De analyse der staven, die in beide gevallen explosief waren, gaf de volgende cijfers:

De uitgedreven massa bevat $SbBr_3$ in %:

Staven uit oplossing 1: met 43.21 % HBr:		Staven uit oplossing 2: met 25.81 % HBr:	
11.85 % 12.04 %	11.95 % $SbBr_3$.	13.07 % 13.37 %	13.22 % $SbBr_3$.

Hieruit blijkt dus, dat de concentratie van het zuur niet geheel zonder invloed is op de samenstelling van het explosieve antimoon.

Ik vestig er nog de aandacht op, dat de cijfers van tabel 5 slechts voor bepaalde omstandigheden, wat betreft stroomdichtheid, temperatuur en concentratie der zure vloeistof geldig zijn; vooral bij verandering der stroomdichtheid zal men andere uitkomsten verkrijgen. Het scheen echter niet gewenscht, thans reeds een tweede serie bepalingen te verrichten; mijn doel was voornamelijk, de cijfers, door een reeks analyses van staven uit $SbBr_3$-houdende vloeistof verkregen, te vergelijken met de uitkomsten van de bepalingen, door COHEN en RINGER [1]) onder nagenoeg gelijke omstandigheden met antimoontrichloride-oplossing verricht.

Het ligt voor de hand, te vermoeden, dat wellicht eenvoudiger betrekkingen voor den dag zullen komen, indien men niet met gewichts-, doch met volumeconcentraties werkt. Daar bij mijn onderzoek echter in de eerste plaats aansluiting werd gezocht bij vroegere onderzoekingen op dit gebied, is hiervan, voorloopig althans, afgezien.

C. ELECTROLYSE VAN ANTIMOONTRIJODIDE-OPLOSSING.

Het metaal, uit waterige antimoontrijodide-oplossing verkregen, werd door GORE zeer kort beschreven. Ook hier

---

[1]) loc. cit.

kan slechts het resultaat van enkele voorloopige proeven worden medegedeeld, daar het mij nuttiger voorkwam, het onderzoek in andere richting te sturen. Immers, alle verschijnselen, die bij explosief antimoon uit tribromide- resp. trijodide-oplossingen optreden, vindt men bij het lichaam, uit trichloride-oplossing bereid, zooveel duidelijker uitgesproken terug, dat het laatste mij veel geschikter voorkwam tot onderzoek. Buitendien echter werden, gelijk beneden zal blijken, om bizondere redenen, de trifluoride-oplossingen uitvoeriger bestudeerd.

Toch zijn enkele electrolyses verricht uit een vloeistof, bestaande uit waterige joodwaterstof-oplossing van een spec. gew. 1.5 bij 15°, waarin antimoontrijodide (stibium iodat. cryst. van MERCK) werd opgelost. In dit product kon men ijzer en lood in geringe hoeveelheid aantoonen; verder is er metallisch antimoon in aanwezig, dat evenwel, bij het bereiden der oplossingen, op den bodem van het vat blijft liggen en gemakkelijk verwijderd kan worden. Het antimoontrijodide loste in joodwaterstof met donkerbruine kleur op, die ongetwijfeld aan de aanwezigheid van vrij jodium is toe te schrijven, want zoodra de electrolyse begonnen was, ontwikkelde zich op de kathode rijkelijk waterstof en werd de kleur gaandeweg lichter; ten slotte was de vloeistof kersrood en volmaakt helder. Dat misschien ook het antimoon aan de kathode bij deze reductie een rol speelt, blijkt hieruit, dat bij een electrolyse met zeer lage stroomsterkte, eerst na verloop van vele uren op de kathode metaal werd afgescheiden. Waarschijnlijk verbond zich het antimoon, op de kathode neergeslagen, terstond met het jodium in de vloeistof tot antimoontrijodide. Bij electrolyses uit antimoontrijodide-oplossing zal men met dit verschijnsel rekening moeten houden en, vóór

men met de bepaling begint, zoolang stroom door de vloeistof moeten zenden, tot deze helder geworden is.

De bereiding der staven geschiedde op dezelfde wijze als bij de staven uit antimoontribromide-oplossing besproken is; het bekerglas bevond zich evenwel niet in een waterbad. Tijdens de electrolyse is de gasontwikkeling aan de kathode zeer sterk.

Bij de analyse van de door verwarming uitgedreven stof doet zich de moeilijkheid voor, dat het SbJ_3 niet zonder ontleding in alcohol-aether oplost; men kan echter de vlokken van antimoonoxyjodide zeer gemakkelijk uit de explosiebuis op het filter brengen, waarna men hen, door opgieten van wijnsteenzuur-oplossing zonder moeite in oplossing brengt.

Er werden staven gemaakt uit een oplossing met 5 % SbJ_3, waaruit bij verhitting 17.73 % en met 50 % SbJ_3, waaruit 19.14 % van het oorspronkelijk gewicht verdreven werden.

Een staaf, uit 5 % SbJ_3 oplossing, bij zeer lage stroomsterkte (0.025 Amp.) bereid, verloor bij het uitsmelten 24.62 % aan gewicht.

De staven zijn bijna zwart van kleur en bezitten metaalglans; zij gelijken zeer op de staven, uit $SbBr_3$-oplossing bereid, doch vertoonen nog meer gaten over hun oppervlak. Zoowel die, welke uit de laag geconcentreerde SbJ_3-oplossing afkomstig waren, als die, welke uit de hooggeconcentreerde oplossing waren bereid, explodeerden bij verhitting, echter *niet* tengevolge van krabben met staal of scherp glas.

D. Electrolyse van antimoontrifluoride-oplossing.

Het antimoontrifluoride wijkt in eigenschappen af van de verbindingen der andere halogenen met dit metaal. Terwijl

deze alle door water ontleed worden, vormt SbF_3 met water eene heldere oplossing; dit is waarschijnlijk aan de geringe electrolytische dissociatie van het SbF_3 toe te schrijven.

Het stibium fluorat. puriss. cryst. van MERCK bleek niet vrij te zijn van vreemde zware metalen; daarom werd bij alle bepalingen antimoontrifluoride gebezigd, dat verkregen was door zuiver antimoontrioxyde op te lossen in zuiver fluorwaterstofzuur. Het Sb_2O_3 werd verkregen, door braakwijnsteen in kokend water op te lossen (per lit. water ongeveer 150 gr. braakwijnsteen), en het oxyde neer te slaan met ammonia. Het werd op een zuigfilter verzameld en in een platinaschaal opgelost in fluorwaterstofzuur-oplossing van 40 gew. %. Als bij een temperatuur van omstreeks 70° geen oxyde meer in oplossing ging, werd de vloeistof ingedampt, tot men een vochtige kristalmassa verkreeg. Men kon dan door bijgieten, hetzij van water, hetzij van fluorwaterstofzuur de vloeistoffen van de gewenschte sterkte bereiden.

Het fluorwaterstofzuur was afkomstig van MERCK (acidum hydrofluoricum puriss. 40 %); 10 gr. werden in een platinaschaal ingedampt en het residu zwak gegloeid: dit laatste woog 2.2 mgr.

De electrolyses werden uitgevoerd in platinabekers van 0.5 lit. inhoud, waarin een schroefvormige ebonieten roerder de vloeistof in beweging hield. Later bleek, dat de platinabekers zeer goed vervangen konden worden door ebonieten bekers, die men verkreeg, door het bovenéinde der fluorwaterstofflesschen af te zagen. De anode kan bij deze proeven natuurlijk niet in een glazen buis gebracht worden; men kan haar echter met een linnen lapje omwikkelen, daar dit niet wordt aangetast.

De eigenschap van het SbF_3 om in zuiver water op te

lossen, trachtte ik te benuttigen door een electrolyse in te zetten uit zulk een oplossing, met 20 % $SbFl_3$, zonder toevoeging van fluorwaterstofzuur.

Het was echter niet mogelijk op deze wijze bruikbare metaalstaven te verkrijgen; het metaal groeide in talrijke vertakkingen aan, die ten slotte een brug tusschen kathode en anode vormden en kortsluiting veroorzaakten. Het afgescheiden antimoon was zilverkleurig, niet-explosief. In een buis gesmolten, werden er zeer weinig vluchtige stoffen uitgedreven.

De verdere proeven werden uitgevoerd met oplossingen van antimoontrifluoride en fluorwaterstofzuur van 30 gew. %, daar bij lagere concentratie van het zuur dendridenvorming op de kathode, vooral bij oplossingen met hoog SbF_3-gehalte niet uitgesloten is.

De eerste bepalingen geschiedden met staven, uit oplossingen van 25 % SbF_3 bereid. De staven waren zilverwit van kleur en maakten den indruk, uit talrijke kleine kristallen te bestaan. Noch door krabben, noch door verhitting waren ze tot explosie te brengen; zij werden gewogen en in een glazen buis gesmolten, waarbij een lichte nevel uitgedreven werd, die tegen de wanden een zeer dun aanslag vormde met fijne druppels vloeistof. De uitgedreven massa werd met water uitgespoeld, terwijl kleine witte vlokken, die aan den binnenwand der buis hechtten, met een veer werden verwijderd. Het water, waarin de uitgedreven stof was opgelost, werd, na aanzuren, door zwavelwaterstof geel gekleurd; er vormde zich echter geen neerslag van eenig belang. Door de staven na smelting terug te wegen, kon men het gewicht der uitgedreven stof bepalen; quantitatief werd deze niet verder geanalyseerd, daar de hoeveelheid te gering was.

Uit een staaf van 14.7332 gr. dreef ik door verhitting 0.0040 gr. uit, d. i. 0.03 %; uit een andere staaf, van 16.7586 gr. werden 0.0040 gr. uitgedreven of 0.02 % van het oorspronkelijk gewicht.

Het was nu de vraag, of uit vloeistoffen met hooger SbF_3-gehalte nog steeds niet-explosief antimoon zou worden afgescheiden, en of met stijgende concentratie der vloeistof ook de uit de staaf verdreven stof zou toenemen. Daarom werden bepalingen bij verschillende concentraties verricht, waarvan de uitkomsten in tabel 7 vereenigd zijn.

TABEL 7.

Nummer der proef.	Gehalte der oplossing aan SbF_3 in %.		Bij verhitting uitgedreven stof in %.	
1	4.35 4.35	*4.35*	0.12 0.14	*0.13*
2	45.94 45.99	*45.97*	0.04 0.03	*0.04*
3	64.48 64.78	*64.63*	0.07 0.08	*0.08*

Tusschen de electrolyse van antimoontrifluorideoplossing en die van de drie andere besproken vloeistoffen blijkt dus een groot verschil te bestaan. Explosief antimoon wordt onder geen enkele omstandigheid uit eerstgenoemde vloeistof gevormd. Het afgescheiden metaal bevat zeer weinig nevenbestanddeelen; in de hoeveelheden van die bestanddeelen kan men geen

regelmatig verloop aantoonen, niettegenstaande de goede overeenkomst, welke de daarop betrekking hebbende analyses opleverden. Wij hebben hier met mechanische insluitsels te doen, zooals deze steeds in electrolytisch afgescheiden metaal voorkomen. [1])

---

[1]) G. WIEDEMANN, POGG. Ann. **99**, 193 (1856); dezelfde, WIED. Ann. N. F. **6**, 81 (1879); GORE, Phil. Trans. of the Royal Soc. **152**, 330 (1862); SCHÜTZENBERGER C. R. **86**, 1265 en 1397 (1878); zie ook D. BERTHELOT, de l'Allotropie des corps simples, Paris 1894, blz. 72 en MAURICE MESLANS, Etats allotropiques des corps simples, Paris 1894, blz. 138; MYLIUS en FROMM, WIED. Ann. **51**, 607 (1894); RICHARDS en HEIMROD, Zeitschr. für physikal. Chemie **41**, 321 (1902); ibid. **42**, 624 (1903).

DERDE HOOFDSTUK.

Electrolyse van antimoontrichloride in niet-waterige oplossing.

Zooals in het eerste hoofdstuk is vermeld, konden COHEN en RINGER bij het onderzoek van electrolytisch bereid antimoon uit waterige trichloride-oplossing het volgende besluiten:

1°. Als de concentratie van het antimoontrichloride in de oplossing toeneemt, dan stijgt ook de hoeveelheid $SbCl_3$, die door uitsmelten uit de staaf gedreven kan worden.

2°. Als de concentratie van het antimoontrichloride in de oplossing geringer is dan 8 %, dan scheidt zich niet-explosief antimoon af; is zij hooger dan 10 %, dan vormt zich explosief antimoon.

Fig. 2 (zie plaat), geconstrueerd met behulp van de tabel 4 op blz. 18, geeft de hoeveelheid bij smelten uitgedreven $SbCl_3$ aan, als functie der concentratie (aan $SbCl_3$) van de oplossing, die geëlectrolyseerd wordt. De punten 1, 2 en 3 duiden niet-explosief antimoon aan, de punten 4—13 explosief antimoon. De oplossingen, bij deze proeven gebruikt,

bestonden uit antimoontrichloride in verschillende concentratie, opgelost in verdund zoutzuur (spec. gew. 1.12 bij 15° C., overeenkomende met 24 gew. % HCl.).

De vraag ligt voor de hand, of, bij gebruik van een ander oplosmiddel dan water, het metaal op dezelfde wijze afgescheiden wordt. Het liefst zou ik een oplosmiddel gekozen hebben, dat zooveel mogelijk in constitutie en gedrag van water afwijkt. Dit oplosmiddel behoorde dan aan de volgende eischen te voldoen:

1°. Het moest zoowel HCl als $SbCl_3$ kunnen oplossen.

2°. De aldus ontstane oplossing moest den electrischen stroom voldoende leiden, om een geregelde electrolyse mogelijk te maken.

Verschillende organische oplosmiddelen, van welke ik alleen benzol noem, werden in die richting onderzocht; alle echter bleken onbruikbaar, daar zij niet voldoende HCl of $SbCl_3$ in oplossing deden gaan. Hoewel nu methylalcohol in zijn gedrag sterk op water gelijkt, koos ik ten slotte toch dit oplosmiddel.

Voor de bepalingen deed een product van KAHLBAUM dienst (alcohol methyl., acetonvrij); het werd over CaO gedestilleerd, en de fractie, die bij 67° kookte, opgevangen. Daar het $SbCl_3$ reeds zonder toevoeging van zoutzuur door methylalcohol wordt opgelost, werd de eerste electrolyse met een vloeistof, die slechts uit alcohol en het zout bestond, uitgevoerd. De concentratie van het $SbCl_3$ (stibium chloratum crystall. puriss. van MERCK, onderzocht op zware metalen, die er niet in aanwezig waren) bedroeg 20 %. De electrolyse geschiedde op dezelfde wijze, als bij de bereiding der staven uit $SbBr_3$-oplossing, in het vorige hoofdstuk beschreven: zij werd in gang gezet met 16 Volt klemspanning; in het vat bevonden

zich twee kathodedraden. Door den grooten weerstand der vloeistof steeg de stroomsterkte niet hooger dan 0.1 Amp. of 0.05 Amp. per staaf. Het metaal vormt op de kathode talrijke vertakkingen, die zeer broos zijn en telkens afvallen. Na 24 uur was de vloeistof boven in het vat troebel door de ontleding van antimoontrichloride.

De aldus verkregen stukjes metaal, zilvergrijs van kleur, zijn noch door krassen, noch door verhitten tot explosie te brengen. De hoeveelheid stof, die bij smelten ontwijkt, is zeer gering; ze is echter wegens de onvoldoende hoeveelheid metaal, die ter beschikking stond, niet quantitatief bepaald.

Daar, gelijk uit het bovenstaande blijkt, een oplossing, uitsluitend bestaande uit methylalcohol en $SbCl_3$ aanleiding geeft tot de vorming van dendriden op de kathode en het aldus verkregen metaal niet gemakkelijk kan worden onderzocht, moest getracht worden, deze dendridenvorming tegen te gaan.

Reeds vroeger was de ervaring opgedaan, dat het metaal zich volkomen gelijkmatig op de kathode afzet, als de concentratie van het vrije zuur in de vloeistof niet te gering is. Daarom werd bij volgende proeven gebruik gemaakt van methylalcohol, waarin zoutzuurgas geleid was, zoodat de vloeistof 24 gew. % van dit gas bevatte, een concentratie die overeenkomt met die van het zoutzuur, dat COHEN en RINGER voor hun proeven bezigden. Het gas werd bereid door sterk zuiver zwavelzuur in sterk zuiver zoutzuur te laten druppelen. Bij vloeistoffen met hooge $SbCl_3$-concentratie moest het gehalte aan HCl soms nog grooter genomen worden, daar de antimoonstaven anders weer met kleine vertakkingen aangroeiden. In den zoutzuren methylalcohol werd antimoontrichloride opgelost tot concentraties, wisselende tusschen 3

en 86 %. In één bekerglas werden doorgaans twee staven gelijktijdig bereid. De electrolyse werd verricht bij kamertemperatuur, ± 17° C.

Na afloop der electrolyse werden de staven afgespoeld en gedroogd en daarna in de explosiebuis gebracht. Vooraf was deze verhit onder doorleiding van droge lucht (droging over zwavelzuur en phosphorpentoxyde) en na afgekoeld te zijn, eerst ledig gewogen, vervolgens met de staaf. Aldus verkreeg men het gewicht van de staaf vóór het uitsmelten, vermeerderd met dat van den platinadraad, waarop het metaal zich had afgezet. Het gewicht van staaf en draad was ter contrôle vooraf bepaald.

Nu werd door de buis een stroom koolzuurgas geleid, op dezelfde wijze gedroogd als zooeven de lucht; de buis werd met een gummistop gesloten. Door haar te schudden kon men de explosie, voor het geval men met explosieve staven te doen had, meestal reeds doen intreden. Het uitsmelten der staven had op de reeds besproken wijze plaats. Als al de bij verhitting uitgedreven stof door alcohol-aether was uitgetrokken en de stukjes metaal, die daarbij op het filter geraakt waren, weer in de buis met den regulus waren gebracht, werd deze opnieuw onder doorleiding van droge lucht verhit en nadat ze volkomen droog en afgekoeld was, wederom gewogen; men kon dan het gewichtsverlies berekenen, dat de staaf door verhitting had ondergaan. Deze methode worde door het volgende getallenvoorbeeld toegelicht:

Gew. buis met explosieve staaf en platinadraad	64.6620 gr.
Gew. der ledige buis	48.7644 »
Gew. expl. staaf en draad vóór het uitsmelten.	15.8976 gr.
Gew. platinadraad	0.2076 »
Gew. der explosieve staaf vóór uitsmelten . .	15.6900 gr.

Gew. buis met explosieve staaf en platinadraad:

vóór het uitsmelten.	64.6620 gr.
nà het uitsmelten	64.3543 »
Uitgedreven massa	0.3077 gr.

Aldus vindt men, dat de staaf door het uitsmelten 1.96 % van haar gewicht verloren heeft.

In de bij verhitting uitgedreven stof werd het $SbCl_3$ door electrolyse bepaald, volgens het reeds genoemde voorschrift van NEUMANN. (Verg. 2e Hoofdstuk, blz. 26).

Zoo vond men bij twee staven, n°. 3 van tabel 8, op blz. 45:

Gewicht van het explosief antimoon:

a. 6.2588 gr. *b.* 9.0976 gr.

Gewicht van den regulus:

a. 6.1264 gr. *b.* 8.9062 gr.

Smeltverlies:

a. 2.12 %. *b.* 2.10 %.

Gewicht van het in de uitgedreven massa electrolytisch bepaalde antimoon:

a. 0.0653 gr. *b.* 0.0800 gr.

Door verhitting was dus uit de staven verdreven:

a. 1.97 % $SbCl_3$. *b.* 1.66 % $SbCl_3$.

Om nauwkeurig de concentratie van het $SbCl_3$ in de vloeistoffen, waaruit de staven bereid werden, te bepalen, werden deze eveneens geanalyseerd. Een afgewogen hoeveelheid werd in de vooraf gewogen platinaschalen gebracht. Aan de vloeistof werden 10 cc. wijnsteenzuuroplossing toegevoegd, daarna sterke natriumhydroxyde-oplossing tot de zure reactie

verdwenen was en ten slotte 50 cc. koud verzadigde natriumsulfide-oplossing; de schalen werden met warm water bijgevuld, waarna men terstond de electrolyse kon uitvoeren. Van elke vloeistof werden twee bepalingen verricht.

De eerste bereiding der staven geschiedde uit een vloeistof met 23.98 % $SbCl_3$ (bereiding 3 van tabel 8 op blz. 45). Twee staven werden gelijktijdig gemaakt. Ik werkte bij het begin der electrolyse met zeer geringe stroomsterkte. Als na twee uur de stroomsterkte werd opgevoerd tot 0.05 Amp. per staaf, was gasontwikkeling op de kathode waar te nemen. Hierin verschilt deze bereiding van die, waar water in plaats van methylalcohol het oplosmiddel is. Bij de eerste gaat men de gasontwikkeling zeer gemakkelijk tegen door bij den aanvang omstreeks een uur lang de stroomsterkte laag te houden; men kan haar dan in korten tijd opvoeren, zelfs tot 0.5 Amp. per staaf, zonder dat gasontwikkeling intreedt. Bij deze bereiding werd de electrolyse ten einde gebracht bij een stroomsterkte van 0.3 Amp. per staaf, onder aanhoudende, doch niet sterke, gasvorming op de kathode.

De staven waren *niet-explosief*. In dit opzicht vooral verschilt de electrolyse uit methylalcohol van die uit water, COHEN en RINGER toch verkregen uit oplossingen met 10 % $SbCl_3$ explosieve staven; bij de thans bereide staven was de concentratie van het $SbCl_3$ bijna twee en een half maal zoo groot. Uit de staven liet zich 1.89 % $SbCl_3$ bij verhitting uitdrijven tegen ± 6 % uit staven, die uit waterige oplossing met even hooge concentratie van het antimoontrichloride waren bereid. Het oppervlak der staven was zilvergrijs en kristallijn, de glans van het «highly polished steel» was niet te bespeuren.

In verband met onderzoekingen, welker uitkomst in een volgend hoofdstuk vermeld zal worden, was nu de vraag

van belang, of het mogelijk zou zijn uit zeer laag geconcentreerde methylalcoholische oplossingen staven van zuiver antimoon te bereiden; nu toch was de hoeveelheid $SbCl_3$, die zich bij verhitting liet uitdrijven, reeds driemaal zoo gering als bij staven uit waterige oplossing onder overigens dezelfde omstandigheden bereid.

Om die vraag te beantwoorden werden staven gemaakt uit een methylalcoholische oplossing met 3.64 % $SbCl_3$; om de vorming van dendriden tegen te gaan moest het HCl-gehalte tot 32 gew. % worden opgevoerd. Bij verhitting leverden deze staven toch nog 1.58 resp. 1.51 % $SbCl_3$; het antwoord op de gestelde vraag was dus ontkennend.

Om ten slotte te weten te komen, of in methylalcoholische oplossing steeds *niet-explosieve* staven worden gevormd, werd ook een electrolyse verricht met een vloeistof van zeer hoog $SbCl_3$gehalte, nl. 86.44 %. De gevormde staven deden op den eersten aanblik vermoeden, dat ze niet-explosief zouden zijn; ze waren dof en donkergrijs en lieten zich met een glasscherf krassen, zonder te explodeeren. Toen ze echter in een mortier werden gestampt, trad *explosie* in, die zich door de geheele staaf voortplantte, terwijl een dikke nevel werd uitgestooten. Bij verhitting verkreeg men uit die staven 10.52 resp. 9.87 % $SbCl_3$.

Hier volgt thans het overzicht van een reeks bepalingen, bij verschillende concentratie der methylalcoholische vloeistoffen uitgevoerd (zie tabel 8 op bladz. 45, welke door fig. 3 der plaat grafisch wordt voorgesteld):

TABEL 8.

Nummer der proef.	Gehalte der oplossing aan $SbCl_3$ in %.		Bij verhitting werd uitgedreven in %. Totaal:		$SbCl_3$.		Opmerkingen.
1	3.65 3.62	*3.64*	1.48 1.41	*1.45*	1.30 1.06	*1.18*	niet-explosief.
2	13.00 13.11	*13.06*	2.00 1.96	*1.98*	1.87 1.82	*1.85*	idem.
3	23.95 24.00	*23.98*	2.12 2.10	*2.11*	1.97 1.66	*1.83*	idem.
4	44.37 44.68	*44.53*	1.97 1.97	*1.97*	1.91 —	*1.91*	idem.
5	48.45 48.67	*48.56*	4.32 4.13	*4.23*	3.83 —	*3.83*	explosief.
6	50.68 50.81	*50.75*	4.82 —	*4.82*	4.22 —	*4.22*	idem.
7	51.64 51.95	*51.80*	4.80 —	*4.80*	3.78 —	*3.78*	idem.
8	59.02 58.78	*58.90*	*6.97* —	*6.97*	6.45 —	*6.45*	idem.
9	64.23 64.68	*64.46*	8.10 8.06	*8.08*	7.41 7.36	*7.39*	idem.
10	86.61 86.27	*86.44*	12.61 11.86	*12.24*	10.52 9.87	*10.20*	idem.

Met de staven 6, 7 en 8 der tabel werden qualitatieve proeven verricht, zoodat slechts één waarde bepaald kon worden.

Uit deze tabel blijkt, dat bij het electrolytisch bereide antimoon uit methylalcoholische oplossing een overeenkomst valt waar te nemen met dat uit waterige oplossing. In beide

gevallen schijnt er slechts dàn explosiviteit te bestaan, wanneer zich uit de staven een zekere, boven een bepaalde grens gelegen, hoeveelheid $SbCl_3$ bij verhitting laat uitdrijven.

Zoodra de explosieve eigenschappen ophouden, daalt in beide gevallen het bedrag bij verhitting uitgedreven $SbCl_3$ plotseling aanmerkelijk. Dat de grens van het $SbCl_3$gehalte der vloeistof, waarbij nog explosieve staven verkregen kunnen worden, bij de waterige oplossing veel lager ligt, dan bij de methylalcoholische, werd reeds vroeger opgemerkt.

Eindelijk blijft nog de vraag te beantwoorden, of bij de hier bereide staven het $SbCl_3$ mechanisch ingesloten was. Een staaf, verkregen uit een oplossing van 23.98 % $SbCl_3$, werd in een agaten mortier fijngepoederd en in een mengsel van alcohol en aether (zie blz. 15) gebracht.

Het poeder was zoo fijn, dat het door het filtreerpapier heen liep; 10 gr. van het poeder werden in een fleschje met 50 cc. alcohol-aether bij 15° gedurende 24 uur geschud. Nadat het antimoon bezonken was, werd de hoofdmassa der vloeistof afgepipetteerd en gefiltreerd door een dubbel filter. Aan één helft werd wijnsteenzuur en zoutzuur toegevoegd, waarna door de verwarmde oplossing gedurende een kwartier een H_2S-stroom geleid werd; er ontstond geen neerslag.

Een ander gedeelte werd met zooveel water verdund, dat de aether oploste: bij toevoeging van salpeterzuur en zilvernitraat ontstond geen neerslag in de oplossing. De bij het smelten der staven uitgedreven massa bevond zich dus *niet* mechanisch ingesloten, evenmin als zulks bij de staven uit waterige oplossing het geval was.

VIERDE HOOFDSTUK.

Coulometrisch onderzoek.

Reeds door GORE [1]) was de vraag gesteld, of de electrolytische afscheiding van het explosieve antimoon door de wet van FARADAY beheerscht werd. Op blz. 8 werden zijne daarop betrekking hebbende bepalingen reeds besproken. Aangezien hij echter het explosieve antimoon in zijn geheel vergeleek met de hoeveelheid koper, die in denzelfden stroomloop uit een kopersulfaatoplossing werd afgescheiden, moest hij vrij uiteenloopende waarden vinden voor het getal, dat hij met den naam electrochemisch aequivalent bestempelt. PFEIFER [2]) en na hem POPPER [3]) vergeleken de hoeveelheid metallisch antimoon, die na uitdrijving van het $SbCl_3$ op de kathode achterbleef, met de hoeveelheid zilver, door denzelfden stroom, in denzelfden tijd, in een coulometer afgescheiden (zie blz. 11). PFEIFER trachtte hierdoor uit te

[1]) Phil. trans. of the Royal Soc. **148**, 195 (1857).
[2]) loc. cit.
[3]) loc. cit.

maken, of de vorming van het explosieve antimoon in direct verband met de electrolyse zelf stond.

De volgende tabel bevat zijne resultaten:

TABEL 9.

Gehalte der oplossing aan $SbCl_3$ in %.	Electrochemisch aequivalent van Antimoon (Ag = 107.93).	Atoomgewicht van Antimoon (Ag = 107.93).
22.2	40.54	121.62
24.8	40.56	121.68
24.8	40.48	121.44
28.7	40.34	121.02
44.3	40.51	121.53
45.3	40.31	120.39
60.6	40.37	121.11

Zijne conclusie, dat de wet van FARADAY hier streng voor den dag komt, is reeds op blz. 12 vermeld. Intusschen worde hier opgemerkt, dat, afgezien van de vraag, of PFEIFERS meening in deze juist was (waarover later), geheel in het midden werd gelaten, of de zoutzuurconcentratie der onderzochte oplossingen invloed kon oefenen. Hoewel dit a priori niet waarschijnlijk is, ware een afzonderlijke proef in deze richting toch gewenscht geweest.

Wij hebben er reeds vroeger (blz. 12) op gewezen, dat POPPER, onder VON PEBALS leiding, getracht heeft langs electrolytischen weg het atoomgewicht van antimoon te bepalen, daarbij steunend op PFEIFERS onderzoek.

Over de door hem gevonden waarden, liggend tusschen 120.84 en 121.56 (Ag = 107.93), is reeds op blz. 12 gesproken. OSTWALD [1]) kende (in 1891) daaraan evenveel gewicht toe, als aan de waarden, welke SCHNEIDER [2]), COOKE [3]) en BONGARTZ [4]) als resultaat van zeer nauwkeurige bepalingen hadden gevonden. CLARKE [5]) sluit zich niet bij de meening van OSTWALD aan; hij betwijfelt, of het uitgesmolten metaal vrij is van nevenbestanddeelen en of er geen secundaire reacties tijdens de electrolyse hebben plaats gehad. De uitkomsten door COHEN en STRENGERS verkregen, hebben dien twijfel gewettigd (verg. 1e hoofdstuk); wel is het uitgesmolten metaal vrij van verontreinigingen, maar het door deze onderzoekers vastgestelde feit, dat het gevonden electrochemisch aequivalent een functie is van de concentratie der oplossing, pleitte voor de juistheid van het tweede gedeelte van CLARKE's opvatting.

Het scheen niet overbodig, den arbeid van COHEN en STRENGERS in dezelfde richting, met wijziging der omstandigheden, voort te zetten en na te gaan, of bij de electrolytische afscheiding van antimoon uit andere antimoonzout-oplossingen de wet van FARADAY zonder complicatie geldigheid bezat.

A. ELECTROLYSE VAN ANTIMOONTRICHLORIDE-OPLOSSING.

In de eerste plaats werd het onderzoek van COHEN en STRENGERS [6]), dat met deze oplossing was uitgevoerd, gecom-

---

1) Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Leipzig 1891, 1, blz. 53.

2) POGG. Ann. 98, 293 (1856).

3) loc. cit.

4) Ber. d. deutschen Chem. Gesellschaft **16**, 1942 (1883).

5) The Constants of Nature. A Recalculation of the Atomic Weights. Washington, 1897 blz. 226.

6) loc. cit.

pleteerd en wel in dien zin, dat onderzocht werd, in hoeverre de concentratie van het zoutzuur invloed op de waarde van het electrochemisch aequivalent uitoefende. Mocht een dergelijke invloed niet bestaan, dan behoefde bij verder onderzoek op de zoutzuurconcentratie niet nader te worden gelet, hetgeen bij de bereiding der vloeistoffen tot vereenvoudiging zou leiden.

Ten tweede werd de temperatuurinvloed op het gevonden electrochemisch aequivelent aan een nader onderzoek onderworpen.

1. *De gebruikte stoffen.*

Uit den aard der zaak moeten de stoffen, die voor een onderzoek als dit gebruikt worden, aan hooge eischen van zuiverheid voldoen. De handelspreparaten, ook die, welke onder den naam «purissimum» worden geleverd, voldoen meestal aan die voorwaarden niet. Ter bereiding der antimoonstaven, die als anoden dienst deden, sloeg ik den volgenden weg in:

Antimoontrichloride (stibium chloratum crystall. puriss. van MERCK) werd in een groote porceleinen schaal in zoutzuur opgelost (op 1 kg. $SbCl_3$ 150 cc. sterk zoutzuur); in de heldere oplossing brengt men zuiver natriumcarbonaat. Als geen koolzuurontwikkeling meer plaats heeft, wordt het neerslag van Sb_2O_3 op een zuigfilter verzameld en eenige malen met water uitgewasschen, waarna het gedroogd en in chamottekroezen met een gelijk gewicht grofgemalen cyaankalium gesmolten wordt. COHEN en STRENGERS hadden zich er reeds van overtuigd, dat cyaankalium, hetwelk zich geruimen tijd in gesmolten toestand in deze kroezen bevonden had, geen verontreinigingen bevatte. Alle reagentia, bij deze bereiding gebezigd, waren

vrij bevonden van vreemde zware metalen. Het is raadzaam, het antimoontrioxyde in kroezen van behoorlijke afmeting te reduceeren, daar anders de bewerking van 500 gr. geruimen tijd kan duren. Het gieten der anode-staven geschiedde in vormen van asbest, gelijk zulks in het tweede hoofdstuk beschreven is. [1])

Ook werd door mij antimoontrichloride bereid door directe verbinding van chloor met antimoon, volgens de methode van HENSGEN [2]), daar andere, eveneens door mij beproefde, bereidingswijzen [3]) minder snel tot het doel leidden.

In de zijbuis van een fractionneerkolf leidt men een chloorstroom; aan den hals van die kolf is luchtdicht een schuin opgaande buis bevestigd van 70 cm. lengte en 2 cm. wijdte, waarin zich stukjes antimoon bevinden; de buis is aan beide zijden open, terwijl het einde, dat in den hals van de kolf reikt vernauwd is. Bij goed geregelde snelheid van den chloorstroom, wordt dit gas geheel door het antimoon gebonden. De temperatuur blijft door de warmteontwikkeling hoog genoeg om het gevormde $SbCl_3$ (smeltpunt: 73.2°) in gesmolten toestand te houden; door overmaat van chloor in $SbCl_5$ omgezet, druppelt het in de fractionneerkolf. Het laatstgenoemde lichaam blijft bij gewone temperatuur vloeibaar. De buis moet tegen afkoeling beschut worden; op de meest doelmatige wijze geschiedt zulks door omwikkeling met asbestpapier. De fractionneerkolf wordt, als ze tot $^2/_3$ gevuld is,

---

1) De firma KAHLBAUM levert thans zeer zuiver antimoon; verg. Zeitschr. für Anorg. Chemie **37**, 2 (1903).

2) Rec. trav. chim. Pays-Bas **9**, 301 (1890).

3) Inwerking op antimoon van zoutzuur en weinig salpeterzuur, verg. COOKE Proc. of the Americ. Acad. N. S. **5**, 18 (1878). Inwerking van zoutzuur op antimoonsulfide.

losgemaakt, het $SbCl_5$ wordt door grof gepoederd antimoon, in geringe overmaat, gereduceerd tot $SbCl_3$ (inwerking aanvankelijk heftig). Door destillatie uit dezelfde kolf verkrijgt men zeer zuiver $SbCl_3$, dat bij 221° overgaat.

2. *Uitvoering der bepalingen.*

Bij het uitvoeren der electrolyses volgde ik geheel de methode van COHEN en STRENGERS, welke door hen in hun verhandeling is beschreven. [1]) De stroom ging achtereenvolgens door een technischen ampèremeter, een weerstandsbank, den eersten zilvercoulometer, de ontledingscellen (doorgaans werden er meerdere achter elkaar opgesteld), den tweeden zilvercoulometer en terug naar de batterij. Ter bereiking eener goede isolatie waren alle draadverbindingen als luchtleiding opgesteld. De ontledingscellen, bekerglazen van 1 liter inhoud, stonden ter betere isolatie, op porceleinen voetjes.

Als coulometer deden inwendig gematteerde platinaschalen dienst, van 200 cc. inhoud, gevuld met neutrale zilvernitraatoplossing van 15 à 20 %. Deze schalen vormden de kathode; zij waren op roodkoperen platen geplaatst, waardoor de stroom verder werd weggeleid; deze lagen op glasplaten, welke op porceleinen isolatoren rustten. De anode-platen waren gegoten van zilver. Hierbij breng ik mijn dank aan Dr. C. HOITSEMA, Contrôleur-generaal aan 's Rijks Munt, voor de bereidwilligheid, waarmede hij mij dit metaal in zuiveren toestand verschafte; in 100 gr. waren, bij nader onderzoek, geen vreemde metalen te ontdekken. De diameter dezer platen was 5.5 cm., bij een dikte van 6 mm.; zij waren omgeven

---

[1]) loc. cit. blz. 637.

door een hulsel van filtreerpapier (SCHLEICHER en SCHÜLL), met zoutzuur en fluorwaterstofzuur uitgetrokken.

Aan de zilverplaat was een dikke platinadraad bevestigd, waardoor de stroom toegevoerd werd. De coulometer was tegen stof beschut door een glazen plaat, voorzien van een opening om den platinadraad door te laten; een stuk zwart papier, op de glazen plaat gelegd, sloot het licht af.

De cellen, waarin het antimoon, ter bepaling van het electrochemisch aequivalent, door den stroom afgescheiden werd, komen geheel overeen met die, in het tweede hoofdstuk beschreven (blz. 23, fig. 1). Zoodra de staven een voldoende gewicht hadden verkregen, werd de stroom verbroken, de motor, die den roerder in beweging brengt, tot stilstand gebracht en daarna snel de vloeistof uit de coulometers verwijderd. Het zilver hecht zeer sterk aan den gematteerden wand der schalen vast, zóó vast zelfs, dat het soms moeilijk is om het, na afloop der proef, door wrijven te verwijderen. Men dient er echter zorgvuldig op te letten, dat toch geen spoor van het zilverneerslag verloren gaat. De coulometers werden vervolgens zoolang met gedestilleerd water nagespoeld, tot in dit laatste geen zilver meer kon worden aangetoond; daarna werden zij in een droogstoof verhit, eerst twee uur lang bij 90°, vervolgens vier uur bij 160°, eindelijk in een exsiccator afgekoeld en gewogen. [1])

Ook de antimoonstaven werden onmiddellijk na het verbreken van den stroom uit de ontledingscel verwijderd, afgespoeld en gedroogd; nadat zij constant gewicht ver-

---

[1]) Vergelijk KAHLE, WIED. Ann. (N. F.) **1**, 67 (1899), RICHARDS, COLLINS en HEIMROD, Proc. Americ. Acad. **35**, 123 (1899).

kregen hadden, werden zij in de explosiebuis uitgesmolten en werd het gewicht van het electrolytisch afgescheiden antimoon, na verdrijving der nevenbestanddeelen, op dezelfde wijze bepaald, als in het derde hoofdstuk (blz. 36) is uiteengezet. Duidelijkheidshalve worde hier de gang eener volledige bepaling toegelicht:

Electrolyse uit een oplossing van $SbCl_3$ (64 %) en chloorwaterstof (25 %) in methylalcohol

gewicht der explosiebuis + regulus + platinadraad	82.3844 gr.
gewicht der ledige explosiebuis.	72.4802 »
gewicht van regulus + platinadraad	9.9042 gr.
gewicht van den platinadraad	0.1871 »
gewicht van den regulus	9.7171 gr.

eerste zilver-coulometer:

gewicht platinaschaal + zilver.	61.6328 gr.
gewicht platinaschaal	35.7438 »
gewicht van het zilver	25.8890 gr.

tweede zilver-coulometer:

gewicht platinaschaal + zilver.	63.8548 gr.
gewicht platinaschaal	37.9696 »
gewicht van het zilver	25.8852 gr.

gemiddeld gewicht van het zilver.	25 8871 gr.

Voor het electrochemisch aequivalent vindt men hieruit:

$$\frac{107.93}{25.8871} \times 9.7171 = \mathbf{40.51}.$$

3. *Uitkomsten.*

a. Waterige oplossingen.

Ten einde nu de vraag (op blz. 50 gesteld) te beantwoorden, in hoeverre de zoutzuurconcentratie invloed oefende op de waarde, voor het electrochemisch aequivalent gevonden, werden twee vloeistoffen, bestaande uit $SbCl_3$ in waterige HCl-oplossing, op de beschreven wijze aan electrolyse onderworpen. Bij deze bepaling was inschakeling van een coulometer overbodig, daar het er slechts op aankwam, na te gaan, of uit oplossingen met verschillend HCl-gehalte, ceteris paribus, gelijke hoeveelheden metallisch Sb werden afgescheiden.

De bereiding der beide oplossingen had op de volgende wijze plaats:

Oplossing A. 600 cc. eener zoutzure oplossing, die op 1320 cc. ± 500 gr. $SbCl_3$ bevatte, werden in een maatkolf van een liter gebracht. Daarna leidde men zoutzuurgas, bij 0°, in de oplossing. Het volume nam sterk toe, zoodat het na afloop der bewerking ongeveer 1 liter bedroeg. Nu werd met sterk zoutzuur (1.19 spec. gew. bij 15°) tot 1 liter aangevuld.

Oplossing B. 600 cc. derzelfde oplossing, die bij de bereiding van A had dienst gedaan (± 500 gr. $SbCl_3$ in 1320 cc. oplossing), werden in een maatkolf van een liter gebracht en op 1 liter verdund met zoutzuur van 1.12 spec. gew. bij 15°.

Bij electrolyse in denzelfden stroomloop (0.3 Amp.) werd gevonden:

Oplossing A: gewicht van den antimoonregulus:	Oplossing B: gewicht van den antimoonregulus:
19.5449 gr.	19.5960 gr.

Hieruit blijkt, dat, wanneer de zoutzuurconcentraties der oplossingen zeer sterk uiteenloopen, zulks een zeer geringen invloed op de hoeveelheid afgescheiden Sb uitoefent. Een dergelijke invloed bestond dus niet bij de electrolyse der oplossingen, die ter bepaling van het electrochemisch aequivalent werden aangewend en welker zoutzuurconcentratie onderling zeer weinig verschilde.

De tweede vraag, boven gesteld, in hoeverre de temperatuur invloed op het gevonden electrochemisch aequivalent uitoefent, scheen mij daarom dubbel belangrijk, omdat volgens COHEN en RINGER de temperatuur invloed uitoefent op den aard van het product, dat zich bij de electrolyse vormt: daarbij was gebleken, dat een zekere oplossing, die bij gewone temperatuur, onder bepaalde omstandigheden, explosief antimoon levert, bij hoogere temperatuur, ceteris paribus, het niet-explosieve lichaam geeft. Buitendien echter kon uit een dergelijk onderzoek blijken, of men bij de electrolyses, die bepaling van het aequivalent ten doel hadden, voor zorgvuldige temperatuurregeling had te zorgen.

Ten einde dit vraagpunt tot klaarheid te brengen, werd een waterige zoutzuurhoudende $SbCl_3$-oplossing in twee deelen verdeeld. Beide deelen werden in denzelfden stroomloop geschakeld met twee zilver-coulometers. Het bekerglas, waarin het eene deel zich bevond, werd tijdens de electrolyse op — 15° C. gehouden. Dit geschiedde door het bekerglas in een koperen bak van 20 liter, gevuld met ijs en zout, te plaatsen. Deze bak stond in een groote houten kist; de ruimte tusschen den koperen bak en de wanden der kist werd met zaagsel aangevuld.

Het bekerglas, dat het andere deel der vloeistof bevatte, werd in een thermostaat geplaatst, die met behulp van een

toluolregulator op + 75° C. werd gehouden. De temperatuur bleef op $^1/_{10}$° constant.

Ten einde concentratieveranderingen der vloeistof, die geëlectrolyseerd werd, buiten te sluiten, werd een glazen staaf, voorzien van een scherpe punt van wit emailglas, met den vloeistofspiegel in 't bekerglas in aanraking gebracht. Zoodra die aanraking, ten gevolge van verdamping van de vloeistof, was verbroken, werd nieuw verdund zoutzuur toegevoegd, totdat de glazen punt den vloeistofspiegel weer aanraakte.

Dat op deze wijze inderdaad concentratieveranderingen waren buitengesloten, bewijst de analyse der $SbCl_3$-oplossingen nà de proef

Oplossing, die gedurende 24 uren op + 75° C. was gehouden:		Oplossing, die gedurende 24 uren op — 15° C. was gehouden:	
a. 18.20 % $SbCl_3$	18.27 % $SbCl_3$.	*a.* 18.33 % $SbCl_3$	18.33 % $SbCl_3$.
b. 18.33 % $SbCl_3$		*b.* 18.33 % $SbCl_3$	

De coulometrische proeven werden 's nachts voortgezet.

Het zij mij hier vergund, mijn dank te betuigen aan mijn Promotor en aan de Heeren J. W. Commelin, W. J. H. Moll en Th. Strengers, voor de hulpvaardigheid, die zij bij het controleeren dier proeven hebben betoond.

De uitkomsten van het onderzoek over den invloed der temperatuur, dat overigens geheel op de reeds boven beschreven wijze (blz. 52) werd uitgevoerd, zijn in tabel 10 neergelegd.

TABEL 10.

Nummer der proef.	Temperatuur + 75° C.					Nummer der proef.	Temperatuur — 15° C.				
	Gewicht zilver 1ste coulometer.	Gewicht zilver 2de coulometer.	Gewicht afgescheiden Antimoon.	Electrochemisch aequivalent (Ag = 107.93)	Atoomgewicht (Ag = 107.93)		Gewicht zilver 1ste coulometer.	Gewicht zilver 2de coulometer.	Gewicht afgescheiden Antimoon.	Electrochemisch aequivalent (Ag = 107.93)	Atoomgewicht (Ag = 107.93)
36	28.6918	28.7048	10 7373	**40.37**	121.11	37	24.1191	24.1422 [1]	9.0496	**40.51**	121.53
38	24.1191	24.1422 [1]	9.0240	**40.39**	121.17	40	31.2463	31.2393	11.7216	**40.49**	121.47
39	32.6416	32.6325	12.2049	**40.35**	121.15						

[1]) Meest betrouwbare waarde.

TABEL 11.

Nummer der proef.	Gehalte der oplossing aan $SbCl_3$ in %.	Gewicht zilver 1ste coulometer.	Gewicht zilver 2de coulometer.	Gewicht afgescheiden Antimoon.	Aequivalentgewicht Antimoon (Ag = 107.93)		Atoomgewicht van Antimoon (Ag = 107.93)
25	2.3	45.2069	45.2019	16.8747	40.28	**40.29**	120.84
29	2.3	39.0805	39.0816	14.5914	40.29		120.87
7	3.1	50.3791	50.3860	18.7961	40.26	**40.26**	120.78 [1]
26	5.0	45.2019	45.2069	16.9175	40.38	**40.39**	121.14
28	5.0	39.0805	39.0816	14.6298	40.39		121.17
6	5.3	50.3791	50.3860	18.8627	40.40	**40.40**	121.20
9	5.3	33.7224	33.7203	12.6206	40.38		121.14
14	5.3	40.0810	40.0794	15.0054	40.41		121.23
4	14.4	30.9633	34.9680	13.1219	40.49	**40.47**	121.47
5	14.4	50.3791	50.3860	18.8881	40.46		121.38
8	14.4	33.7224	33.7203	12.6470	40.47		121.41
21	15.6	25.3416	25.3407	9.5049	40.48	**40.49**	121.44
23	15.6	36.4610	36.4628	13.6805	40.49		121.47
24	15.6	36.4610	36.4628	13.6803	40.49		121.47
16	18.8	36.2088	36.2094	13.5984	40.53	**40.53**	121.59
18	18.8	36.9531	36.9566	13.8618	40.53		121.59
10	52.2	38.9046	38.9098	14.6212	40.56	**40.57**	121.68
12	52.2	40.0810	40.0794	15.0689	40.58		121.74
22	55.7	36.4610	36.4628	13.7122	40.58	**40.59**	121.74
27	55.7	39.0805	39.0816	14.7014	40.59		121.77
15	83.3	36.2088	36.2094	13.6305	40.63	**40.63**	121.89
17	83.3	—	39.6998	14.9424	40.61		121.83
19	82.3	36.9531	36.9566	13.8998	40.64		121.92

[1]) Deze uitkomst is beslist te laag, doordien er bij het afwasschen een spoor antimoon verloren ging.

Tabel 10 leert, dat er wel een geringe temperatuurinvloed valt waar te nemen, dat echter zorgvuldige temperatuurregeling bij de bepaling van het electrochemisch aequivalent niet noodzakelijk is.

Na de beschreven proeven ten uitvoer te hebben gebracht, kon tot de bepaling van het aequivalent in verschillend geconcentreerde waterige $SbCl_3$-oplossingen worden overgegaan.

In tabel 11 zijn de uitkomsten weergegeven, door COHEN en STRENGERS met waterige antimoontrichloride-oplossing verkregen.

Uit deze tabel blijkt, dat het, op deze wijze gevonden, electrochemisch aequivalent (en daarmede het atoomgewicht) van antimoon een functie is van de concentratie der oplossing.

Dat PFEIFER en POPPER dit niet reeds bij hun onderzoekingen ontdekt hebben, is zeker wel aan te geringe nauwkeurigheid hunner proefnemingen toe te schrijven. De cijfers, die PFEIFER bv. vindt, bij herhaling eener zelfde bepaling, wijken vrij belangrijk van elkaar af.

b. Methylalcoholische oplossingen.

Er bestaat tot dusverre slechts één enkel betrouwbaar onderzoek, ter beantwoording van de vraag, in hoeverre de wet van FARADAY ook in niet waterige media streng geldig is. RICHARDS en STULL [1]) hebben aangetoond, dat bij de electrolyse van gesmolten zilvernitraat, opgelost in gesmolten kaliumnitraat, bij 250° C. de wet streng doorgaat (afwijking der proef in maximo 0.03 %).

Wel is waar, heeft KAHLENBERG [2]) eenige jaren geleden

---

[1]) Zeitschr. für physikal. Chemie, **42**, 621 (1903).

[2]) Journal of physical Chemistry, **4**, 349 (1900).

de electrolytische afscheiding van enkele metalen in niet-waterige media in deze richting onderzocht en concludeert uit zijne metingen tot geldigheid dier wet in de door hem onderzochte gevallen, doch m. i., kunnen zijne bepalingen (met afwijkingen tot 1 %) den toets der kritiek niet doorstaan. Nader onderzoek in die richting is zeer gewenscht.

Bij dezen stand van zaken lag het voor de hand om ook de zoutzure methylalcoholische $SbCl_3$-oplossingen coulometrisch te onderzoeken, vooral daar ik uit die oplossingen explosief antimoon had bereid (zie blz. 45). Daar de uitvoering dier metingen op geheel dezelfde wijze als bij de waterige oplossingen plaats heeft gehad, kan hier volstaan worden met vermelding der verkregen uitkomsten.

TABEL 12.

Nummer der proef.	Gehalte der vloeistof aan $SbCl_3$ in %.	Gewicht zilver 1ste coulometer.	Gewicht zilver 2de coulometer.	Gewicht van het Antimoon.	Electrochemisch aequivalent (Ag = 107.93).		Atoomgewicht van Antimoon (Ag = 107.93).
1	44.53	25.8890	25.8852	9.6305	40.15		120.45
2	64.46	25.8890	25.8852	9.7171	40.51	40.51	121.53
3	64.46	25.8890	25.8852	9.7154	40.51		121.53
4	86.44	43.0088	42.9951	16.1778	40.60	40.60	121.80
5	86.44	43.0088	42.9951	16.1734	40.59		121.77

Een vloeistof, die 13.06 % $SbCl_3$ bevatte, liet zich niet zonder gelijktijdige gasontwikkeling electrolyseeren; de hierbij gevonden cijfers van het aequivalent (38.61 en 38.72) hebben dus verder geen beteekenis.

B. Electrolyse van antimoontribromide-oplossing.

1. *De gebruikte stoffen.*

De bereiding der anodestaven, alsook die van het gebruikte $SbBr_3$ en van de broomwaterstof-oplossing is reeds boven beschreven (blz. 50, 20 en 21).

2. *Uitvoering der bepalingen.*

Deze was geheel dezelfde, als bij de bepaling van het electrochemisch aequivalent uit waterige chloride-oplossingen.

3. *Uitkomsten.*

Bij de bereiding der staven uit oplossingen van antimoontribomide en broomwaterstofzuur in water, was, na de ervaring, met vroegere bereidingen uit dezelfde vloeistof opgedaan, gasontwikkeling te duchten. Voorloopige proeven toonden reeds duidelijk, dat het zeer moeilijk zou zijn om, zelfs met de grootste voorzorgen, de vorming van gas te voorkomen. Twee bepalingen werden uitgevoerd met vloeistoffen, waarvan de eene 5 %, de andere 50 % $SbBr_3$ bevatte.

De electrolyse duurde 82 uur; den eersten dag werd de stroomsterkte 12 uur lang op 1 milli-ampère gehouden, daarna in twee dagen opgevoerd tot 50 milli-ampères, den derden dag op 100 milli-ampères gebracht en op deze sterkte tot het einde der electrolyse gehouden. Wel waren er gasbellen op de staven waar te nemen, doch deze stegen niet op, zoodat de gasvorming een zeer geringe is geweest. Toch was haar invloed op de hoeveelheid afgescheiden metaal merkbaar, want de oplossing met 5 % $SbBr_3$ leverde het te geringe aequivalent 39.97, die met 50 % $SbBr_3$ de waarde 39.14.

Bij de bereiding van deze staven was, voor de kathode, van de gewone platinadraden van 0.4 mm. dikte gebruik gemaakt; het was dus nog mogelijk, door het oppervlak der kathode te vergrooten, de stroomdichtheid aanmerkelijk te verminderen. Aangezien ik gemeend had waar te nemen, dat daar, waar eenmaal een glad antimoon-oppervlak ontstaan was, geen gas meer werd gevormd, koos ik tot kathode uitgesmolten antimoon-reguli, van vroegere bewerkingen afkomstig; hun oppervlak bedroeg ongeveer 10 cm². Thans werden electrolyses verricht, die acht dagen duurden, terwijl de stroomsterkte in twee dagen geleidelijk werd opgevoerd tot 50 milli-ampères, welke waarde nooit overschreden werd. De uitkomsten dezer bepalingen zijn vermeld in tabel 13.

TABEL 13.

Nummer der proef.	Gehalte der vloeistof aan $SbBr_3$ in %.	Gewicht zilver 1ste coulometer.	Gewicht zilver 2de coulometer.	Gewicht van het Antimoon.	Electrochemisch aequivalent van Antimoon Ag = 107.93.		Atoomgewicht van Antimoon Ag = 107.93.
1	8.32	31.1464	31.1454	11.5496	40.02		120.06
2	8.32	31.1464	31.1454	11.5564	40.05	**40.08**	120.15
3	8.32	31.1464	31.1454	11.5960	40.18		120.54
4	16.56	34.7013	34.6971	12.8154	39.86		119.58
5	16.56	34 7013	34.6971	12.8379	39.93	**39.90**	119.79
6	16.56	34.7013	34.6971	12.8297	39.91		119.73

De voor het atoomgewicht gevonden waarden, in tabel 13 vermeld, verschillen niet veel van die welke langs chemischen weg bepaald werden. Het zou dus mogelijk zijn, dat bij de electrolyse van $SbBr_3$-verbindingen het juiste aequivalent

gewicht voor den dag kwam; de mogelijkheid bestaat echter ook, dat bij deze electrolyses de nadeelige invloed der gasvorming zich nog liet gelden. Daarom werd andermaal een bepaling verricht, met inachtneming van de grootst mogelijke voorzorgen; vooral de stroomsterkte werd langen tijd zeer laag gehouden, zij steeg niet hooger dan 40 milli-ampères. Als kathode deden ditmaal platinaplaatjes dienst van 1 cm. breedte en 6 cm. lengte. De proef gaf de volgende cijfers (tabel 14).

TABEL 14.

Nummer der proef.	Gehalte der vloeistof aan $SbBr_3$ in %.	Gewicht zilver 1ste coulometer.	Gewicht zilver 2de coulometer.	Gewicht van het Antimoon.	Electrochemisch aequivalent van Antimoon Ag = 107.93.		Atoomgewicht van Antimoon Ag = 107.93.
43	17.1	36.4436	36.4356	13.5969	40.26	40.24	120.78
44	17.1	36.4436	36.4356	13.5838	40.22		120.66

Uit tabel 14 blijkt, dat het atoomgewicht van antimoon, door electrolyse van antimoontribromide-oplossingen verkregen, hooger is dan het langs zuiver chemischen weg verkregen atoomgewicht, in overeenstemming met de resultaten, welke de electrolyses van antimoontrichloride-oplossing opleverden.

C. Electrolyse van antimoontrijodide-oplossing.

De pogingen, om het electrochemisch aequivalent uit SbJ_3-houdende oplossingen te bepalen, gaven evenmin een bevredigend resultaat. Hier was de gasontwikkeling zoo sterk, dat de waarden van het aequivalent, zelfs bij stroomsterkten van enkele milli-ampères bepaald, veel te laag uitvielen.

D. Electrolyse van antimoontrifluoride-oplossing.

Bij de antimoontrifluoride-oplossingen mocht men op een betere uitkomst hopen: hier toch was nooit gasontwikkeling waargenomen. Bovendien was het vooral daarom van belang, het aequivalent van het antimoon, uit deze vloeistoffen bereid, te leeren kennen, omdat, gelijk in het tweede hoofdstuk (blz. 37) vermeld werd, uit fluoride-oplossing *zuiver* antimoon door den electrischen stroom wordt afgescheiden.

Door onderzoek van deze oplossingen kon dus de vraag worden beantwoord, in hoeverre het feit, dat bij trichloride en tribomide het gevonden electrochemisch aequivalent eene functie der concentratie van de geëlectrolyseerde oplossing is, samenhangt met het ontstaan van het explosief antimoon.

1. *De gebruikte stoffen.*

Bij deze bepalingen bediende ik mij van hetzelfde antimoontrifluoride en fluorwaterstofzuur als bij de proeven, op blz. 34.

2. *Uitvoering der bepalingen.*

In drie verschillend geconcentreerde vloeistoffen werden staven bereid, waarvan het electrochemisch aequivalent werd bepaald; de electrolyse werd uitgevoerd met inachtneming van al de voorzorgen, welke de arbeid met fluorverbindingen eischt (verg. blz. 34). Als kathode deden wederom de platinadraden van 0.4 mm. dikte dienst. De electrolyse werd met enkele milli-ampères begonnen; na verloop van twaalf uren werd de stroomsterkte geleidelijk opgevoerd, zoodat zij drie uren later 0.3 Amp. bedroeg. Hier zij opgemerkt, dat, wanneer het niet noodig is, de stroomsterkte zeer laag te houden, zulks vermeden moet worden, daar het zilver in de coulo-

meters, bij geringe stroomdichtheid, in talrijke fijne vertakkingen wordt afgezet, die gevaar voor kortsluiting opleveren, waardoor een te hoog aequivalent van het antimoon gevonden zou worden. Bij grootere stroomdichtheden deed deze onaangename storing zich slechts éénmaal gelden [1]).

3. *Uitkomsten.*

Tabel 15 geeft de cijfers, bij deze bepalingen verkregen.

TABEL 15.

Nummer der proef.	Gehalte der vloeistof aan SbF_3 in %.	Gewicht zilver 1ste coulometer.	Gewicht zilver 2de coulometer.	Gewicht afgescheiden Antimoon.	Aequivalentgewicht Antimoon (Ag = 107.93).		Atoomgewicht Antimoon (Ag = 107.93).
1	4.35	41.2500	41.2457	15.3669	40.21	40.25	120.75
2	4.35	49.7202	49.7205	18.5382	40.24		
3	4.35	42.7604	42.7541	15.9684	40.31		
4	49.97	49.7202	49.7205	18.6450	40.47	40.48	121.44
5	49.97	42.7604	42.7541	16.0400	40.49		
6	64.47	41.6748	—	15.6576	40.55	40.55	121.65
7	64.47	42.3227	42.3179	15.9005	40.55		

Uit tabel 15 blijkt, dat het verschijnsel, door COHEN en STRENGERS bij de electrolyse van antimoontrichloride-oplossingen en door mij bij die van antimoontribromide-oplossingen waargenomen, zich hier herhaalt: ook bij deze electrolyses

[1]) Hieraan is het toe te schrijven, dat bij proef 6 in de tabel slechts één cijfer der coulometer-bepalingen ter beschikking stond.

een stijging van het electrochemisch aequivalent bij toenemende concentratie der zout-oplossing, waaruit men het metaal verkrijgt. Wij hebben dus niet te doen met een verschijnsel, dat uitsluitend voor het electrolytisch afgescheiden explosief antimoon kenmerkend is; zuiver antimoon vertoont het evenzeer.

Ten slotte vereenig ik in tabel 16 de waarden, door COHEN en STRENGERS gevonden en die, welke door mij bepaald werden. Electrolyses uit gelijk geconcentreerde vloeistoffen zijn in één rij geplaatst. Sommige waarden van het electrochemisch aequivalent zijn door interpolatie berekend, om de tabel overzichtelijker te maken.

TABEL 16.

Gehalte der vloeistof aan antimoonzout in %.	Electrochemisch aequivalent van Antimoon uit:			
	$SbCl_3$ (HCl-water).	$SbCl_3$ (HCl-methyl-alcohol).	SbF_3 (HF-water).	$SbBr_3$ (HBr-water).
4.35	40.35	—	40.25	—
17.10	40.50	—	—	40.24
44.53	40.55	40.15	40.48	—
64.46	40.60	40.51	40.55	—
86 44	40.63	40.60	40.62	—

Het is zeker der moeite waard, stil te blijven staan bij het eigenaardig verschijnsel, dat het aequivalent van antimoon uit alle onderzochte oplossingen niet slechts hooger is, dan dat, door atoomgewichts-bepalingen langs zuiver chemischen weg gevonden, maar dat het tevens, onder overigens gelijke

omstandigheden, in zoo sterke mate van de concentratie der geëlectrolyseerde oplossingen afhangt.

Slaat men de litteratuur op over de geldigheid der wet van FARADAY bij de electrolyse van metaalzout-oplossingen, dan vindt men in tal van gevallen afwijkingen van die wet (door nevenreacties) in dien zin, dat het aequivalent lager wordt gevonden, dan langs zuiver chemischen weg. Zonder in nadere bizonderheden te treden, noem ik hier de onderzoekingen van GORE, LORD RAYLEIGH, MRS. SIDGWICK, GRAY, SHAW, VANNI, BEACH en GANNON [1]), waar een dergelijk deficit werd aangetoond.

Waar het de afwijkingen, die zich bij den kopercoulometer voordoen, betreft, heeft het interessante onderzoek van FOERSTER en SEIDEL [2]), bij den koper- en zilvercoulometer, dat van RICHARDS [3]) en zijne medewerkers licht ontstoken. Nergens echter is sprake van een electrochemisch aequivalent, dat hooger ligt, dan het langs chemischen weg gevondene; in geen enkel geval werd tot dusverre een afhankelijkheid van de concentratie der oplossing gezocht, laat staan, gevonden.

Omtrent de constitutie van antimoontrichloride-, resp. tribromide- of trijodide-oplossingen, waarin zich de correspondeerende zuren (HCl, HBr, HJ) bevinden, kan men op grond der onderzoekingen van ENGEL [4]) wel zooveel zeggen, dat hierin complexe ionen moeten worden aangenomen,

---

1) Zie de uitvoerige litteratuuropgaaf bij RICHARDS, COLLINS en HEIMROD, Zeitschr. für physikal. Chemie **32**, 322, 337 (1900).

2) Zeitschr. für anorg. Chemie **14**, 106 (1897).

3) Proc. American Acad. **26**, 240 (1891); Zeitschr. für anorg. Chemie **1**, 150, 187 (1892): zie ook citaat, noot 1, hierboven, alsmede Proc. American Acad. **35**, 123 (1899); **41**, 302 (1902); **42**, 621 (1903).

4) Bull soc. chim. de Paris [2] **50**, 146 (1888).

waarin antimonium voorkomt. Voegt men zoutzuur aan antimoontrichloride toe, dan ontstaat er een complex antimoonchloorwaterstofzuur; zouten van dit zuur kunnen worden bereid doordien men oplosbare chloriden met antimoontrichloride samen laat kristalliseeren. [1]) Het meest voorkomende type van zouten, dat aldus ontstaat, is M_3SbCl_6 met het driewaardige anion $SbCl_6'''$. De antimoonafzetting op de kathode bij electrolyse heeft dan plaats volgens het schema:

$$H_3SbCl_6 + H_3 = 6HCl + Sb.$$

Deze electrolyse wordt dan volkomen analoog met die van $KAg(CN)_2$. Dat inderdaad de Sb-afscheiding bij de vorming van explosief antimonium (evenals de zilverafscheiding bij de electrolyse van $KAg(CN)_2$) van secundairen aard is, laat zich uit tal van feiten afleiden. Immers, men weet, dat metalen alleen dan cohaerent worden afgescheiden, wanneer zij zich, als 't ware, door chemische reactie op de kathode afzetten. In het geval van het genoemde zilverzout is het de inwerking van het kalium op $KAg(CN)_2$, die een samenhangende laag zilver op de kathode doet vormen. Heeft er afzetting van metaal op directe wijze plaats, gelijk bv. bij electrolyse in neutrale $AgNO_3$-oplossing, dan gaat die met dendridenvorming gepaard [2]). Nu heeft bij de methyl-alcoholische oplossing van $SbCl_3$, waaraan geen zoutzuur is toegevoegd, eveneens in de waterige, niet zuur gemaakte, trifluoride-oplossing de afzetting van antimoon onder dendridenvorming plaats (verg. blz. 35 en 40). Toevoeging van zuur doet

---

[1]) Vergelijk OSTWALD, Grundlinien der anorganischen Chemie. (Leipzig 1900) blz. 709.

[2]) Verg. HITTORF, Ueber die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. OSTWALD's Klassiker der exakten Wissenschaften n°. 23, blz. 75.

deze verdwijnen en plaats maken voor de afzetting eener samenhangende metaallaag. Buitendien echter treedt er, indien men geene bizondere voorzorgen neemt, aan de kathode waterstofontwikkeling in, die een everlaging van het electrochemisch aequivalent ten gevolge heeft (zie blz. 61).

Bepaling der overvoeringsgetallen zou hier, theoretisch gesproken, natuurlijk het aangewezen middel zijn om een inzicht in de verschijnsels te krijgen, die aan de kathode (resp. anode) plaats grijpen. Men zal hiertoe echter niet gemakkelijk overgaan in verband met de groote moeilijkheden, die de vorming van het explosieve antimoon met zich brengt. Wij herinneren er slechts aan, dat roering der vloeistof eenerzijds noodig is (zie blz. 4), anderzijds echter, ter voorkoming van vermenging van de kathode- en anode-vloeistoflagen, vermeden moet worden.

Zoekt men nu naar redenen, die het electrochemisch aequivalent bij electrolyse der onderzochte antimoonzoutoplossingen te hoog en veranderlijk kunnen doen worden, dan ligt zeker wel allereerst de onderstelling voor de hand, dat zich naast driewaardige Sb-ionen, antimoon-ionen van lagere valentie in de oplossing bevinden en dat de concentratie dier tweede soort met de concentratie der oplossing aan antimoonzout verandert.

In verband met deze onderstelling is het van gewicht, op eene passage in FARADAY's «*Experimental Researches in Electricity*» [1]) te wijzen. Hij zegt o.a., sprekende over eene vergeefsche poging om antimoontrioxyde te electrolyseeren:

«693. But in working with this oxide and the chloride, «I observed facts with lead me to doubt whether the com-

---

[1]) Phil. Trans. Royal Soc. **124**, blz. 84 (1834).

«pounds usually called the protoxide and the protochloride «do not often contain other compounds, consisting of single «proportions, which are the true proto-compounds, and which, «in the case of the oxide, might give rise to the decom-«position above described.

«694. The ordinary sulphuret of antimony is considered «as being the compound with the smallest quantity of sulphur, «and analogous in its proportions to the ordinary protoxide. «But I find that if it be fused with metallic antimony, a new «sulphuret is formed, containing much more of the metal «than the former, and separating distinctly, when fused, «both from the pure metal on the one hand, and the «ordinary grey sulphuret on the other. In some rough «expriments, the metal thus taken up by the ordinary sulphuret «of antimony was equal to half the proportion of that pre-«viously in the sulphuret, in wich case the new sulphuret «would consist of *single* proportionals.

«695. When this new sulphuret was dissolved in muriatic «acid, although a little antimony separated, yet it appeared «to me that a true protochloride, consisting of single propor-«tionals, was formed, and from that, bij alkalies, &c., a «true protoxide, consisting also of *single* proportionals was «obtainable. But I could not stop to ascertain this matter «strictly bij analysis.

«696. I believe, however, that there is such an oxide; «that it is often present in variable proportions in what is «commonly called protoxide, throwing uncertainty upon the «results of its analysis, and causing the electrolytic decom-«position above described».

De proeven van FARADAY zijn door BERZELIUS aan kritiek onderworpen, welke ik hier om haar groot belang en aangezien

zij in zijn niet overal toegankelijk jaarboek vermeld staat, in haar geheel weergeef [1]).

«Ich habe daher FARADAY's Versuche über diese drei neuen «Verbindungen des Antimons mit Schwefel, Chlor und Sauer-«stoff wiederholt, und habe gefunden, dass, wenn dergleichen «auch wirklich existiren, sie sich keineswegs auf dem von «FARADAY angegebenen Wege hervorbringen lassen, dass sie «also noch ganz unentdeckt sind. Folgendes ist das Wesentliche «meiner Versuche. Ich vermischte sehr innig und vollständig «Schwefelantimon und metallisches Antimon in der Proportion «mit einander, dass durch Zusammenschmelzung die Verbindung «Sb + S entstehen konnte. Das Gemenge wurde in einer, «dicht darüber zur haarfeinen Spitze ausgezogenen Glasröhre «erhitzt, und, nachdem die meiste Luft weggegangen war, «die Spitze zugeschmolzen. Die Röhre stand, mit Sand «umgeben, in einer Kapelle, die bis zum vollen Rothglühen «erhitzt und nachher äusserst langsam erkalten gelassen wurde. «Als die Masse herausgenommen wurde, befand sich auf dem «Boden ein Regulus, der 63 Procent vom zugesetzten Antimon «wog, nachdem er durch Kochen mit etwas Salzsäure von «noch anhängendem Schwefelantimon befreit worden war. «Er hatte ganz des Ansehen von reinem Antimon. Zu Pulver «gerieben und mit Salzsäure gekocht, gab er jedoch noch ein «wenig Schwefelwasserstoffgas, und es löste sich etwas Antimon «auf. Das ausgekochte Pulver hatte auf diese Weise 6 1/4 «Procent verloren. Aus dem Angeführten ist es klar, dass «das erhaltene Schwefelantimon, wiewohl es mehr Antimon «als zuvor enthielt, nicht die von FARADAY vermuthete Ver-

---

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, 15. Jahrgang, Tübingen, 1836, blz. 143.

«bindung war. Allein im Bruch hatte es auch nicht das «Ansehn von reinem Schwefelantimon. Zu oberst hatte es «dieselbe strahlige Krystallisation wie gewöhnliches Schwefel-«antimon, und einige grössere Strahlen reichten sogar bis «auf die Oberfläche des Regulus, wo sie von einer undeutlicher «krystallinischen Masse von hellerer Farbe umgeben waren. «Die oberste und die unterste dieser so gebildeten Antimon-«schichten wurde jede für sich analysirt, auf die Weise, «dass das ganze gewogene Stück in Salzsäure gelegt und im «Wasserbad damit digerirt wurde. Die Auflösung ging rasch «vor sich. Von dem unteren Stück fielen allmälig Krystalle «ab, auf welche die Säure nicht wirkte. Dasselbe geschah «zwar auch bei dem oberen Stück, die Krystalle waren aber «kleiner und ihre Menge geringer. Das Ungelöste, gut aus-«gekocht und ausgewaschen, betrug von der unteren Schicht 15, «von der oberen 10 Procent. Es war reines, metallisches «Antimon, krystallisirt in federförmigen Krystallen; es geht «daraus das interessante Verhältniss hervor, *dass das Schwefel-«antimon bei höherer Temperatur 13¼ Procent metallisches «Antimon auflösen kann* [1]), welches bei gehörig langsamer «Abkühlung aus dem noch flüssigen Schwefelantimon grossen-«theils herauskrystalisirt, ehe dieses zuletzt selbst krystallisirt. «Bei rascher Abkühlung erstarrt die ganze Auflösung, und die «Masse hat dann im Bruch ein gleichartiges Ansehen.

«Aus dem Angeführten ist es ganz klar, dass die Salzsäure «nichts Anderes als gewöhnliches Antimonchlorid aufgenommen «hat; indessen habe ich doch sein Verhalten bis in's Einzelne «näher untersucht, woraus sich denn ergab, dass auf diese «Weise keine andere Oxydationsstufe als die bereits bekannte,

---

[1]) De cursiveering is van mij. C.

«weder durch Alkali noch durch Wasser, aus der Lösung «abgeschieden werden kann».

Een steun voor de opvatting, dat er subverbindingen van antimoon zouden bestaan, verschaft de arbeid van SCHNEIDER [1]), die een suboxyde en sulfide van bismuth bereid heeft, dat, in overeenstemming met zijn plaats in het periodiek systeem, in sommige opzichten op antimoon gelijkt. Er bestaat evenwel een physisch-chemische methode om in een zout-oplossing tweeërlei soort ionen, voor het geval, deze aanwezig mochten zijn, aan te toonen n. l. door bepaling der z. g. ontledingsspanning. Hierover nader in het volgende hoofdstuk.

---

[1]) POGG. Ann. **88**, 45 (1853); de kritiek van VANINO en TREUBERT, Ber. **31**, 1113 en 2267 (1898); **32**, 1072 (1899) wordt door SCHNEIDER weerlegd Journ. für Prakt. Chem. **58**, 562 (1898) en **60**, 524 (1899). Zie ook PÉLABON, C. R. **137**, 648 (1903).

VIJFDE HOOFDSTUK.

Ontledingsspanning.

Nadat tal van onderzoekers getracht hadden de vraag te beantwoorden, bij welke minima spanning geregelde electrolyse in oplossingen van electrolyten kan intreden, heeft LE BLANC [1]) aangetoond, dat men van een *ontledingspunt* der verschillende electrolyten kan spreken, dat is, van een experimenteel bepaalbaar spanningsverschil, dat voor hunne ontleding vereischt wordt. Eerst nadat dit spanningsverschil bereikt is, heeft er een merkbare afscheiding van ionen aan de electroden plaats en zal een galvanometer, die met de ontledingscel in één stroomloop geplaatst is, een uitslag vertoonen. Men noemt dit spanningsverschil ook de *ontledingsspanning* van den electrolyt. LE BLANC heeft verder vastgesteld, dat de ontledingsspanning gelijk is aan de som der spanningsverschillen, welke bestaan tusschen elk der beide electroden en de vloeistof, waarin zij

---

1) Zeitschr. für physikal. Chemie **8**, 299 (1891); ibid. **12** 333 (1893); hier vindt men ook litteratuuropgaven over de oudere onderzoekingen op dit gebied. Over de groote technische beteekenis der theorie der ontledingsspanning zie FREUDENBERG, Zeitschr. für physikal. Chemie **12**, 97 (1893).

zich bevinden. Is eenmaal de waarde der ontledingsspanning overschreden, dan zal, bij toenemend spanningsverschil tusschen de electroden der ontledingscel, de sterkte van den stroom regelmatig volgens de wet van OHM stijgen.

Het is hier de plaats niet om de verschillende onderzoekingen, vooral in de laatste jaren op dit gebied uitgevoerd, uitvoerig te bespreken; slechts die, welke met ons onderwerp in direct verband staan, wil ik hier ter sprake brengen.

BOSE [1]) heeft de ontledingsspanning van verschillende zoutoplossingen bepaald en aangetoond, dat bij éénzelfde concentratie van een bepaald zout de electrolyse steeds bij hetzelfde spanningsverschil tusschen de electroden begint; waar bepalingen met een oplossing van twee zouten in éénzelfde vloeistof werden uitgevoerd, heeft hij ook het bestaan van twee ontledingsspanningen aangetoond, merkbaar door een *plotselinge* stijging der stroomsterkte bij *geleidelijke* toename van het spanningsverschil tusschen de electroden der ontledingscel.

Ook onderzocht BOSE, hoe cuprisulfaat-oplossing zich bij electrolyse gedraagt. Na de onderzoekingen van RICHARDS [2]) en zijn medewerkers en van FOERSTER en SEIDEL [2]) was het te verwachten, dat hier eveneens twee waarden voor de ontledingsspanning voor den dag zouden komen, daar zich in zulk een oplossing naast de cupri-ionen Cu^{++} ook een zekere hoeveelheid cupro-ionen Cu^{+} bevindt, welker aantal afhankelijk is van de concentratie der oplossing. Werkelijk bleek ook, dat bij geleidelijke toename van het spanningsverschil, de stroomsterkte tweemaal een plotselinge stijging onderging, wijzende op de successieve afscheiding van twee soorten van ionen.

---

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie 5, 153 (1898).

[2]) Vergelijk de noten 2 en 3, blz. 68.

De wijze, waarop Bose zijn bepalingen deed, worde toegelicht door de opgave, in tabel 17 van enkele zijner uitkomsten. Het geldt hier een oplossing van cuprisulfaat en zilversulfaat in verdund zwavelzuur (1.735 n. H_2SO_4); een juiste opgaaf van het gehalte der oplossing aan de beide zouten, wordt niet gedaan; wel wordt vermeld, dat het zilverzout in uiterst geringe hoeveelheid aanwezig was.

TABEL 17.

Spanning in Volt.	Uitslag van de galvanometernaald			
	I.	II.	III.	Gemiddeld.
0.000	— 0.4	— 1.0	— 1.2	— 0.9
050	0	— 0.7	— 0.8	— 0.5
0.100	+ 0.1	— 0.5	— 0.6	— 0.3
150	+ 0.2	— 0.3	— 0.4	— 0.2
0.200	0.3	— 0.1	— 0.2	0.0
250	0.3	+ 0.1	0.0	+ 0.1
0.300	0.4	+ 0.4	+ 0.3	+ 0.4
350	0.6	0.4	+ 0.3	+ 0.4
0.400	0.8	0.6	0.4	0.6
25	0.9	0.8	0.6	0.8
50	1.0	1.5	1.4	1.3
75	12.0	15.0	14.0	13.7
0.500	16.0	16.1	15.1	15.7
25	17.0	16.8	16.1	16.6
50	17.9	17.1	17.2	17.4
75	18.1	17.4	17.6	17.7
0.600	18.5	17.8	18.0	18.1
25	19.1	18.0	18.1	18.4
50	19.9	18.0	18.2	18.7
75	20.5	18.4	18.9	19.3
0.700	21.6	19.7	20.0	20.4
25	24.0	23.5	24.0	23.8
50	30.0	29.2	30.0	29.7
75	33.0	33.0	33.0	33.0
0.800	35.0	35.8	35.3	35.4
25	40.4	39.8	40.8	40.3
50	48.0	46.0	46.2	46.7
75	121.0	120.0	119.0	120.0
0.900	uit de schaal	idem	idem	—

De cijfers van tabel 17 zijn grafisch voorgesteld in fig. 8 (zie plaat). Op de abscis zijn de spanningsverschillen tusschen de electroden aangeduid, op de ordinaat de uitwijkingen der galvanometernaald; bij het construeeren der kromme werden deze uitslagen door vier gedeeld. Bij een spanningsverschil van 0.475 Volt begint de afscheiding der Ag-ionen. Deze waarde was ook vooraf bij een oplossing van zuiver zilversulfaat (0.01 norm.) gevonden. Bij 0.7 en 0.8 Volt heeft de afscheiding der koper-ionen van verschillende valentie plaats.

Hoewel nu deze twee ontledingsspanningen niet zeer duidelijk in de kromme zichtbaar zijn, wilde ik toch nagaan, of bij de electrolyse der antimoon-zouten iets dergelijks voor den dag zou komen, wijzende op de aanwezigheid van tweeërlei soort Sb-ionen. In verband met de onderstelling, in het vorige hoofdstuk uitgesproken, was dit onderzoek gewettigd; evenwel zou men uit een negatief resultaat geenszins mogen besluiten, dat de gemaakte onderstelling niet juist was. De mogelijkheid is immers niet buitengesloten, dat de betrekkelijke hoeveelheid der Sb-ionen met lagere valentie zoo gering was, vergeleken met de andere, dat zij aan onze waarneming ontsnapten.

Bij de uitvoering der bepalingen volgde ik de methode, door Bose beschreven, met enkele veranderingen, die mij geschikt voorkwamen.

De stroom van een accumulator A_1 (fig. 7 der plaat) wordt geleid door een voorweerstand ($\pm$ 26 Ω) W_1 en vervolgens door een spiraal van manganindraad ($\pm$ 66 Ω) W_2, welke over een wals van eboniet, van 12 cm. lengte en 3 cm. middellijn is gewonden. Deze wals is bevestigd op een geïsoleerde as en kan door een uurwerk bewogen worden, terwijl de draad W_2

door sleepcontacten s_1 en s_2 met den accumulator geleidend verbonden blijft. Bij die beweging glijdt een gegroefd koperen wieltje r over de spiraal. Bij het sleepcontact s_1 begint een zijleiding, langs welke de stroom door de ontledingscel V en den spiegelgalvanometer G systeem DESPREZ-D'ARSONVAL, van SIEMENS en HALSKE (weerstand van den galvanometer bij mijn proeven 10.000 Ω), dreunvrij opgehangen volgens W. H. JULIUS [1]), met shunt-inrichting sh, naar het wieltje r kan gaan, dat het eindpunt dezer zijleiding vormt. De aflezing geschiedde met een verrekijker (1 mm. uitslag $= 10^{-13}$ Ampère). Glijdt nu, bij de beweging der wals, het wieltje r langs de spiraal W_2, dan verandert het spanningsverschil tusschen de eindpunten dier zijleiding. Door het aantal accumulatoren A_1 te vermeerderen, kan men dit spanningsverschil nog doen toenemen, en bijgevolg ook dat tusschen de electroden der ontledingscel alle mogelijke waarden geven. Door den weerstand W_1 zoo groot mogelijk te maken, kan men het zeer geringe spanningsverschil, dat er bestaat, als het wieltje r zich zoo dicht mogelijk bij het sleepcontact s_2 bevindt, nog kleiner maken. Als nu het wieltje r langs de spiraal W_2 glijdt, terwijl V gevuld is met de vloeistof, welker ontledingsspanning gezocht wordt, dan zal, zoolang deze laatste nog niet bereikt is, de galvanometernaald geen uitwijking vertoonen; zoodra de electrolyse echter begint, wijkt de naald uit.

Op dat oogenblik wordt de beweging der rol gestopt en de spanning tusschen de electroden gemeten met behulp van een compensatie-toestel (Potentiometer-box NALDER BROS.), dat door dikke geisoleerde koperdraden fh met de ontledingscel verbonden is. De inrichting der compensatie blijkt uit de

---

[1]) Zeitschr. für Instrumentenkunde **16**, 267 (1896).

figuur. Vóór het begin van elke proef werd de accumulator A_2 met een WESTON-normaal-element vergeleken. Bij de compensatie van de ontledingscel V tegen den accumulator A_2 is deze laatste met zoodanig punt van den weerstand W_3 verbonden, dat men zonder berekening het spanningsverschil tusschen de electroden in tienden van millivolts kon aflezen.

De ontledingscel, die bij de bepalingen dienst deed, is afgebeeld in fig. 5 (plaat); zij bestond uit twee vaten A, B, verbonden door een spiraalvormig omgebogen capillair C; door een kraan D kan men na de proef de vloeistof laten uitstroomen. Deze cel heeft een zeer grooten weerstand; de ontleding heeft dus bij zeer kleine stroomsterkte plaats, waardoor storingen ten gevolge van convectiestroomen tot een minimum worden teruggebracht. In het diepe vat bevindt zich de anode, een cilindervormig gebogen platinaplaat, volgens het voorschrift van KOHLRAUSCH [1]), door electrolyse eener platinachloorwaterstof-oplossing met platinazwart bedekt (waarna het nog ingesloten chloor door electrolyseeren van verdund zwavelzuur, met het geplatineerde voorwerp als anode, verwijderd werd). Vóór elke bepaling werd de geplatineerde anode 24 uur lang in een flesch met zuurstof bewaard. De kathode in het korte vat bestond uit een platinadraad, zoodanig in een glazen buis gesmolten, dat slechts drie millimeters zich in de vloeistof bevonden. Vóór elke proef werd deze draad in een oplossing van wijnsteenzuur en salpeterzuur uitgekookt, afgespoeld met gedestilleerd water en uitgegloeid.

Bij de bepaling der ontledingspunten van antimoontrifluoride deed als ontledingscel een paraffinevat dienst, uit twee blokken

---

[1]) KOHLRAUSCH und HOLBORN. Das Leitvermögen der Electrolyte, Leipzig 1898, blz. 9.

($6 \times 7 \times 12$ cm.) samengesteld [1]). In het eene blok waren twee gaten geboord, van bijna 3 cm. middellijn, op een afstand van 3 cm. van elkaar verwijderd. In het andere blok waren twee holten, van enkele mm. diepte, zoodat, wanneer de blokken op elkaar geplaatst waren, deze holten samenvielen met de openingen in het eerste blok. De holten waren verbonden door een kanaal van ruim 1 mm. dikte, dat zoodanig gekronkeld was, dat zijn lengte 15 cm. bedroeg. In dit kanaal werd een in slaolie gedrenkt stuk touw gelegd, waarna het eerste blok op een warme plaat tot smelten verhit, en daarna snel op het tweede geplaatst werd. Als beide blokken bekoeld waren, werd het touw uit het kanaaltje getrokken. Men had thans een ontledingscel van grooten weerstand, in beginsel geheel overeenkomende met het glazen vat, in fig. 5 der plaat afgebeeld.

Om de cijfers van mijn bepalingen te vergelijken met die, welke Bose verkreeg, werd eerst een proef verricht met zilvernitraat-oplossing ($^1/_2$ norm. $AgNO_3$, in $^1/_1$ norm. HNO_3); de galvanometernaald bleef aanvankelijk in rust, begon, toen het wieltje zich op de elfde winding bevond, uit te wijken en was zeer spoedig uit de schaal. Twee bepalingen gaven voor de ontledingsspanning de waarden 0.355 en 0.352 Volt, terwijl Bose hiervoor 0.309 Volt gevonden heeft.

In tabel 18 vereenig ik de uitkomsten van mijn bepalingen. Het spanningsverschil tusschen de electroden werd bij sommige proeven (door compensatie) bepaald, wanneer een ontledingspunt der vloeistof bereikt was. Deze ontledingspunten komen het duidelijkst voor den dag, wanneer men de stroomsterkte als functie van de electromotorische kracht voorstelt, gelijk

---

[1]) Van te voren was dit vat met fluorwaterstofzuur uitgetrokken.

dit in fig. 9 en 10 der plaat is geschied, welke de bepalingen 7, 8 en 9 grafisch weergeven.

TABEL 18.

Omwinding der wals.	Uitwijking galvanometer.									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0
1	0.5	3.0	12.0	0.0	0.0	0.5	0.0	1.0	0.3	0.0
2	0.5	3.0	11.5	0.0	0.0	1.0	0.0	1.0	0.5	0.0
3	0.5	0.0	11.5	0.0	0.0	1.0	0.0	1.0	0.8	0.0
4	1.3	0.0	11.7	0.0	0.0	2.0	0.0	1.3	0.5	0.0
5	2.0	0.0	12.0	0.0	0.0	2.0	0.0	1.0	0.8	0.0
6	3.0	3.0	12.3	0.0	0.0	3.0	0.0	1.0	1.0	0.1
7	3.3	4.0	12.5	0.3	0.0	4.0	0.0	1.0	1.5	0.2
8	4.3	4.0	13.0	0.3	0.5	6.0	0.0	1.0	1.5	0.5
9	4.5	5.5	13.0	0.3	0.5	7 0	0.0	1.0	1.8	1.0
10	5.5	5.5	13.5	0.3	0.5	8.0	0.8	1.0	2 0	1.8
11	6.0	5.8	13.3	0.3	1.0	9.0	0.8	1.0	2.8	2.8
12	7.0	6.0	3.0	0.3	1.0	10.0	1.0	1.0	3.0	3.3
13	8.0	6.0	3.3	0.3	1.5	11.5	1.5	1.3	3.5	4.1
14	8.0	6.3	4.0	0.3	2.0	13.0	1.5	1.8	4.0	5.0
15	8.0	6.5	4.0	0.3	2.0	14.8	1.8	1.8	4.5	5.5
16	8.0	6.5	4.3	0.3	2.8	18.5	2.0	2.5	5.0	6.8
17	7.5	6.8	4.3	0.3	3.8	23.0	2.3	3.8	5.3	7.8
18	7.3	7.0	4.3	0.5	4.5	30.0	2.8	5.5	5.8	8.5
19	7.0	8.5	4.8	0.8	4.5	38.0	3.0	7.8	6.3	9.0
20	7.0	10	5.8	0.5	6.5	47.0	3.5	9.8	6.8	10.0
21	7.0	10.5	7.5	0.8	6.5	52.0	3.8	12.3	7.0	11.0
22	7.0	14.0	20.5	1.5	7.5	57.0	4.5	14.8	7.5	12.0
23	8.0	14.0	23.5	2.0	8.0	61.0	6.0	17.3	8.0	13.0
24	10.0	17.0	26.5	3.0	11.0	62.0	7.0	19.3	8.5	13.8
25	11.5	19.5	29.5		10.0	64.0	7.5	21.8	9.0	14.5
26	16.0		32.0		10.5	55.0	8.8	24.3	9.5	15.0
27	24.0				12.0	55.0	9.5	27.3	10.0	16.3
28	40.0				15.0	35.0	10.0	28.8	10.5	17.0
29	67.0				20.0	45.0	stoot	31.3	11.0	18.0
30					20.0	57.0	11.0	33.8	11.5	19.0
31					25.0	stoot.	11.0	36.3	11.8	19.8
32					32.0	140.0	14.0	38.3	12.3	20.5
33					40.0	uit	16.0	40.8	12.8	21.0
34					uit	schaal.	20.0	43.5	13.3	
35					schaal.		uit	45.8	13.8	
							schaal.			

Alle proeven werden bij ± 14° C. uitgevoerd.

Proef 1. Vloeistof: $SbCl_3$ (18 %), opgelost in zoutzuur (spec. gew. 1.12). Shunt van den galvanometer 100 Ω. Bij de 25e omwinding der wals werd het spanningsverschil tusschen de electroden gemeten, dit bedroeg 0.746 V.

Proef 2. Vloeistof: $SbCl_3$ (60 %), opgelost in zoutzuur (spec. gew. 1.12). Shunt galvanometer 100 Ω. Spanningsverschil bij de 20e omwinding der wals 0.589 V. Doordien bij die omwinding de stroom in de ontledingscel na het bepalen van het spanningsverschil een oogenblik verbroken werd, ontstond de kleine onregelmatigheid in de stijging der stroomsterkte; deze steeg echter daarna weder geleidelijk. Er was bij deze proef niets, dat op de aanwezigheid van een tweede ontledingsspanning wees.

Proef 3. Vloeistof dezelfde als van proef 2. Shunt galvanometer 100 Ω. Onregelmatigheden in de stroomsterkte, als bij deze proef, werden ook door Bose enkele malen waargenomen; een juiste verklaring er van is mij niet bekend. Bij de 21e omwinding der wals bedroeg het spanningsverschil 0.619 V.

Proef 4. Vloeistof dezelfde als van proef 2. Shunt galvanometer 10 Ω. Bij de 19e omwinding der wals bedroeg het spanningsverschil 0.571 V.

Proef 5. Vloeistof SbF_3 (50 %), opgelost in waterige fluorwaterstofzuur-oplossing van 30 %. Shunt galvanometer 100 Ω. Bij de 32e omwinding bedroeg het spanningsverschil 0.948 V.

Proef 6. Vloeistof dezelfde als van proef 5. Shunt galvanometer 100 Ω. Bij de 30e omwinding bedraagt het spanningsverschil 0.936 V.

Proef 7. Vloeistof dezelfde als van proef 5 en 6. Shunt

galvanometer 100 Ω. Een bepaling van het spanningsverschil werd bij deze proef niet verricht.

Proef 5, 6 en 7 zouden een tweede ontledingsspanning kunnen doen vermoeden, vergelijk de plaat, fig. 10, die van proef 7 een grafische voorstelling geeft. Als men proef 5 grafisch voorstelt, ziet men bij de 24e omwinding iets dergelijks, terwijl proef 6 het verschijnsel bij de 17e omwinding vertoont, ofschoon veel minder sterk uitgesproken, dan bij proef 7.

Proef 8. Hier is, bij dezelfde oplossing als van proef 1, (18 % $SbCl_3$) een tweede ontledingspunt gezocht (shunt galvanometer 10 Ω); de uitwijking 0.8 van de galvanometernaald correspondeert met de tiende winding der wals, en zoo verder. De stijging der stroomsterkte bleef volkomen regelmatig tot aan de 66e omwinding der wals. Deze proef is grafisch voorgesteld in fig. 9 der plaat; in deze figuur geven de cijfers der abscis het werkelijke aantal omwindingen der wals aan.

Proef 9. Bij dezelfde oplossing als van proef 2 werd een tweede ontledingspunt gezocht. (Shunt galvanometer 10 Ω). De eerste uitslag der galvanometernaald, bij winding 0 genoteerd, correspondeert met winding 20 der wals en zoo verder. Het spanningsverschil tusschen de polen der cel werd, door achtereenvolgens meer accumulatoren bij A_1 (fig. 7 der plaat) in te schakelen, ten slotte tot ± 8 Volt opgevoerd. Geen tweede ontledingsspanning werd gevonden. De proef is grafisch voorgesteld in fig. 9 der plaat.

Proef 10. Bij de oplossing van proef 1 werd een tweede ontledingspunt gezocht. De eerste uitslag der galvanometernaald, bij winding 0 genoteerd, correspondeert met winding 20 der wals en zoo verder. Shunt galvanometer 10 Ω. Ook

hier werd het spanningsverschil ten slotte tot 8 Volt opgevoerd. Een tweede ontledingspunt werd evenwel niet gevonden.

Bij de antimoontrifloride-oplossing zou men geneigd zijn (zie plaat fig. 10) het bestaan van een tweede ontledingspunt te vermoeden; bij de antimoontrichlorideoplossing heb ik vergeefs getracht, zoodanig punt te vinden. Bij de antimoontribomide-oplossingen was het niet mogelijk een bepaling uit te voeren. Reeds toen het wieltje (fig. 7) op de eerste winding was (dus bij zeer gering spanningsverschil), schommelde de galvanometernaald zeer sterk, terwijl op de kathode gasontwikkeling zichtbaar was.

Uit het meegedeelde blijkt voldoende, dat het onderzoek der ontledingsspanning der gebruikte oplossingen ons niet in staat stelt eene beslissende uitspraak te doen omtrent het al of niet aanwezig zijn van een tweede soort van ionen in die oplossingen. Daarmede is dan tevens gezegd, dat de methode der ontledingsspanning ons hier geen verklaring kan brengen van de gevonden veranderlijkheid van het electrochemisch aequivalent van antimoon.

ZESDE HOOFDSTUK.

Thermochemisch onderzoek.

A. Soortelijke warmte.

Het zijn de thermische eigenschappen van het explosieve antimoon, die na de ontdekking van dit lichaam wel het meest de aandacht hebben getrokken; in zijn verhandeling van het jaar 1858 doet Gore dan ook mededeeling van talrijke qualitatieve en quantitatieve proeven, die op dit onderdeel van zijn arbeid betrekking hebben. Gelijk in het eerste hoofdstuk vermeld is, geeft hij als soortelijke warmte van het nog niet geëxplodeerde antimoon waarden, gelegen tusschen 0.06204 en 0.06405 en voor het geëxplodeerde lichaam 0.0533 tot 0.0549; voor zijn «kristallijn» antimoon (door electrolyse afgescheiden, niet-explosief antimoon) vermeldt hij geen cijfers voor de soortelijke warmte. Al zijn gevonden waarden hebben betrekking op explosief antimoon, uit antimoontrichloride-oplossingen bereid; de concentratie dier oplossingen wordt echter niet opgegeven, evenmin de

samenstelling der staven, zoodat het onmogelijk is, de uitkomsten van zijn calorische bepalingen over de soortelijke warmte met latere, nauwkeuriger, metingen te vergelijken.

GORES bepalingen kunnen m. i. slechts als oriënteerende proeven worden beschouwd. Hij werkte volgens de methode van REGNAULT ter bepaling van soortelijke warmten, maar zegt, dat het gewicht van het water in den calorimeter meestal ongeveer gelijk was aan dat der onderzochte staven. Overweegt men nu, dat deze in het gunstigste geval niet meer dan 730 grains (= 47 gr.) wogen, dan is de gebruikte hoeveelheid water in den calorimeter veel te gering geweest, dan dat men nauwkeurige cijfers mag verwachten. Wel maakte GORE nog de opmerking: «The results were checked by separate determination of the specific heat of purified antimony in the ordinary state of aggregation», maar de hierbij verkregen cijfers worden niet opgegeven.

Door VON PEBAL en JAHN [1]) zijn bepalingen van de soortelijke warmte van zuiver antimoon, benevens van het explosieve (en geëxplodeerde) lichaam uit trichloride-, resp. tribomide-oplossingen uitgevoerd.

De onderzochte staven van explosief (resp. geëxplodeerd) antimoon werden in trichloride-oplossingen bereid, welker samenstelling was: 22 gew. % $SbCl_3$, 67 gew. % water, 11 gew. % HCl. De analyse leverde als samenstelling der staven 94 % Sb, 6 % uitgedreven $SbCl_3$, terwijl sporen van HCl en H_2O konden worden aangetoond.

De concentratie der tribromide-oplossingen wordt niet opgegeven; wèl, dat de staven uit die oplossingen, bij analyse, 89 % metallisch antimoon gaven.

---

1) WIED. ANN. N. F. 27, 584 (1886).

Waar wij nu op grond onzer eigen proeven weten, (zie blz. 27) dat het bedrag aan mechanisch ingesloten water en HBr bij deze soort van staven niet onbelangrijk is en in de staven, door VON PEBAL en JAHN onderzocht, meer dan 1 % bedragen kan hebben, kunnen wij aan de gevonden waarden voor de soortelijke warmte van het explosieve (geëxplodeerde) antimoon uit tribromide-oplossing geen groote nauwkeurigheid toekennen.

Een overzicht hunner bepalingen heb ik in tabel 19 gegeven.

TABEL 19.

Temperatuur.	Soortelijke warmte:					
	Zuiver Antimoon.	$SbCl_3$.	$SbBr_3$.	Explosief Antimoon. uit $SbCl_3$ vóór explosie.	uit $SbCl_3$ nà explosie. [1]	uit $SbBr_3$ vóór explosie.
+ 33° tot 0°.	0.0495	0.110	0.0709	0.0559	0.0553	0.0588
0° tot — 21°	0.0486	0.100	0.0613	0.0516	0.0520	0.0565
— 21° tot — 75°	0.0499	0.102	0.0640	0.0540	0.0538	0.0619

Uit de gevonden waarden der soortelijke warmte van niet-explosief antimoon en $SbCl_3$ berekenden de schrijvers volgens den mengingsregel de soortelijke warmte van het explosieve antimoon, in $SbCl_3$-oplossingen bereid. Noemt men deze waarde W, en de hoeveelheden antimoonmetaal en antimoontrichloride in 100 gr. explosief antimoon a en b, dan vindt men W uit de vergelijking

$$100\ W = 0.0495\ a + 0.110\ b$$

voor temperaturen, gelegen tusschen 0° en 33° (zie tabel 19).

[1]) De staaf werd in een gesloten glazen buisje tot explosie gebracht en haar soortelijke warmte bepaald, terwijl zij zich, met de uitgedreven massa, nog in het buisje bevond.

Aldus berekenden zij de soortelijke warmte van explosief antimoon bij verschillende temperaturen, waarbij zij $a = 94$ en $b = 6$ stelden (zie blz. 87). In tabel 20 worden de berekende cijfers vergeleken met de direct door de proef verkregen uitkomsten.

TABEL 20.

Temperatuur:	Soortelijke warmte: berekend.	Soortelijke warmte: gevonden.
+ 33° tot 0°	0.0531	0.0559
0° tot — 21°	0.0506	0.0516
— 21° tot — 75°	0.0530	0.0540

Het verschil tusschen de berekende en gevonden waarde wordt door hen aan de hoeveelheid water toegeschreven, welke zich steeds in de staven bevindt. Als wij deze hoeveelheid x % stellen, dan kan men, als hun onderstelling juist is, voor temperaturen tusschen + 33° en 0°, de volgende vergelijking opstellen:

$$100 \times 0.0559 = 94 \times 0.0495 + (6 - x) \times 0.11 + x$$
$$x = 0.28.$$

De hoeveelheid water zou dus overeenkomen met die, welke door COHEN en RINGER in explosief antimoon uit $SbCl_3$-oplossing bereid, was gevonden (verg. blz. 17). Op dezelfde wijze vindt men echter bij temperaturen tusschen — 21° en — 75° 0.1 % water en bij temperaturen tusschen 0° en — 21° een negatieve hoeveelheid. Het verschil tusschen waarneming en berekening kan dus door de aanwezigheid van water niet verklaard worden.

Uit hun cijfers besluiten de schrijvers, dat explosief antimoon een lichaam is, hetwelk uit antimoon en antimoontrichloride ontstaat, zonder dat daarbij de soortelijke warmte der componenten een verandering ondergaat, wat nog gestaafd zou worden door de uitkomsten, in de zesde kolom van tabel 19 vermeld, waar de soortelijke warmte is opgegeven van geëxplodeerd metaal, zonder dat dit laatste iets van zijn nevenbestanddeelen verloren heeft.

Waar JOULE aan het licht heeft gebracht, dat bij talrijke verbindingen in vasten toestand, de moleculairwarmte gelijk is aan de som der atoomwarmten der samenstellende elementen, had men, naar mij voorkomt, de door VON PEBAL en JAHN gevonden uitkomst kunnen voorspellen. Zij moest voor den dag komen, wanneer explosief antimoon een verbinding van Sb en $SbCl_3$ was, terwijl, voor het geval, dat men hier met een allotropie van antimoon te doen had, waarnaast zich, in veranderlijke hoeveelheid, $SbCl_3$ bevindt, de mogelijkheid bestond, dat de soortelijke warmte van beide allotrope vormen weinig uiteenliep, ook dan weer zou de soortelijke warmte van het explosieve antimoon ten naastenbij gelijk moeten zijn aan de som der soortelijke warmten van gewoon antimoon en $SbCl_3$; over den aard van het explosieve antimoon werpt de waarneming der schrijvers geen nieuw licht.

B. EXPLOSIEWARMTE.

Na GORE, wiens bepalingen (zie blz. 6) betrekkelijk ruw zijn uitgevoerd, daar hij met een zeer gering bedrag water in den calorimeter werkte, heeft, volgens mededeeling van JAHN [1]), VON PEBAL de explosiewarmte van het explosieve

---

[1]) WIED. Ann. **31**, 925 (1887).

antimoon bepaald; hij is evenwel overleden [1]) zonder zijne bepalingen te hebben kunnen publiceeren. JAHN weet dan ook slechts mede te deelen, dat volgens VON PEBALS nagelaten aanteekeningen, waarin omtrent de gevolgde methode niets vermeld staat, de explosiewarmte per gram antimoon 21 calorieën zou bedragen.

De juiste kennis dier warmteontwikkeling acht ik van groot belang voor de studie van het explosieve antimoon. Immers weten wij thans, dat de warmteontwikkeling, die bij krassen, stooten of plotselinge verwarming intreedt, een verschijnsel is, dat van de uitdrijving van $SbCl_3$ (resp. $SbBr_3$ of SbJ_3) geheel gescheiden kan worden. Neemt men nu aan, dat die warmteontwikkeling is toe te schrijven aan een omzetting van het in de staven aanwezige antimoon in een allotropen vorm, dan zou men mogen verwachten, dat de per gram antimoon ontwikkelde warmte voor de drie soorten explosief antimoon, die wij hebben leeren kennen, dezelfde moet zijn.

Hoewel ik een zeer groot aantal calorimetrische bepalingen heb uitgevoerd, die hier besproken zullen worden, wensch ik de verkregen resultaten toch slechts als voorloopige te beschouwen. Immers, de bepaling der explosiewarmte wordt thans, volgens een geheel andere methode, in het UTRECHTSCH laboratorium uitgevoerd en eerst wanneer deze onderzoekingen afgesloten zijn, zal men een meer definitief oordeel kunnen vellen.

1. *Explosief Antimoon uit Antimoontrichloride-oplossing.*

De calorische onderzoekingen werden met een watercalorimeter (inhoud ± 600 cc.) uitgevoerd. Het calorimetervat

[1]) Zie A. W. VON HOFMANN, Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde, Bd. 2, blz. 399.

(platina of koper) stond op kurken in een koperen cylinder, daarvan geïsoleerd door een luchtmantel van 2 cm. dikte. De cylinder was op zijn beurt omgeven door een grooten zinken cylinder, met dubbelen wand. De ruimte tusschen die wanden was met water gevuld, terwijl de buitenzijde van den zinken cylinder met een dikke laag vilt was bekleed.

De gebruikte thermometer was in $^1/_{50}$ graden verdeeld; de afstand tusschen de opeenvolgende strepen was van dien aard, dat $^1/_{1000}$ graden gemakkelijk konden worden geschat.

Een bepaling der oploswarmte van kaliumchloride in water (KCl-200 mol. H_2O), met dezen thermometer uitgevoerd, gaf — 4447 calorieën, terwijl THOMSEN [1]) daarvoor gevonden heeft — 4440 calorieën.

Voorproeven hadden geleerd, dat wanneer men een staaf explosief antimoon (in trichloride-oplossing bereid) in den calorimeter brengt en haar met een mesje (een stukje geharde horlogeveer, aan een koperen staafje bevestigd) krast, de explosie intreedt zonder uitdrijving van $SbCl_3$. De explosiewarmte wordt blijkbaar zoo snel afgevoerd, dat het verschijnsel, waarmede uitdrijving van $SbCl_3$ gepaard gaat, niet plaats heeft. Alleen, wanneer dikke staven in den calorimeter werden geëxplodeerd, kon men somtijds een spoor $Sb_4O_5Cl_2$ in het calorimeterwater waarnemen. Na iedere explosie werd dit op de aanwezigheid van dit lichaam nader onderzocht. Wij komen later nog op dit punt terug.

De gang der proeven was de volgende: Een afgewogen antimoonstaaf, met den platinadraad, die bij de electrolyse als kathode had dienst gedaan, werd met behulp van een koperdraad, die aan één einde omgebogen was, in den

---

[1]) Thermochemische Untersuchungen. Leipzig, 1883, Bd. 3, blz. 235.

calorimeter gelegd en als de temperatuurstijging of daling van het water in den calorimeter een regelmatige was, door krassen met het bovengenoemde mesje tot explosie gebracht. Om te beletten, dat de lichaamswarmte van den waarnemer zich bij het hanteeren der koperen staaf aan den calorimeter meedeelde, was over het boveneinde der staaf een kurk als handvatsel geschoven.

Alle calorisch onderzochte staven zijn bij ± 15° C. bereid. De begin- en eindtemperatuur van den calorimeter werd gecorrigeerd.

Ter toelichting worde hier het getallenmateriaal, op één proef betrekking hebbende, volledig medegedeeld.

Proef 12, Tabel 22.

Explosiewarmte van een staaf, uit 9.4 % $SbCl_3$-oplossing. Dikte platinadraad 0.4 mm.; stroomsterkte 0.25 Ampère.

Gewicht explosief antimoon + Pt-draad		23.7410 gr.
» van den platinadraad		0.2020 »
Gewicht explosief antimoon . .		23.5390 gr.
Waterwaarde:	Pt-calorimeter. . . .	2.23
	Thermometer	4.87
	Koperen staaf v. h. mes	0.63
	Explosief antimoon [1]) .	1.30
	Water	594.67
	Totale waterwaarde .	603.70.

Tabel 21 geeft den gang der temperatuur aan.

[1]) Wied. Ann. **27**, 602 (1886). Wij nemen, met von Pebal en Jahn, 0.0559 aan als soortelijke warmte.

TABEL 21.

Tijd.	Temperatuur.	Tijd.	Temperatuur.
0 min.	14.360	3 min. 30 sec.	15.060
1 »	14.360	3 » 35 »	15.050
2 »	14.359	3 » 45 »	15.050
3 »	14.359	4 »	15.048
3 » 5 sec.	Explosie.	4 » 30 »	15.047
		5 »	15.047
		5 » 30 »	15.045
		6 »	15.043
		6 » 30 »	15.041

De temperatuur-correcties zijn als volgt aangebracht:

Eindtemperatuur $t_2 = 15.060 + \frac{5}{12} \frac{0 + 4}{2 \times 1000} = 15.061$

Begintemperatuur $t_1 =$ 14.359

$t_2 - t_1 =$ 0.702

Warmteontwikkeling per gram explosief antimoon:

$$\frac{603.7 \times 0.702}{23.5390} = \mathbf{18.0} \text{ calorieën.}$$

Een tweede proef, uitgevoerd met een staaf van 29.9924 gr. van dezelfde bereiding, gaf een temperatuurstijging van 0.892 graden. De totale waterwaarde bedroeg 605.32; hieruit berekent men per gram explosief antimoon **18.0** calorieën.

Hier worde nog opgemerkt, dat de staven van zoodanige lengte waren, dat zij op den bodem van den calorimeter lagen. Een proef, waarbij zij op een koperen bankje in den calorimeter werden gelegd, gaf geheel hetzelfde resultaat. Zet men daarentegen de staven schuin in den calorimeter, zoodat zij niet in aanraking zijn met den metalen bodem (of wand), dan wordt de warmte niet snel afgevoerd en

ontstaan er licht onregelmatigheden in de temperatuuraanwijzingen van den thermometer.

Wij geven in de volgende tabel de langs dezen weg verkregen uitkomsten weer, daarbij opmerkend, dat de temperatuur, bij welke de proeven werden uitgevoerd, ongeveer 15° C. is geweest. De waarden, die betrekking hebben op staven, welke gelijktijdig uit dezelfde oplossing zijn bereid en onmiddellijk na elkaar calorimetrisch werden onderzocht, zijn door een accolade verbonden.

TABEL 22.

Dikte platinadraad 0.35 mm.; Stroomsterkte 0.3 Amp.

Nummer der proef.	Gehalte der oplossing aan $SbCl_3$ in %.	Gewicht der staven.	Totale waterwaarde.	Temperatuurstijging.	Calorieën, ontwikkeld per gram expl. Antimoon.
7	22.96	29.2620	601.88	0.855	**17.6**
9	22.96	21.5418	592.69	0.657	**18.1**
10	22.96	20.9700	593.44	0.649	**18.4**
11	9.40	29.9924	605.32	0.892	**18.0**
12	9.40	23.5390	603.70	0.702	**18.0**
13	44.90	26.6668	539.19	0.967	**19.5**
14	33.05	31.0200	546.67	1.089	**19.2**
15	33.05	27.2236	558.53	0.973	**19.9**
16	33.05	25.0997	537.45	0.850	**18.2**
17	33.05	21.3850	536.75	0.730	**18.3**
18	31.25	26.8810	551.93	0.916	**18.8**
19	31.25	31.8990	558.51	1.067	**18.7**
26	24.17	16.5000	437.81	0.699	**18.5**
27	24.17	21.9196	608.41	0.685	**18.4**
32	20.35	14.2000	535.37	0.487	**18.4**
38	20.35	13.2230	553.44	0.445	**18.6**

In de eerste plaats worde opgemerkt, dat een tweede staaf, tegelijk met 13 in een 44.90 %-oplossing bereid, in den calorimeter niet tot explosie was te brengen. Wel trad explosie in, toen de staaf droog in een mortier werd gestooten.

Om verschillende redenen zou het interessant geweest zijn staven, uit oplossingen van hooger $SbCl_3$-gehalte, calorimetrisch te onderzoeken. Het bleek echter niet mogelijk, staven uit 85 %, 70 % en 55 %-oplossingen in den calorimeter te explodeeren: wel, bij stooten in een mortier. Dit eigenaardig verschijnsel zal later nog een punt van onderzoek uitmaken. Thans zij op een complicatie gewezen, die zich bij de metingen in tabel 22 vermeld, in enkele gevallen (proef 13, 14 en 15) heeft voorgedaan en die nadere toelichting behoeft.

In die gevallen had er vorming van eenig $Sb_4O_5Cl_2$ in den calorimeter plaats, kenbaar aan de vorming van witte vlokken, in het calorimeterwater zichtbaar. Deze vorming wijst op uitdrijving van $SbCl_3$. Behalve de eigenlijke explosie had dus een tweede omzetting in de staaf plaats gegrepen, die de uitdrijving van $SbCl_3$ ten gevolge had.

Werden de «normaal» geëxplodeerde staven (alle nummers uit tabel 22 behalve 13, 14 en 15) na afloop der calorimeterproef fijngepoederd en met alcohol-aether geschud, dan was in die vloeistof noch Sb, noch Cl aantoonbaar. Geheel anders echter bij de staven 13, 14 en 15, die, na gepoederd te zijn, aan alcohol-aether een zeker bedrag $SbCl_3$ afgaven. Voor de hooge cijfers, die in proef 13, 14 en 15 voor de explosiewarmte gevonden werden, zijn nu twee redenen op te geven; de eerste zullen wij later leeren kennen; de tweede ligt in de omzetting van uitgedreven $SbCl_3$ met het calorimeterwater tot $Sb_4O_5Cl_2$.

In één enkel geval werd het bedrag uitgedreven $SbCl_3$ ten ruwste bepaald, ten einde een indruk te verkrijgen van het calorisch effect, dat aan deze omzetting toegeschreven kon worden. Gevonden werd, dat uit een staaf van 25 gr. (die als explosiewarmte 19.4 calorieën had gegeven), slechts 0.031 gr. $SbCl_3$ werden uitgedreven. Intusschen is dit cijfer als een minimum te beschouwen; de gevolgde methode maakt het zeker, dat er inderdaad meer was uitgedreven.

Nu heeft THOMSEN [1]) gevonden dat: $(SbCl_3 : Aq.) = 8910$ calorieën.

0.031 gr. zouden dus leveren $\frac{0.031}{226.35} \times 8910 = 1.22$ calorieën.

Neemt men aan, dat een dergelijk bedrag in proef 14 is uitgedreven, dan wordt het cijfer voor de explosiewarmte 19.1 calorieën, een cijfer, dat beslist te hoog is, daar wij slechts een minimum aan $SbCl_3$ in rekening hebben gebracht.

Ter illustratie van het bovenstaande kan nog worden medegedeeld, dat, toen een explosieve staaf, met platinablik omwikkeld, in den calorimeter tot explosie werd gebracht, een zeer groote hoeveelheid $Sb_4O_5Cl_2$ werd gevormd, zoodat men op deze wijze het calorisch effect, per gram explosief antimoon berekend, zelfs op 21.9 calorieën kon doen stijgen.

In verband met het zooeven medegedeelde, kwam mij het cijfer, door JAHN uit VON PEBALS nagelaten aanteekeningen overgenomen (21 calorieën per gram antimoon), zeer hoog voor en ik stelde mij de vraag, of het mogelijk was, dat VON PEBAL deze waarde wellicht onder andere omstandigheden had verkregen.

Men kan nl. de explosie ook zoodanig uitvoeren, dat de

---

[1]) Thermochemische Untersuchungen, Leipzig, 1882. Bd. 2, blz. 334. Wij brengen hier de partiële ontleding tot $Sb_4O_5Cl_2$ in rekening.

explodeerende staaf daarbij niet met het calorimeterwater in aanraking komt.

Onder die omstandigheden is het verschijnsel echter meer ingewikkeld, daar dan tevens een zeker bedrag $SbCl_3$ ontwijkt.

Deze proeven werden als volgt uitgevoerd: aan een dunwandig glazen buisje (lang 9 cm., wijd 1.5 cm.), aan den onderkant gesloten, werd een glazen staafje gesmolten, dat, wanneer het buisje zich onder water in den calorimeter bevond, boven dezen uitstak en mij in staat stelde, het buisje te schudden. Met een ingeslepen glazen stop kon het buisje waterdicht worden afgesloten. Men bracht er nu een gewogen staaf explosief antimoon in, sloot het met den stop af en zette het in het water in den calorimeter. Na bepaling der voorstijging (resp. daling) werd de staaf door schudden tot explosie gebracht en het calorisch effect op de gewone wijze bepaald. Ter vergelijking werden eenige staven tegelijk in dezelfde $SbCl_3$-oplossing bereid. Een daarvan werd, ter contrôle, op de vroeger beschreven wijze (vrij in het water van den calorimeter), twee andere in het glazen buisje tot explosie gebracht.

Tabel 23 geeft de verkregen uitkomsten.

TABEL 23.

Explosie van staven, bereid in 20.35 % $SbCl_3$-oplossing. Dikte platinadraad 0.35 mm.; stroomsterkte 0 3 Ampère.

Nummer der proef.	Gewicht der staven.	Totale waterwaarde.	Temperatuurstijging.	Calorieën, ontwikkeld per gram explosief Antimoon.
34	14.0595	543 38	0.530°	20.5
35	14.0468	542.86	0.522°	20.2

De explosie van een dergelijke staaf (wegende 14.2000 gr.), direct in water, gaf

18.4 calorieën.

Eer wij tot eene discussie dezer cijfers overgaan, worde nog eene andere methode beschreven, waar *poeder* van explosieve staven, buiten aanraking met het water van den calorimeter, tot ontploffing werd gebracht, met het oog op een toepassing, die daarvan bij het calorisch onderzoek van staven, in bromide-oplossing bereid, zou worden gemaakt. Hierbij ging men als volgt te werk: een explosieve staaf werd zorgvuldig gereinigd en gedroogd en daarna, bij — 80° C., in een mengsel van alcohol en vast koolzuur, tot een zeer fijn poeder gewreven. Dit poeder werd op een zuigfilter verzameld en in vacuo boven zwavelzuur gedroogd. Vervolgens bracht men het in een buis A (zie plaat, fig. 6), aan één zijde gesloten, behoudens een fijne opening O, welke uitmondde in een capillair C. Door deze kon een platinadraad D worden geschoven; het open einde der buis kon met een doorboorde gummistop E worden afgesloten. Door de opening van deze laatste was een omgebogen glazen buis G gebracht, waarin een platinadraad gesmolten was, die tot een lengte van ongeveer 3 mm. in de explosiebuis bij H eindigde. De buis A werd met een afgewogen hoeveelheid explosief antimoonpoeder gevuld, met de gummistop gesloten, en deze sluiting met een koperdraad van 1 mm. dikte stevig bevestigd, een maatregel die niet overbodig is; immers, indien de bevestiging niet zorgvuldig was uitgevoerd, werd bij de explosie de gummistop uit de buis gedreven. Deze laatste bevond zich op den bodem van den calorimeter; slechts de glazen buisjes, waardoor de platinadraden werden toegeleid, staken boven water uit. Deze draden werden met een inductorium

verbonden, waarna men een vonk kon laten overspringen, welke de explosie teweegbracht.

Tabel 24 geeft een overzicht der aldus gevonden warmte-ontwikkeling. Het geëxplodeerde poeder was afkomstig van staven, bereid in 20.35 % $SbCl_3$-oplossing.

TABEL 24.

Dikte platinadraad 0.35 mm., stroomsterkte 0.3 Amp.

Nummer der proef.	Gewicht van het expl. poeder.	Totale waterwaarde.	Temperatuur-stijging.	Calorieën, ontwikkeld per gram explosief Antimoon.
37	15.4946	542.22	0.588	**20.6**
39	13.3253	525.27	0.517	**20.4**
40	13.3069	532.17	0.520	**20.8**

Proef 40 werd met zeer grof poeder uitgevoerd.

Explosie van een *staaf* van dezelfde bereiding (wegende 13.2230 gr.), in water geëxplodeerd, leverde

18.6 calorieën.

Gaan wij thans over tot discussie der gevonden waarden en nemen wij daarbij nogmaals tabel 22 in onze beschouwingen op, dan moet er in de eerste plaats op gewezen worden, dat het eenige verschil tusschen de proeven dier tabel en de proeven, in tabel 23 en 24 vermeld, gelegen is in het niet of wel plaats hebben eener reactie in de staven, die tot uitdrijving van een zeker bedrag $SbCl_3$ aanleiding geeft. Dit bedrag werd in eenige gevallen nauwkeurig bepaald door

behandeling der staven (resp. het poeder), na explosie, met aether-alcohol en bleek te zijn:

In proef	34	1.06	procent.
» »	35	1.50	»
» »	39	1.50	»
» »	40	1.80	»

De zooeven genoemde reactie (in het midden latende waarin zij bestaat) geeft dus een zeker warmte-effect en wel, gelijk uit de tabellen 22, 23 en 24 blijkt, van ongeveer 2 calorieën. Willen wij dit cijfer nauwkeuriger aangeven, dan moeten wij van de waarden in tabel 22 gevonden, die, bij proef 13, 14 en 15 gevonden, buiten rekening laten. Behalve de reeds op blz. 91 genoemde reden tot verhooging van het calorisch effect heeft daar, gelijk wij thans weten, nog de hierboven vermelde reden tot verhooging meegewerkt.

Uit tabel 22 vindt men als gemiddelde. . .	**18.3**	calorieën.
Uit de tabellen 23 en 24 vindt men als gemiddelde	**20.4**	»
Het verschil bedraagt. . . .	2.1	calorieën.

Ofschoon onder de boven beschreven omstandigheden bij de explosie in een afgesloten ruimte telkens het cijfer **20.4** gevonden is, meen ik dit cijfer toch als een min of meer toevallige waarde te moeten beschouwen. Hoe beter de isolatie der explodeerende staaf is, des te hooger zal, tot zekere grens, dit warmte-effect zijn. Het cijfer **18.3** daarentegen zou ik als de eigenlijke explosiewarmte beschouwd willen zien.

Toch wil ik mij niet ontveinzen, dat voor het oogenblik de duiding van dit getal nog moeielijkheden oplevert. Immers, tabel 22 leert, dat staven uit zeer verschillend geconcentreerde oplossing een zelfde gemiddeld cijfer leveren

en toch weten wij anderzijds, dat de samenstelling dier staven niet dezelfde is. De voortzetting van het thermochemisch onderzoek, waarover boven gesproken is, zal hierin licht moeten ontsteken.

Intusschen maakt het medegedeelde het zeer waarschijnlijk dat VON PEBAL zijn cijfer, 21 calorieën, verkregen heeft door explosie van staven in een afgesloten ruimte, maar dan moeten wij tevens besluiten, dat aan dit cijfer geen bizondere beteekenis mag worden gehecht. Wij komen hierop nader terug.

2. *Explosief Antimoon uit Antimoontribromide-oplossing.*

Over de hoeveelheid warmte, die bij de omzetting van explosief antimoon uit antimoontribromide-oplossing vrij komt, zijn tot heden geen opgaven gedaan. Dit wekt geen bevreemding, als men overweegt, hoeveel minder gemakkelijk staven, uit deze oplossingen bereid, tot explosie te brengen zijn (verg. blz. 28). Door krassen gelukt dit niet, wel door verhitting tot omstreeks 150° C., doch in dit laatste geval stuit de uitvoering van calorimetrische bepalingen op groote bezwaren. Nadat ik echter waargenomen had, dat deze staven door de electrische vonk tot explosie te brengen zijn, kwam het denkbeeld, om op deze wijze tot de kennis der explosiewarmte te geraken, weer op den voorgrond.

De oriënteerende proeven waren evenwel niet bemoedigend; dikwijls bleef explosie, op deze wijze teweeggebracht, plaatselijk en in dat geval was geen bepaling mogelijk. Ook bleek nog, dat een staaf, welke zich zonder omhulsel in den calorimeter bevond, niet tot explosie gebracht kon worden; op deze staaf was, aan één uiteinde, een glazen buisje met ingesmolten platinadraad waterdicht bevestigd, zoodat het overspringen

der vonk op een droog gedeelte kon geschieden. Tot dit gedeelte evenwel bleef de explosie uitsluitend beperkt; de afkoeling onder water was blijkbaar te sterk.

Daar het toch van belang was de bepaling direct in water te verrichten, werd nog een ander middel beproefd om tot het doel te geraken. Staven explosief antimoon werden in een $SbBr_3$-oplossing bereid en nadat zij een gewicht van omstreeks 10 gr. bereikt hadden, afgespoeld, gedroogd en nauwkeurig gewogen.

Thans werden zij, als kathode, in een ontledingscel met antimoontrichloride-oplossing gebracht. Ook in deze oplossing werd er een laag explosief antimoon electrolytisch op afgescheiden. Dit laatste lichaam explodeert door krassen gemakkelijk; ik hoopte, dat de daarbij ontwikkelde warmte in staat zou zijn, ook de binnenste kern van het explosieve antimoon, uit $SbBr_5$-oplossing afkomstig, tot explosie te brengen.

Daar de warmte, die bij de verandering der eerste antimoonsoort vrijkomt, bekend is, zou men langs dezen weg ook tot de kennis der explosiewarmte van het explosieve lichaam, in de bromide-oplossing bereid, kunnen geraken. Met eenige aldus geprepareerde staven werden bepalingen verricht, die echter waardeloos bleken te zijn, aangezien bij die staven, toen zij na de proef van de buitenste antimoonlaag ontdaan en gedroogd waren [1]), door een electrische vonk nog explosieverschijnselen konden worden teweeggebracht; blijkbaar was de afkoeling in den calorimeter wederom zoo sterk geweest, dat volledige verandering was uitgebleven.

---

1) De laag explosief antimoon uit $SbCl_3$-oplossing, die het in $SbBr_3$-oplossing bereide metaal omgeeft, liet zich gemakkelijk van de binnenste kern in haar geheel afschillen.

Van verdere proeven met staven, zonder omhulsel in den calorimeter gebracht, werd toen afgezien en ik trachtte nu, de explosie in een afgesloten glazen buis te doen plaats grijpen. Op dezelfde wijze als zulks bij de behandeling der staven uit antimoontrichloride-oplossing is beschreven (blz. 94), werd het explosieve antimoon uit bromide-oplossing fijn gepoederd en gedroogd; een afgewogen hoeveelheid van dit poeder werd in het explosiebuisje gebracht, dit laatste in den calorimeter geplaatst, waarna een electrische vonk de explosie inleidde. De daarbij ontwikkelde warmte werd gemeten, doch ook thans had het gevonden cijfer geen waarde, aangezien na afloop der proef wederom bleek, dat niet al het poeder was geëxplodeerd. Daarom werd voortaan het gepoederd metaal, uit antimoontribromide-oplossing afkomstig, vermengd met gepoederd explosief antimoon, in $SbCl_3$-oplossing bereid. Ook in dit geval trad de explosie slechts in, als de twee bestanddeelen zeer zorgvuldig gemengd waren. Dit mengen geschiedde in het weegfleschje, waarin de stoffen, voor de proef bestemd, werden afgewogen. Uit dit fleschje werden zij in het explosiebuisje gebracht en uit de gewichtstoename van dit laatste kon men besluiten, hoeveel stof bij dat overbrengen achtergebleven was (doorgaans ± 30 mgr.). Dit bedrag werd in rekening gebracht, waarbij aangenomen werd, dat in de achtergebleven massa beide antimoonsoorten in dezelfde verhouding aanwezig waren, als aanvankelijk in het weegfleschje. In het explosiebuisje werd ten slotte nog een laag explosief antimoonpoeder gebracht, in chloride-oplossing bereid, met het doel, deze als ontstekingspatroon te laten dienst doen en zoo de explosie met meer zekerheid te doen plaats grijpen. De duur der ontstekingsvonken bedroeg minder dan één secunde; door de vonken in een ledig buisje één minuut lang te laten

overspringen, werd aan het water in den calorimeter een stijging van 0.060° medegedeeld, zoodat het aanbrengen van een correctie overbodig bleek.

Het totale aantal calorieën, in den calorimeter ontwikkeld, werd verminderd met het warmte-effect, dat op rekening van het poeder, uit $SbCl_3$-oplossing afkomstig, moest worden gesteld (per gram 20.4 calorieën). Men vond dan de hoeveelheid warmte, ontwikkeld door het explosieve poeder, uit $SbBr_3$-oplossing afkomstig en berekende daaruit het calorisch effect voor één gr. van dit poeder.

Tabel 25 geeft een overzicht van de op deze wijze gevonden cijfers, die betrekking hebben op een poeder, bereid in 17.10 % $SbBr_3$-oplossing [1]).

TABEL 25.

Dikte platinadraad 0.35 mm.; stroomsterkte 0.3 Ampère.

Nummer der proef.	Gewicht poeder uit $SbCl_3$-oplossing.	Gewicht poeder uit $SbBr_3$-oplossing.	Totale Water-waarde.	Tempera-tuur-stijging.	Calorieën, ontwikkeld per gr. explos. Sb uit $SbBr_3$-oplossing.
1	8.6236	4.0404	543.30	0.447	**16.6**
2	7.3872	4.8717	548.20	0.430	**17.5**
3	7.1548	4.8171	553.55	0.410	**16.8**
4	5.5452	5.5180	546.60	0.373	**16.4**
5	5.5340	5.5649	530.10	0.388	**16.7**
6	8.6049	2.8890	542.45	0.422	**18.5**

1) Het explosieve poeder, dat voor de ontsteking dienst deed, was afkomstig van explosieve staven, bereid in 20.35 % $SbCl_3$-oplossing.

De zes bepalingen geven als gemiddelde voor de explosiewarmte van één gr. explosief antimoon uit $SbBr_3$-oplossing, onder deze omstandigheden tot explosie gebracht:

17.1 calorieën.

De gevonden waarde ligt aanmerkelijk lager dan die, welke onder gelijke omstandigheden bij het explosieve poeder uit $SbCl_3$-oplossing gevonden werd (20.4 calorieën per gram). Dat laatste poeder bevat evenwel minder nevenbestanddeelen dan het poeder, uit de $SbBr_3$-oplossing afkomstig. Nemen wij aan, dat de hoeveelheid dier nevenbestanddeelen bij het explosieve antimoon uit $SbCl_3$-oplossing 5.3 % bedraagt en bij dat, uit $SbBr_3$-oplossing 15 % (zie blz. 18 en 27), dus de hoeveelheden metallisch antimoon 94.7, resp. 85 %, stellen wij verder de explosiewarmte per gram *metallisch* antimoon bij het poeder uit $SbCl_3$-oplossing $= V$, bij dat uit $SbBr_3$-oplossing $= W$ dan zou voor deze waarden gevonden worden:

$$V = \frac{100 \times 20.4}{94.7} = 21.5 \text{ calorieën}$$

$$W = \frac{100 \times 17.1}{85} = 20.1 \text{ calorieën.}$$

Voorloopig echter moet men aan deze vrij ruw berekende cijfers in verband met hetgeen op pag. 96 is medegedeeld, geen bizondere beteekenis toekennen.

3. *De explosiewarmte en de wet van* Joule.

Ten slotte worde nog een enkel woord gezegd over de interessante onderzoekingen van Jahn [1]), omtrent de geldigheid der wet van Joule voor electrolyten.

---

[1]) Wied. Ann. 31, 925 (1887).

Drukken wij deze wet uit in den vorm:

$$W = aI^2R$$

waarin W de ontwikkelde warmte in een homogenen geleider, R diens weerstand en a het calorisch aequivalent der Watt-secunde voorstelt, dan komen JAHNS onderzoekingen hierop neer, dat hij de geldigheid der wet ook bij aanwezigheid van polarisatie bewees, door aan te toonen, dat ook dan a steeds een constante waarde heeft.

Door meting werden W (in den ijscalorimeter van BUNSEN) en de waarde van I^2R bepaald, waarna dan a kan worden berekend. O. m. beschrijft JAHN de volgende proef: In een 22 % $SbCl_3$-oplossing werd een anode van gewoon antimoon geplaatst. Gaat de stroom door, dan scheidt zich op de kathode explosief antimoon af, terwijl gewoon antimoon in oplossing gaat. «Es hätte mithin die dem Uebergange des «gewöhnlichen Antimons in die explosive Modification ent-«sprechende Wärmeabsorption eintreten müssen.»

Nu leverde deze proef (III), waarbij de electrolyse gedurende 14400 secunden had plaats gehad:

$$W = 561.70 \text{ calorieën} \qquad I^2R \text{ per secunde} = 0.16423.$$

Hieruit vindt men:

$$a = \frac{561.70}{14400} \times \frac{1}{0.16423} = \frac{0.039007}{0.16423} = 0.2375 \text{ calorieën.}$$

Een tweede dergelijke proef gaf: $a = 0.2376$.

JAHN zegt nu: «er is, gelijk de tabellen doen zien, geen «warmte-absorptie duidelijk zichtbaar, daar de waarden voor a

«zoowel met de resultaten der beide eerste proeven [1]) overeen-«stemmen als met die, welke voor koper- en zinksulfaat-«oplossing, tusschen electroden der correspondeerende metalen «werden verkregen. De reden hiervoor ligt zonder twijfel in «'t geringe bedrag der warmte-absorptie.

«In proef III bedroeg de gemiddelde stroomsterkte:

0.043960 Ampère.

«waaruit men vindt, dat er gedurende de 4 uren, welke de «proef duurde,

265.03 mgr.

«antimoon zijn afgescheiden, wanneer men met F. en W. «KOHLRAUSCH het electrochemisch aequivalent van zilver op «1.1183 mgr. stelt.

«Daar nu, volgens de proeven van VON PEBAL, de explosie-«warmte van het explosieve antimoon 21 calorieën per 1 gr. «antimoon bedraagt, hadden er

5.5658 calorieën

«geabsorbeerd moeten worden. Blijkbaar is deze hoeveelheid «warmte te gering om bij mijne proeven met zekerheid te «kunnen worden aangetoond. Telt men deze hoeveelheid op «bij de totaal ontwikkelde warmte, dan vindt men:

$$W = 567.27 \text{ calorieën}$$

«of $\frac{W}{14400} = 0.039393$ calorieën en

$$a = 0.2398.$$

---

[1]) In proef I werd een oplossing van 22 % $SbCl_3$ tusschen electroden van *explosief* antimoon, dat in die oplossing bereid was, geëlectrolyseerd: $a = 0.2367$. In proef II werd de electrolyse uitgevoerd met een verdunde $SbCl_3$-oplossing tusschen electroden van *gewoon* antimoon: $a = 0.2362$. Op deze proef komen wij later nog terug.

«Het verschil tusschen dit cijfer en de boven opgegeven «waarde (0.2375) moet men bij dergelijke proeven als binnen «de foutengrens liggend beschouwen.»

Men kan zich heden echter op een ander standpunt plaatsen en thans, nu de waarde der Watt-secunde uit de proeven van ROWLAND door DAY op nieuw berekend is [1]), de explosie-warmte uit JAHNS proeven berekenen, daarbij ROWLANDS cijfer 0.2390 calorieën ten grondslag leggend.

Noemen wij dan de totale warmte-ontwikkeling in de keten W, dan is:

$$0.2390 = \frac{W}{0.16423 \times 14400}$$

$$W = 566.65 \text{ calorieën.}$$

Nu vindt JAHN calorimetrisch 561.70 calorieën. Er zijn dus bij den overgang van het gewone antimoon 566.65 — 561.70 = 4.95 calorieën geabsorbeerd. Dit warmte-effect heeft betrekking op een hoeveelheid antimoon, die in vier uren door een stroom van 0.043968 Ampère is afgescheiden. Nemen wij de beste, door RICHARDS en HEIMROD [2]) gevonden, waarde aan voor het electrochemisch aequivalent van zilver, n.l. 1.1175 mgr. dan bedraagt de hoeveelheid afgescheiden antimoon:

$$14400 \times 0.043968 \times 1.1175 \frac{40.53}{107.93} \text{ mgr.} = 0.26976 \text{ gr.}$$ [3])

De explosie-warmte per gram antimoon zou dan bedragen:

$$\frac{1}{0.26976} \times 4.95 = \mathbf{18.4} \text{ calorieën.}$$

---

1) Physic. Rev. **6**, 193 (1890).

2) Zeitschr. für physikal. Chemie **41**, 302 (1902).

3) Wij rekenen hier met 40.53 als aequivalent van Sb onder de omstandigheden van JAHNS proef volgens onze tabel 11 op blz. 59.

Vergelijkt men dit cijfer met de waarde, die wij langs calorimetrischen weg, door directe explosie, hebben gevonden, **18.4** calorieën, dan zij er op gewezen, dat dit laatste cijfer betrekking heeft op materiaal, waarin nog een zeker bedrag van een ander lichaam aanwezig is, dat bij verhitting tot uitdrijving van $SbCl_3$ aanleiding geeft.

Nadere discussie over deze cijfers aan welker volkomen overeenstemming ik voorloopig nog niet te groote waarde wil hechten, moet tot aan de afsluiting van het calorisch onderzoek (zie blz. 91) uitgesteld worden, doch de uit JAHNS metingen nieuw berekende waarde der explosiewarmte kan voor de beoordeeling van den aard van het explosieve antimoon als van groot gewicht worden beschouwd.

Eindelijk worde er nog op gewezen, dat, nu uit COHEN en RINGERS onderzoekingen is gebleken, dat zich uit verdunde oplossingen van $SbCl_3$ bij electrolyse geen zuiver antimoon afzet, maar een lichaam, dat bij verhitting nog eenige procenten $SbCl_3$ afgeeft, de uitkomst der proef van JAHN waar hij zonder meer *a* berekent uit de gegevens eener electrolyse van een zoodanige verdunde oplossing, tusschen electroden uit *gewoon* antimoon, [1]) niet zonder bedenking mag worden aanvaard.

---

[1]) l. c. proef II blz. 930, zie noot 1 op blz. 108.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

Bij de electrolytische antimoonbepaling is de afscheiding van zwavel aan de anode, gepaard gaande met de vorming van polysulfiden, de voornaamste bron van fouten.

II.

De waarschijnlijkste waarde voor het atoomgewicht van antimoon is 120.0.

III.

Bij electrolyse eener cuprisulfaat-oplossing vindt men, ten gevolge van de aanwezigheid van cupro-ionen, een andere waarde voor het electrochemisch aequivalent, dan de wet van FARADAY zou doen verwachten; deze cupro-ionen zijn als dubbel-atomen in de oplossing aanwezig.

IV.

De proeven van ANGELO ANGELI en GIOVANNI BOERIS [1]) leveren geen voldoende bewijs voor hun stelling, dat, bij ontleding eener sterke ammoniumnitriet-oplossing, de niet-gedissocieerde moleculen reageeren.

V.

Het staat niet vast, dat de door MARCKWALD en MC KENZIE bereide optisch-actieve amylalcohol een zuiver lichaam is.

VI.

De ontdekking van het triphenylmethyl door GOMBERG verschaft een nieuwen steun voor de opvatting, dat het koolstofatoom niet onder alle omstandigheden vierwaardig is.

VII.

De hypothese der «motostereochemie» van KNOEVENAGEL wordt door diens experimenten niet gesteund.

---

[1]) Gazetta chimica Italiana 22, 349 (1892, II).

VIII.

De meening van KRAMERS [1]) dat in het gesteente «padas» het ijzeroxyde niet als zoodanig, doch met kiezelzuur verbonden, zou voorkomen, is niet te verdedigen.

IX.

In de stelling van LEHMANN «*Kein Körper besitzt mehr als «eine Krystallform*, oder, zeigen zwei Körper verschiedene «Krystallformen, so sind sie *chemisch* verschieden, sei es als «atomistische oder als moleculare Verbindung», is het woord *chemisch* misplaatst.

X.

Er is tot heden geen grond, aan te nemen, dat de licht-absorptie van een lichaam afhankelijk is van zijn absolute beweging.

XI.

Bij onze hedendaagsche kennis der electrische vonk is het voorbarig, van hare «ontzettend» hooge temperatuur te spreken.

---

[1]) Onderzoekingen van het Proefstation OOST-JAVA **49**, 2 (SOERABAIA 1893).

XII.

De formuleering der Tweede Hoofdwet der mechanische Warmte-theorie: «Warmte gaat niet van zelf van een lichaam van lagere naar een van hoogere temperatuur», is niet aan te bevelen.

XIII.

De hypothese van VON HELMHOLTZ omtrent het behoud van temperatuur der zon verdient de voorkeur boven alle andere.

XIV.

Terecht bepleit CLEMENS WINKLER de opvatting, dat anorganische en algemeene chemie als afzonderlijke leervakken moeten worden beschouwd.

XV.

Ten onrechte wordt in vele leerboeken de bewering, dat bij het hoogoven-proces het gesmolten ijzer, door slak omhuld, in den haard valt, zonder nader bewijs neergeschreven.

XVI.

Bij het geven van physisch en chemisch onderwijs verdienen die toestellen afkeuring, welke op een geheel ander beginsel berusten, dan het te demonstreeren verschijnsel.

ERRATA.

Blz. 27, regel 3 v. b. *staat:* Tabel 5 geeft, *lees:* Tabel 5 en fig. 4 der plaat geven.

Blz. 68 noot 3, regel 3: de nummers **41** en **42** hebben betrekking, *niet* op Proc. American Acad., doch op Zeitschr. für physikal. Chem.

Blz. 70, regel 4 v. b. *staat:* een everlaging, *lees:* eene verlaging.

Blz. 80, regel 4 v. b.: de weerstand W_3 komt overeen met den draad + — in fig. 7 der plaat.

Blz. 106, regel 6 v. o. *staat:* op pag. 96, *lees:* op pag. 101.

Blz. 108, regel 7 v. b. *staat:* 0.043960 Ampère, *lees:* 0.043968 Ampère.

Fig. 1.

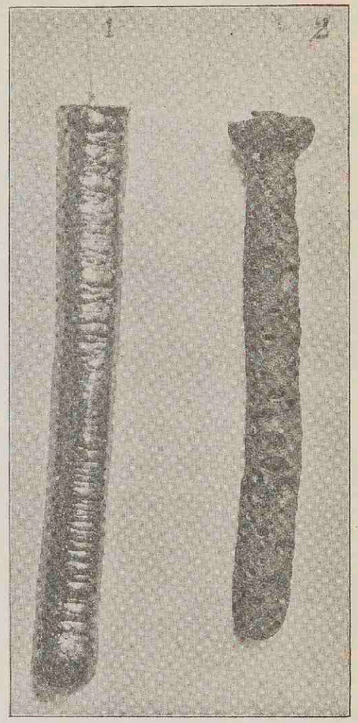


Fig. 5.

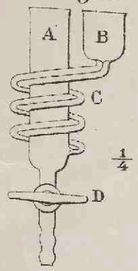


Fig. 6.

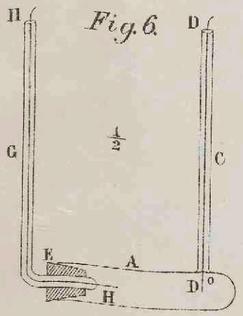


Fig. 7.

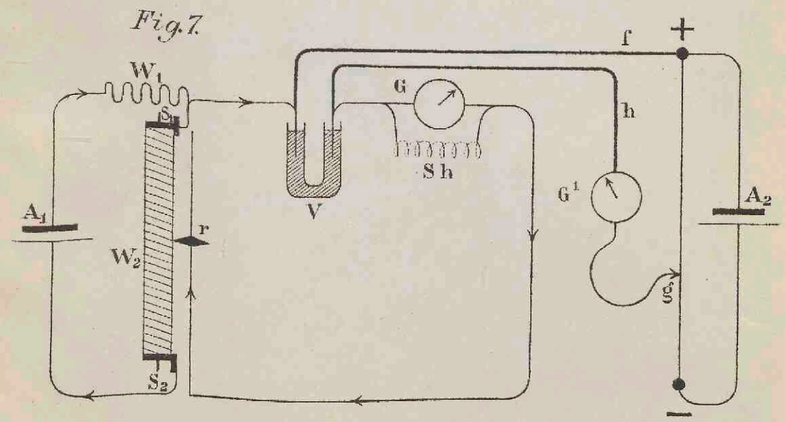


Fig. 2.

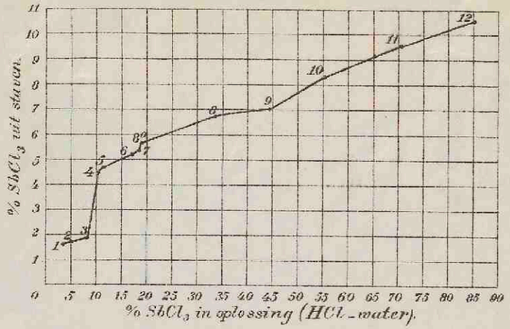


Fig. 3.

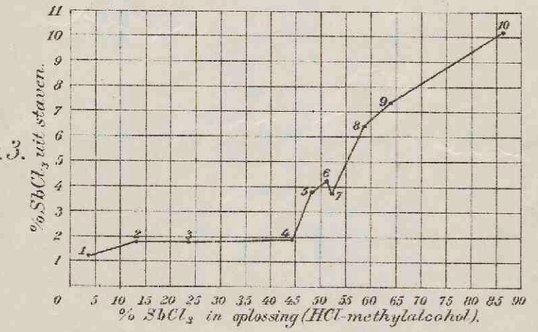


Fig. 4.

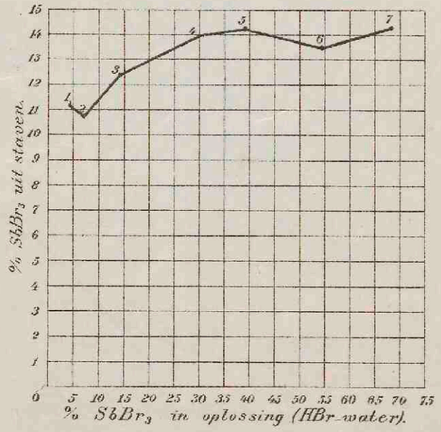


Fig. 8.

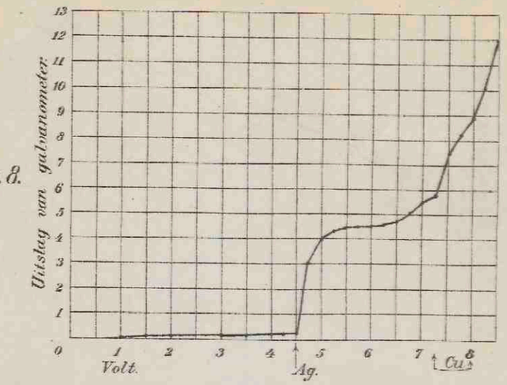


Fig. 9.

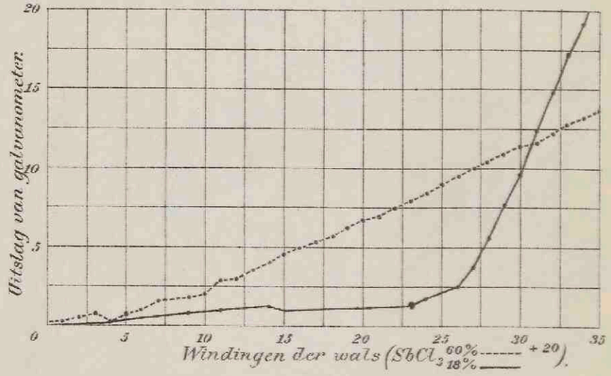


Fig. 10.