Electrolytische onderzoekingen

4

ELECTROLYTISCHE ONDERZOEKINGEN.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. H. C. MILLIES,

GEWOON HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN DER WIJSBEGEERTE,

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAT

EN

VOLGENS BESLUIT VAN DE WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

op Vrijdag den 11den Mei 1866, des namiddags ten 2 ure,

TE VERDEDIGEN

DOOR

ALBERT BRESTER, Jz.,

geboren te 's Gravenhage.

DELFT — J. H. MOLENBROEK — 1866.

Aan mijne Ouders.

VOORWOORD.

Toen ik, na het afdrukken van dit proefschrift, de pen nog eens opvatte, om een Voorwoord te schrijven, verwachtte ik niet, dat die ligt geachte taak mij zooveel aarzeling kosten zou.

De gedachte greep mij aan, dat ik met dat korte woord als het ware een laatst vaarwel zou toeroepen aan mijnen gelukkigen studententijd. Hoofd en hart begonnen mij daarbij vol te worden. Hoe zou ik van al, dat ik zeggen kon en zoo gaarne zeggen wilde, slechts datgene vermelden, wat mij zelven toch eenigzins voldeed en wat anderen niet misplaatst zouden vinden, — wat zoowel de verdenking van blooie pligtplegingen te maken van mij afwierp, als mij voor den schijn van vleijerij bewaarde?

Ik kan mij verbeelden, dat enkelen, bevreesd om tusschen die klippen door te zeilen, het Voorwoord liever achterwege laten.

—

Tot mijn geluk heb ik, dank zij de zorg mijner liefhebbende en geliefde ouders! steeds uitmuntend onderwijs genoten, en het vele, dat aan mijne vorming ontbreekt, is zeer zeker noch hunne schuld, noch die mijner leermeesters.

Om van het lagere onderwijs thans niet te spreken, — als discipel aan de Technische School te Utrecht zou ik geene betere opleiding hebben kunnen ontvangen, en het daar gegeven middelbare onderwijs heeft den overgang tot het hoogere schier onmerkbaar voor mij gemaakt.

Ik zal dan ook nimmer vergeten, wat ik aan Hem, die destijds aan het hoofd der vermelde inrigting stond, en aan Hen, die toen daaraan Leeraren waren, verschuldigd ben. Bijzondere namen te noemen, acht ik overbodig, daar ik zonder uitzondering hen allen bedoel.

Toen ik tot student aan de Utrechtsche Hoogeschool was aangenomen, waren het inzonderheid de Professoren der Wis- en Natuurkundige faculteit, onder wier leiding ik mijne studiën zou voortzetten en die mij ten hoogste aan zich verpligten zouden.

Aanvankelijk zonder bepaalde voorliefde voor eenig bijzonder deel der Natuurwetenschap en meer door lust tot algemeene studie gedreven, heb ik dan ook, met dezelfde belangstelling en vrucht voor mij zelven, Uwe uitmuntende lessen bijgewoond, Hooggeleerde Heeren R. VAN REES, HARTING, BUYS BALLOT, MIQUEL *en* HOEK! (*De Hooggeleerde* DONDERS *vergunne mij, hier ook aan hem te denken*).

—

Het zou mij moeijelijk vallen, wat mij betreft, eenig onderscheid tusschen U te maken. Neemt daarom allen éene en dezelfde betuiging mijner levendige erkentelijkheid aan. De ouderen onder U gingen vaderlijk, de jongeren broedertijk, allen gingt gij vriendschappelijk met mij om.

Toch is er in de schatting mijner dankbaarheid een Primus inter pares. *Ook al noemde ik U niet, ieder, die mij kent, zou dadelijk weten, dat ik U bedoel, Hooggeleerde* G. J. MULDER! *Hooggeschatte Promotor!*

Zonder mijnen lust tot de algemeene studie te doen verminderen, integendeel onder gedurige opwekking, om, ook in het vervolg, alle vakken der zoo rijke Natuurwetenschap zooveel mogelijk bij te houden, deedt gij toch eindelijk eene bepaalde voorliefde voor Chemie bij mij ontwaken. Mijne weifelingen hadden opgehouden, mijn besluit was genomen, en ik gevoelde, en ik gevoel mij gelukkig in de keus door mij gedaan.

Van hoeveel nut uwe vriendschappelijke onderwijzingen en teregtwijzingen, uwe vaderlijke raadgevingen en bemoedigingen voor mij waren, zou ik niet kunnen zeggen met weinige woorden, en ook niet met vele, evenmin als ik in staat ben, U genoeg te danken, zoowel voor uwe hulp bij het zamenstellen van dit proefschrift mij bewezen, als voor uw belangrijk aandeel (waarom zou ik het verzwijgen?) in mijne vroegtijdige benoeming tot de nuttige en eervolle betrekking, welke ik het voorregt heb te bekleeden.

—

Er is ééne zaak, die ik U en mij zelven uit den grond mijns harten toewensch, en die zaak is deze, dat gij over mijnen verderen arbeid steeds tevreden zijn moogt.

Moge de goede God, die U onlangs, tot ons aller blijdschap, uw vijf en twintigjarig Professoraat in welstand deed vieren, U nog lang sparen voor onze Hoogeschool, voor ons Vaderland, voor de Wetenschap!

Commilitones amicissimi! ook wij moeten scheiden. Wij zullen uiteengaan en in den lande worden verstrooid. De een trekt noord-, de andere zuid-, de derde oost-, de vierde westwaarts heen.

Terwijl ik dit schrijf, ondervind ik al den weemoed, welke in die gedachte ligt.

Medeleden van het gezelschap Natura Dux Nobis et Auspex! *zullen de avonden, die wij te zamen doorbragten met den beminden* HARTING *aan ons hoofd, ook u niet onvergetelijk blijven?*

Vaart allen wel, Academie-vrienden! Het ga u bestendig goed in deze wereld. Ik zal uw aandenken levendig bewaren. Vergeet ook gij mij niet! Mogten onze levenspaden zich dikwijls kruisen! Welk een genot, na zóó- en zóóveel jaren, elkaâr terug te zien, eindelijk met een verouderd gelaat en grijze haren, maar met een nog altoos jeugdig hart!

INHOUD.

INLEIDING.

De kolom, door den onsterfelijken VOLTA in het jaar 1800 opgerigt, is tot heden de schoonste zuil der negentiende eeuw, eene zuil, die, hoe gering ook in hoogte, echter in ware verhevenheid de colonnes de Vendôme, de Juillet, du Congrès, of welke andere monumenten der wereldsche grootheid en menschelijke ijdelheid, oneindig verre overtreft. Die kolom geeft licht, een eigen, eigenaardig, heerlijk licht, en bij haar helder schijnsel tast de natuurvorscher dezer dagen niet langer in het duister rond. Op de zee zijner onderzoekingen dient zij hem tot poolster en tot vuurbaak beiden.

In deze eeuw van grooten vooruitgang op natuur- en scheikundig gebied, is van alle ontdekkingen, welke daarin tot nu gedaan werden, die van den galvanischen stroom verreweg de belangrijkste geweest.

Wij leven in een praktischen tijd, een tijd, waarin men, over het geheel weinig met bloote beschouwingen ingenomen, al spoedig naar toepassing, naar nut en voordeel vraagt. Ofschoon ik voor mij nederig zou meenen, dat de wetenschap vooral om de wetenschap zelve moet beoefend worden, zoo zou de vraag naar eene nuttige aanwending van den galvanischen stroom mij echter niet verlegen maken. Ik had, uit velen, alleen op den electromagnetischen telegraaph te wijzen, dat voertuig voor den vluggen geest, gelijk diligence en spoorwagen het voor het trage ligchaam zijn; door welk vehikel wij, zelfs op verre afstanden onze gedachten aan elkander kunnen mededeelen, schier even snel als onze eigene gedachten gaan.

De electrolyse behoort ongetwijfeld tot de merkwaardigste werkingen van den galvanischen stroom [1].

1). Bijna alle scheikundige verbindingen, die den galvanischen stroom geleiden, worden daarbij in nadere bestanddeelen ontleed. FARADAY heeft deze ontleding zeer juist electrolyse genoemd, en aan de geleidendeverbinding den naam van electrolyt gegeven. De twee geleiders, die de polen der batterij met de electrolyt verbinden, worden electroden geheeten. De twee deelen, waarin de electrolyt gesplitst wordt, heeft FARADAY ionen genoemd. Elk dezer ionen komt vrij aan

en in betrekkelijk zeer korten tijd heeft zij reeds veel schoons aan het licht gebragt. In 1807 deed zij sir HUMPHRY DAVY het kalium vinden, welke ontdekking aan de scheikunde der metalen eene zoo belangrijke uitbreiding heeft gegeven. FARADAY, BERZELIUS, DANIELL, MILLER, BECQUEREL, MATTEUCCI, BUNSEN, MATTHIESSEN, D'ALMEÏDA, DE LA RIVE, HITTORF, MAGNUS, BUFF, WIEDEMANN, KOLBE en anderen werden door haar, bij vele hunner belangrijke onderzoekingen, bestuurd.

Doch ik stel den overvloedigen arbeid dezer geleerden als bekend vooruit, en zal daarvan slechts dan gebruik maken, wanneer eene meerdere volledigheid dit vordert, of mijne eigene proeven met dien arbeid zamenhangen. Immers, door mijnen hooggeschatten promotor daartoe aangemoedigd, waag ik het, in dit

---

eene der twee electroden, waartusschen de electrolyt geplaatst is. De negatieve electrode wordt veelal met den naam van kathode bestempeld; de positieve, met dien van anode. Het aan de negatieve pool afgezonderde bestanddeel heet dan ook kation, terwijl het aan de positieve pool afgescheiden bestanddeel den naam van anion draagt.

De meeste zamengestelde ionen vervallen in nadere bestanddeelen, zoodra zij aan de electroden in vrijheid worden gesteld. Dit vervallen in nadere bestanddeelen, gelijk ook het verbinden van de bedoelde bestanddeelen met de electroden of met de electrolyt, wordt een secundair verschijnsel genoemd.

proefschrift, vooral eenige eigene electrolytische onderzoekingen, zoo van anorganische als van organische ligchamen, mede te deelen. Mogten meer bevoegden dan ik zich opgewekt gevoelen hunne krachten aan dezelfde zaak te wijden! De electrolyse is eerst in haar begin, en, hoe schoon haar kort voorleden ook zij, zij gaat gewisselijk eene nog luistervoller toekomst te gemoet.

Bij de rangschikking der door mij genomen proeven, zal ik de gewone verdeeling der scheikundige verbindingen volgen, en, het eerst de anorganische en daarna de organische ligchamen onderzoekende, achtereenvolgens, in zooverre ik daartoe aanleiding vond, zuren, bases, zouten en zoogenaamde indifferente ligchamen behandelen.

Behoef ik te verzekeren, dat ik, bij de gedachte aan het gebrekkige van mijnen arbeid, met bescheiden ernst om eene zachte beoordeeling vraag? Voor een beginnend beoefenaar der scheikunde, wiens hand de vastheid van den geoefenden experimentator mist, zijn electrolytische onderzoekingen verre van gemakkelijk. En er kwamen omstandigheden bij weinig geschikt om mijne moeijelijke taak te verligten. Ver van de Alma Mater, voor mij althans ver, ontbrak mij dikwijls de zoo

gewenschte gelegenheid, om mijne bevindingen aan het oordeel van mijnen promotor te onderwerpen, en ieder weet, dat zelfs eene lange gedachtenwisseling in schrift een kort mondgesprek niet vergoeden kan. Daarbij waren de hulpmiddelen, waarover ik beschikken kon, nog onvolkomen. De electrolyse, hoe jong van dagen ook, is echter in ontwikkeling mijn jeugdig laboratorium reeds ver vooruit. Eindelijk, mijne drukke ambtsbezigheden lieten mij slechts weinig tijd, slechts tusschenuren over. De lezer zij dus goedgunstig!

ELECTROLYSE

VAN

ANORGANISCHE LIGCHAMEN.

ELECTROLYSE VAN ZWAVELZUUR.

§ 1.

Eigenschappen der electrolytisch ontwikkelde waterstof.

Men pleegt het gas, dat bij de electrolyse van verdund zwavelzuur aan de negatieve pool afgezonderd wordt, electrolytisch ontwikkelde waterstof te noemen, in onderscheiding van de zoogenaamd gewone waterstof, welke uit verdund zwavelzuur en zink bereid wordt. En toch bestaat er hoogst waarschijnlijk geen verschil hoegenaamd, noch in den grond der wording, noch in den aard van de producten, op beide wijzen verkregen. Immers, zuiver zink ontwikkelt, volgens DE LA RIVE, in zuiver verdund zwavelzuur, geene waterstof; maar het zink doet dit wel, wanneer het kool of metalen, zooals bij voorbeeld lood, bevat, of ook wanneer het zwavelzuur met lood of arseniek verontreinigd is [1]). Met andere woorden: het zink ontwikkelt dan alleen

1). DE LA RIVE, Pogg. Ann. 19, p. 221.

uit verdund zwavelzuur waterstof, wanneer er tusschen het zink zelf en de bijgemengde ligchamen een galvanische stroom ontstaan kan. Onder den invloed van dezen stroom wordt, zooals thans vrij algemeen wordt aangenomen, het verdunde zwavelzuur ontleed, en bewegen zich het zuur + de zuurstof naar het zuivere zink, dat dus opgelost wordt, terwijl de waterstof op die gedeelten van het zink ontwikkeld wordt, waar de bijgemengde ligchamen met het zuur in aanraking zijn. En inderdaad, wanneer men het zink, gelijk dit in den handel voorkomt, in verdund zwavelzuur oplost, bespeurt men op zijne oppervlakte gedeelten, die ingevreten worden, zonder daarbij gas te ontwikkelen. Alleen op die plaatsen, welke niet aangetast worden, komt de waterstof vrij.

Het is daarom zeer waarschijnlijk, dat de waterstof, welke uit verdund zwavelzuur en zink verkregen wordt, zich op dezelfde wijze ontwikkelt als die, welke bij de electrolyse van verdund zwavelzuur ontstaat.

JAMIN en OSANN meenen echter gevonden te hebben, dat deze twee soorten van waterstof verschillende eigenschappen bezitten. Zoo beweert OSANN, dat de waterstof, uit zuiver verdund zwavelzuur aan eene kathode van platina ontwikkeld, zilverzouten en in het bijzonder

zwavelzuur zilveroxyde reduceert [1]).

MAGNUS heeft deze reductie van het zwavelzuur zilveroxyde niet zien plaats hebben [2]).

BRUNNER zegt, dat ook de gewone uit zwavelzuur en zink bereide waterstof sulphas en nitras argenti herleidt [3]).

De uitkomsten, door OSANN, MAGNUS en BRUNNER verkregen, zijn blijkbaar met elkander in strijd, en beantwoorden geenszins de vraag, of er, ja dan neen, eenig verschil tusschen de uit verdund zwavelzuur en zink bereide waterstof en de electrolytisch ontwikkelde waterstof bestaat. Ik heb daarom hunne proeven herhaald.

Bovendien heb ik onderzocht, of de waterstof, welke uit waterdamp door gloeijend ijzer afgescheiden wordt, andere eigenschappen heeft dan de waterstof, die door zink uit verdund zwavelzuur wordt vrijgemaakt, en de waterstof, door den galvanischen stroom uit verdund zwavelzuur ontbonden.

---

1). OSANN, Pogg. Ann. 95 p. 311.

2). MAGNUS, Pogg. Ann. 104 p. 555.

3). BRUNNER, Pogg. Ann. 122 p. 153.

BECKETOFF (Ann. der Chem. u. Pharm. 110 p. 312) en FAVRE (Compt. Rend. 51 p. 827) beweren, dat de waterstof, onder eene hooge drukking, zilver- en kwikzouten, en ook in het bijzonder zwavelzuur zilveroxyde reduceert.

I.

Verhouding van uit verdund zwavelzuur en zink bereide waterstof tot zwavelzuur zilveroxyde en salpeterzuur zilveroxyde.

De waterstof werd in eene Woulfsche flesch uit verdund zwavelzuur en zink bereid. Het zink bevatte een weinig arseniek en sporen van antimonium. Het zwavelzuur daarentegen was scheikundig zuiver.

Ten einde eene verontreiniging van de waterstof met reducerende ligchamen, als zwavelwaterstof en zwaveligzuur, zoo veel mogelijk te voorkomen, goot ik het zwavelzuur, in verdunden toestand, op het zink [1].

1). Gewoonlijk overgiet men het zink eerst met water, en voegt er daarna, door eene trechterbuis, sterk zwavelzuur bij. De waterstof, welke op die wijze ontwikkeld wordt, kan zwaveligzuur en zwavelwaterstof bevatten. Immers, wanneer het sterke zwavelzuur zich niet genoegzaam met het water vermengt, zal het op den bodem van de Woulfsche flesch bezinken. Het zink zondert dan, uit het sterke zwavelzuur, zwaveligzuur af, welk zwaveligzuur, door de gelijktijdig ontwikkeld wordende waterstof, in statu nascenti, in zwavelwaterstof wordt omgezet.

Toen ik het onzuivere, onaangenaam riekende gas, dat in de Woulfsche flesch ontwikkeld werd, door eene oplossing van zwavelzuur zilveroxyde voerde, werd deze oplossing terstond troebel, door de overvloedige afscheiding van een grofkorrelig roodbruin præcipitaat. Het gas verloor daarbij zijnen onaangenamen reuk. De vorming van het grofkorrelige roodbruine præcipitaat had vooral plaats in de eerste oogenblikken der gasontwikkeling.

Nadat de gasontwikkeling eenigen tijd had geduurd, deed de waterstof, in de genoemde zilveroplossingen, geene of bijna geene troebeling meer ontstaan. Het roodbruine neêrslag werd telkens op nieuw, eenige minuten lang, in ruime mate afgescheiden, zoo dikwijls ik versch zink met het verdunde zwavelzuur in aanraking bragt.

De uit de Woulfsche flesch ontwijkende waterstof bevatte arseniekwaterstof en sporen van antimoonwaterstof. Dit laatste ligchaam geeft, zooals bekend is, in zilveroplossingen, antimoonzilver (Ag_3Sb) als præcipitaat, terwijl de arseniekwaterstof metallisch zilver neêrslaat, en als arsenigzuur in de oplossing overgaat. Het arsenigzuur was, door middel van zwavelwaterstof, in de door zoutzuur van zilver bevrijde oplossing aan te wijzen.

De waterstof, welke door eene bijtende potaschoplossing en door sterk zwavelzuur gezuiverd was, sloeg, uit de twee zilverzouten, zelfs bij het begin der gasontwikkeling, geen roodbruin ligchaam meer neder.

De zuivering geschiedde in waschflesschen, die zóó waren ingerigt, dat de waterstof, als zeer kleine gasbellen, door dikke lagen van bijtende potaschloog en zwavelzuur moest opborrelen. Aan deze lagen moest ik minstens eene dikte van 5 à 6 centimeters geven, om zeker te zijn van het wegblijven der roodbruine troebeling, bij het voeren van het eerst ontwikkelde gas door de zilveroplossingen.

De thans gezuiverde waterstof werd door eene neutrale oplossing van nitras argenti geleid. Deze oplossing bevond zich in eene wijde reageerbuis, gesloten met eene kurk die twee glazen gasgeleidingsbuizen doorliet. De eene gasgeleidingsbuis bragt de gezuiverde waterstof onder in de zilveroplossing; de andere gasgeleidingsbuis voerde de waterstof, welke door de oplossing opgeborreld was, weg. Ten einde, ook na het ophouden der gasontwikkeling, de waterstof, welke in de reageerbuis boven de zilveroplossing stond, met die oplossing in aanraking te laten, werd het buiten de reageerbuis uitstekende gedeelte der afvoerbuis om-

gebogen, en met zijn uiteinde onder water gebragt.

De oplossing van nitras argenti werd, na verloop van circa 45 minuten, troebel grijs, daarna troebel zwart, met eenen paarschen weêrschijn. Het neêrslag zette zich vooral af tegen den binnenwand van de in de oplossing gedompelde gasgeleidingsbuis en tegen den wand van de reageerbuis. Met behulp van een microscoop, gelukte het mij in dit neêrslag een paar sierlijk vertakte kristallen te vinden.

Wat het salpeterzuur zilveroxyde aanbelangt, ben ik, gelijk gebleken is, tot hetzelfde resultaat als BRUNNER gekomen. Zulks is geenszins het geval met betrekking tot het zwavelzuur zilveroxyde [1]).

Zie hier wat ik waarnam.

Dertig uren lang voerde ik gezuiverde waterstof door eene koude verzadigde oplossing van sulphas argenti. Deze oplossing, welke ik mede in eene reageerbuis, aan de pas vermelde gelijk, gedaan had, bleef volkomen helder.

---

1). BRUNNER zegt: „Ganz ähnlich wie auf salpetersaures Silbersalz, wirkt der Wasserstoff auf schwefelsaures." (Pogg. Ann. 122, p. 155. 1864.)

OSANN (Pogg. Ann. 122, p. 635. 1864) en BECKETOFF (Ann. d. Chem. u. Pharm. 110, p. 312. 1859) hebben dit niet zoo gevonden.

Het verschil in de werking van de waterstof op den sulphas en den nitras argenti werd vooral duidelijk, toen ik, twee reageerbuizen gebruikende, dezelfde waterstof, die eerst door de oplossing van sulphas argenti was opgeborreld, daarna door de oplossing van nitras argenti liet gaan. De nitras argenti werd troebel zwart; de sulphas argenti bleef helder. Voor het wel gelukken van deze proef was het noodig, dat de waterstof met bijzondere zorg gezuiverd werd, en dat de reageerbuizen voor de zilveroplossingen eerst met gedestilleerd water goed werden uitgespoeld, ten einde alle organische stofdeelen daaruit te verwijderen. Organische stofdeelen zouden alleen reeds de reductie der zilverzouten bewerken.

De buizen, waardoor het gas naar de verschillende deelen van het apparaat gevoerd zou worden, had ik met voordacht allen van glas genomen. Buizen van gevulcaniseerd caoutchouc toch verbergen hare onzuiverheden voor het oog, en kunnen niet gemakkelijk gereinigd worden. Ook zou de zwavel, welke in deze buizen voorkomt, misschien door de waterstof meegevoerd kunnen worden, waardoor in de zilveroplossingen eene zwarte troebeling van zwavelzilver zou kunnen ontstaan [1].

1). Ook bij mijne volgende proeven, in zooverre die op de

Bij de voorgaande proeven, door mij volgens het voorschrift van BRUNNER genomen, was de reiniging van de waterstof misschien onvolkomen. Deze proeven konden dus niet bewijzen, dat de uit verdund zwavelzuur en zink bereide waterstof eene oplossing van nitras argenti reduceert, ofschoon zij wel leerden, dat deze waterstof eene oplossing van sulphas argenti niet reduceert.

Om, zoo mogelijk, ook aangaande den nitras argenti zekerheid te verkrijgen, ging ik aldus te werk:

De waterstof werd op dezelfde wijze als vroeger ontwikkeld, doch volgens eene betere methode gezuiverd. De reinigende oplossingen, namelijk, werden nu niet in waschflesschen gedaan, maar in lange glazen

---

reducerende eigenschappen van de waterstof betrekking hadden, heb ik het gebruik van buizen van gevulcaniseerd caoutchouc vermeden. De noodzakelijkheid van dezen voorzorgsmaatregel blijkt uit het volgende experiment van VON BABO. Deze voerde zuivere waterstof door de ringvormige ruimte tusschen twee in elkander geschoven glazen buizen, in welke ruimte hij onophoudelijk electrische ontladingen deed plaats hebben. De waterstof verkreeg daardoor geene nieuwe eigenschappen. Doch toen hij de waterstof, voordat zij door de ringvormige ruimte geleid werd, eerst door eene hoewel gereinigde buis van gevulcaniseerd caoutchouc had laten gaan, verspreidde deze waterstof, bij het verlaten der concentrische buizen, eenen onaangenamen reuk, en maakte zij, door de vorming van zwavelzilver, zilveroplossingen troebel.

buizen, met puimsteen gevuld [1]). Deze buizen waren 40 N. duimen lang, 2 N. duimen wijd en U-vormig gebogen. In de kromte van elke U-vormige buis, welke kromte naar beneden gekeerd was, stond eene circa drie duim hooge laag van de reinigende vloeistof, zoodat de waterstof niet alleen door den bevochtigden puimsteen moest gaan, maar ook genoodzaakt was door eene betrekkelijk vrij dikke laag van de reinigende vloeistof op te borrelen.

De eerste U-vormige buis, door welke de waterstof geleid werd, bevatte eene oplossing van nitras plumbi; de tweede, eene oplossing van sulphas argenti; de derde, eene sterke kaliloog; de vierde, eene oplossing van sublimaat; de vijfde, eindelijk, sterk zwavelzuur.

De alzoo gereinigde waterstof werd nu in de twee pag. 14 en 15 beschreven reageerbuizen gevoerd. De eerste dezer reageerbuizen was gevuld met eene oplossing van sulphas argenti; de tweede, met eene oplossing van nitras argenti.

De laatst genoemde oplossing was verkregen door het oplossen van versch gesmolten nitras argenti in

1). Men meene niet, dat een gas, hetwelk door eene vloeistof opborrelt, door die vloeistof volkomen zou kunnen worden gereinigd. Immers, de binnenste deelen der gasbellen blijven daarbij buiten aanraking met het vocht.

water, dat over nitras argenti was gedestilleerd. Met dit water waren de reageerbuizen zorgvuldig uitgespoeld. Er konden alzoo in de oplossing van nitras argenti geene organische stofdeelen zijn.

Toen de waterstofontwikkeling ongeveer 80 minuten geduurd had, begon de oplossing van nitras argenti een weinig troebel te worden. Dit troebel worden nam toe, en na verloop van tien uren was de oplossing melkachtig wit en ondoorzigtig geworden, en had zij op den bodem van de reageerbuis een spaarzaam graauw wit neêrslag afgezet [1].

De oplossing van sulphas argenti daarentegen bleef volkomen helder.

Onder het microscoop gebragt, hadden de deeltjes van het graauw witte neêrslag van den nitras argenti volmaakt denzelfden vorm als die van het zwarte neêr-

1). Later zullen wij zien, dat ook de uit zwavelzuur en ijzer bereide waterstof, en die, welke uit verdund zwavelzuur electrolytisch afgescheiden werd, in eene oplossing van nitras argenti een graauw wit neêrslag te voorschijn bragt.

WIEDEMANN vermeldt, dat de waterstof, onder hooge drukking, uit eene oplossing van chloorzilver in ammoniak, het zilver als een graauw neêrslag afscheidt, maar dat deze waterstof in eene oplossing van nitras argenti, witte zilvernaalden doet ontstaan. (WIEDEMANN, Lehre vom Galvanismus, pag. 296).

slag, dat, bij mijn vorig onderzoek, in de oplossing van nitras argenti ontstaan was.

In het medegedeelde experiment ligt, naar ik meen, het bewijs, dat de uit verdund zwavelzuur en zink bereide waterstof eene oplossing van sulphas argenti niet reduceert, maar eene oplossing van nitras argenti wel [1]).

II.

Verhouding van uit verdund zwavelzuur en ijzer bereide waterstof tot zwavelzuur zilveroxyde en salpeterzuur zilveroxyde.

Ook de uit verdund zwavelzuur en ijzerdraad bereide waterstof reduceert wel het salpeterzuur zilveroxyde, maar niet het zwavelzuur zilveroxyde. De proef,

1). Men zou, a priori, eer van den sulphas argenti dan van den nitras argenti eene reductie tot zilver hebben verwacht. In den nitras argenti toch is het AgO verbonden met NO_5, dat uiterst gemakkelijk zuurstof afgeeft, en de herleiding van het AgO zou kunnen tegengaan.

die mij daarvan overtuigde, werd op dezelfde wijze als de zoo even beschrevene, en met inachtneming van dezelfde voorzorgsmaatregelen genomen.

Ik heb dit experiment eenige malen herhaald. Eene enkele keer werd de oplossing van nitras argenti niet troebel zwart, maar troebel wit. Het neêrslag, dat zich toen op den bodem van het vat verzamelde, had eene graauw witte kleur, en vertoonde, onder het microscoop gebragt, eenige fraai vertakte kristallen.

III.

Verhouding van door gloeijend ijzer en waterdamp bereide waterstof tot salpeterzuur zilveroxyde en zwavelzuur zilveroxyde.

Ik leidde waterdamp over ijzerdraaisel, dat in een geweerloop boven een gasoven gloeijend werd gehouden. De onaangenaam riekende, onzuivere waterstof, welke zich daarbij vormde, werd eerst gevoerd door eene zeer groote met koud water gevulde waschflesch,

en daarna nog meer gereinigd in twee kleinere waschflesschen, door middel van dikke lagen van sterke potaschloog en geconcentreerd zwavelzuur. De eerste van deze drie waschflesschen werd met koud water afgekoeld.

Noch het water, noch de sterke potaschloog nam den eigenaardigen stank van het uit den geweerloop stroomende gas weg. Het geconcentreerde zwavelzuur echter absorbeerde dien stank volkomen, en dit zwavelzuur verkreeg daarna eenen voor mij niet onaangenamen reuk, welke wel iets van dien van muskus had.

De gereinigde en afgekoelde waterstof werd nu in de pag. 14 beschrevene reageerbuis met tamelijk veel snelheid door de oplossing van sulphas argenti gevoerd. Uit deze reageerbuis ging het gas in eene andere reageerbuis over, waarin zich eene oplossing van nitras argenti bevond.

De gasontwikkeling duurde tien uren, gedurende welken tijd de geweerloop driemaal van nieuw ijzerdraaisel voorzien werd.

De oplossing van nitras argenti begon, circa 30 minuten na den aanvang der gasontwikkeling, troebel te worden, inzonderheid tegen den binnenwand van de in het vocht gedompelde glazen gasgeleidingsbuis. Dit

troebel worden nam aanhoudend toe, en reeds na verloop van een paar uren was de oplossing zwart en ondoorschijnend.

De sulphas argenti bleef volkomen helder. Toen echter de geweerloop met nieuw ijzerdraaisel gevuld was geworden, en de gasontwikkeling eenige minuten nog al snel had plaats gehad, scheidden er zich eenige kleine zwarte korrels, die gemakkelijk te tellen waren, uit de oplossing af. Dit geringe neêrslag heb ik, bij het voortzetten der proef, niet zien vermeerderen, en er bestaat alzoo geen twijfel, of dit neêrslag was ontstaan door de onzuiverheden, die gedurende de enkele minuten, waarin de waterstof te snel door de waschflesschen stroomde, in de waterstof gebleven waren.

De uit waterdamp door gloeijend ijzer bereide waterstof oefent derhalve op sulphas en nitras argenti dezelfde werking uit als de waterstof, die uit verdund zwavelzuur door zink of ijzer afgescheiden wordt.

IV.

Reducerende eigenschappen der waterstof die aan eene kathode van platina wordt afgescheiden bij de electrolyse van verdund zwavelzuur.

JAMIN heeft het eerst een onderscheid meenen te vinden tusschen de uit verdund zwavelzuur en zink bereide waterstof, en die, welke electrolytisch wordt afgezonderd.

Hij ving elk van deze twee soorten van waterstof op in eene verdeelde klok, boven water, dat eene geringe hoeveelheid salpeterzuur bevatte. In iedere klok bragt bij een uitgegloeiden platinadraad, die met het onderste uiteinde in het vocht dompelde. De stroom, ontstaan tusschen de gedeelten van den draad, welke met het vocht en met de electrolytisch ontwikkelde waterstof in aanraking waren, deed aan het gedeelte, dat zich in het gas bevond, zuurstof afscheiden, welke zuurstof zich met de waterstof verbond. De waterstof, welke aan het in het vocht staande gedeelte vrijkwam, werd door de zuurstof van het daarin aanwezige salpe-

terzuur geoxydeerd. Zoo zag JAMIN meermalen de electrolytisch ontwikkelde waterstof bijna geheel verdwijnen, terwijl de uit verdund zwavelzuur en zink bereide waterstof nooit werd geabsorbeerd [1]). Zijn experiment heeft echter niet bewezen, dat de electrolytisch ontwikkelde waterstof andere eigenschappen, dan de uit verdund zwavelzuur en zink bereide, bezit. Immers, de verschillen, welke wij, in JAMIN's proef, bij de twee soorten van waterstof opmerken, kunnen ligtelijk uit verontreinigingen der uit verdund zwavelzuur en zink bereide waterstof verklaard worden, verontreinigingen, welke de electromotorische verhouding van waterstof en platina aanmerkelijk kunnen veranderen.

Ik heb de proef van JAMIN herhaalde malen gedaan. Ik gebruikte daarbij zuiver zwavelzuur van zeer verschillende sterkte, en galvanische stroomen van 2 à 6 Bunsensche elementen. De platinadraden werden, voordat ik ze in de verdeelde klokken bragt, achtereenvolgens door zwavelzuur, bijtende potasch, water en uitgloeijing gereinigd. Doch ik heb niet éénmaal de absorbtie der waterstof zien plaats hebben. Ook JAMIN heeft enkele malen de electrolytisch ontwikkelde waterstof niet zien verminderen. Somtijds, zegt hij,

1). JAMIN, Compt. Rend. 38, p. 443. 1854.

werd $^3/_4$, meestal nog niet de helft der waterstof geabsorbeerd.

Kort nadat JAMIN zijne proef bekend had gemaakt, deelde OSANN mede, dat de waterstof, uit zuiver verdund zwavelzuur, aan eene kathode van platina ontwikkeld, zilverzouten, en in het bijzonder zwavelzuur zilveroxyde reduceerde [1]).

De electrolytisch ontwikkelde waterstof werd door hem, in eene koude verzadigde oplossing van zwavelzuur zilveroxyde geleid. Na eenigen tijd zag hij de oplossing troebel en zelfs ondoorschijnend worden. Het daarbij gevormde neêrslag werd afgefiltreerd, uitgewasschen en gedroogd. Het verkreeg metaalglans, wanneer het met een hard ligchaam gewreven werd.

Op het voorbeeld van OSANN deed ik het volgende:

Zwavelzuur van 1,220 spec. gewigt (dat dus 30% SO_3HO bevatte) werd in een poreusen pot gedaan, en deze pot werd gesloten met eene kurk, welke eene kathode van platina en eene glazen gasgeleidingsbuis doorliet. De poreuse pot werd geplaatst in een glas, dat met zwavelzuur van dezelfde sterkte gevuld was,

1). OSANN, Pogg. Ann. 95, p. 311. 1855.

en de positieve electrode van platinablik bevatte. De twee electroden werden met de polen eener batterij van vier Bunsensche elementen verbonden en ontwikkelden eene groote hoeveelheid gas.

De in den porenzen pot afgescheidene waterstof werd nu, gedurende dertig uren, door eene koude verzadigde oplossing van sulphas argenti gevoerd. Deze oplossing bleef volkomen kleurloos en helder. In eene oplossing van nitras argenti daarentegen bragt de electrolytisch afgezonderde waterstof een graauw wit kristallijn neêrslag van zilver te voorschijn. Dit neêrslag was echter niet overvloediger dan dat, hetwelk in denzelfden tijd door zuivere, uit verdund zwavelzuur en zink bereide waterstof zou zijn gevormd.

Ik heb zwavelzuur van verschillende sterkte geëlectrolyseerd; doch ik heb nooit gezien, dat de daarbij afgescheiden waterstof den sulphas argenti reduceerde [1]).

---

1). Éénmaal heb ik, bij het gebruik van zwavelzuur, dat 31% SO_3HO bevatte, waargenomen, dat de binnenwand van de glazen buis, waardoor het gas in de oplossing gevoerd werd, zich na verloop van ongeveer vijf uren zwart kleurde. Dat evenwel het zwarte aanslag geen metallisch zilver, maar zwavelzilver was, bleek, toen ik de waterstof in eene oplossing van sulphas cadmii leidde. Deze oplossing werd, na eenen

V.

Reducerende eigenschappen der waterstof, die aan eene kathode van platina wordt afgescheiden, bij de electrolyse van de waterige oplossing van het versch verkregen destillaat van Nordhäuser zwavelzuur.

Het resultaat der voorgaande proef, waarbij ik verdund engelsch zwavelzuur als electrolyt gebruikte, kon mij slechts weinig bevreemden, daar OSANN zelf toestemt, dat de electrolytisch ontwikkelde waterstof dan alleen niet missen kan sulphas argenti te reduceeren, wanneer zij uit een mengsel van water en versch gedestilleerd Nordhäuser zwavelzuur verkregen is [1].

geruimen tijd, troebel geel, blijkbaar door de vorming van zwaveleadmium.

Wil men dus zeker zijn van het wegblijven der zwarte troebeling in eene oplossing van sulphas argenti, dan moet men, voordat men de electrolytisch ontwikkelde waterstof met de oplossing in aanraking brengt, het gas door kaliloog zuiveren.

1). OSANN drukt zich aldus uit: „Ich habe in einem meiner letzten Aufsätze über diesen Gegenstand erwähnt, dass zum sicheren Gelingen dieses Versuches es nöthig sei, eine Mischung

Uit hetgeen volgen zal, meen ik echter te moeten besluiten, dat ook de waterstof, op de door OSANN voorgeschreven wijze bereid, geen sulphas argenti reduceert, evenmin als de waterstof, welke, bij de electrolyse van verdund engelsch zwavelzuur, wordt vrijgemaakt.

Na het versch verkregen destillaat van Nordhäuser zwavelzuur bevrijd te hebben van hetgeen het eerst was overgegaan, mengde ik het met zuiver water, totdat de heldere en kleurlooze vloeistof een spec. gewigt van 1,200 verkregen had, en dus ongeveer 28% SO_3HO inhield. Ik deed deze vloeistof in eene ontledingscel, op dezelfde wijze ingerigt als die, waarin ik, bij mijne laatst beschrevene proef, het verdunde engelsche zwavelzuur electrolyseerde, en ik verbond de twee electroden van platinablik met de polen eener batterij van vijf Bunsensche elementen.

De ontwikkelde waterstof werd door eene koude verzadigde oplossing van sulphas argenti geleid. Zoodra de gasbellen met die oplossing in aanraking kwamen, werd deze laatste donker zwart, ten gevolge van de

von Wasser mit einem frisch erhaltenen Destillaat Nordhäuser Vitriolöl anzuwenden, da die Mischung mit der Zeit diese Eigenschaft verliert." (Pogg. Ann. 106, p. 326)

afscheiding van een zwart præcipitaat. Toen ik daarna de waterstof door eene oplossing van sulphas cadmii voerde, zag ik deze oplossing onmiddellijk troebel geel worden, een bewijs, dat het gas zwavelwaterstof bevatte. Het gasvormige kation riekte dan ook, inzonderheid bij het openen van den poreusen pot, zeer sterk naar zwavelwaterstof. De vloeistof was, om de kathode heen, door afgescheiden zwavel, melkachtig wit geworden.

Deze zwavel- en zwavelwaterstof-afscheiding aan de negatieve pool verraste mij niet, want mijne electrolyt bevatte noodzakelijk een weinig zwaveligzuur, welk zuur, zooals men weet, aan de negatieve pool, waterstof, zwavel en zwavelwaterstof ontbindt.

Hoewel het Nordhäuser zwavelzuur, voordat het door mij gedestilleerd werd, geen zwaveligzuur bevatte, moest echter het destillaat met zwaveligzuur verontreinigd zijn. Immers, bij de destillatie werd wel SO_3 uitgedreven, maar tevens SO_3HO gevormd, welk laatste ligchaam, zooals bekend is, niet kan worden gedestilleerd, zonder voor een klein gedeelte in SO_2 en O te veranderen. Mogelijk werd nog een ander gedeelte van het verwarmde zwavelzuur, door de organische stofdeelen, die het kleurden, tot zwaveligzuur gereduceerd.

Toen ik het aan de negatieve pool ontwikkelde gas in eene lange met puimsteen gevulde buis, door eene sterke potaschoplossing, van zwavelwaterstof bevrijd had, bezat het het vermogen niet meer om sulphas argenti zwart te kleuren. Het ontstaan van het zwarte præcipitaat, door OSANN in eene oplossing van sulphas argenti waargenomen, kan alzoo niet worden toegeschreven aan de reducerende eigenschappen der electrolytisch afgescheiden waterstof, maar wel aan eene aanmerkelijke hoeveelheid zwavelwaterstof, die, te gelijk met de waterstof en met zwavel, aan de negatieve electrode vrijkomt [1]).

1). OSANN zegt, in zijne eerste verhandeling over de reducerende eigenschappen der electrolytisch ontwikkelde waterstof (Pogg. Ann. 95, p. 311), dat dit gas ook dan sulphas argenti reduceert, wanneer het, voordat het met de oplossing van dit zout in aanraking komt, door eene potaschoplossing wordt gevoerd. Hij vermeldt echter niet waarom hij dit deed, en schijnt daarbij zelfs niet aan het verwijderen van zwavelwaterstof gedacht te hebben. Ook heeft OSANN blijkbaar, later althans, aan het doorleiden van de waterstof door kaliloog, niet veel waarde gehecht; immers, in de uitvoerige beschrijvingen zijner proeven, die wij in zijne volgende opstellen (Pogg. Ann. 96, p. 509; 97, p. 327; 122, p. 635) vinden, wordt de potaschoplossing niet meer genoemd.

Wat hiervan ook zij, ik heb gevonden, dat een mengsel van waterstof en sporen van zwavelwaterstof, met matige snelheid door eene niet al te dikke laag eener sterke potaschoplossing geleid, niet volkomen van HS bevrijd werd. Het uit de

Toen ik de electrolyse, welke ik had doen ophouden, na circa 20 uren hervatte, bragt het gasvormige kation geen geel neêrslag meer voort in eene oplossing van sulphas cadmii, noch eene zwarte troebeling, in eene oplossing van sulphas argenti, zelfs niet na aanraking van vele uren. Ook werd, aan de negatieve pool, niet langer zwavel afgescheiden.

VI.

Reducerende eigenschappen der waterstof, die aan eene kathode van kool wordt afgescheiden, bij de electrolyse van verdund zwavelzuur.

Ook de waterstof, welke, bij de electrolyse van verdund zwavelzuur, aan eene kathode van kool wordt

potaschoplossing ontwijkende gas bragt, na verloop van 3 uren, in eene oplossing van loodsuiker een zwart neêrslag te voorschijn. En toch was de potaschoplossing op verre na nog niet met zwavelwaterstof verzadigd. (Zie noot 1 pag. 18) Een bol-apparaat met sterke kaliloog gevuld, absorbeerde, gedurende 4 uren althans, het zwavelwaterstofgas volkomen.

afgescheiden, reduceert het zwavelzuur zilveroxyde niet. Wel heeft OSANN het tegendeel beweerd, doch MAGNUS heeft doen opmerken, dat de zwarte troebeling, welke deze waterstof in eene oplossing van zwavelzuur zilveroxyde te weeg brengt, geen metallisch zilver, maar zwavelzilver is. De door eene kathode van kool afgezonderde waterstof is, volgens hem, altijd vermengd met zwavelwaterstof, afkomstig van het zwavelijzer, dat soms in vrij groote hoeveelheid (bij voorbeeld 3,8%) in geleidende kool aanwezig is [1]).

OSANN gebruikte als kathode Bunsensche gaskool, die, zooals bekend is, eene aanzienlijke hoeveelheid zwavelijzer bevat [2]). Deze kool werd met koningswater gekookt, met water uitgewasschen en in eene glazen buis verhit. Volgens MAGNUS, zijn deze middelen onvoldoende, om al het zwavelijzer uit de kool te verwijderen. Bunsensche gaskool toch, zelfs 10 tot 12 ma-

1). MAGNUS, Pogg. Ann. 104, p. 556.

2). De gaskool, waarvan OSANN zich bediende, werd, volgens het voorschrift van BUNSEN (Ann. der Chem. u. Pharm. 39, p. 311), door gloeijen van een mengsel van coakspoeder en steenkolenteer bereid. Het ijzergehalte dezer gaskool was alzoo van het zwavelkies der steenkolen afkomstig. Dit zwavelkies werd aan de negatieve pool in HS en FeS omgezet, en dit FeS, daarna door het zwavelzuur ontleed, gaf eene nieuwe hoeveelheid HS.

len achtereenvolgens met versch koningswater gekookt, bevatte - verzekert MAGNUS - nog ijzer, en ontwikkelde, als kathode aangewend, nog altijd zwavelwaterstof.

Bij het zoeken naar koolsoorten, vrij van zwavelijzer, vond ik, tegen mijne verwachting, de steenharde kool, die zich tegen den binnenwand van eene steenen retort in de gasfabriek alhier [1]) had afgezet, zeer rijk aan zwavelijzer. Met verdund zwavelzuur behandeld, verspreidde deze kool den reuk van zwavelwaterstof. Zij geleidde zeer goed.

Koolsoorten, zooals verkoold meel en verkoolde suiker, die na verbranding geen spoor van asch achterlieten, heb ik den stroom niet zien geleiden. Ook MAGNUS heeft dit zoo gevonden, zelfs toen hij deze poreuse koolsoorten sterk had zamengeperst. Hieruit besluit hij, dat zuivere koolstof den stroom isoleert. Verder meent hij, dat de kool, om te kunnen geleiden, zwavelijzer moet bevatten.

Wat hiervan ook zij: houtskool, waarin ik wist, dat slechts sporen van ijzer aanwezig konden zijn, geleidde den stroom eener batterij van vier Bunsensche elementen

1). Te Delft.

zeer goed. Koningswater, waarmede deze kool drie uren lang gekookt werd, nam in al dien tijd zelfs niet de geringste hoeveelheid ijzer in zich op.

Niet alleen het zwavelijzer, maar ook andere anorganische ligchamen, en hoogstwaarschijnlijk ook de physische geaardheid, schijnen dus de kool geleidend te maken.

Wat de waterstof, aan eene kathode van de bedoelde houtskool ontwikkeld, aanbelangt: zij reduceerde eene oplossing van sulphas argenti niet.

Uit den inhoud dezer paragraaph is, vertrouw ik, gebleken, dat de electrolytisch ontwikkelde waterstof, in hare verhouding tot zilverzouten niet van de zoogenaamd gewone waterstof verschilt. Beide soorten van waterstof reduceren zwavelzuur zilveroxyde niet en salpeterzuur zilveroxyde wel.

---

§ 2.

Eigenschappen der negatieve electrode na de electrolyse.

Volgens OSANN, zou niet alleen de electrolytisch ontwikkelde waterstof, maar ook de negatieve electrode zelve, na de electrolyse, eene oplossing van sulphas argenti reduceren [1]).

Ten einde hieromtrent zekerheid te verkrijgen, leidde ik den stroom eener batterij van vier Bunsensche elementen door verdund engelsch zwavelzuur van 1,24 spec. gewigt, dat dus 33% SO_3HO bevatte. De twee electroden van ongeplatineerd platinablik werden door eenen poreusen aarden wand gescheiden.

1). OSANN bezigde eene kathode van geplatineerd platinablik. Hij verkreeg deze op de volgende wijze: „Ein Platinstreifen etwa 5" lang und 3" breit wird der Länge nach zu einer Rinne umgebogen. Hierauf wird in die Spalte mittelst eines Pinsels Platinsalmiak eingetragen und hierauf ein feiner Platindraht quer herumgewickelt. Nachdem wird der Platinsalmiak ausgeglüht. Man hat jetzt in der Rinne Platinschwamm, welcher durch den umwickelten Draht gehalten wird." (Pogg. Ann. 95, p. 311).

Na eene electrolyse van circa twaalf uren had de negatieve electrode den platinaglans behouden; doch, na eenige minuten in een bad van sulphas argenti gedompeld te zijn geweest, werd zij dof en zilverwit van kleur. Toen de zoo behandelde kathode zorgvuldig met zuiver water was afgespoeld, verdween de witte dofheid met behulp van eenige droppels salpeterzuur, die daarna als eene oplossing van nitras argenti reageerden.

Het platinablik, dat ik eenige uren als negatieve electrode gebruikt had, had dus blijkbaar het zilverzout gereduceerd.

Ik meen hier echter bij te moeten voegen, dat MAGNUS dit verschijnsel niet heeft kunnen waarnemen [1]), en dat ook ik, bij vele gedane proeven, er slechts ééns in geslaagd ben de negatieve electrode, na de electrolyse, het zilverzout te zien reduceren. Het al of niet gebeuren der reductie schijnt van nog onbekende omstandigheden af te hangen. Welke deze omstandigheden ook mogen zijn, door het plaatsen van eenen poreusen wand tusschen de beide electroden, heb ik het aan de positieve pool gevormde waterstofsuperoxyde zooveel mogelijk van de kathode

1). MAGNUS, Pogg. Ann. 104, p. 556.

verwijderd gehouden. De reducerende eigenschappen van de negatieve electrode konden derhalve, door de bedoelde oxyderende verbinding, niet vernietigd worden.

De reducerende eigenschap, welke eene kathode van platina na de electrolyse bezit, staat ongetwijfeld in verband met hetgeen JAMIN mededeelt, namelijk, dat de waterstof, welke bij de electrolyse van water aan eene kathode van platina vrijkomt, op de oppervlakte van dat metaal verdigt wordt, en dat de kathode na de electrolyse het vermogen verkrijgt, om gasvormige zuurstof op te slorpen [1]).

Aangaande de reducerende eigenschappen, welke eene negatieve electrode van kool na de electrolyse heeft, deelt OSANN het volgende mede:

Legt men gaskool, die, na goed uitgewasschen en gedroogd te zijn, gedurende slechts ééne minuut als kathode in verdund zwavelzuur is gehouden, in eene oplossing van sulphas argenti, dan ontstaat er, om die kool, een zwart neêrslag van zilver. Bij eene proef van OSANN was de hoeveelheid zilver, door de katho-

1). JAMIN, Compt. Rend. 38, p. 892.

de in den tijd van 24 uren afgescheiden, zoo groot, dat het heldere filtraat der gereduceerde oplossing nog slechts zeer zwak op zilver reageerde [1]).

Ook MAGNUS heeft dit bevestigd; doch hij schrijft de reductie van het zilverzout niet, met OSANN, aan de electrolytisch afgescheiden waterstof toe, maar aan het zwavelijzer, dat in de kool dikwijls in groote hoeveelheid wordt aangetroffen, en daaruit uiterst moeijelijk te verwijderen is.

Het is duidelijk, dat de reductie van het zilverzout aanmerkelijker moet zijn bij het gebruik van de door MAGNUS beschreven kool, die 3,5 à 3,8% zwavelijzer bevatte, dan bij het gebruik van eene kathode van platina. Doch ook wanneer men kool, die zoo veel mogelijk van haar zwavelijzer-gehalte bevrijd is, als negatieve electrode aanwendt, verkrijgt men, volgens OSANN, eene aanzienlijke reductie van het zilverzout; en toch kunnen sporen van zwavelijzer, in eene oplossing van sulphas argenti, slechts sporen van zilver reduceren.

Ik kan hier bijvoegen, dat ook de pag. 34 beschreven kathode van houtskool, na de electrolyse, eene

1). OSANN, Pogg. Ann. 95, p. 311.

oplossing van zwavelzuur zilveroxyde reduceerde. Deze reductie kon hier bezwaarlijk aan eenig inmengsel van de kool toegeschreven worden, daar de door mij gebruikte houtskool, zooals men zich herinneren zal, slechts sporen van ijzer bevatte.

---

§ 3.

Gevallen, waarin de negatieve electrode zich met de electrolytisch afgeschèiden waterstof verbindt.

De electrolytisch afgescheiden waterstof verbindt zich dikwijls met de negatieve electrode. Is deze electrode bij voorbeeld eene geoxydeerde koperplaat, dan wordt zij gereduceerd [1]).

RITTER nam waar, dat, bij het gebruik van eene negatieve electrode van tellurium, de afgezonderde waterstof zich met het tellurium verbond, terwijl er een licht bruin præcipitaat ontstond, hetwelk hij voor telluurwaterstof hield [2]). MAGNUS daarentegen beschouwde dit

1). MAGNUS, Pogg. Ann. 104, p. 553.

2). DAVY zegt (Phil. trans. 1810, p. 27): M. RITTER has stated, that of all the metallic substances he tried for producing potassium by negative Voltaïc electricity, tellurium was the only one, by which he could not procure it. And he states the very curious fact, that when a circuit of electricity is completed in water, bij means of two surfaces of tellurium, oxygene is given off at the positive surface, no hydrogene at the negative surface, but a brown powder, which he regards as a hydruret of tellu-

præcipitaat als tellurium, uit het gevormde telluurwaterstof afgescheiden door de aan de positieve pool afgezonderde zuurstof, of anders door het aan die pool gevormde waterstofsuperoxyde [1]).

Ook eene negatieve electrode van antimonium verbond zich met de zich afzonderende waterstof.

DAVY verkreeg eene vaste bruine verbinding van arseniek en waterstof, toen hij zich, bij de electrolyse van water, van arseniekmetaal als kathode bediende [2]).

Het tellurium, het antimonium en het arsenicum geleiden, zooals bekend is, den galvanischen stroom. De zwavel, in eene dikke laag althans, behoort tot de niet-geleiders.

MAGNUS intusschen heeft waargenomen, dat eene ka-

---

rium, is formed and separates from it; and he conceives that the reason why tellurium prevents the metallization of potash is, that it has a stronger attraction for hydrogene, than that alcali."

1). Bij het door MAGNUS ingestelde onderzoek (Pogg. Ann. 17, p. 521) scheidde het licht bruine præcipitaat, noch bij de smelting, noch bij de sublimatie, waterstof af. Met zink te zamen verhit, verbond dit præcipitaat zich met dat metaal, zonder waterstof af te zonderen. Het behoeft ons niet te verwonderen, dat het tellurium als een licht bruin præcipitaat werd afgescheiden, daar MAGNUS mede heeft waargenomen, dat fijn verdeeld tellurium, zooals dit tegen eenen glazen wand gesublimeerd wordt, ook bruin van kleur is.

2). GRAHAM-OTTO's Ausf. Lehrb. II, 3, p. 580.

thode van platina, die met eene zeer dunne laag van zwavel bedekt was, den stroom niet isoleerde. De aan die kathode vrijkomende waterstof verbond zich met de zwavel tot zwavelwaterstof, terwijl er, om de negatieve electrode, een geel neêrslag van zwavel gevormd werd. Hij is echter onzeker, of er in de zeer dunne zwavellaag, waarmede de kathode bedekt was, ook misschien scheuren of breuken konden gekomen zijn, die de electrolyt met het metaal zelf in aanraking hadden kunnen brengen [1]).

Ook met eene kathode van platina, welke hij vooraf met eene zeer dunne laag selenium bedekt had, heeft MAGNUS de proef genomen. Deze kathode scheidde seleenwaterstof en een rood neêrslag van selenium af [2]).

E. MULDER heeft gevonden, dat ook de phosphorus zich, aan de negatieve pool, met de aldaar afgescheiden waterstof verbindt. Van dit laatste heb ik mij op de volgende wijze overtuigd.

Ik bragt een stuk phosphorus, waarom een platinadraad gewonden was, in zuiver water, en vereenigde

1). MAGNUS, Pogg. Ann. 104, p. 561.

2). Volgens HITTORF behoort het selenium, in kristallijnen toestand, tot de geleiders van den galvanischen stroom. (Pogg. Ann. 84, p. 219).

den platinadraad met de negatieve pool eener batterij van vier Bunsensche elementen. In het water dompelde tevens de positieve electrode van platinablik.

De electrolyse ging langzaam voort; doch de reuk van phosphorwaterstof was niet te miskennen. Toen de ontleding, door toevoeging van zwavelzuur bij het water, in kracht vermeerderde, werd ook de reuk van phosphorwaterstof sterker.

Het gas, dat aan de negatieve pool ontwikkeld werd, was echter niet zelfontvlambaar. Als ik de proef in het donker deed, zag ik de gasbellen, die van de kathode oprezen, zoodra zij met de lucht in aanraking kwamen, zeer duidelijk phosphoresceren. Welk van de hydrogenia phosphorata bij deze proef gevormd werd, is mij niet gebleken.

Ook negatieve electroden van edele metalen kunnen zich met de waterstof verbinden.

BRUGNATELLI zag eene kathode van goud in verdund zwavelzuur zwart worden, waarschijnlijk door de vorming van een goudhydruur. In eene soda-oplossing werden de beide electroden van gouddraad zwart [1].

1). BRUGNATELLI, Gilb. Ann. 23, p. 194.

POGGENDORFF, toen hij den stroom, dien hij door verdund zwavelzuur leidde, bij herhaling en snel, afbrak en doorliet, heeft waargenomen, dat de kathode van platina zich met eenen zwarten aanslag bedekte, welken aanslag hij voor fijn verdeeld platina hield [1]). Doch ook zonder acht te geven op de meerdere of mindere moeijelijkheid, om de wording van dezen aanslag van platina te verklaren, zou ik hier liever aan de vorming van platinahydruur denken.

Reeds JAMIN heeft er op gewezen, dat er, bij de electrolyse van het water, steeds eene kleursverandering der electroden plaats heeft, en dat de donkere kleur, welke de electroden dan verkrijgen, bij blootstelling aan de lucht verdwijnt [2]).

Bij de electrolyse van zuiver verdund zwavelzuur, heb ik het door JAMIN bedoelde verschijnsel meermalen waargenomen, en voorloopig kan ik hier reeds bijvoegen, dat ik ook, bij genomen proeven met benzoëzuur, wijnsteenzuur en suikerwater, eene zwarte verkleuring der negatieve electrode van platina heb bespeurd. Langzamerhand verdween de zwarte aanslag op die plekken, welke aan het licht waren blootgesteld, en maakte, na

1). POGGENDORFF, Pogg. Ann. 61, p. 605.
2). JAMIN, Compt. Rend. 38, p. 392.

verloop van eenige uren, weder voor den gewonen platinaglans plaats. Dat de door mij geziene zwarte aanslag moeijelijk voor iets anders dan platinahydruur kan gehouden worden, zal, vertrouw ik, later uit de mededeeling der bedoelde proeven blijken [1]).

---

1). BERZELIUS vermoedde het bestaan van een platinahydruur. Volgens HENRY DAVY, zou dit hydruur te verkrijgen zijn door eene verbinding van kalium en platina met water te behandelen; hij meent, dat daarbij het platinahydruur zich in den vorm van zwarte plaatjes afscheiden zou.

DOEBEREINER (Pogg. Ann. 36, p. 309) en BOUSSINGAULT (Pogg. Ann. 31, p. 542) hebben het bestaan van het platinahydruur ontkend.

§ 4.

Eigenschappen der zwavel, die bij de electrolyse van Nordhäuser zwavelzuur aan de negatieve pool afgescheiden wordt.

Het zwavelzuur eerste hydraat ontwikkelt, bij de electrolyse, slechts weinig waterstof aan eene kathode van platina, terwijl waarschijnlijk het grootste gedeelte secundair tot de reductie van zwavel uit het zwavelzuur verbruikt wordt. Te gelijkertijd ontwijken geringe hoeveelheden zwavelwaterstofgas [1]).

Dezelfde verschijnselen neemt men waar bij de electrolyse van Nordhäuser zwavelzuur. Aan de negatieve pool worden daarbij zwavel en een weinig zwaveligzuur afgescheiden 2).

1). HENRY, Gilb. Ann. 6, p. 370.

2). Volgens GEUTHER, oefent de temperatuur op den gang der ontleding eenen grooten invloed uit. Hij beweert, dat, als bij de electrolyse het SO_3HO beneden de temperatuur van

Wanneer het zuur op één deel SO_3HO meer dan 3 deelen SO_3 bevat, geleidt het den stroom zeer slecht. In dat geval wordt, volgens GEUTHER, aan de negatieve pool noch waterstof, noch zwavelwaterstof, noch zwaveligzuur afgezonderd, en komt er aan die pool alleen zwavel vrij.

De zwavel kan, behalve uit het Nordhäuser zwavelzuur, ook uit eenige andere zwavelverbindingen electrolytisch worden afgezonderd.

Wanneer men eene verzadigde oplossing van zwavelwaterstof tusschen twee electroden van platinablik aan de werking van den galvanischen stroom onderwerpt, wordt de zwavel aan de positieve pool afgescheiden. Doet men echter de proef met eene oplossing van zwaveligzuur, dan gaat de zwavel naar de negatieve pool.

BERTHELOT beweert, dat de eigenschappen van de afgezonderde zwavel in beide gevallen zeer verschillend zijn. Het eerste neêrslag is, volgens hem, in zwavel-

---

0° gehouden wordt, de zwavelafscheiding aan de negatieve pool geheel weghlijft, en er aan de negatieve pool waterstof, en aan de positieve pool zuurstof vrijkomen. Ook bij de electrolyse van Nordhäuser zwavelzuur wijzigt de warmtegraad de verhouding der hoeveelheden van de zwavel en van het zwaveligzuur, die aan de kathode worden afgescheiden. (GEUTHER, Ann. der Chem. u. Pharm. 109, p. 132).

koolstof oplosbaar en is kristalliseerbare zwavel; het tweede is onoplosbaar in zwavelkoolstof en bestaat uit onkristalliseerbare zwavel [1]).

Bij de electrolyse van de waterige oplossing van het acidum sulpho-oxyarsenicicum (AsO_3S_2), beweegt zich de zwavel naar de positieve pool. Doch de daar afgescheiden zwavel is, volgens CLOEZ, niet dezelfde als die, welke bij de electrolyse van zwavelwaterstofwater insgelijks aan de positieve pool wordt afgezonderd [2]).

---

1). BERTHELOT neemt slechts twee modificaties van zwavel aan:

1°. De electronegatieve zwavel, die in octaëders kristalliseert en oplosbaar is in zwavelkoolstof.

2°. De electropositieve zwavel, die over het geheel amorph is en onoplosbaar in de gewone solventia.

De zwavel, die bij de electrolyse van zwavelwaterstofwater en bij die van de polysulphuren van H en Ca aan de positieve pool vrijkomt, is kristalliseerbaar en kan in zwavelkoolstof geheel worden opgelost.

De zwavel, aan de negatieve pool afgescheiden bij de electrolyse van SO_3HO en zwaveligzuurwater, is amorph en onoplosbaar in zwavelkoolstof.

De zwavel, bij de ontleding van $NaOS_2O_2$ met behulp van een verdund zuur neêrgeslagen, is amorph. Ook de trithionzure potasch, de tetrathionzure soda, het pentathionzuur, en de bromuren en joduren van zwavel bevatten amorphe zwavel. Door de wisselwerking van zwavelwaterstof en zwaveligzuur ontstaat ook, volgens BERTHELOT, amorphe zwavel (BERTHELOT, Compt. Rend. 44, p. 318 en 378.)

2). CLOEZ, Compt. Rend. 46, p. 485, en 47, p. 819.

De eigenschappen der electrolytisch afgescheiden zwavel hangen alzoo niet uitsluitend van de electrochemische verhouding van dit ligchaam af. De stroomsterkte schijnt op deze eigenschappen eenen grooten invloed uit te oefenen. CLOEZ toch zag, bij de electrolyse van eene oplossing van zwavelwaterstof, de hoeveelheid onoplosbare zwavel met de stroomsterkte aanmerkelijk vermeerderen.

Uit de volgende door mij genomen proeven blijkt, dat, althans bij de electrolyse van Nordhäuser zwavelzuur, de eigenschappen der electrolytisch afgezonderde zwavel ook van den aard der electroden afhangen.

Nordhäuser zwavelzuur van 1,846 spec. gewigt, door middel van

twee electroden van platinadraad,

aan de werking van den stroom eener batterij van vier Bunsensche elementen onderworpen, ontwikkelde aan de beide polen eene ongeveer gelijke hoeveelheid gas. Er vertoonde zich daarbij geen neêrslag van zwavel om de negatieve electrode; evenwel, toen ik na de electrolyse het zuur met water verdunde, werd er eene overvloedige hoeveelheid zwavel gepræcipiteerd.

De bij deze electrolyse afgezonderde zwavel scheen

alzoo terstond in het zwavelzuur te zijn opgelost. Niet alzoo de zwavel, die, bij het gebruik van

eene kathode van zilverdraad en

eene anode van platinadraad [1]),

in den vorm van gele wolken aan de kathode werd afgescheiden. Deze zwavel verdeelde zich in de vloeistof en loste zeer langzaam op.

Toen ik echter eerst

eene anode van zilverdraad, en daarna

eene kathode van platinadraad

in het Nordhäuser zwavelzuur bragt, scheidde deze kathode, op het oogenblik der indompeling, eene ruime hoeveelheid gas af, alsmede een geel vliezig neêrslag van zwavel, dat in het zuur onoplosbaar was.

Gelijktijdig werd de anode, waarschijnlijk door de vorming van zilversuperoxyde, zwart. De anode ontwikkelde geen gas hoegenaamd. Na eenige oogenblikken hield alle zigtbare ontleding op. Zoo ik de ontleding gedurende eenige seconden weder met kracht wilde zien hervatten, moest ik de kathode uit de vloeistof nemen, en haar daarna weder indompelen.

---

1). De door mij gebruikte platinadraden hadden eene dikte van 1,9 streep. De zilverdraden waren veel dunner.

ELECTROLYSE VAN SALPETERZUUR.

§ 5.

Verschijnselen, welke bij de electrolyse van salpeterzuur aan de negatieve pool plaats hebben.

De wijze, waarop het salpeterzuur door den galvanischen stroom ontleed wordt, is, zooals men weet, van de meerdere of mindere sterkte van dit zuur afhankelijk. Verdund salpeterzuur ontwikkelt aan de kathode eene hoeveelheid waterstof, die met de aan de positieve pool afgezonderde hoeveelheid zuurstof æquivalent is. Zeer geconcentreerd salpeterzuur daarentegen doet aan de kathode geene waterstof, maar salpeterigzuur en nog andere reductieproducten van het salpeterzuur vrijkomen.

Schönbein heeft echter opgemerkt, dat zelfs bij het gebruik van het sterkste salpeterzuur, in de eerste oogenblikken der electrolyse, aan de kathode

waterstof werd afgescheiden [1]). Hij gebruikte eene uit 16 kleine elementen bestaande trogbatterij die zoo was ingerigt, dat men de metalen platen naar verkiezing meer of minder diep in den trog kon dompelen. Als hij zuiver salpeterzuur van 1,49 spec. gewigt, dat dus 89% NO_5HO bevatte, door middel van eenen platinadraad met de positieve pool zijner batterij verbond, en daarna de kathode van platinadraad in het vocht bragt, had er op het oogenblik der indompeling, aan de laatste, waterstofafzondering plaats. Als hij het genoemde zuur voor de helft van zijn volumen met water verdund had, duurde de waterstofontwikkeling 2 à 3 seconden, terwijl in een mengsel van gelijke volumina zuur en water, deze waterstofontwikkeling eerst na 30 seconden ophield. Eindelijk, als hij salpeterzuur, dat op ééne maat NO_5HO meer dan twee maten water bevatte, door den stroom ontleedde, hield de waterstofontwikkeling aan de negatieve electrode even lang als de electrolyse zelve aan.

De duur der waterstofafscheiding hing bovendien nog van de stroomsterkte en van de dikte van den negatieven platinadraad af. Hoe sterker de stroom was,

1). SCHÖNBEIN, Pogg. Ann. 47, p. 563.

en hoe dunner de negatieve platinadraad, hoe langer de waterstofontwikkeling aanhield.

SCHÖNBEIN heeft gevonden, dat bij de electrolyse van salpeterzuur eene negatieve electrode van platinadraad reeds van den beginne af aan geen gas ontwikkelt, in de drie volgende gevallen [1]):

1°. Als men, na eerst den platinadraad, die als positieve electrode dienen zal, in het zuur gebragt te hebben, eenen vooraf gegloeiden platinadraad als kathode in het vocht dompelt, heeft er aan de kathode geene gasontwikkeling hoegenaamd plaats.

2°. Bij salpeterzuur van 1,49 spec. gewigt, hoogstens met een gelijk volumen water verdund, komt geen gasvormig kation vrij, wanneer men, na de anode van platinadraad in het zuur te hebben gebragt, deze anode boven het vocht met de kathode van platinadraad aanraakt, en men dan de kathode langs de anode in het vocht laat glijden.

3°. Ook heeft er aan de negatieve electrode geene gasontwikkeling plaats, als men deze electrode in het zuur laat glijden langs eene kathode, die, volgens eene der sub n°. 1 en n°. 2 vermelde methoden behandeld, geen gas ontwikkelt.

1). SCHÖNBEIN, Pogg. Ann. 47, p. 565.

In de drie vermelde gevallen is eene geringe beweging der pooldraden of een kortstondig afbreken van den stroom dikwijls reeds voldoende, om de gasontwikkeling te doen aanvangen. Deze gasontwikkeling begint telkens op nieuw, zoodra men de negatieve electrode uit het vocht neemt, haar eenigen tijd aan de lucht bloot stelt, en daarna weder in het zuur brengt.

SCHÖNBEIN vermoedt, dat het salpeterzuur, hetwelk aan eene kathode van platina geen gas ontwikkelt, aan die kathode tot ammoniak gereduceerd wordt. De gegrondheid van dit vermoeden is door SCHLAGDENHAUFFEN experimenteel bewezen [1]), en ook de door mij genomen proeven leiden tot dezelfde uitkomst.

Twee platinadraden, welke ik in salpeterzuur van 1,315 spec. gewigt, dat dus 50°/₀ NO_5HO bevatte, gedompeld had, werden met de polen eener batterij van vier Bunsensche elementen verbonden. Aan de positieve pool had eene krachtige gasontwikkeling plaats, terwijl aan de negatieve pool, na het sluiten van den stroom, alleen gedurende de eerste seconden eenige gasafzondering werd waargenomen.

1). SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. de pharm. et de chim. 31, p. 414. Over de methode van onderzoek door SCHLAGDENHAUFFEN gevolgd zal in § 14 gehandeld worden.

De electrolyt, in de onmiddellijke nabijheid der negatieve pool aanvankelijk groenachtig geworden, nam na verloop van 30 minuten eene roode kleur aan, zeker ten gevolge van de vorming van salpeterigzuur en ondersalpeterzuur [1]). Deze roode kleur verdween echter na eenigen tijd, en kwam later niet weder te voorschijn. Aan de negatieve pool werd ammonia gevormd, welk alcali na eene electrolyse van 20 uren, zeer gemakkelijk in het salpeterzuur kon worden aangewezen.

Eene kathode van kool (gaskool of ook wel houtskool) verhield zich in sterk salpeterzuur even als eene kathode van platina. Gelijk de laatste, zonderde zij namelijk geen gas maar wel ammonia af.

Ook een ijzerdraad, door indompeling in rood rookend salpeterzuur passief geworden, werd bij de electrolyse van sterk salpeterzuur door mij als kathode ge-

1). Salpeterzuur, dat in eene galvanische batterij gebruikt was, werd door FRITZSCHE aan eene destillatie onderworpen, waarbij de gasvormige producten in eenen sterk afgekoelden ontvanger werden geleid. In dezen ontvanger verzamelde zich eene donker groene vloeistof, welke alle eigenschappen van een mengsel van salpeterigzuur en ondersalpeterzuur bezat, en, na meermalen herhaalde rectificatie bij lage temperatuur, eindelijk eene schoone indigoblaauwe vloeistof gaf, die minstens 93,4% watervrij salpeterigzuur bevatte (FRITZSCHE, Journ. für prakt. Chem. 53, p. 86).

bruikt, en met de negatieve pool eener batterij van vier Bunsensche elementen verbonden. Deze ijzerdraad scheidde, zonder op te lossen, eene kleine hoeveelheid gas af, eene hoeveelheid veel geringer dan die, welke gelijktijdig aan de negatieve pool in een op den weg van den stroom geplaatsten voltameter werd vrijgemaakt.

Uit de omstandigheid, dat, bij de electrolyse van sterk salpeterzuur, dezelfde stroom aan eene kathode van platina geen gas hoegenaamd afzondert, maar aan eene kathode van ijzer wel, meen ik te mogen afleiden, dat de ammoniakvorming aan de negatieve pool niet aan de eigenschappen van de waterstof in statu nascenti alleen kan worden toegeschreven, maar ook en voornamelijk aan eenen eigenaardigen invloed van het platina op waterstof en salpeterzuur.

§ 6.

Verschijnselen, welke bij de electrolyse van salpeterzuur, tusschen eene anode van platinadraad en eene kathode van zilverdraad, aan de positieve pool plaats hebben.

Ik leidde den stroom van twee Bunsensche elementen door salpeterzuur van 1,315 spec. gewigt, dat dus 50% NO_5HO bevatte, en gebruikte daarbij eene anode van platinadraad en eene kathode van zuiver zilverdraad.

Na het sluiten van den stroom verliepen er eenige seconden, voordat de anode gas afscheidde. De kathode werd onmiddellijk zwart, doch ontwikkelde geen gas, zelfs niet bij den aanvang. Bij het dikwijls herhalen dezer proef, hield de zwarte kleur der kathode soms even lang aan als de electrolyse duurde, terwijl op andere tijden de zwarte kleur reeds spoedig verdween.

Als ik, in het vocht, de anode met de kathode in aanraking bragt, hield natuurlijk de electrolyse op. Als ik daarna de beide electroden weder scheidde, werd de

kathode terstond zwart, en nam de anode op de plaats, welke door de kathode was aangeraakt, voor een oogenblik eene donker bruine kleur aan. Ook op die plaats begon de gasontwikkeling, welke zich spoedig, meestal na het verdwijnen der kleur, over de geheele oppervlakte der anode uitbreidde. Ik heb deze proef meermalen gedaan, de anode met de kathode op verschillende plaatsen aangeraakt, en, met de laatste, op de eerste bepaalde figuren getrokken. Telkens zag ik, dat, kort voor den aanvang der gasontwikkeling, de aangeraakte punten der anode en de daarop getrokken figuren eene donker bruine kleur aannamen, en door die kleur scherp geteekend werden, terwijl meestal ook op die plaatsen alleen de gasafzondering begon.

Voor het wel gelukken der beschreven proef was een zwakke stroom een vereischte, want bij een sterken stroom begon, na de scheiding der beide electroden, de gasontwikkeling aan de anode zóó snel, dat ik dikwijls den tijd niet had, om de bruine kleur duidelijk waar te nemen.

Als ik de kathode, na haar van de anode gescheiden te hebben, dadelijk uit het vocht nam, vertoonde de anode op de plaatsen, vroeger door de kathode aangeraakt, geene bruine kleur hoegenaamd. Als ik dan, na eenige minuten, de kathode weder in het

vocht dompelde, zag ik terstond op de bedoelde plaatsen de bruine kleur zeer duidelijk te voorschijn komen. De bruine kleur scheen dus alleen onder den invloed van den stroom te kunnen ontstaan.

De anode, eens de eigenschap, om zich bij het sluiten van den stroom bruin te kleuren, verkregen hebbende, behield deze eigenschap, ook zonder dat zij op nieuw met de kathode in aanraking kwam, bij 5 tot 6 malen herhaalde uithaling en wederindompeling der laatste.

Als bij de electrolyse van salpeterzuur de anode van platinadraad en de kathode van zilverdraad door electroden van andere metalen vervangen werden, had de bruine verkleuring der anode niet plaats. Ik nam ze althans niet waar bij het gebruik van anoden van zilver-, ijzer- en aluminiumdraad, en van kathoden van platina-, koper-, ijzer- en aluminiumdraad.

Bij de vermelde proeven verhield het slappe salpeterzuur zich even als het sterkere.

In rood rookend salpeterzuur werd aan de anode de bruine kleur niet gezien.

Behalve het salpeterzuur heb ik nog eenige andere ligchamen tusschen eene anode van platinadraad

en eene kathode van zilverdraad geëlectrolyseerd.

Het eerst onderzocht ik eenige salpeterzure zouten. Ik achtte het niet onmogelijk, dat deze zouten aan de anode als vrij salpeterzuur zouden werken, maar ik heb dit niet bevestigd gezien. De anode toch, ofschoon zij met de kathode in aanraking was geweest, nam in de oplossingen dezer zouten de bruine kleur niet aan.

Evenmin had de bruine verkleuring der anode plaats in sterk en slap phosphorzuur, kaliloog [1]), zoutzuur, verdund zwavelzuur en zwavelzure zouten.

In sterk zwavelzuur daarentegen was de bruine verkleuring der anode zeer duidelijk. In dit zuur zag ik aan de anode al de verschijnselen, welke zij in het salpeterzuur had vertoond.

---

1). Ik bragt in eene sterke potaschoplossing eenen platinadraad, die met de negatieve pool eener batterij van twee Bunsensche elementen verbonden was. Daarna dompelde ik de positieve electrode van platinadraad in het vocht. De gasontwikkeling begon aan de beide polen op het eigen oogenblik der indompeling. Nu deed ik de electrolyse ophouden, door in de electrolyt de twee platinadraden met elkander in aanraking te brengen. Bij het weder van elkaâr verwijderen der draden begon de gasafzondering aan de kathode niet op het oogenblik der scheiding zelf, maar eerst 5 tot 12 seconden daarna. Hoe dunner de kathode was, hoe later de gasontwikkeling een aanvang nam.

§ 7.

Electrolyse van rood rookend salpeterzuur.

Gedurende de electrolyse van rood rookend salpeterzuur van 1,49 spec. gewigt, zag ik, bij het gebruik van twee electroden van platinadraad en van vier Bunsensche elementen, aan geene van beide electroden eenige gasontwikkeling. Het rood rookend salpeterzuur geleidde nogtans zeer goed, zooals bleek uit de grooie hoeveelheid gas, die in een op den weg van den stroom geplaatsten voltameter werd afgezonderd.

Na verloop van twee uren was de electrolyt in de nabijheid der positieve electrode, van rood eerst groenachtig en eindelijk kleurloos geworden. De positieve electrode, die gedurende het eerste halve uur na den aanvang der electrolyse geen gas hoegenaamd had afgescheiden, ontbond nu evenveel gas als bij voortdu-ring in den voltameter ontwikkeld werd.

De electrolyt had, om de negatieve electrode, hare roode kleur behouden, en aan die electrode zelve

kwamen ook nu geene gasbellen vrij, evenmin als in het begin der electrolyse.

Bij het voortzetten der proef bleef de electrolyt rondom de positieve electrode kleurloos, en rondom de negatieve electrode rood. Ook had de gasontwikkeling tot aan het einde uitsluitend aan de positieve electrode plaats. Toen de electrolyse, welke circa twaalf uren had geduurd, had opgehouden, bevatte het salpeterzuur eene vrij aanmerkelijke hoeveelheid ammoniak.

De gang der electrolyse van het rood rookend salpeterzuur was, blijkens het medegedeelde, de volgende geweest:

De zuurstof, die, zoo het salpeterzuur geen ondersalpeterzuur had bevat, aan de positieve pool zou zijn vrijgekomen, werd aanvankelijk in haar geheel voor de oxydatie van het ondersalpeterzuur verbruikt. Bij de allengsche afneming van het ondersalpeterzuur om de positieve pool, begon een gedeelte van de zuurstof vrij te komen, en die hoeveelheid vermeerderde, naarmate de hoeveelheid van het ondersalpeterzuur verminderde. De zuurstofafscheiding bereikte haar maximum, toen de laatste sporen van NO_4 in de omgeving der positieve pool verdwenen waren.

Aan de negatieve pool verbond, zoolang de electro-

lyse duurde, de waterstof zich met het salpeterzuur tot ammoniak en water.

Om de ontkleuring aan de positieve pool goed te kunnen zien, deed ik het rood rookend salpeterzuur in een klein bekerglas, en dompelde toen den negatieven platinadraad zoo diep mogelijk in het vocht. Den positieven platinadraad daarentegen stak ik daarin wat minder diep, zoodat hij alleen met het bovenste gedeelte der electrolyt in aanraking kwam. Na verloop van twee uren, vond ik de electrolyt in twee lagen gescheiden, waarvan de bovenste laag, wier hoogte door de lengte van het loodregt ingestoken gedeelte van den positieven platinadraad bepaald werd, volkomen kleurloos was, terwijl de onderste laag niets van hare oorspronkelijke roode kleur had verloren. De afscheiding dezer lagen was scherp geteekend.

ELECTROLYSE DER ALCALIËN.

§ 8.

Onderzoekingen van anderen aangaande de electrolyse der alcaliën.

Eene der voor de scheikunde belangrijkste ontdekkingen was die van het potassium. Dit metaal werd in het jaar 1807 door sir HUMPHRY DAVY het eerst, en wel op de volgende wijze afgezonderd [1]).

Hij smolt bijtende potasch (KaOHO) in een platinakroes, die met de positieve pool eener batterij van 100 elementen verbonden was, en hij dompelde in het gesmolten kalihydraat de negatieve electrode van platinadraad.

Aan de wanden van den kroes werd zuurstof afgescheiden, en aan de kathode werd kalium zigtbaar, welk metaal in den vorm van kogeltjes in de vloeistof opsteeg, en, met de lucht in aanraking komende, verbrandde.

DAVY heeft het kalium ook nog op deze wijze afgezon-

1). H. DAVY, Phil. trans. 1808, p. 1.

derd: Hij legde een stuk vochtige bijtende potasch op eene platinaplaat, die met de positieve pool eener batterij van 250 elementen [1]) verbonden was, en hij sloot den stroom met eene negatieve electrode van platinadraad, welke hij op de vochtige potasch plaatste. De potasch smolt in de nabijheid der beide electroden. Aan de anode kwam zuurstof vrij. Aan de kathode bespeurde DAVY eene afscheiding van kleine metaalglanzende kogeltjes, die, kort na hun ontstaan, met hevigheid verbrandden [2]).

RITTER heeft, als het kalihydraat niet te vochtig was, ook aan de anode een lichtverschijnsel waargenomen. Dit lichtverschijnsel duurde dikwijls uren lang onafgebroken voort, en, na te hebben opgehouden, vertoonde het zich van tijd tot tijd op nieuw, zonder

---

1). „The highest electrical power I could command — zegt DAVY — „was produced bij a combination of Voltaïc batteries belonging to the Royal institution, containing 24 plates of copper and zinc of 12 inches square, 100 plates of 6 inches and 150 of 4 inches square, charged with solutions of alum and nitrous acid." (DAVY, Phil. trans. 1808, p. 3). DAVY gebruikte al deze elementen te zamen bij de electrolyse van eene waterige potaschoplossing, doch het gelukte hem daarbij niet, het kalium af te scheiden.

2). Tegenwoordig kan men deze proef doen met eene batterij van 20 à 30 Bunsensche elementen (BECQUEREL, Elem. d'Electro-Chimie, p. 305).

dat daartoe van buiten eenige aanleiding gegeven was. Bij deze electrolyse verspreidde het kalihydraat denzelfden reuk, welken men dikwijls na onweders bespeurt [1]).

In zijne eerste, boven aangehaalde, verhandeling deelde DAVY reeds mede, dat de basis der potasch (zooals hij het door hem ontdekte kalium noemde) door kwik opgenomen, en met dit metaal tot een amalgama verbonden werd. In het jaar 1808 hebben SEEBECK [2]) en BERZELIUS met VON PONTIN [3]) bijna gelijktijdig van deze affiniteit van het kalium tot het kwik gebruik gemaakt, om het kalium, zoodra het aan de negatieve pool door den stroom in vrijheid werd gesteld, aan de werking van lucht en water te onttrekken, en alzoo in grootere hoeveelheid te verkrijgen.

SEEBECK - en zijne wijze van proefnemen is later het meest gevolgd - ging daarbij aldus te werk:

Hij maakte in een stuk kalihydraat eene komvormige holte, welke hij, na ze een weinig bevochtigd te

---

1). Noch bemerkt man am Kali und Natron, so lange der positieve Draht kein Gas giebt, und doch Leitung vorhanden ist, einen ausnehmend starken besonderen Geruch, den Herr RITTER dem bekannten electrischen Geruch, oder auch, wie man oft nach Gewittern bemerkt, ähnlich fand (Gilb. Ann. 28, p. 370).

2). SEEBECK, Gilb. Ann. 28, p. 367 en p. 476. 6 April 1808.

3). BERZELIUS en VON PONTIN, Gilb. Ann. 36, p. 247. Mei 1808.

hebben, met kwik vulde. Hij plaatste dit stuk kalihydraat op eene platinaplaat, die met de positieve pool eener batterij van 6 elementen verbonden was, en hij dompelde de negatieve electrode van platinadraad in het kwik der komvormige holte. Dit kwik nam in volumen toe en vormde een kaliumamalgama, waaruit, door destillatie buiten toetreding der lucht, het kwik kon worden verdreven [1]).

Kort nadat DAVY het kalium en het natrium ontdekt had, onderwierpen BERZELIUS en VON PONTIN eene sterke oplossing van ammonia aan den invloed van een krachtigen galvanischen stroom. Zij zagen eene negatieve electrode van kwik tot 5 à 6 maal in volumen toenemen en in een ammoniumamalgama veranderen [2]). DAVY heeft later bepaald, dat dit ammonium-

---

1). Wanneer men de komvormige holte met steenolie vult, wordt in deze vloeistof het kalium als kleine glanzende kogels afgescheiden. Doch bij het gebruik van steenolie heeft men een veel sterker stroom noodig dan bij dat van kwik.

2). BERZELIUS en VON PONTIN, Gilb. Ann. 36, p. 260. SEEBECK en BERZELIUS met VON PONTIN hebben bij de electrolyse der alcalische aarden en bij die der aluinaarde de amalgamata van het baryum, strontium, calcium, magnesium en aluminium weten te verkrijgen, en uit deze kwikverbindingen viel het hun niet moeijelijk, de metalen vrij te maken. Zoo werd reeds in het jaar 1808, kort na de ontdekking van het

amalgama slechts $^1/_{12000}$ ammonium bevatte [1]).

GROVE heeft getracht, aan de negatieve pool het ammonium met nog andere metalen dan het kwik te verbinden. Hij electrolyseerde daartoe eene chlooramoniumoplossing tusschen eene negatieve electrode van platina en eene positieve van zink, cadmium of koper. Van het metaal der positieve electrode loste eene kleine hoeveelheid op, terwijl, aan de negatieve electrode, donkere, meestal chocoladekleurige neêrslagen werden afgezonderd. Deze neêrslagen bevatteden:

op 5 gr. zink, 0,73 C. C. stikstof en 0,25 C. C. waterstof;

op 5 gr. cadmium, 0,207 C. C. stikstof en geen waterstof;

op 5 gr. koper, 0,107 C. C. stikstof en geen waterstof.

Een mengsel van chloorammonium en goudchloride

---

kalium, de ware natuur der alcalische aarden en der aluinaarde bekend. Nog vroeger hadden TORBERN BERGMANN en LAVOISIER (Traité élémentaire de Chimie, p. 174) het vermoeden uitgesproken, dat de baryt en de aarden metaaloxyden zouden zijn.

1). H. DAVY, Phil. trans. 1809, p. 40.

GROVE heeft het boterachtige ammoniumamalgama bij eene temperatuur van —20° zien vast worden, zonder dat daarbij eenig gas ontwikkeld werd. (Phil. Mag. 19, p. 98; en Pogg. Ann. 49, p. 210).

gaf bij de electrolyse, aan de negatieve pool, eenen zwarten poedervormigen aanslag van 10,3 spec. gewigt. Op 5 grammen goud hield deze aanslag 0,05 C. C. stikstof in [1]).

Bij de electrolyse van de waterige oplossingen der alcaliën worden, hoe sterk de stroom ook zij, aan de positieve pool zuurstof, en aan de negatieve pool eene æquivalente hoeveelheid waterstof afgescheiden. Zelfs bij het gebruik van den stroom eener batterij van 274 elementen, zag DAVY de ontleding aldus plaats hebben [2]).

Volgens OSANN bevat de bij deze electrolyse vrijkomende zuurstof geen ozon [3]).

---

1). GROVE, Phil. Mag. 18, p. 548, en 19 p. 97.
2). DAVY, Phil. trans. 1808, p. 3. Zie ook noot 1 p. 66.
3). OSANN, Pogg. Ann. 95, p. 311.

§ 9.

Eigen onderzoekingen aangaande de electrolyse van gesmolten bijtende potasch.

Bij de drie eerste proeven, waarover ik hier spreken zal, hield ik de bijtende potasch in eene zilveren schaal boven een Bunsenschen gasbrander gesmolten, en liet ik de pooldraden eener batterij van zes Bunsensche elementen in de gesmolten massa dompelen. De electroden werden zorgvuldig buiten aanraking met de zilveren schaal gehouden.

I.

Twee electroden van zilverdraad ontwikkelden in de aanvankelijk kleurlooze en heldere vloeistof eene aanzienlijke hoeveelheid gas. De electrolyt werd eerst blaauwachtig groen, daarna blaauw, eindelijk schoon groen.

Inmiddels werd, na het groen worden der kleur, de kathode met eenen aanslag van zilver bedekt, welke aan-

slag in den vorm van glinsterende naalden en plaatjes met vrij groote snelheid aangroeide.

Langzamerhand hield alle gasontwikkeling aan beide polen op. De stroom bleef echter doorgaan, totdat, circa 20 minuten na het begin der electrolyse, de vrij dikke anode van zilverdraad geheel was opgelost.

De gesmolten electrolyt was toen donker groen, en stolde na afkoeling tot eene blaauwachtig grijze massa, die met water overgoten levendig opbruischte en in eene potaschoplossing veranderde, waaruit een zwart ligchaam en glinsterende plaatjes bezonken.

Het is mij tot mijn leedwezen niet gelukt, de zamenstelling van dit zwarte præcipitaat te bepalen. In koud salpeterzuur, in kokend zwavelzuur en in zoutzuur liet dit zwarte præcipitaat zich niet oplossen, maar wel, en zeer gemakkelijk, in kokend salpeterzuur en in koningswater. Deze oplossing reageerde niet op zilver.

De bezonken glinsterende plaatjes bleken zuiver zilver te zijn.

II.

Eene anode van platinadraad en eene kathode van zilverdraad

scheidden beiden, in de aanvankelijk kleurlooze en heldere electrolyt, eene aanmerkelijke hoeveelheid gas

af. Eenige minuten na het begin der electrolyse werd er om de kathode, die inmiddels zwart was geworden, een geel poedervormig ligchaam gevormd, dat, zoodra de electrolyse een oogenblik ophield, kleurloos in de vloeistof oploste.

De electrolyt werd eerst paarsch, daarna bruin, terwijl de gasontwikkeling merkbaar afnam. Aan den binnenwand van de zilveren schaal, waarin de bijtende potasch gesmolten werd gehouden, vertoonden zich kleine glanzende plaatjes, die in salpeterzuur oplosbaar waren en duidelijk op zilver reageerden.

Om de kathode werd een metaalglanzend sponsachtig ligchaam afgezet, dat, tegen mijne verwachting, bijna zuiver zilver bleek te zijn, en slechts sporen van platina bevatte.

Ten einde mij te verzekeren of deze aanslag van zilver door de electrolyt, of door de kathode zelve was afgezonderd, verving ik de negatieve electrode van zilverdraad door eene van platinadraad, zonder iets aan de electrolyt of aan de anode van platina te veranderen.

Ook om deze nieuwe kathode hechtte zich spoedig een metaalglanzend sponsachtige aanslag van zilver.

Wanneer men dus bijtende potasch in eene zilveren schaal gesmolten houdt, en haar tusschen eene

kathode van zilver en eene anode van platina aan de werking van den stroom onderworpt, lost zij noodzakelijk zilver op, daar deze potasch andermaal, maar nu tusschen twee electroden van platina, geëlectrolyseerd, aan de kathode zilver afzet. Wij komen hier tot het dilemma:

Of de negatieve electrode van zilver, óf het zilver van de schaal, die niet met den stroom in verband stond, werd in de gesmolten potasch opgelost.

Ten einde, zoo mogelijk, hieromtrent zekerheid te verkrijgen, deed ik de twee volgende proeven.

III.

Twee electroden van platinadraad dompelden in de zilveren schaal, waarin eene nieuwe hoeveelheid bijtende potasch gesmolten werd gehouden. Terwijl de beide electroden gas ontwikkelden bleef de electrolyt een geruimen tijd kleurloos en helder. Inmiddels werd de kathode zwart en de anode geelbruin.

Het vocht in de onmiddellijke nabijheid der anode nam nu eene paarsche kleur aan, die in de omrin-

gende vloeistof meer en meer verloren ging, en daarin ten slotte geheel verdween.

Na verloop van 20 minuten vertoonde zich in de roodbruin gekleurde electrolyt een zwart præcipitaat, dat zich van de kathode scheen los te maken.

Omstreeks 30 minuten na het begin der electrolyse, hield de gasontwikkeling aan de anode op. Niet lang daarna begon zij weder op nieuw met groote levendigheid, zonder dat ik mij herinner, daartoe van buiten eenige aanleiding te hebben gegeven.

De kathode vertoonde nu een treffend verschijnsel. Bij tusschenpoozen namelijk verspreidde het in de gesmolten potasch gebragte uiteinde der negatieve electrode een schitterend licht, een licht, dat zich nu en dan zóó snel herhaalde, dat de negatieve electrode aan dat gedeelte scheen te gloeijen.

Om bij de electrolyse van gesmolten bijtende potasch het pag. 65 vermelde lichtverschijnsel voort te brengen, bezigde DAVY eene reusachtige batterij van 100 elementen, elk van 36 vierkante engelsche duimen oppervlakte; terwijl het lichtverschijnsel, pas vermeld, bij het gebruik van den stroom van slechts zes zwak geladene Bunsensche elementen werd gezien. Het is echter waarschijnlijk, dat ook het door mij waarge-

nomen lichtverschijnsel was toe te schrijven aan het kalium dat bij het in aanraking komen met de lucht verbrandde.

Het lichtverschijnsel, dat zich aan mij voordeed, was schitterend wit en geenszins paarsch. Jammer, dat DAVY de kleur van het zijne niet heeft vermeld. Hij zegt alleen, sprekende over de electrolyse van gesmolten potasch: „a most intense light was exhibited at the negative wire, and a column of flame, which seemed to be owing to the developpement of combustible matter, arose from the point of contact; there was no effect of inflammation around it; but aëriform globules, which inflamed in the atmosphere, rose through the potash" [1]). Over de electrolyse van vochtige potasch handelende, drukt hij zich aldus uit: „small globules having a high metallic lustre, and being precisely similar in visible characters to quicksilver, appeared, some of which burnt with explosion and bright flame, as soon as they were formed" [2]).

Hoewel DAVY de kleur niet noemt, waarmede het kalium, terwijl het bij de electrolyse van bijtende potasch werd afgescheiden, verbrandde, zoo berigt hij toch wel, waar hij de eigenschappen van het door hem ontdekte kalium beschrijft,

1). H. DAVY, Phil. trans. 1808, p. 4.
2). H. DAVY, Phil. trans. 1808, p. 5.

dat het eenmaal afgezonderde kalium, in zuivere zuurstof verhit, zich met eene schitterend witte vlam oxydeerde [1]).

Dit laatste heb ik niet bevestigd gezien. Zie hier wat ik waarnam.

Een stuk brandend potassium, op platinablik in eene flesch met zuurstof gebragt, oxydeerde zich met groote kracht. De flesch werd met witte KaO dampen gevuld. De vlam was in de eerste oogenblikken helder wit; daarna werd zij blaauwachtig wit, en later verkreeg zij eene schoone paarsche kleur. De vlam behield deze paarsche kleur, ofschoon zij, kort voor het ophouden der verbranding, eene roode tint aannam [2]).

---

1). „When the substances (Ka and Na) were strongly heated, confined in given portions of oxygene, a rapid combustion with a brillant white flame was produced, and the metallic globules were found converted into a white and solid mass, which in the case of the substance from potash was found to be potash, and in the case of that from soda, soda." (Phil. trans. 1808, p. 8). Op pag. 11 zegt DAVY: „The basis of potash (kalium) is a perfect conductor of electricity. When a spark from the Voltaïc battery of 100 of 6 inches is taken upon a large globule in the atmosphere, the light is green, and combustion takes place on the point of contact only." Op pag. 12 vermeldt hij het volgende: „It (kalium) combines with oxygene slowly and without flame at all temperatures that I have tried below that of its vaporization. But at this temperature combustion takes place, and the light is of a brillant whiteness and the heat intense."

2). Ik deed mijne proef in het donker. Toen ik, na den afloop

Ik keer nu terug tot mijne bijtende potasch, die in eene zilveren schaal gesmolten gehouden, ongeveer 40 minuten lang tusschen twee electroden van platinadraad was geëlectrolyseerd.

Er had zich om de kathode een donker grijs spongachtig ligchaam afgezet.

Deze aanslag der kathode, ofschoon daartoe ook een zwart poeder behoorde, dat alleen in koningswater oploste en platina bleek te zijn, bestond echter voornamelijk uit zilver. Dit zilver kon hier blijkbaar van niets anders afkomstig zijn dan van de zilveren schaal, die buiten den invloed van den stroom was geweest.

Ook de nu volgende proef zal bewijzen, dat de zilveren aanslag der kathode, bij de electrolyse pag. 73 beschreven, niet van de zilveren kathode zelve, maar van de zilveren schaal afkomstig was.

---

van het experiment, mijnen amanuensis, die daarop voorbereid was, naar de kleur vroeg, door hem in de flesch met zuurstof waargenomen, zeide hij alleen een paarsch licht te hebben gezien. En waarlijk het vereischte eene groote oplettendheid, om in de vlam van het brandend potassium achtereenvolgens de witte, de blaauwachtig witte, de paarsche en de roode kleuren te onderscheiden.

IV.

De bijtende potasch werd in een porceleinen kroes gesmolten gehouden. Ik gebruikte weder, even als onder numero II,

eene anode van platinadraad en

eene kathode van zilverdraad.

Zes Bunsensche elementen verschaften mij den galvanischen stroom.

De electrolyt bleef aanvankelijk kleurloos en helder, doch werd na omstreeks 15 minuten geel, daarna groen. Onmiddellijk na het sluiten van den stroom werd de kathode zwart. Zoo dikwijls de vloeistof een oogenblik afkoelde, werd de positieve electrode omgeven met een paarsch schuim, dat bij sterkere verhitting weder verdween.

Overigens ontwikkelden de beide polen eene ruime hoeveelheid gas.

Het aanzetsel der kathode verkreeg nu niet den sierlijk vertakten vorm, vroeger door mij waargenomen, maar bestond slechts uit een dunnen zwarten aanslag, die zich bij nader onderzoek als platina deed kennen. Geen spoor van zilver was daarin te vinden.

V.

De bijtende potasch werd ook nu in een porceleinen kroes gesmolten gehouden.

Twee electroden van platinadraad, met de polen eener batterij van zes Bunsensche elementen verbonden, ontwikkelden beiden gas. De kathode werd zwart, en de anode behield haren glans.

De gasafzondering der anode verminderde langzamerhand, terwijl de electrolyt groen werd. Na circa tien minuten hield de gasontwikkeling aan de anode geheel op.

De vloeistof in de omgeving der positieve electrode werd, vooral bij bekoeling, paarsch.

De zwarte aanslag der kathode was onoplosbaar in salpeterzuur en in zoutzuur, doch oplosbaar in koningswater.

VI.

De bijtende potasch werd nogmaals in een porceleinen kroes gesmolten gehouden.

Eene anode van koperhoudend zilverdraad en eene kathode van platinadraad, met de polen eener batterij van zes Bunsensche elementen verbonden, ontwikkelden beiden gas.

De anode, die thans uit een alliage van zilver en koper bestond, werd onmiddellijk zwart [1]).

Ook de kathode werd zwart, hier en daar min of meer koperrood.

De electrolyt werd van kleurloos en helder, troebel; zij werd eerst blaauwgroen, daarna donker bruingroen van kleur. Een roodachtig schuim vertoonde zich om de negatieve electrode van platina.

Na verloop van 30 minuten was de anode van zilverdraad geheel opgelost.

De aanslag der kathode werd voor het grootste gedeelte door salpeterzuur opgenomen, en reageerde zeer duidelijk op zilver en koper.

Er bleef evenwel om de kathode een zwart poeder overig, dat alleen in kokend koningswater verdween. Op dit zwarte poeder kom ik zoo aanstonds terug.

---

1). Waar de potasch-spatten boven de gesmolten bijtende potasch met de anode van zilverdraad in aanraking kwamen, werden deze spatten schoon blaauw.

§ 10.

Eigen onderzoekingen aangaande de electrolyse van bijtende soda.

Zooals te verwachten was, gaven de verschillende electrolysen, waaraan ik de bijtende soda onderwierp, soortgelijke uitkomsten als die, welke in de voorgaande paragraaph omtrent de bijtende potasch zijn medegedeeld.

Ik kan hier alzoo kort zijn, en vermeld slechts ééne enkele proef, die door eene merkwaardige bijzonderheid zich aan de laatst beschrevene aansluit.

De bijtende soda werd in eene zilveren schaal boven eenen Bunsenschen gasbrander gesmolten gehouden.

Eene kathode van platinadraad en eene anode van zilverdraad

dompelden in de electrolyt.

De electroden, met eene batterij van zes Bunsensche elementen verbonden, scheidden beiden gas af.

In den omtrek der anode werd een geel neêrslag zigtbaar, dat echter in de omringende vloeistof allengs verdween.

De electrolyt werd eerst roodachtig en daarna zwart. De anode en de kathode werden met eenen zwarten aanslag bedekt. De positieve pool ontwikkelde aanvankelijk minder gas dan de negatieve; later meer.

Het schuim, dat om de kathode gevormd werd, was rood.

Toen de electrolyse ongeveer één uur geduurd had, werd de vloeistof voor een oogenblik kleurloos en helder, en was de binnenwand van de zilveren schaal met zwarte glinsterende plaatjes bedekt. Spoedig echter werd de electrolyt weder donker zwart. De anode van zilverdraad loste meer en meer op.

Na het ophouden der electrolyse, bleek de zwarte aanslag der kathode voor het grootste gedeelte in salpeterzuur op te lossen. Deze oplossing reageerde zeer duidelijk op zilver.

De kathode, na met salpeterzuur behandeld te zijn, bleef echter, ofschoon in geringe hoeveelheid, met een zwart ligchaam bedekt.

Aanvankelijk meende ik dit zwarte ligchaam voor platinahydruur te moeten houden. Ik stelde de kathode

met haren aanslag eenigen tijd aan lucht en licht bloot, om de meerdere of mindere gegrondheid van mijne vooronderstelling te onderzoeken. Na twee dagen was de zwarte aanslag niet merkbaar verminderd. Het zwarte ligchaam was alzoo geen platinahydruur, daar dit hydruur, gelijk vroeger reeds gezegd is, onder zoodanige omstandigheden zou verdwenen zijn.

Ook bij de electrolyse van bijtende potasch, tusschen eene anode van zilverdraad en eene kathode van platinadraad (§ 9, VI, pag. 81), bevatte de aanslag der kathode, behalve het in salpeterzuur oplosbare metaal der anode, een in het genoemde zuur onoplosbaar zwart ligchaam. Het spijt mij, dat ook toen, gelijk thans, de hoeveelheid van dezen zwarten aanslag te gering was, om ze van den platinadraad los te maken en afzonderlijk te onderzoeken.

Ofschoon ik niet stellig zou durven verzekeren, dat het bedoelde zwarte ligchaam platinapoeder was, zoo komt mij dit evenwel het meest waarschijnlijk voor. Ik zou mij hier de vorming van dit platinapoeder op de volgende wijze kunnen voorstellen. Als ik namelijk vooronderstellen mag, dat de negatieve platinadraad zich aan hare oppervlakte met het daar afgescheiden metaal verbindt (en wij zullen van zoodanige verbinding

spoedig voorbeelden zien), dan is het, dunkt mij, duidelijk, dat bij de behandeling van dit alliage met salpeterzuur een gedeelte van het platina, als een zwart poeder, onopgelost zal overblijven.

ELECTROLYSE VAN GESMOLTEN ZOUTEN.

§ 11.

Proeven van BUFF, BEETZ, FARADAY, BUNSEN, MATTHIESSEN en anderen.

Slechts weinige scheikundige verbindingen, zooals bruinsteen en enkele andere superoxyden, — zooals ijzeroxyde, magneetijzersteen, tinsteen, chroomoxyde, seleenkoper en seleenzilver, — zooals zwavelkies, loodglans, koperkies en nog meer zwavelmetalen, geleiden in vasten toestand den galvanischen stroom [1]. Zij worden daarbij niet in nadere bestanddeelen gescheiden.

Alle overige scheikundige verbindingen isoleren in vasten toestand den stroom volkomen, en geleiden hem alleen, gesmolten of opgelost zijnde.

---

1). Het is zeer opmerkelijk, dat het geleidingsvermogen der zamengestelde ligchamen, die zoogenaamd metallisch geleiden, niet afneemt met de vermeerdering der temperatuur, zooals dit bij de metalen het geval is, maar integendeel toeneemt (BUFF: Ann. der Chem. u. Pharm. 110, p. 288).

Doen zij dit in gesmolten of opgelosten staat, dan worden zij daarbij steeds ontleed; het schijnt dus, dat de kleinste deeltjes eene zekere beweegbaarheid moeten bezitten, om door den stroom van elkander gescheiden en naar de electroden gevoerd te kunnen worden. Bij eenige ligchamen, die, zooals het glas en het waterglas, week worden voordat zij smelten, schijnt deze beweegbaarheid der kleinste deeltjes reeds ver beneden het smeltpunt te ontstaan.

Volgens BECQUEREL begint het glas bij 300° den stroom te geleiden [1]; volgens BEETZ reeds bij 200° [2]. BUFF heeft bepaald, hoeveel, bij stijging der temperatuur, het geleidingsvermogen van het glas toeneemt [3].

Eene reageerbuis met kwik gevuld werd door BUFF in een bak met kwik gedompeld. Na de verhitting van het buitenste kwik, werd door middel van een sluitdraad van platina, die in het kwik van de reageerbuis was gebragt, de stroom van één Daniëllsch element, door den glaswand van de reageerbuis heen, van het binnenste kwik naar het buitenste kwik en verder naar een galvanometer gevoerd. De eerste uitslag

1). BECQUEREL, Compt. Rend. 38, p. 905.
2). BEETZ, Pogg. Ann. 92, p. 462.
3). BUFF, Ann. d. Chem. u. Pharm. 90, p. 257.

van den naald des galvanometers werd toen waargenomen. Daarna werd de met kwik gevulde reageerbuis uit den kwikbak genomen, en de stroom, door middel van denzelfden sluitdraad van platina, op nieuw door het kwik van den kwikbak en door den galvanometer geleid. De uitslag der naald was nu grooter. Uit het verschil der beide uitslagen liet zich bij benadering de weêrstand van het glas berekenen. Zoo vond BUFF, dat als bij 200° de weêrstand van het glas door het getal 2582,0 voorgesteld wordt, bij 300° deze weêrstand door 16,8 en bij 400° door 8,4 moet worden aangeduid.

Wat aangaat de mogelijkheid, dat ligchamen in gesmolten toestand, zonder ontleed te worden, zouden geleiden, zoo heeft FARADAY die bij het kwikjodide en fluoorlood aangenomen [1]). BEETZ daarentegen heeft, nadat deze zouten den stroom geleid hadden, de electroden gepolariseerd gevonden. Volgens den laatste, had er alzoo ontleding plaats gehad. BEETZ nam zelfs aan de negatieve electrode, wanneer zij met het kwikjodide in aanraking was, de afscheiding van kwikjoduur waar, en aan dezelfde electrode, wanneer zij met het fluoorlood verbonden was de afzondering van loodmetaal [2]).

---

1). FARADAY, Exp. Res. § 691, § 1349 en § 1341.
2). BEETZ, Pog. Ann. 92, p. 457 en p. 461.

De meeste verbindingen, die uit een ongelijk aantal æquivalenten harer bestanddeelen bestaan, geleiden in gesmolten toestand den galvanischen stroom niet. Als uitzonderingen hierop heeft men, volgens BUFF [1]), het koperchloruur, het aluminiumchloride, het molybdeenzuur, het vanadinzuur, het chroomzuur, en eenige door FARADAY [2]) en HITTORF [3]) onderzochte zwavelmetalen.

Brengt men, volgens HITTORF, eene stang zuiver kopersulphuur (Cu_2S door gloeijing van CuS verkregen) in eene glazen buis, en smelt men in de uiteinden dezer buis twee platinadraden, die in de buis zelve het Cu_2S aanraken, en daar buiten met de polen eener batterij verbonden zijn, dan wijst, bij gewone temperatuur, een op den weg van den stroom geplaatste voltameter slechts eene zeer geringe ontleding aan. Bij verhooging der temperatuur evenwel neemt het geleidingsvermogen der stang toe, en bij 110° worden er zelfs aan den negatieven platinadraad haarvormige aanzetsels van koper zigtbaar, die langzamerhand naar de zijde van de positieve pool voortgroeijen, terwijl aan deze laatste pool CuS gevormd

1). BUFF, Ann. der Chem. u. Pharm. 110, p. 267.
2). FARADAY, Exp. Res. § 432.
3). HITTORF, Pogg. Ann. 84, p. 1.

wordt. Bij het gebruiken van eenen stroom van 4 à 6 Grovesche elementen behoeft men intusschen, om de laatste verschijnselen voort te brengen, de stang Cu_2S niet te verhitten, daar deze door den stroom reeds voldoende verwarmd wordt.

Wanneer men aan den weêrstand van het kopersulphuur bij 0° de waarde van 1130 toekent, dan wordt die weêrstand bij 51° door 120 uitgedrukt; bij 103°, door 22,4; bij 107°, door 9,4; en bij 192°, door 2.

Slechts weinige zouten kunnen in gesmolten toestand aan de electrolyse onderworpen worden, daar zij òf te moeijelijk smeltbaar zijn, òf reeds door de hitte alleen ontleed worden.

Intusschen was het voornamelijk door de electrolyse van gesmolten chloormetalen, dat FARADAY zijne beroemde electrolytische wet gevonden heeft 1).

Ontleedt men chloorlood tusschen twee electroden van platina, dan verbindt zich het aan de negatieve pool afgescheiden lood met de electrode van platina,

---

1). FARADAY, Exp. Res., Ser. III, § 377; Ser. VII, § 783.

terwijl het chloor aan de positieve pool ontwikkeld wordt [1]).

Bij chloortin heeft iets soortgelijks plaats. Is de positieve electrode van tin, dan lost van deze positieve electrode evenveel op als aan de negatieve electrode wordt afgezet.

Gesmolten chloorzilver wordt, volgens FARADAY, op analoge wijze door den stroom ontleed.

Koperchloruur, in eene U-vormige buis gesmolten en geëlectrolyseerd, vervalt, volgens BUFF, in twee æquivalenten koper en één æquivalent chloor.

Aluminiumchloride geeft, volgens denzelfden, aan de negatieve pool twee æquivalenten aluminium, en aan de positieve pool drie æquivalenten chloor [2]). Het afgescheiden sponsachtige aluminium ontleedt bij de gewone temperatuur het water onder waterstofontwikkeling. Het is dus duidelijk, waarom bij de electrolyse eener aluinoplossing geen aluminium wordt afgezonderd.

Smelt men chlooraluminium met chloornatrium in eenen porceleinen kroes, die eene negatieve electrode

1). FARADAY, Exp. Res., Ser. VII, § 789. Zie ook BUFF, Ann. der Chem. u. Pharm. 110, p. 286. BUFF zegt, dat chlooroud, loodoxyde, koperchloruur en dubbel-chroomzure potasch onder het smeltpunt geleiden, zonder ontleed te worden. In gesmolten toestand evenwel worden deze ligchamen, volgens hem, in hunne bestanddeelen gesplitst.

2). BUFF, Ann. der Chem. u. pharm. 110, p. 270.

van platinablik en eene positieve van kool bevat, dan worden, volgens DEVILLE [1]), aan de negatieve electrode aluminium en keukenzout afgescheiden, terwijl de positieve pool chloor en dampen van chlooraluminium ontwikkelt. HITTORF meent, dat het aluminium hier secundair ontstaat door inwerking van het reducerende natrium, welk metaal, volgens hem, moet vrijkomen bij de electrolyse van de verbinding van chlooraluminium en chloornatrium, aan welke verbinding hij $Na(Al_2Cl_3+Cl)$ tot formule geeft [2]).

MATTHIESSEN heeft ook het kalium, het natrium, het strontium en het calcium afgescheiden door de electrolyse hunner gesmolten chloorverbindingen [3]).

Wanneer men namelijk een mengsel van één æqui-

---

1). Het mengsel van aluminiumchloride en keukenzout ($Al_2Cl_3 + NaCl$) werd in een kroes, waarin een met hetzelfde mengsel gevulde poreuse aarden pot geplaatst was, gesmolten. De anode van kool dompelde in den poreusen pot; de kathode van platinablik in den kroes. DEVILLE beschrijft deze electrolyse aldus (Ann. de Chimie et de Physique 43, p. 29, 1855): „L'aluminium se dépose avec du sel marin sur la lame de platine, le chlore avec un peu de chlorure d'aluminium se dégage dans le vase poreux, des fumées se produisent, et on les détruit en introduisant de temps en temps du sel marin sec pulvérisé dans le vase poreux. Ce sel se transporte pendant l'opération au pôle négatif en même temps que l'aluminium."

2). HITTORF, Pogg. Ann. 106, p. 541.

3). MATTHIESSEN, Ann. der Chem. und Pharm. 93, p. 277. 1855.

valent chloorcalcium en één æquivalent chloorkalium in een porceleinen kroes smelt, en eene dikke positieve electrode van kool te gelijk met eene kathode van zeer dun ijzerdraad in de vloeistof dompelt; — wanneer men verder de temperatuur zoo regelt, dat de oppervlakte van de electrolyt met eene vaste korst bedekt blijft, dan scheidt de negatieve electrode kalium af, welk metaal in den vorm van kogeltjes in de vloeistof opstijgt, zich onder de vaste korst verzamelt, en daardoor voor oxydatie bewaard wordt.

Een mengsel van één æquivalent chloorcalcium en twee æquivalenten chloornatrium geeft, op dezelfde wijze behandeld, natrium.

Lithium wordt nog gemakkelijker afgezonderd door zuiver chloorlithium te ontleden (BUNSEN en MATTHIESSEN).

Het calcium kan electrolytisch vrijgemaakt worden uit het gesmolten mengsel van twee æquivalenten chloorcalcium en één æquivalent chloorstrontium en salmiak (MATTHIESSEN).

Het strontium wordt uit een mengsel van chloorstrontium en salmiak afgezonderd.

BUNSEN heeft het magnesium op de volgende wijze verkregen [1]):

1). BUNSEN, Ann. der Chem. u. Pharm. 82, p. 137. 1857.

Hij smolt chloormagnesium in een porceleinen kroes, waarvan het bovenste gedeelte door een porceleinen tusschenschot in tweeën gescheiden was, en bragt, aan beide kanten van dit tusschenschot, eene electrode van kool in het gesmolten zout. De twee electroden verbond hij met eene batterij van tien Bunsensche elementen. Daar het aan de negatieve pool afgescheiden magnesium ligter was dan de vloeistof, waarin het vrij werd, zou dit magnesium natuurlijk tot aan de oppervlakte zijn gestegen, en bij het in aanraking komen met de lucht zijn verbrand, indien BUNSEN dit niet belet had, door, na de kathode krom te hebben gesneden, in hare holle zijde zaagvormige inkervingen te maken, welke de magnesium-kogeltjes moesten ophouden.

Deze zaagvormige inkervingen worden, volgens MATTHIESSEN, onnoodig, wanneer men het magnesium afzondert uit het gesmolten mengsel van drie æquivalenten chloorkalium en vier æquivalenten chloormagnesium, waarbij een weinig salmiak is gevoegd. Daar het magnesium zwaarder is dan een op die wijze zamengesteld mengsel, zinkt het bij de afscheiding naar den bodem, en kan het alzoo niet met de lucht in aanraking komen [1]).

1). Over de electrolytische afscheiding der metalen zie BECQUEREL, Eléments d'Électro-Chimie, p. 304.

Gesmolten zuurstofzouten zijn tot dusverre weinig geëlectrolyseerd.

FARADAY zag, dat gesmolten dubbel-boorzure soda den stroom geleidde, en dat aan beide polen gas ontwikkeld werd [1]). Ook nam hij even als MATTEUCCI waar, dat bij de electrolyse van eenige gesmolten zuurstofzouten van lood en zilver (azijnzuur- en boorzuur loodoxyde, salpeterzuur zilveroxyde) het metaal zich steeds aan de negatieve pool afscheidde.

Dikwijls worden hierbij secundaire verschijnselen waargenomen.

Zoo vermeldt HITTORF, dat bij de electrolyse van gesmolten salpeter, aan eene kathode van goud of platina, zich eerst eene blaauwe of groene vloeistof vormt, die later goudoxyde of platinaoxyde afzet [2]).

Gesmolten dubbel-chroomzure potasch geeft aan de positieve pool zuurstof, en aan de negatieve kristallen van chroomoxyde, terwijl, na de electrolyse, het om de kathode liggende zout chroomzuur en chroomoxyde bevat. GEUTHER meent, dat de dubbel-chroomzure potasch, bij de electrolyse, eerst in $KaOCrO_3$ en CrO_3 vervalt,

1). FARADAY Exp. Res. Ser. VII, § 700.
2). WIEDEMANN, Lehre vom Galv. I, p. 316.

en dat het CrO_3 daarna in CrO_2 en O gesplitst wordt[1]. BUFF daarentegen besluit uit zijne proeven, dat de stroom zich tusschen de neutrale chroomzure potasch en het chroomzuur verdeelt, en dat alzoo de $KaOCrO_3$ in Ka en CrO_3+O ontleed wordt, en het CrO_3 in $CrO_{\frac{3}{2}}$ en $O_{\frac{3}{2}}$[2].

De secundaire verschijnselen, die bij de electrolyse der gesmolten dubbel-chroomzure potasch worden waargenomen, zijn echter nog niet alle op eene voldoende wijze verklaard.

---

1). GEUTHER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 99, p. 314. 1856.
2). BUFF, Ann. d. Chem. u. Pharm. 110, p. 283.

§ 12.

Electrolyse
van gesmolten zwavelzure soda.

Men is misschien te zeer geneigd, om in de bekende electrolyse van het zwavelzuur koperoxyde de type van alle mogelijke electrolysen te zien.

Ook past men de schrijfwijze, waardoor men dit ligchaam en aanverwante electrolyten betrekkelijk juist heeft weten voor te stellen, welligt te veel op andere scheikundige verbindingen toe. En toch bewijst het vervallen van $CuOSO_3$ in Cu en $SO_3 + O$ volstrekt niet, dat ook $NaOSO_3$ door den stroom in Na en $SO_3 + O$ ontleed zal worden.

Het natrium en het koper zijn beiden metalen, doch overigens zeer verschillende ligchamen. Terwijl men bij voorbeeld het zwavelzuur koperoxyde, zonder groot bezwaar, als het sulphan van koper beschouwen kan, en men de formule dien ten gevolge $Cu\ (SO_3 + O)$ kan schrijven, ziet men dadelijk, in de analoge formule van de zwavelzure soda $Na\ (SO_3 + O)$, dat deze zoo uitgedrukte constitutie a priori onwaarschijnlijk is. Immers, daarin staan

natrium, zwavelzuur en zuurstof naast elkander. En wij weten, dat het natrium zelfs zwavelzuur reduceert.

Daar de splitsing in Na en $SO_3 + O$ dus niet waarschijnlijk is, en men haar in geen geval mag postuleren uit analogie met de electrolyse van sulphas cupri, zoo zijn er overtuigende bewijzen noodig, om de ontleding van den sulphas sodae in Na en $SO_3 + O$ aannemelijk te maken.

Als bewijs mag hier misschien al dadelijk gelden, dat wanneer men, bij de electrolyse eener oplossing van zwavelzure soda, kwik als negatieve electrode gebruikt, dit metaal zich met het natrium der zwavelzure soda verbindt.

De onderzoekingen van HITTORF hebben over deze zaak veel licht verspreid [1]). Zij toch hebben aangetoond,

---

1). HITTORF, Pogg. Ann. 106, p. 362.

HITTORF heeft de overvoering der ionen van de meest verschillende electrolyten met groote naauwkeurigheid bepaald.

Hij verdeelde de electrolyt door middel van dierlijke vliezen in verschillende horizontale lagen, waarvan de onderste en de bovenste elk met ééne der beide electroden in aanraking werden gebragt. Na iedere electrolyse overtuigde hij zich, dat de tusschenliggende laag of lagen niet van zamenstelling veranderd waren. De wisseling der bestanddeelen van de onderste en van de bovenste laag werd, door de uitkomsten der quantitatieve analysen van de lagen, vóór en na de electrolyse, met elkander te vergelijken, bepaald; zij deed alzoo de directe galvanische

dat, ofschoon vooral bij de electrolyse der potaschzouten, toch ook bij die der sodazouten, de overvoering der ionen schier geheel onafhankelijk is van de tusschen de zoutdeeltjes gelegen en onveranderd gebleven wateratomen; met andere woorden: HITTORF heeft bewezen, dat de overvoering van het alcalimetaal bijna onafhankelijk is van het watergehalte der zoutoplossing.

Zwavelzure soda, in waterige oplossing, wordt derhalve, volgens HITTORF, in Na en $SO_3 + O$ gesplitst, terwijl het aan de kathode vrijkomende metaal, uit het overigens niet of bijna niet ontlede water, waterstof doet vrijkomen.

---

ontleding kennen, vrij van alle secundaire werkingen, welke aan de electroden kunnen plaats hebben.

HITTORF gelooft, op grond van deze zijne onderzoekingen, dat bij de electrolyse eener zoutoplossing de stroom zich tusschen het goed geleidende zout en het slecht geleidende water verdeelt, en wel in omgekeerde rede van hun geleidingsvermogen. Het water zal dus, volgens hem, schier onmerkbaar, en het zout bijna uitsluitend ontleed worden.

MAGNUS evenwel acht het onaannemelijk, dat de stroom of een gedeelte van den stroom van zoutdeeltje tot zoutdeeltje zoude voortgaan, zonder de tusschenliggende watermolekulen te ontleden (Pogg. Ann. 102, p. 1; 104, p. 567). En toch zal hij zeker moeten toegeven, dat de molekulen van het watervrije zout in gesmolten toestand hare ionen kunnen uitwisselen, en dat deze molekulen, volgens het algemeen aangenomen gevoelen, op eenen afstand van elkander liggen, die met de temperatuur verandert. De grens, waar deze uitwisseling niet meer zou kunnen plaats hebben, is niet door eene uitspraak te bepalen.

Ook bij de electrolyse van gesmolten zwavelzure soda heb ik het natriummetaal zich naar de negatieve pool zien bewegen.

Aanvankelijk had ik met de moeijelijke smeltbaarheid van het zout veel te kampen, zoodat ik den platinakroes, waarin ik den anhydrischen sulphas sodae gedaan had, eindelijk met een deksel heb moeten sluiten, en onder witgloeijende houtskolen begraven. Alleen op deze wijze kon ik in den kroes het zout eenigen tijd gesmolten houden.

Den kroes zelven verbond ik met de positieve pool eener batterij van tien Bunsensche elementen; de negatieve electrode van platinadraad dompelde ik in de electrolyt.

Om deze kathode te isoleren, en de eventuele natriumkogeltjes tegen verbranding te vrijwaren, trok ik den platinadraad door een pijpensteel, waaraan een kleine kop zat.

Het in den sulphas sodae dompelende uiteinde der kathode was alzoo door een poreusen aarden wand omgeven, die het kation tegen oxydatie moest behoeden.

Een op den weg van den stroom geplaatste voltameter wees duidelijk aan, dat de gesmolten zwavelzure soda den stroom geleidde.

De negatieve electrode van platina was na de electrolyse met een zwarten aanslag bedekt, die in zuiver water onder hevige gasontwikkeling verdween, zijnde blijkbaar eene verbinding van het platina met het natrium, dat electrolytisch was afgescheiden. Ook bij de electrolyse van eenige andere gesmolten alcalizouten (chloorzure potasch en vetzure alcaliën) zullen wij de negatieve electrode van platina zich met het aldaar afgezonderde alcalimetaal zien verbinden. Bij de electrolyse der bijtende alcaliën evenwel hebben wij niets dergelijks waargenomen.

Aangaande den aard van het anion kon de beschreven proef mij natuurlijk geene zekerheid geven. Intusschen, als men let op de natuur der ligchamen, die in de groote hitte waarbij de electrolyse plaats had ontstaan konden, dan heeft de vooronderstelling veel grond, dat aan de positieve pool zwaveligzuur en zuurstof zijn vrijgekomen. SO_4 toch bestaat niet, en SO_3 kan bij hooge temperatuur niet blijven bestaan.

Van eene verandering der zwavelzure soda door het smelten alleen is nog niets bekend.

---

§ 13.

Electrolyse van gesmolten chloorzure potasch.

Ik smolt de chloorzure potasch in eene getubuleerde retort, waarvan de tubus, die de twee electroden van platinadraad doorliet, met eene kurk gesloten was.

Na den hals van de retort met eene gasgeleidingsbuis verbonden te hebben, leidde ik den stroom van zeven Bunsensche elementen door de electrolyt [1].

Aan de negatieve electrode had geene, aan de positieve eene zeer sterke gasontwikkeling plaats.

Het aan de positieve pool ontwikkelde gas, door eene oplossing van nitras argenti geleid, maakte deze oplossing onmiddellijk wit en troebel. Ook riekte het gas sterk naar chloor.

---

1). De Bunsensche elementen, zoo nu als vroeger en later door mij gebruikt, hadden steeds de volgende afmetingen:

De holle zinkcylinders waren 10,7 Ned. duimen hoog en 6,5 Ned. duimen wijd; de koolcylinders waren 12 Ned. duimen lang en 3 Ned. duimen dik.

De batterijen werden zamengesteld door het zink van het eene element met de kool van het daarop volgende te verbinden.

Van chloor ontdaan, had het gas den reuk van phosphorus. Boven het water, waardoor ik het liet opborrelen, vormde het digte witte nevels.

De electrolyt werd na eenigen tijd bruin, taai en sponsachtig. De electrolyse hield nu op.

De negatieve electrode van platinadraad, na de electrolyse onder water gebragt, gaf eene hevige ontwikkeling van waterstofgas, en maakte het water alcalisch.

Het platina van de negatieve electrode had zich dus met het daar vrijgekomen kalium verbonden.

Ook eene kathode van koper, na de electrolyse in water gedompeld, gaf eene levendige gasontwikkeling.

ELECTROLYSE

VAN

ORGANISCHE LIGCHAMEN.

§ 14.

Kort overzigt van hetgeen verrigt is op het gebied der electrolyse van organische ligchamen.

Reeds DAVY heeft eenige organische ligchamen aan den invloed van een krachtigen galvanischen stroom onderworpen, maar kwam daarbij tot geene belangrijke resultaten 1).

1). BECQUEREL beschrijft in zijne „Eléments d'Electro-chimie", pag. 440, eenige electrolytische proeven van DAVY, PREVOST, DUMAS, BRANDT en DUTROCHET op organische ligchamen genomen. DAVY onderwierp eenige dagen lang een laurierblad aan de inwerking van den stroom eener batterij van 150 elementen. Het blad werd bruin en scheen verschrocid. De groene kleurstof, de harsachtige bestanddeelen, de potasch en de kalk werden aan de negatieve pool afgezonderd. Aan de positieve pool kwam cyaanwaterstof vrij. Een stuk vleesch, tusschen twee electroden van gedestilleerd water, eenige dagen lang door eenen krachtigen stroom geëlectrolyseerd, werd hard en droog en verloor al zijne zouten, zoodat het bij verbranding geen spoor van asch achterliet. Aan de negatieve pool kwamen potasch, soda, ammoniak en kalk vrij; aan de positieve pool werden zwavelzuur, salpeterzuur, zoutzuur en phosphorzuur afgezonderd.

DAVY heeft ook sommige bestanddeelen van levende planten

Van het jaar 1830 tot 1840 werden door LÜDERSDORFF, RITCHIE, CONNELL en SCHÖNBEIN, omtrent de electrolyse van æthylalcohol en æther, de volgende bijzonderheden medegedeeld.

Alcohol van 0,789 spec. gewigt geleidde den stroom van 80 elementen uiterst moeijelijk. Alcohol van 0,809 spec. gewigt deed dit veel gemakkelijker [1]). Zoowel bij

en dieren door den galvanischen stroom gescheiden. Hij dompelde namelijk de twee pooldraden eener galvanische batterij in twee vaten met gedestilleerd water, en hij sloot den stroom door middel van een krachtig groeijenden menthastengel, die de twee vaten met gedestilleerd water verbond. Weinige minuten na het sluiten van den stroom, vond DAVY, in het vat, dat met de negatieve pool in aanraking was, potasch en kalk; in het andere vat trof hij een zuur aan, dat door de oplossingen van chloorbaryum, chloorcalcium en salpeterzuur zilveroxyde neêrgeslagen werd. De stengel scheen aanvankelijk niet veel te lijden, doch, na verloop van vier uren verwelkte en stierf de geheele plant.

Ook leidde DAVY eenen galvanischen stroom door gedestilleerd water en stak zijne vingers in het vocht. Hij zag daarbij aan de positieve pool zoutzuur, phosphorzuur en zwavelzuur afgescheiden worden, en aan de negatieve pool een vast alcali vrijkomen.

BRANDT, PREVOST, DUMAS en DUTROCHET zagen het eiwit aan de positieve pool stremmen. Volgens PREVOST en DUMAS werd het eiwit tevens aan de negatieve pool in een geleiachtig lichaam veranderd.

GAY LUSSAC en COLIN hebben opgemerkt, dat de galvanische stroom de alcoholische gisting van druivensap en die van eene suikeroplossing zeer bevordert.

1). LÜDERSDORFF vermeldt niet, bij welke temperatuur het spec. gewigt van den alcohol bepaald werd.

de eene als bij de andere geleiding, werd aan de negatieve pool een brandbaar gas afgescheiden, terwijl aan de positieve pool geene gasafzondering plaats had [1]). RITCHIE hield het brandbare gasvormige kation voor zwaar koolwaterstofgas, en hij meende derhalve, dat de alcohol door eenen krachtigen stroom in C_4H_4 en water gesplitst werd [2]). CONNELL echter heeft aan de negatieve pool slechts waterstof zien vrijkomen. Ook werd, volgens den laatste, aan de positieve pool in kleine hoeveelheid een harsachtig ligchaam gevormd [3]). LÜDERSDORFF zag blaauw lakmoespapier, door den geëlectrolyseerden alcohol bevochtigd, eene roode kleur aannemen. Deze roode kleur kon door warmte niet verdreven worden.

De toevoeging van sporen van zuren, bases of zouten vermeerderde het geleidingsvermogen van den alcohol aanmerkelijk. Bij de electrolyse van alcohol van 0,7928 spec. gew. bij 19° temperatuur, die op 100 deelen één deel bijtende potasch bevatte, ving CONNELL, eene batterij van 60 elementen gebruikende, in minder dan 15 minuten aan de kathode 9 cubieke

1). LÜDERSDORFF, Pogg. Ann. 19, p. 79, 1830.
2). RITCHIE, Phil. trans. 1832, p. 285.
3). CONNELL, Pogg. Ann. 36, p. 489, 1835.

centimeters waterstof op. De electrolyt werd gedurende de ontleding roodachtig, ten gevolge van de afscheiding van een rood harsachtig ligchaam [1]). Tevens werd aan de positieve pool een neêrslag van koolzure potasch gevormd [2]).

Methylalcohol werd, ofschoon iets moeijelijker dan æthylalcohol, op soortgelijke wijze door den stroom ontleed [3]).

CONNELL trachtte te vergeefs den stroom eener batterij van 216 elementen door zuiveren æthylæther te voeren. Deze vloeistof isoleerde den stroom volkomen, zelfs wanneer zij sublimaat, chloorplatinum of chroomzuur opgelost hield [4]).

SCHÖNBEIN heeft alcohol en æther onder den vereenigden invloed van den galvanischen stroom en van fijn verdeeld platina gebragt [5]). Hij electrolyseerde bij voorbeeld een mengsel van één volumen water en twee volumina alcohol, welk mengsel hij door toevoeging

---

1). Hoogstwaarschijnlijk bestond het roode harsachtige ligchaam uit aldehydhars, die ik mede bij de electrolyse van melkzure potasch heb zien ontstaan. De aldehydhars wordt ook zonder electrolyse gevormd bij het oplossen van potasch in sterken alcohol.

2). CONNELL, Pogg. Ann. 36, p. 488.

3). Zie BECQUEREL, Elem. d'Electro-Chim., p. 443.

4). CONNELL, Pogg. Ann. 36, p. 492.

5). SCHÖNBEIN, Pogg. Ann. 47, p. 575, 1839.

van een weinig phosphorzuurhydraat beter geleidend had gemaakt. Als bij deze proef de twee electroden van platinadraad waren, werd aan de beide polen eener batterij van 16 elementen gas ontwikkeld; maar als de anode uit versch uitgegloeid platinaspons bestond, werd aan de anode geen gas afgezonderd. Bij een mengsel van gelijke volumina water, alcohol en gewoon zwavelzuur, onder dezelfde omstandigheden door den stroom ontleed, verkreeg SCHÖNBEIN hetzelfde resultaat.

SCHÖNBEIN heeft deze proef ook genomen met een mengsel van één volumen salpeterzuur van 1,35 spec. gewigt en één volumen alcohol. Aan twee electroden van platinaspons werd hoegenaamd geen gas ontwikkeld. Zoodra echter de kathode van platinaspons door eene kathode van platinadraad vervangen werd, ontbond deze laatste eene ruime hoeveelheid waterstof. Zoo dikwijls, bij de vermelde experimenten van SCHÖNBEIN, aan de positieve pool geen zuurstof vrijkwam, verspreidde de anode den reuk van acetal.

Eene positieve electrode van ijzerdraad scheidde uit de genoemde electrolyten (en zelfs ook uit die mengsel van salpeterzuur, alcohol en water, welke aan eene anode van platinadraad geen gas afzonderden) eene ruime hoeveelheid zuurstof af. SCHÖNBEIN zegt, dat

deze zuurstof ongeveer de helft van het volumen van het gasvormige kation innam. Op dien grond geloofde hij, dat het wegblijven der zuurstof-afscheiding, bij het gebruik eener positieve electrode van platina, niet aan de oxyderende eigenschappen der electrolytisch ontwikkelde zuurstof alleen kan worden toegeschreven, maar dat dit wegblijven voornamelijk moet worden verklaard uit de werking, welke het platina op zuurstof en alcohol uitoefent.

Ook eene anode van gouddraad zonderde gas af, doch minder dan eene anode van ijzerdraad.

Aan het einde zijner verhandeling wekt SCHÖNBEIN de scheikundigen op, om ook nog andere organische ligchamen aan den invloed van den galvanischen stroom te onderwerpen. „Verhältnissmässig wenige Versuche, — zoo zegt hij daar — sind, meines Wissens, bis jetzt gemacht worden, um die strömende Electricität auch in den Dienst der organischen Chemie herüberzuziehen. Ob nun gleich nicht die Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, dass auf diesem Gebiete das Volta'sche Agens die Bedeutung erlange, welche dasselbe in einem so ausgezeichneten Grade für die unorganische Chemie hat, so bin ich dennoch überzeugt, dass wir dermalen noch weit davon ontfernt sind, der Anwendung der Säule im organisch chemi-

schen Bereich diejenige Ausdehnung gegeben zu haben, deren sie fähig ist."

Tien jaren, nadat SCHÖNBEIN dezen wenk gegeven had, werden eenige electrolytische onderzoekingen van KOLBE bekend: onderzoekingen, die, gelijk men weet, voor de organische scheikunde van groot nut geweest zijn. Immers, bij de door KOLBE in het jaar 1849 ingestelde electrolyse der azijnzure en valeriaanzure potasch, zijn het methyl en het butyl voor het eerst in vrijheid gesteld.

Ik laat hier eene korte beschrijving van KOLBE's proeven volgen.

a. Electrolyse van azijnzure potasch [1]).

Bij de electrolyse eener verzadigde oplossing van azijnzure potasch, werden de volgende ligchamen afgezonderd: waterstof, koolzuur, een reukeloos brandbaar gas, en een naar æther riekend gas, dat door rookend zwavelzuur volkomen geabsorbeerd kon worden. Honderd volumina van het mengsel der gasvormige ionen bestonden, nadat dit mengsel van koolzuur be-

1). KOLBE, Ann. der Chem. u. Pharm. 69, p. 279.

vrijd was, bij eene van KOLBE's proeven uit:

63,8 vol. waterstof,
32,6 vol. methyl [1]),
2,1 vol. methyloxyde,
0,8 vol. riekend gas [2]),
0,7 vol. zuurstof.

Bij eene andere proef bevatte het mengsel der ionen, op

66 vol. waterstof,
28 vol. methyl.

Ten einde de beide ionen afzonderlijk op te vangen, ging KOLBE aldus te werk:

Hij plaatste op het open uiteinde van een ronden poreusen aarden pot, eene korte glazen buis even wijd als de pot zelf, en hij vereenigde beiden luchtdigt met een band van caoutchouc. Dit zamengestelde vat

1). Bij de aanwezigheid zelfs van de geringste hoeveelheid chloorkalium in de oplossing van azijnzure potasch, werd chloormethyl gevormd.

2). De hoeveelheid van dit riekende gas (waarschijnlijk azijnzuur methyloxyde) was te gering, om het door koude te condenseren. Overigens laat zich de opslorping van het riekend bestanddeel door zwavelzuur zeer goed uit de bekende eigenschappen van het azijnzuur methyloxyde verklaren. Het zwavelzuur, dat tot absorbtie van het riekend bestanddeel gediend had, was geel geworden; het werd bij verwarming bruin, onder ontwikkeling van azijnzure en zwaveligzure dampen.

werd met eene verzadigde oplossing van azijnzure potasch gevuld, en met eene kurk, die, door twee openingen, de positieve electrode van platinablik [1]) en eene glazen gasgeleidingsbuis doorliet, gesloten. Het geheele toestel werd geplaatst in een open glas, waarin zich dezelfde oplossing van azijnzure potasch en de negatieve electrode van koper bevonden. De beide electroden werden met de polen eener batterij van vier Bunsensche elementen verbonden.

Het gasvormige anion werd eerst door een met potaschloog gevuld kogelapparaat van koolzuur bevrijd, en daarna door een dergelijk apparaat met sterk zwavelzuur van het riekend bestanddeel ontdaan. De overgebleven gassen waren methyl [2]) en eene kleine hoeveelheid methyloxyde.

KOLBE stelt de electrolyse van de azijnzure potasch door de volgende vergelijking voor:

---

1). Is de anode van een oplosbaar metaal, zoo wordt aan de positieve pool het azijnzure zout van dat metaal gevormd. De azijnzure potasch wordt, volgens HITTORF (Pogg. Ann. 98, p. 30), bij de electrolyse in Ka en $C_4H_3O_3 + O$ gescheiden. Het Ka ontleedt dan, volgens hem, het water, zoodat aan de negatieve pool H en KaO vrijkomen.

2). Ook FRANKLAND heeft in het jaar 1849 het methyl, door de inwerking van zink op joodmethyl, in vrijheid gesteld (Ann. der Chem. u. Pharm. 71, p. 213).

$$KaO, C_4H_3O_3 + HO = C_2H_3 + 2CO_2 + KaO + H.$$

Als men in deze vergelijking de volumina uitdrukt, verkrijgt zij den volgenden vorm:

$$KaO, C_4H_3O_3 + HO = \begin{cases} C_2H_3 \ldots\ldots & 2 \text{ Vol.} \\ H \ldots\ldots & 2 \text{ Vol.} \\ 2CO_2 \ldots\ldots & 4 \text{ Vol.} \\ KaO \end{cases}$$

Volgens dit schema zou het mengsel der ionen gelijke volumina waterstof en methyl bevatten. En toch is uit de door KOLBE gevonden zamenstelling van het mengsel der gasvormige ionen gebleken, dat de waterstof ongeveer het dubbele volumen van het methylgas inneemt, zonder dat aan de positieve pool eene met deze overmaat van waterstof æquivalente hoeveelheid zuurstof wordt afgezonderd. KOLBE besluit hieruit, dat er aan de anode, behalve $C_2H_3 + 2CO_2$, ook zuurstof wordt afgescheiden, welke zich dan met een gedeelte van het aan diezelfde pool vrijgekomen methyl tot koolzuur en water verbindt [1]). Hij

1). Indien een gedeelte van het methyl zich met de aan de positieve pool afgezonderde zuurstof verbindt, moet er meer koolzuur gevormd worden, dan de bovenstaande formule aangeeft. En werkelijk heeft KOLBE aangetoond, dat er op één volumen methyl zich meer dan $2^1/_3$ volumina koolzuur afscheiden. De bedoelde formule nu verlangt op één volumen methyl twee volumina koolzuur.

gelooft, dat deze zuurstof afkomstig is van het water, hetwelk, altoos volgens hem, te gelijk met het zout door den stroom wordt ontleed; verder meent hij, dat men, door den stroom te verzwakken, deze waterontleding zou kunnen beletten.

Wat het ontstaan der bedoelde zuurstof betreft, is HITTORF van een ander gevoelen [1]). Hij meent namelijk, dat de zuurstof, die aan de positieve pool het methyl oxydeert, het anion van de goed geleidende bijtende potasch is, welk alcali men al zeer spoedig in den positieven poreusen pot aantreft [2]).

---

1). HITTORF, Pogg. Ann. 106, p. 361.

2). Diaphragma's van dierlijk vlies, papier of poreus aardewerk kunnen de twee deelen, waarin de electrolyt door den stroom gescheiden wordt, niet volkomen van elkander afgezonderd houden. MAGNUS (Pogg. Ann. 104, p. 553) heeft zich van zulk een diaphragma bediend, bij de electrolyse eener oplossing van $CuOSO_3$. Hij bezigde eene anode van platina en vond 30 tot 40% van het vrijgekomen zwavelzuur in de afdeeling der negatieve electrode. Hieruit maakt hij op, dat alleen van de zuurstof één geheel æquivalent naar de anode gaat, en dat slechts een gedeelte van de æquivalente hoeveelheid zwavelzuur zich naar de anode beweegt. Hij ziet in zijne proef eene wederlegging van de erkende wet, volgens welke het zout in Cu en SO_4 gesplitst wordt.

HITTORF verklaart echter de proef van MAGNUS op de volgende wijze: Het SO_3, dat nevens O aan de positieve pool wordt afgescheiden, verbindt zich terstond met HO tot de electrolyt HSO_4. In den poreusen tusschenwand komen alzoo

b. Electrolyse van valeriaanzure potasch.

Bij de electrolyse van valeriaanzure potasch bediende KOLBE zich van het volgende toestel [1]):

Hij nam een cylindervormig glas (12 duimen hoog en $2^1/_2$ duim wijd) en vulde het tot op $^5/_6$ van de hoogte met eene koude verzadigde en chloorvrije [2]) oplossing van valeriaanzure potasch. Hij sloot dit glas met eene kurk, die, door drie openingen, eene korte glazen buis van $^1/_2$ duim diameter, een koperdraad en een platinadraad doorliet. Het einde der korte buis, dat buiten het glas uitstak, werd van eene kurk voorzien, waarin eene glazen gasgeleidingsbuis luchtdigt paste. In het vat was de koperdraad met een cylindrisch gebogen en tegen den glaswand aansluitend

---

de oplossingen van $CuSO_4$ en HSO_4 der anode-cel, en de oplossing van $CuSO_4$ der kathode-cel met elkander in aanraking. H en Cu bewegen zich nu beiden naar de kathode en verbinden zich met het SO_4 van het $CuSO_4$. Aldus verklaart HITTORF het aanwezig zijn van het vrije zwavelzuur in de kathode-cel. Volgens hem wordt op dezelfde wijze bij de electrolyse van azijnzure potasch het alcali naar de anode gevoerd.

1). KOLBE, Ann. der Chem. u. Pharm. 69, p. 257.

2). De aanwezigheid van chloorkalium in de electrolyt deed daarin nog onbekende chloorhoudende ontledingsproducten ontstaan.

stuk koperblik verbonden, terwijl de platinadraad met eenen minder wijden cylinder van platinablik vereenigd werd. De twee metalen cylinders werden in het vocht door middel van eenen dunnen glazen ring voor onderlinge aanraking beveiligd. De beide draden, waarvan de gedeelten, die door de kurk gingen, in dunne glazen buizen gesmolten waren, werden met de polen eener batterij van 4 à 6 Bunsensche elementen in verbinding gebragt: de koperdraad met de negatieve pool, en de platinadraad met de positieve [1]).

Aan de beide electroden had eene levendige gasontwikkeling plaats. Op de oppervlakte van de electrolyt werden spoedig gele olieachtige droppels zigtbaar. Na verloop van eenige uren was de zoutoplossing met eene 1/4 duim hooge laag van het gele olieachtige ligchaam bedekt. De afgescheiden vloeistof werd van tijd tot tijd opgezogen door middel van eene pipet, die in de door de kurk omsloten buis gebragt werd. Om ook nog van deze vloeistof het vlugtige gedeelte op te vangen, dat te gelijk met de ontwikkelde gassen uit de glazen gasgeleidingsbuis ontsnapte, werden deze gassen gevoerd

1). Het geheele ontledingstoestel werd in een vat met ijskoud water geplaatst. In eene slechts weinig verwarmde oplossing van valeriaanzure potasch heeft de electrolyse geheel anders plaats dan in eene koude oplossing.

door eene wijde U-vormige buis, die door een koudmakend mengsel van — 16° omgeven was.

Aan de negatieve pool kwam, blijkens opzettelijk genomen proeven, zuivere waterstof vrij. De aan de positieve pool ontwikkelde gassen waren koolzuur en butylen; zij bevatteden geen spoor van zuurstof en lieten zich zonder gevaar van explosie aansteken. Ook aan de positieve pool werd de reeds vermelde olieachtige vloeistof afgescheiden. Deze laatste was een mengsel van butyl en valeriaanzuur butyloxyde; door middel van chloorcalcium gedroogd, had zij een kookpunt, dat van 100° tot 160° steeg.

De ligte, aan de positieve pool afgezonderde vloeistof werd geruimen tijd met eene alcoholische kaliloog gekookt, terwijl het apparaat zóó was ingerigt, dat de vlugtig geworden dampen, na gecondenseerd te zijn, weder in het kokende vocht terugvloeiden. Door deze bewerking werd het valeriaanzuur butyloxyde in valeriaanzure potasch en butylalcohol veranderd. Het afgekoelde vocht, met eene groote hoeveelheid water behandeld, werd na eenigen tijd door eene heldere laag eener ætherische olie bedekt. Deze olie, herhaaldelijk met water geschud, en door chloorcalcium gedroogd en gedestilleerd, had een constant kookpunt van 108°; zij destilleerde

onveranderd over, en brandde, aangestoken zijnde, met eene heldere vlam. Haar specifiek gewigt bij 18° bedroeg 0,694; dat van haren damp 4,053. De verbranding met koperoxyde gaf voor deze ætherische olie de zamenstelling C_8H_9. KOLBE noemde dit ligchaam valyl. Tegenwoordig heet het butyl.

De alcoholische kaliloog, waarmede de electrolytisch afgezonderde olie gekookt was, bevatte valeriaanzure potasch en hoogstwaarschijnlijk ook butyloxydehydraat.

Het riekende gas, dat aan de positieve pool ontwikkeld was, had de procentische zamenstelling van het zwaar koolwaterstofgas, doch daarvan het dubbele specifieke gewigt. Deze koolwaterstof (butylen) was blijkbaar, even als het valeriaanzuur butyloxyde, een secundair oxydatieproduct van het butyl. De electrolyse der valeriaanzure potasch kan alzoo voorgesteld worden door de volgende vergelijkingen [1]):

---

1). De valeriaanzure potasch was, na eene electrolyse van eenige uren, grootendeels overgegaan in een mengsel van neutrale en dubbel-koolzure potasch, welk laatste zout tegen het einde der ontleding meestal kristallijn werd uitgescheiden.

De valeriaanzure soda liet zich niet even gemakkelijk als het potaschzout ontleden, daar de bij de electrolyse gevormde dubbel-koolzure soda door hare afscheiding den stroom aan-

I. $KaO, C_{10}H_9O_3 + HO = C_8H_9 + 2CO_2 + KaO + H.$

II. $C_8H_9 + O = C_8H_8$ (butylen) $+ HO.$

III. $C_8H_9 + C_{10}H_9O_3 + O = C_8H_9O, C_{10}H_9O_3.$

Behalve de azijnzure en valeriaanzure potasch, zijn nog twee andere vetzure alcaliën aan den invloed van den galvanischen stroom onderworpen.

BRAZIER en GOSSLETH hebben in het jaar 1850 de waterige oplossingen van capronzure en oenanthylzure potasch met eene batterij van zes Bunsensche elementen ontleed [1]).

Bij de electrolyse der capronzure potasch bestonden de ontwikkelde gassen hoofdzakelijk uit koolzuur en waterstof. Bovendien werd eene olieachtige vloeistof afgezonderd, die bij eene temperatuur van 125° tot 160° kookte. Deze vloeistof, in eene retort met eene alcoholische potaschoplossing gekookt en gedestilleerd, liet in de retort capronzure potasch achter. Het destillaat, met eene overmaat van water behandeld, scheidde een geurig riekend vocht af, dat bij eene temperatuur

merkelijk verzwakte, en de ontleding na eenigen tijd bijna geheel deed ophouden.

1). BRAZIER en GOSSLETH, Ann. der Chem. u. Pharm. 75, p. 249, 1850.

van 150° tot 160° den dampvorm aannam. Het destillaat, dat bij 155° was overgegaan, had de zamenstelling van het amyl ($C_{10}H_{11}$) [1]).

Bij de electrolyse van oenanthylzure potasch kwamen insgelijks koolzuur, waterstof en eene naar æther riekende vloeistof vrij. Het kookpunt dezer laatste steeg van 130° tot 230°. Bij de destillatie der afgescheiden vloeistof met eene alcoholische potaschoplossing, bleef in de retort oenanthylzure potasch achter. Het destillaat met water vermengd scheidde een olieachtig vocht af, dat bij eene temperatuur van 170° tot 210° kookte. Het vocht, bij de temperatuur van 202° overgehaald, had een constant kookpunt en de zamenstelling van het capryl ($C_{12}H_{13}$).

De dampen, welke beneden de temperatuur van 202° overgingen, werden verdigt tot eene olie, die aromatisch riekte, zoet smaakte, bij 175° kookte en $C_{12}H_{12}$ tot zamenstelling had.

1). Het is bekend, dat omstreeks denzelfden tijd, waarin BRAZIER en GOSSLETH de capronzure potasch electrolyseerden, FRANKLAND het amyl verkreeg, door de inwerking van zink op joodamyl (FRANKLAND, Ann. der Chem. u. Pharm. 74, p. 41).

Later heeft ook WURTZ bij de electrolyse van capronzure potasch het amyl afgezonderd (WURTZ, Ann. d. Chem. u. Pharm. 105, p. 51).

Ook enkele zouten van andere organische zuren zijn onder den invloed van den galvanischen stroom gebragt. Ik zal daarvan eenige voorbeelden vermelden.

1. Electrolyse van benzoëzure potasch.

Eene geconcentreerde oplossing van benzoëzure potasch, aan de werking van den stroom eener batterij van 20 Bunsensche elementen onderworpen, ontwikkelde, volgens KOLBE, aan de positieve pool zuurstof, en aan de negatieve pool waterstof, zonder dat het benzoëzuur in nadere bestanddeelen verviel. Evenwel werd, bij lang voortgezette electrolyse, de electrolyt een weinig bruin gekleurd [1]).

Ook MATTEUCCI heeft zich met de electrolyse der waterige oplossingen van eenige neutrale benzoëzure zouten bezig gehouden [2]). Bij de electrolyse van benzoëzure potasch, en bij die van benzoëzuren kalk, vond hij, dat de aan de twee polen afgescheiden gassen met elkander æquivalent waren en volkomen gelijk aan die, welke gedurende denzelfden tijd in een op den weg van den stroom geplaatsten voltameter waren afgezonderd. Ook

1). KOLBE, Lehrb. d. Org. Chem. II, p. 57.
2). MATTEUCCI, Ann. de Chim. et de Phys. 74, p. 101. 1840.

bij de electrolyse van benzoëzuur zinkoxyde bleek het op de kathode neêrgeslagen zink met de aan de anode ontbonden zuurstof æquivalent te zijn.

2. Electrolyse van zuringzure, mierenzure en wijnsteenzure potasch.

MARTENS ontleedde door eenen krachtigen galvanischen stroom eenige zouten van organische zuren, en hij bevond, dat die organische zuren door de aan de positieve pool vrijkomende zuurstof langzaam geoxydeerd werden [1]). Zoo werd bij de electrolyse van eene oplossing van zuringzure potasch, en bij die van eene oplossing van mierenzure potasch, aan de positieve pool koolzuur afgezonderd. Neutrale wijnsteenzure potasch scheidde aan de anode een mengsel van koolzuur en kooloxyde af.

3. Electrolyse van barnsteenzure en melkzure potasch.

Eene verzadigde oplossing van barnsteenzure potasch onderging, volgens KOLBE, aan de positieve pool eene

1). Jahresb. über die Fortschritte der Chemie etc. 1853, p. 407.

oxydatie, ten gevolge waarvan het barnsteenzuur in koolzuur en methyloxyde verviel [1]).

KOLBE heeft ook melkzure potasch geëlectrolyseerd en daarbij opgemerkt, dat het melkzuur aan de positieve pool, even als bij vele andere oxydatieprocessen, aldehyd en koolzuur gaf [2]).

4. Electrolyse van ætherozwavelzure, amyloxyd-zwavelzure en amyloxyd-phosphorzure potasch.

De ætherozwavelzure potasch ($KaOC_4H_5O, 2SO_3$) werd, volgens GUTHRIE [3]) en HITTORF [4]), door den stroom in Ka en ($C_4H_5O, SO_3 + SO_3 + O$) gescheiden. Aan de negatieve pool kwamen alleen waterstof en bijtende potasch vrij, terwijl aan eene anode van platina zwavelzuur, zuurstof en oxydatieproducten van het æthyloxyde (aldehyd en koolzuur) werden afgezonderd. Was de anode van geamalgameerd zink, dan werd zij met eene laag van een vast ligchaam (waarschijnlijk zinkoxydehydraat) bedekt, welke laag

1). KOLBE, Lehrb. der Org. Chem. II, p. 402.
2). KEKULÈ, Lehrb. der Org. Chem. I, p. 748.
3). GUTHRIE, Ann. d. Chem. u. Pharm. 99, p. 64.
4). HITTORF, Pogg. Ann. 106, p. 531.

de geleiding van den stroom aanmerkelijk verminderde [1]).

GUTHRIE heeft ook de amyloxyd-zwavelzure potasch aan den invloed van den stroom onderworpen, en hij heeft daarbij opgemerkt, dat aan de kathode geene andere ligchamen dan waterstof en bijtende potasch vrijkwamen, en dat aan de anode van platina zwavelzuur, zuurstof en oxydatieproducten van het amyloxyde (valeriaanzuur) werden in vrijheid gesteld [2]).

GUTHRIE heeft mede waargenomen, dat amyloxyd-phosphorzure potasch aan de positieve pool phosphorzuur, zuurstof en valeriaanzuur deed afscheiden.

5. Electrolyse van chloorkool-onderzwavelzure potasch.

KOLBE heeft de chloorkool-onderzwavelzure potasch

1). GUTHRIE zegt van de anode van zink: „Am + Pol wurde gar kein Gas frei; auch war weder Aldehyd, noch Schwefelsäure zu entdecken. Es überzog sich alsbald mit einem Häutchen von ätherschwefelsaurem Zinkoxyd, welches die Leitung des Stromes allmählich hinderte." HITTORF doet echter opmerken, dat het ætherozwavelzuur zinkoxyde in water oplosbaar is. Hij meent alzoo, dat het aan de anode gevormde ætherozwavelzuur zinkoxyde, door de aan de kathode vrijgekomen bijtende potasch, ontleed is geworden, en dat daardoor aan de anode zinkoxydehydraat is neêrgeslagen.

2). GUTHRIE, Ann. der Chem. u. Pharm. 99, p. 66.

($KaO, C_2Cl_3S_2O_5$) geëlectrolyseerd [1]). Aanvankelijk werd aan de negatieve pool geen waterstof ontwikkeld, terwijl aan de positieve pool zoutzuur en zwavelzuur vrijkwamen. Evenwel, nadat de electrolyse eenigen tijd geduurd had, scheidde de negatieve pool wel waterstof af, en werden er aan die pool octaëders van overchloorzure potasch zigtbaar.

De oxydatie aan de positieve pool, kan door deze vergelijking worden voorgesteld:

$$KaO, C_2Cl_3S_2O_5 + 12O = KaOClO_7 + 2SO_3 + 2CO_2 + 2Cl.$$

De volgende proeven hebben betrekking op de electrolyse van de zouten der alcaloïden.

PELLETIER en COUERBE leidden eenen krachtigen stroom door eene oplossing van opium. Er vertoonden zich talrijke witte vlokken aan de negatieve pool. Deze vlokken bleken bij nader onderzoek zuivere morphine te zijn. Aan de positieve pool werd mecoonzuur afgescheiden [2]).

---

1). KOLBE, Ann. der Chem. u. Pharm. 64, p. 236. 1847.

2). BECQUEREL deze proef van PELLETIER en COUERBE beschrijvende, zegt (Elém. d'Electro-Chimie, p. 441): „ainsi tout tend donc à prouver que la morphine existe toute formée dans l'opium, puisque pour l'obtenir on n'a employé ni acide ni alcali." Ik geloof echter niet, dat de electrolyse, noch ook

De zwavelzure zouten van strychnine, morphine, chinine, brucine en narcotine werden door MATTEUCCI in hunne waterige, min of meer zure oplossingen tusschen twee electroden van platina geëlectrolyseerd [1]). Hij bediende zich van 4 à 8 elementen en verkreeg steeds aan de negatieve pool het alcaloïde met waterstof en aan de positieve pool het zuur met zuurstof. Het gasvormige anion nam altijd minder ruimte in dan de zuurstof, die gelijktijdig in een op den weg van den stroom geplaatsten voltameter afgescheiden werd. Het aan de positieve pool ontbonden gas was in de meeste gevallen zuivere zuurstof. Bij de electrolyse van sulphas chinini evenwel vond MATTEUCCI, in 7,4 cubieke centimeters van het gasvormige anion, 6,9 cubieke centimeters stikstof.

De hoeveelheid van het aan de negatieve pool neêrgeslagen alcaloïde was altijd te klein, om met de aan die pool ontwikkelde waterstof æquivalent te kunnen zijn. MATTEUCCI vermoedt derhalve, dat bij de electrolyse der waterige oplossing van een alcaloïdezout het zout en het water te gelijk ontleed worden, en dat de

enige andere scheikundige ontleding, ons bekend kan maken met de ligchamen, zooals die in zamengestelde scheikundige verbindingen als zelfstandige groepen voorkomen.

1). MATTEUCCI, Ann. de Chim. et de Phys. 74, p. 106, 1840.

som van de ontledingsproducten dier twee ligchamen æquivalent is met de zuurstof en met de waterstof, welke in een op den weg van den stroom geplaatsten voltameter ontwikkeld worden.

Ook BRANDE heeft de electrolyse van de zouten der alcaloïden nagegaan [1]). Hij maakte daarbij gebruik van de bekende methode, waardoor SEEBECK en BERZELIUS met VON PONTIN het ammoniumamalgama hadden verkregen [2]). Het mogt hem echter niet gelukken, de amalgamata van de hypothetische radicalen: morphinium, chininium enz. te zien ontstaan.

Dezelfde methode werd door HOFMANN bij de electrolyse van het tetræthylammoniumoxyde gevolgd; doch ook hij nam daarbij, zooals hij zich uitdrukt, slechts eene vermeerderde waterontleding waar [3]).

Aangaande de reducerende werking van de aan de negatieve pool afgezonderde waterstof bij de electrolyse van organische ligchamen, is nog slechts weinig bekend

Nitrobenzol en nitronaphtaline, in alcoholische oplossing door SCHLAGDENHAUFFEN aan den invloed van den galvanischen stroom onderworpen [4]), gaven

1). BRANDE, Pogg. Ann. 22, p. 308. 1831.
2). Over deze methode is in § 8 gesproken.
3). HOFMANN, Ann. der Chem. u. Pharm. 78, p. 265.
4). SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. de pharm. et de chim. 31, p. 410.

aan de negatieve pool aniline en naphtylamine [1]:

$C_{12}H_5NO_4$ (nitrobenzol) $+ H_6 = C_{12}H_7N$ (aniline) $+ 4HO$.

$C_{20}H_7NO_4$ (nitronapht.) $+ H_6 = C_{20}H_9N$ (naphtyla.) $+ 4HO$.

Volgens KOLBE was er aan geene der beide electroden eenige gasontwikkeling te bespeuren, toen trichloorazijnzure potasch, in water opgelost en tusschen twee electroden van zink geplaatst, den stroom van twee Bunsensche elementen geleidde. Aan de kathode, namelijk, verbond de waterstof zich voor de eene helft met het chloor van het trichloorazijnzuur tot zoutzuur. De andere helft der waterstof trad in het zuur en vormde gewoon azijnzuur:

$$KaO, C_4Cl_3O_3 + 6\,H = KaO, C_4H_3O_3 + 3\,HCl.$$

De zuurstof, aan de positieve pool vrijgekomen, oxydeerde het zink der electrode tot zinkoxyde, welk oxyde als een wit poeder in de oplossing bleef zweven [2].

SCHLAGDENHAUFFEN ging op de volgende wijze te werk: Hij bragt het te onderzoeken ligchaam in eene der poreuse potten van eene uit meerdere elementen bestaande gesloten Bunsensche batterij, terwijl al de overige poreuse potten met salpeterzuur gevuld waren. In het te onderzoeken ligchaam dompelde de negatieve kool.

1). Het is bekend, dat nitrobenzol en nitronaphtaline, met ijzer en azijnzuur behandeld, op dezelfde wijze gereduceerd worden.

2). KOLBE, Lehrb. der Org. Chem. I, p. 654.

§ 15.

Ontledingscel, waarvan ik mij bij de electrolyse van organische ligchamen meestal bediende.

Voordat ik de proeven, door mij op organische ligchamen genomen, mededeel, meen ik eene korte beschrijving te moeten geven van het werktuig, daartoe meestal door mij gebezigd. Het apparaat is van weinig zamengestelden aard.

De electrolyt werd in een poreusen aarden pot (van 3,5 Ned. duim diameter en 7,6 Ned. duim hoogte) gedaan, en deze pot werd met eene stop van caoutchouc gesloten, die eenen platinadraad en eene glazen gasgeleidingsbuis doorliet. Het geheele toestel werd daarna geplaatst in een glas, dat dezelfde electrolyt bevatte, en toegemaakt werd met eene kurk, die, door drie openingen, den poreusen pot, eenen tweeden platinadraad en eene tweede gasgeleidingsbuis doorliet. De twee genoemde, buiten de ontledingscel uitstekende platinadraden waren binnen in de ontledingscel elk met eene

electrode van platinablik vereenigd; daarbuiten werden zij verbonden met de polen der galvanische batterij.

De electrolyt werd dus door een poreusen wand in tweeën gescheiden. De beide ionen konden derhalve afzonderlijk onderzocht worden.

Tot voorkoming van misverstand zij hier gezegd, dat ik het deel der ontledingscel, dat de positieve electrode bevatte, de positieve cel zal noemen, en het andere deel de negatieve cel.

Daar mijn onderzoek doorgaans meer het gasvormige anion dan het gasvormige kation betrof, en de sluiting van den poreusen pot altijd volkomen was, maar die van het buitenste glas somtijds gebrekkig, zoo heb ik in de meeste gevallen de positieve pool met het platinablik van den aarden pot verbonden.

Het spreekt van zelf, dat, zoo alleen het anion onderzocht moest worden, de afsluiting der negatieve cel onnoodig was. Wilde ik alleen het kation opvangen, dan werd de poreuse pot als negatieve cel gebruikt, en kon de buitenste cel ongesloten blijven.

Zoo ik het een of ander verschijnsel om eene der beide electroden wenschte waar te nemen, bragt ik de electrode in het buitenste glas, daar het platinablik in den poreusen pot natuurlijk niet gezien kon worden.

De aarden potten, waarvan ik mij bediend had, werden steeds zorgvuldig met water uitgespoeld, eenige dagen onder die vloeistof bewaard, en daarna goed uitgegloeid, om ze zonder bezwaar bij eene volgende electrolyse weder te kunnen gebruiken.

De electrische endosmose was in de beschreven ontledingscel zeer duidelijk.

Het vocht, door die endosmose van de positieve cel naar de negatieve gevoerd, was soms zóó overvloedig, dat de gasgeleidingsbuis der laatst genoemde cel meer van de electrolyt dan van het gasvormige kation afvoerde.

Deze electrische endosmose was niet slechts hinderlijk bij het verzamelen van het aan de negatieve pool ontwikkelde gas (welk gas nogtans door een Liebigsch bolapparaat van de meêgevoerde vloeistof kon bevrijd worden); maar zij maakte ook het volumen van het in een bepaalden tijd opgevangen anion kleiner dan dat hetwelk in dienzelfden tijd aan de positieve pool werd afgescheiden. Evenzoo werd de hoeveelheid van het in een bepaalden tijd uit de ontledingscel gestroomde kation grooter dan de hoeveelheid, in denzelfden tijd aan de kathode afgezonderd.

Wanneer de juiste verhouding der volumina van

de gasvormige ionen bepaald moest worden, werd eerst, ten einde naar de bestanddeelen van het gasvormige anion te zoeken, de hierboven beschreven ontledingscel gebruikt. Daarna werd in eene andere cel, die niet door een poreusen wand in tweeën gescheiden was, de electrolyt tusschen dezelfde electroden en door denzelfden stroom ontleed, en werd de zamenstelling van het uit die cel ontwijkende mengsel der gasvormige ionen onderzocht. Na aftrek der bestanddeelen van het anion van die van het mengsel der ionen, werden de zamenstelling van het gasvormige kation en de verhouding der volumina van de gasvormige ionen bekend.

Als de bestanddeelen der gasvormige ionen reeds gevonden waren, of niet onderzocht behoefden te worden, kon men met een voltameter (denzelfden, waardoor gewoonlijk de zamenstelling van het water electrolytisch wordt aangewezen) de verhouding van de volumina der gasvormige ionen bepalen.

ELECTROLYSE VAN ORGANISCHE ZUREN.

§ 16.

Electrolyse van mierenzuur.

---

a. Electrolyse van mierenzuur tusschen twee electroden van platinablik.

Ik vulde de in de vorige paragraaph beschreven ontledingscel met mierenzuur, dat eene kleine hoeveelheid water bevatte, en ik leidde den stroom eener batterij van zes Bunsensche elementen door de electrolyt.

Aanvankelijk had er na het sluiten van den stroom aan de negatieve electrode, in de buitenste cel zigtbaar, geene werking hoegenaamd plaats. Eerst na eenige seconden begonnen de beide polen gas te ontwikkelen. Deze gasafzondering was het levendigst aan de randen van het platinablik.

Het gasvormige kation, dat de dubbele ruimte van

het gasvormige anion innam, was brandbaar; het anion was onbrandbaar en onderhield ook de verbranding niet. Kalkwater, waardoor ik het anion voerde, werd troebel.

Het aan de positieve pool vrijgekomen gas, door natronkalk van koolzuur bevrijd, bleek de verbranding te onderhouden.

Ten einde de zamenstelling van het gasvormige anion naauwkeuriger te bepalen, bragt ik eene grootere hoeveelheid van dit gas in eene lange verdeelde buis boven kwik. Eerst werd het koolzuur door bijtende potasch opgeslorpt, en daarna de zuurstof door pyrogalluszure potasch.

335 volumina [1]) verminderden, na absorbtie van het CO_2, tot

123 volumina, die, na het wegnemen van de O,

9 volumina overlieten van een onbrandbaar gas.

Dit onbrandbaar residu was hoogstwaarschijnlijk stikstof, afkomstig uit de dampkringslucht, die misschien uit de ontledingscel of te gelijk met de absorbtie-middelen in de buis gekomen was.

1). De volumina zijn, zoowel hier als bij mijne volgende proeven, tot 760m.m. barometerdrukking en 0° temperatuur herleid.

Het anion bestond dus uit

212 volumina CO_2, en

114 volumina O,

hoeveelheden, die ongeveer tot elkander staan als 2 : 1.

De electrische endosmose was bij deze electrolyse zeer merkbaar. Toen ik met eene batterij van acht Bunsensche elementen werkte, viel zij nog meer in het oog, en werd het vocht uit de negatieve cel door de gasgeleidingsbuis naar buiten gedreven.

---

6. Electrolyse van mierenzuur tusschen twee electroden van platinadraad.

Ik deed sterk mierenzuur in eene wijde reageerbuis, en sloot deze buis met eene kurk, die behalve de twee electroden van platinadraad ook nog eene glazen gasgeleidingsbuis doorliet.

Aan de beide electroden, met eene batterij van zes Bunsensche elementen verbonden, had eene levendige gasontwikkeling plaats.

Het uit de gasgeleidingsbuis ontsnappende mengsel der ionen was reukeloos, het maakte kalkwater troebel, en, aangestoken zijnde, ontbrandde het met een knal.

14 volumina van het gedroogde gasmengsel, in eene verdeelde buis boven kwik opgevangen, verminderden, na absorbtie van het koolzuur, tot 9,6 volumina; deze 9,6 volumina lieten, na opslorping van de zuurstof, 8,5 volumina waterstof over.

Het gasmengsel bestond dus uit de volgende hoeveelheden:

4,4 volumina koolzuur,
1,1 " zuurstof, en
8,5 " waterstof.

Deze hoeveelheden staan ongeveer tot elkander als 4 : 1 : 8.

Het anion was dus zamengesteld uit 4 vol. CO_2 en 1 vol. O, het kation uit 8 volumina H, zoodat het kation veel minder dan het dubbele volumen van het anion innam.

Dit laatste zou ons het secundair verschijnsel doen vermoeden, dat een gedeelte van de aan de negatieve electrode ontwikkelde waterstof de electrolyt had gereduceerd.

Na het ophouden der electrolyse heb ik echter in de electrolyt geen secundair product gevonden.

Uit de twee medegedeelde proeven is gebleken, dat, bij de electrolyse van mierenzuur door den stroom eener

batterij van zes Bunsensche elementen, geheel andere ligchamen aan de twee electroden van platinablik zijn vrijgekomen, dan aan de twee polen van platinadraad.

Men heeft, zooals bekend is, ook bij andere electrolysen, die met secundaire verschijnsels gepaard gaan, resultaten als het hier vermelde verkregen. De hoeveelheid der secundaire producten hangt steeds van den vorm en de grootte der electroden af; met andere woorden: zij wijzigt zich naar de intensiteit van den stroom op de plaats der ontleding.

---

§ 17.

Electrolyse van azijnzuur en eenige andere vetzuren.

Naarmate in de algemeene formule $C_nH_nO_4$ der vetzuren, de n grooter waarde verkrijgt, geleiden deze zuren slechter den galvanischen stroom.

De stroom eener batterij van zes Bunsensche elementen ontleedde het sterke mierenzuur vrij gemakkelijk, doch het sterke azijnzuur veel moeijelijker. Om bij de electrolyse van azijnzuur uit de ontledingscel, § 15 beschreven, en die nu met eene batterij van zes Bunsensche elementen verbonden was, eenig gas te kunnen opvangen, was het noodig, ijsazijn met water te vermengen, totdat het specifiek gewigt der vloeistof 1,026 bedroeg [1]).

Het gasvormige kation was brandbaar; het gasvormige anion niet. Dit laatste onderhield echter de verbranding. Met eene oplossing van bijtende potasch in aanraking gebragt, nam het in 16 uren niet in volumen af.

1). Om de te electrolyseren oplossingen van lucht te bevrijden, kookte ik ze steeds vóór de electrolyse uit.

Het anion bevatte noch koolzuur, noch brandbare gassen, en, hoe vreemd het schijne, het bleek alzoo, dat het enkel zuurstof was.

Valeriaanzuur werd door den stroom eener batterij van zes Bunsensche elementen bijna niet ontleed.

Ten einde bij de electrolyse van het valeriaanzuur aan de beide polen eenige zelfs onbeduidende gasontwikkeling te doen plaats hebben, was ik genoodzaakt, de twee electroden van platinadraad zeer digt bij elkaâr te brengen.

De hoeveelheid van het afgezonderde gas was voor een onderzoek te gering.

Ofschoon het boterzuur den stroom iets beter geleidde, mogt het mij echter evenmin gelukken, de zamenstelling van de gassen te bepalen, die in kleine hoeveelheden aan de beide polen waren vrijgekomen.

Palmitinezuur en stearinezuur in gesmolten toestand isoleerden den stroom eener batterij van acht Bunsensche elementen volkomen. Een tusschen de pooldraden geplaatste voltameter vertoonde geene de minste gasontwikkeling.

---

§ 18.

Electrolyse van benzoëzuur.

Het benzoëzuur, in een open vat bij eene temperatuur van 121° gesmolten, geleidde den stroom eener batterij van acht Bunsensche elementen niet.

Ten einde de snelle verdamping van het in een open vat gesmolten benzoëzuur te beletten, en de proef dus rustig te kunnen doen, maakte ik gebruik van de eigenschap van het benzoëzuur, om, onder water, reeds beneden de temperatuur van 100 graden, te smelten.

Eene glazen buis van één duim diameter werd aan het eene uiteinde van eene kurk, die twee electroden van platinadraad doorliet, voorzien; zij werd daarna met benzoëzuur en water gevuld, en eindelijk aan het andere uiteinde door eene kurk, waarin eene glazen gasgeleidingsbuis paste, gesloten.

Deze ontledingscel, met het uiteinde, dat het eerst gesloten was geworden, naar beneden gekeerd, werd in haar geheel in een waterbad van 100° geplaatst. De electroden

werden met eene batterij van zes Bunsensche elementen verbonden.

Het gesmolten benzoëzuur bezonk in het water. De electroden kwamen alleen in aanraking met het onderliggend benzoëzuur, niet met het water.

Aan geene der beide polen bespeurde ik eenige gasontwikkeling. Evenmin vertoonde de voltameter, op den weg van den stroom geplaatst, eenige ontleding.

Nu het gebleken was, dat gesmolten benzoëzuur den stroom van zes Bunsensche elementen niet geleidde, beproefde ik de electrolyse van de in koud water verzadigde oplossing van benzoëzuur.

De electrolyt werd in eene wijde reageerbuis gedaan, en deze buis werd gesloten met eene kurk, waarin drie openingen waren, twee voor de electroden van platinadraad, en ééne voor eene glazen gasgeleidingsbuis. De electroden werden met de polen eener batterij van zes Bunsensche elementen vereenigd.

Aan beide electroden had gasontwikkeling plaats; doch aan geene van beiden werd eenig vast ligchaam afgescheiden. Bij deze electrolyse schijnt alzoo geen benzoëzuur-anhydrid gevormd te zijn; immers, indien er benzoëzuur-anhydrid ontstaan was, zou dit waarschijnlijk als een onoplosbaar ligchaam aan de anode

zijn afgezonderd [1]). — Volgens het thans vrij algemeen aangenomen gevoelen, wordt in het verdunde zwavelzuur het SO_3HO door den stroom in H en $SO_3 + O$ gescheiden, en komt er, door de groote verwantschap van het SO_3 tot water, geen anhydrisch zwavelzuur maar zwavelzuurhydraat vrij. Op die wijze evenwel zou het wegblijven van het anhydrid bij de electrolyse van het benzoëzuur niet verklaard kunnen worden; het benzoëzuur-anhydrid toch heeft, zooals men weet, geene groote verwantschap tot het water, en kan alleen door langdurig koken daarmede verbonden worden.

Wij zullen later zien, dat, ook bij de electrolyse van andere organische zuren en bij die hunner zouten, de anhydriden der zuren niet vrijkomen.

Ik keer nu tot mijne proef terug. Er had geene krachtige ontleding plaats. De gasontwikkeling was nogtans aan beide polen voldoende, om de vereenigde ionen boven kwik op te vangen. Het mengsel der gasvormige ionen gaf, aangestoken zijnde, een knal, en nam niet in volumen af, nadat het twee dagen lang,

1). Ik zou hier stelliger spreken, indien ik volkomen zeker was van de onoplosbaarheid van het benzoëzuur-anhydrid in eene oplossing van benzoëzuurhydraat.

in eene verdeelde buis boven kwik, met bijtende potasch in aanraking was geweest. Het gasvormige anion bevatte dus geen koolzuur.

Toen ik eene verzadigde waterige oplossing van benzoëzuur in een voltameter door den stroom eener batterij van zes Bunsensche elementen ontleedde, werd er aan de negatieve pool juist tweemaal zooveel gas als aan de positieve pool ontwikkeld. Ik nam in de electrolyt geen secundair verschijnsel waar, maar wel zag ik, dat de negatieve electrode van platinadraad, na verloop van eenige uren, donker zwart werd. De zwarte kleur verdween langzamerhand, toen de uit het vocht genomen en goed afgespoelde platinadraad een paar uren lang aan lucht en licht werd blootgesteld. Bij de electrolyse van het wijnsteenzuur zal ik op dezen zwarten aanslag terugkomen.

---

§ 19.

Electrolyse van kaneelzuur.

Eene koude verzadigde waterige oplossing van kaneelzuur geleidde den stroom zeer slecht.

Ik bragt de oplossing in een gewoon waterontledingsapparaat, en verbond de twee electroden van platinadraad met de polen eener batterij van vijf Bunsensche elementen. Na verloop van eenige uren hadden zich boven de anode 1,6 C.C. gas verzameld, en boven de kathode 4,8 C.C. Het gasvormige kation nam alzoo juist driemaal zooveel ruimte in als het gasvormige anion. Toen ik, na het einde der electrolyse, in de kaneelzuuroplossing, waarboven het gasvormige anion was opgevangen, eene overmaat van bijtende potasch bragt, zag ik het volumen van het gasvormige anion verminderen. Het overgebleven gas werd door pyrogalluszure potasch volkomen geabsorbeerd. Het gasvormige anion bestond alzoo uit een mengsel van koolzuur en zuurstof.

Aan de positieve pool werden gedurende de electro-

lyse kleine en sierlijk vertakte witte kristallen afgescheiden, welke gemakkelijk in kouden alcohol oplosten, en aan die vloeistof eene zwak zure reactie gaven. Met loodsuperoxyde en verdund salpeterzuur behandeld, verspreidden deze kristallen den kennelijken reuk van bitter-amandelolie. Het vaste anion was dus hoogstwaarschijnlijk kaneelzuur ($C_{18}H_8O_4$), en stellig geen kaneelzuur-anhydrid ($C_{18}H_7O_3$), zooals men misschien zou hebben verwacht. Doch hierover later.

Bij de electrolyse van kaneelzure soda (zie pag. 168) zag ik het aldehyd van het benzoëzuur in groote hoeveelheid gevormd worden; doch bij de electrolyse van het kaneelzuur in vrijen toestand nam ik deze afscheiding niet waar. Ik mag hier echter niet verzwijgen, dat ik slechts eene zeer geringe hoeveelheid kaneelzuur ter mijner beschikking had.

§ 20.

Electrolyse van melkzuur.

Geconcentreerd melkzuur is een zeer slechte geleider. Ik verdunde dit zuur met een gelijk volumen water, en deed dit mengsel in eenen voltameter, die met de pooldraden eener batterij van zes Bunsensche elementen verbonden was.

Het gasvormige anion vulde 6,5 volumina; het gasvormige kation 42,5 volumina. Het kation nam alzoo ongeveer zevenmaal de ruimte van het anion in. Daarna bragt ik ditzelfde verdunde melkzuur in eene wijde reageerbuis, die met eene kurk, welke de twee electroden van platinadraad en eene glazen gasgeleidingsbuis doorliet, gesloten werd.

De stroom mijner batterij van zes Bunsensche elementen deed aan de negatieve pool eene levendige gasontwikkeling plaats hebben. Aan de positieve pool werd uiterst weinig gas afgezonderd.

Het mengsel der electrolytisch afgescheiden gassen maakte kalkwater een weinig troebel, en gaf, aangestoken zijnde, een knal.

810 volumina van het gedroogde gas, boven kwik opgevangen, verminderden, na absorbtie van het koolzuur, tot 790 volumina. Deze 790 volumina lieten, na opslorping der zuurstof, 705 volumina van een brandbaar gas over, hoogstwaarschijnlijk waterstof.

De gezamentlijke gasvormige ionen bestonden derhalve uit:

20 volumina CO_2,
85 volumina O, en
705 volumina H.

Deze getallen komen met de boven medegedeelde goed overeen.

Het gasvormige anion van het melkzuur was dus zamengesteld uit:

1 volumen CO_2 en
4 volumina O.

Het gelijktijdig vrijgekomen gasvormige kation bestond uit 35 volumina waterstof.

Hieruit kan men afleiden, dat er aan de positieve pool nog iets anders moet zijn vrijgekomen dan koolzuur en zuurstof.

§ 21.

Electrolyse van zuringzuur.

Eene verzadigde oplossing van zuringzuur in water werd in het § 15 beschreven toestel aan de werking van den stroom eener batterij van zes Bunsensche elementen onderworpen.

Onmiddellijk na het sluiten van den stroom begon aan beide polen eene levendige gasontwikkeling. Boven kwik opgevangen, nam het kation de dubbele ruimte van het anion in.

Het kation was brandbaar; het anion was onbrandbaar en onderhield ook de verbranding niet. Door kalkwater strijkende, maakte het anion die vloeistof dadelijk troebel. In het aan de positieve pool ontwikkelde gas, door natronkalk van koolzuur bevrijd, ontvlamde een glimmende zwavelstok terstond

Om de zamenstelling van het gasvormige anion naauwkeuriger te leeren kennen, werden 315 volumina van dit gas boven kwik opgevangen. Deze verminderden,

na absorbtie van het CO_2, tot 109 volumina, die, door pyrogalluszure potasch van zuurstof bevrijd, 8 volumina van een onbrandbaar gas overlieten.

Dit overgebleven gas meen ik te mogen houden voor stikstof uit de atmospherische lucht, welke laatste, hetzij uit de ontledingscel, hetzij te gelijk met de absorbtiemiddelen, misschien in kleine hoeveelheid in de buis gedrongen was.

Het bij de electrolyse van de verzadigde oplossing van zuringzuur aan de positieve pool vrijgekomen gas bestond dus uit:

206 volumina CO_2 en
101 volumina O,

of, anders uitgedrukt, uit 2 vol. CO_2 en 1 vol. O.

De werking aan de positieve pool schijnt zich tot eene oxydatie van een gedeelte van het zuringzuur te bepalen. Na de electrolyse althans heb ik in de positieve cel vruchteloos naar eenig nieuw gevormd ligchaam gezocht.

---

§ 22.

Electrolyse van wijnsteenzuur.

De ontledingscel, § 15 beschreven, werd met eene verzadigde oplossing van wijnsteenzuur gevuld, en met eene batterij van zeven Bunsensche elementen verbonden.

Aan de beide electroden had eene aanzienlijke gasontwikkeling plaats.

Het gasvormige anion deed een glimmenden zwavelstok snel ontbranden; het maakte kalkwater niet troebel, en boven kwik, eerst met bijtende potasch, daarna met koperchloruur in aanraking gebragt, verminderde het niet in volumen.

Het gasvormige anion was derhalve zuivere zuurstof.

Het gasvormige kation, dat dubbel zooveel ruimte als het anion innam, bleek bij nader onderzoek waterstof te zijn.

Bij de electrolyse van het wijnsteenzuur werden dus aan de positieve pool één æquivalent zuurstof

en aan de negatieve pool één æquivalent waterstof afgescheiden, terwijl het organische zuur zelf niet in nadere bestanddeelen verviel.

Van soortgelijke ontledingen hebben wij, ook bij de electrolyse van azijnzuur en bij die van benzoëzuur, de voorbeelden gehad.

De proef, door mij met wijnsteenzuur genomen, is welligt niet van belang ontbloot, daar zij een verschijnsel deed kennen, ook later bij de electrolyse van andere ligchamen eenige malen door mij waargenomen, en dat ik nergens elders vermeld heb gevonden.

Ik laat de beschrijving daarvan hier volgen.

Het platinablik der negatieve electrode werd gedurende de electrolyse over de geheele oppervlakte volkomen zwart aangeslagen. Aanvankelijk meende ik in den zwarten aanslag, die op mechanische wijze niet dan zeer moeijelijk kon worden weggenomen, het metaal van het een of ander zout te zien, misschien toevallig in de ontledingscel geraakt. Spoedig evenwel gaf ik dit vermoeden op, toen ik namelijk bemerkte, dat de bedoelde zwarte aanslag noch in zwavelzuur, noch in zoutzuur, noch in salpeterzuur kon worden opgelost.

Nadat de negatieve electrode met deze reagentia behandeld was, werd zij zorgvuldig met water afgespoeld. Ik liet het zwart gebleven platinablik op de werktafel liggen.

Tot mijne bevreemding zag ik, dat de zwarte kleur, op de plaatsen aan het zonnelicht blootgesteld, langzamerhand verbleekte en binnen den tijd van twee uren geheel verdween.

In de kreukels echter van het platinablik, en dáár waar het blik toevallig bedekt was geweest, kortom op alle niet verlichte plaatsen was de zwarte kleur gebleven, en zelfs na twee dagen nog niet merkbaar verminderd.

Toen deze zwart gebleven gedeelten later aan het licht werden blootgesteld, ontkleurden zij binnen den tijd van twee uren volkomen; het platinablik kreeg daarop over zijne geheele oppervlakte zijnen vorigen glans terug.

Als men op de omstandigheden let, waaronder de zwarte aanslag ontstaan was, op zijne verhouding tegenover reagentia, en op zijn opmerkelijk verdwijnen, valt het moeijelijk, dit ligchaam voor iets anders dan voor platinahydruur te houden. En toch zou ik hier niet beslissend durven spreken, want bij de vele electrolysen,

waaraan ik het wijnsteenzuur onderwierp, heb ik de negatieve electrode slechts ééns zwart zien worden, en bij die enkele gelegenheid was de hoeveelheid van den zwarten aanslag te gering, om een behoorlijk onderzoek naar zijne zamenstelling in te stellen.

Later wel is waar, zooals ik vroeger reeds te kennen gaf, heb ik bij de electrolyse van het zwavelzuur en bij die van het benzoëzuur, den zwarten aanslag der kathode van platina teruggevonden, doch de platinadraden, bij die proeven als negatieve electroden gebruikt, hadden eene te kleine oppervlakte, om eene voor het onderzoek voldoende hoeveelheid aanslag op te leveren.

ELECTROLYSE VAN ORGANISCHE ZOUTEN.

§ 23.

Electrolyse van mierenzure soda.

Als regel mag men stellen, dat het gasvormige anion, dat bij de electrolyse van de scheikundige verbinding van eene anorganische basis met een organisch zuur vrijkomt, geheel verschilt van het anion, dat bij de electrolyse van het in dat zout voorkomende organische zuur, vrij aangewend, wordt afgescheiden.

Het gas, bij de electrolyse van azijnzuur aan de positieve pool vrijgekomen (§ 17), was niet hetzelfde als dat, hetwelk zich, volgens KOLBE (§ 14), bij de electrolyse van het potaschzout van datzelfde zuur aan de positieve pool ontwikkelde.

Ook mijne volgende onderzoekingen bevestigen den gestelden regel.

Daar bij de electrolyse de valeriaanzure potasch

($KaO,C_{10}H_9O_3$) aan de positieve pool C_8H_9 en C_2O_4 afscheidt, en de azijnzure potasch ($KaO,C_4H_3O_3$), C_2H_3 en C_2O_4, en daar nog eenige andere vetzure alcaliën op overeenkomstige wijze door den stroom ontleed worden, zou men ligt kunnen vermoeden, dat ook de mierenzure potasch (KaO,C_2HO_3) aan de positieve pool de analoge bestanddeelen H en C_2O_4 zal afzonderen.

Uit de volgende proef blijkt echter, dat het anion van mierenzure soda geene waterstof bevat.

Eene waterige bijna verzadigde oplossing (1,197 sp. gew.) van mierenzure soda werd in de § 15 beschreven ontledingscel aan den invloed van den stroom eener batterij van zes Bunsensche elementen onderworpen.

De zoutoplossing geleidde den stroom gemakkelijk en ontwikkelde aan beide polen veel gas.

Het gasvormige anion was onbrandbaar; ook onderhield het de verbranding niet, en maakte het kalkwater onmiddellijk troebel.

Nadat het gasvormige anion de dampkringslucht, die in de ontledingscel aanwezig was, verdreven had, werd het boven kwik in eene verdeelde buis opgevangen,

en, na daarin met een stuk bijtende potasch in aanraking te zijn gebragt, werd het geheel door deze basis opgeslorpt.

Het gasvormige anion bevatte derhalve geen spoor van waterstof en evenmin van zuurstof; het was zuiver koolzuur.

In de positieve, zoowel als in de negatieve ontledingscel, werd gedurende de electrolyse een roodbruin precipitaat afgescheiden, dat echter niet overvloedig genoeg was, om afzonderlijk te worden onderzocht. In koud zwavelzuur werd dit roodbruine ligchaam kleurloos opgelost.

---

§ 24.

Electrolyse van valeriaanzure potasch en van eenige andere vetzure zouten.

De electrolyse eener verzadigde oplossing van valeriaanzure potasch heb ik zien plaats hebben, zoonls KOLBE ze beschreven heeft (Zie § 14).

Voor zoover ik weet, heeft KOLBE niet medegedeeld, in welke verhouding de gassen, die aan de positieve pool ontwikkeld werden, in het gasvormige anion aanwezig waren. De volgende proef heeft mij deze verhouding doen kennen.

412 volumina van het gasvormige anion, boven kwik met een stuk bijtende potasch in aanraking gebragt, waren na verloop van twee dagen tot 194 volumina verminderd. Deze 194 volumina, door middel van pyrogalluszure potasch van zuurstof bevrijd, lieten 1,54 volumina over van een sterk riekend brandbaar gas (butylen). De procentische zamenstelling van het gasvormige anion wordt dus voorgesteld door de volgende getallen:

52,91 volumina koolzuur,
37,37 " butylen,
9,71 " zuurstof [1]).

Bij de electrolyse van gesmolten palmitinezure soda ($NaO,C_{32}H_{31}O_3$) door den stroom eener batterij van vijf Bunsensche elementen werd aan twee electroden van platinadraad gas ontwikkeld. Ik heb niet kunnen bepalen, welke gassen hierbij werden afgezonderd, daar de afgescheiden gasbellen op de oppervlakte van het gesmolten zout een overvloedig schuim deden ontstaan, dat de glazen gasgeleidingsbuis, die het gas naar den kwikbak zou voeren, spoedig verstopte.

Omstreeks 15 minuten na het begin der electrolyse was de electrolyt rondom de positieve electrode roodbruin geworden, en de negatieve electrode met eenen zwarten aanslag bedekt.

De negatieve electrode, na de electrolyse in water gedompeld, veroorzaakte eene vrij levendige gasontwik-

1). KOLBE zegt van de aan de positieve pool ontwikkelde gassen: „Die entweichenden stark riechenden Gase enthalten, nachdem alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt ist, keine Spur von Sauerstoff und lassen sich daher ohne Gefahr der Explosion anzünden" (Ann. der Chem. u. Pharm. 69, p. 260).

keling en maakte het water alcalisch. Een gedeelte van het aan den platinadraad vrijgekomen natrium had zich dus met het platina verbonden.

Ook een platinadraad, die als kathode bij de electrolyse van gesmolten soda-zeep gebruikt was, vertoonde in water gebragt hetzelfde verschijnsel.

Ik herinner hier, wat ik pag. 101 en pag. 103 reeds vermeldde, dat namelijk ook bij de electrolyse van gesmolten zwavelzure soda, en bij die van gesmolten chloorzure potasch, het platina zich aan de negatieve pool met het daar afgescheiden alcalimetaal verbindt.

Gesmolten reuzel en gesmolten talk isoleerden den stroom eener batterij van 10 Bunsensche elementen volkomen.

---

§ 25.

Electrolyse van benzoëzure potasch.

Ik vulde de ontledingscel, § 15 beschreven, met eene verdunde alcalische oplossing van benzoëzure potasch. Dit zout was verkregen door officineel benzoëzuur met potaschoplossing te koken. De twee electroden van platinablik werden met de polen eener batterij van acht Bunsensche elementen verbonden.

Aan de beide polen werd eene levendige gasontwikkeling waargenomen. Aan de anode evenwel kwamen de eerste gasbellen eenige seconden later dan aan de kathode vrij.

Het gasvormige anion maakte kalkwater niet troebel; het werd door chloorcalcium gedroogd en in eene verdeelde buis boven kwik opgevangen. Door bijtende potasch en daarna koperchloruur in deze buis te brengen, verminderde het gas niet in volumen, maar door pyrogalluszure potasch werd het volkomen geabsorbeerd. Het gasvormige anion bevatte dus noch koolzuur, noch kooloxyde; het was zuivere zuurstof.

Het aan de negatieve electrode ontwikkelde gas nam

ongeveer tweemaal zooveel ruimte in als het gasvormige anion. Het gasvormige anion namelijk vulde 1,21 volumina; het gasvormige kation 2,5. Dit laatste was brandbaar en dus hoogstwaarschijnlijk waterstof.

Toen de electrolyse ongeveer drie uren geduurd had, vond ik bij het openen van den poreusen pot, door mij als positieve cel gebruikt, de anode van platinablik met eene witte, hier en daar eenigzins geelachtige, poreuse, reukelooze, niet kristallijne massa bedekt. Het aanzetsel vulde de positieve cel bijna geheel, doch had gedurende de electrolyse den stroom niet merkbaar verzwakt.

Dit vaste anion hield in zijn poriën veel van de vloeibare electrolyt besloten; immers, toen het bij eene temperatuur van 75° gesmolten werd, scheidde het zich in twee lagen, waarvan de onderste uit gesmolten benzoëzuur en de bovenste uit eene oplossing van benzoëzure potasch bestond.

Het vochtige, amorphe en reukelooze anion, door warmte of in een exsiccator gedroogd, werd kristallijn en verkreeg den eigenaardigen reuk van het officineele benzoëzuur.

Dit gedroogde anion smolt bij 121° en was gewoon benzoëzuur ($C_{14}H_6O_4$).

Daar uit de voorgaande proef gebleken was, dat het

volumen van de aan de positieve pool afgezonderde zuurstof iets minder bedroeg dan de helft van het volumen van het gasvormige kation, heb ik de benzoëzure potasch andermaal, doch nu onder eenigzins gewijzigde omstandigheden, geëlectrolyseerd. Ik had daarmede bepaaldelijk op het oog, om, zoo mogelijk, het secundaire product, dat blijkens het te kort aan zuurstof aan de positieve pool gevormd moest zijn, te vinden. Het kwam mij namelijk niet onmogelijk voor, dat een gedeelte van het benzoëzuur aan die pool tot phenylzuur kon geöxydeerd zijn:

$$C_{14}H_6O_4 + O_2 = C_{12}H_6O_2 + C_2O_4.$$

Ik rigtte mijn onderzoek thans op de volgende wijze in: De § 15 beschreven ontledingscel werd met eene verzadigde neutrale oplossing van benzoëzure potasch gevuld, en de electroden werden met de polen eener batterij van vijf Bunsensche elementen verbonden. De zuurstof, die zich aan de positieve pool ontwikkelde, en het brandbare gas (waterstof), dat aan de negatieve pool vrijkwam, werden beiden boven kwik opgevangen. Het gasvormige kation vulde 77,0 volumina; het gasvormige anion 37,1. Het volumen van de zuurstof bedroeg alzoo ook nu weder iets minder dan de helft van dat van het gasvormige kation.

De positieve electrode van platinablik werd gedurende de electrolyse met een witten aanslag van benzoëzuur bedekt. Deze aanslag was niet poreus, gelijk die, welke bij de electrolyse van eene alcalische oplossing en bij het gebruik van acht elementen ontstaan was, zooals ik bij de voorgaande proef heb medegedeeld; maar hij vormde nu eene digte zamenhangende korst, die na korten tijd den doorgang van den stroom belette en de electrolyse deed ophouden. Om de ontleding te doen voortduren, moest ik van tijd tot tijd den aanslag van de anode losmaken.

Nadat de electrolyse 48 uren geduurd had, brak ik den stroom af en onderzocht den inhoud der positieve en der negatieve ontledingscel. Het vocht in de negatieve cel was sterk alcalisch; dat in de positieve cel had eene uiterst zwak zure reactie; het bevatte geen koolzuur, het stremde verdund eiwit niet, en nam, na toevoeging van zwavelzuur ijzeroxyde, geene violette kleur aan. Ook werd een met zoutzuur bevochtigde spaander van pijnboomenhout niet blaauw, toen hij met het vocht der positieve cel verwarmd werd. Aan de positieve pool was derhalve geen phenylzuur vrijgekomen.

Het eenige secundaire verschijnsel, bij deze electrolyse door mij waargenomen, was eene geelbruine verkleuring der electrolyt aan de positieve electrode.

Bij beide beschreven proeven bleek het vaste anion benzoëzuur ($C_{14}H_6O_4$) te zijn. De electrolyse der benzoëzure potasch kan alzoo voorgesteld worden door de volgende vergelijking:

$$KaO,C_{14}H_5O_3 + 2\,HO = C_{14}H_6O_4 + KaO + H + O.$$

Men zou hier misschien eene geheel andere ontleding verwacht hebben. Immers, als het waar is, dat de zwavelzure potasch door den stroom in Ka en $SO_3 + O$ gescheiden wordt, en dat de azijnzure potasch, zooals HITTORF beweert [1]), in Ka en $C_4H_3O_3 + O$ wordt gesplitst, dan ligt het voor de hand, dat ook de benzoëzure potasch ($KaO,C_{14}H_5O_3$) in Ka en $C_{14}H_5O_3 + O$, dat is: in kalium en in anhydrisch benzoëzuur + zuurstof verdeeld zal worden. De reden, waarom wij bij de electrolyse van zwavelzure potasch geen anhydrisch zwavelzuur zien vrijkomen, ligt natuurlijk in de groote verwantschap van het anhydrid tot het water der electrolyt. Wij weten echter, dat het benzoëzuur-anhydrid geene groote affiniteit tot het water bezit, en het is daarom zeker, dat, zoo de benzoëzure potasch door den stroom in Ka en $C_{14}H_5O_3 + O$ gescheiden werd, het watervrije benzoëzuur, als zoodanig, aan de positieve pool zou moeten worden afgezonderd.

1). HITTORF, Pogg. Ann. 98, p. 30.

§ 26.

Electrolyse van kaneelzure soda.

Eene kokende oplossing van koolzure soda werd met kaneelzuur geneutraliseerd en daarna uitgedampt. Van de aldus bereide kaneelzure soda werd eene verzadigde waterige oplossing in een gewoon waterontledingsapparaat door den stroom eener batterij van vijf Bunsensche elementen ontleed. Aan de twee polen, die beiden van platinadraad waren, had gasontwikkeling plaats. Aanvankelijk geleidde de oplossing zeer goed, doch de geleiding verminderde aanmerkelijk, toen, weinige oogenblikken na het begin der electrolyse, de positieve electrode zich met eene witte vaste korst bedekte.

Het gasvormige kation nam het dubbele volumen van het gasvormige anion in. Het eerste was brandbaar; het tweede was onbrandbaar, doch het onderhield de verbranding.

Het witte vaste ligchaam, dat aan de anode werd

afgescheiden, verspreidde, met loodsuperoxyde en verdund salpeterzuur behandeld, den reuk van bitter-amandelolie. In kouden alcohol loste het gemakkelijk op en deelde aan die vloeistof eene zure reactie mede. Het vaste anion was alzoo kaneelzuur en geenszins kaneelzuur-anhydrid. Kaneelzuur-anhydrid toch is in kouden alcohol bijna volkomen onoplosbaar en kan in geen geval zuur reageren.

Daar ik wenschte te weten, of er aan de positieve pool, behalve het kaneelzuur en de zuurstof, ook nog andere ligchamen werden afgezonderd, bragt ik de verzadigde oplossing van kaneelzure soda in de ontledingscel, § 15 beschreven. Ook nu bediende ik mij van vijf Bunsensche elementen.

Nadat het gasvormige anion de in de positieve cel aanwezige dampkringslucht verdreven had, werd het door kalkwater geleid. Het maakte dit water onmiddellijk troebel, een bewijs, dat het koolzuur bevatte.

In eene verdeelde buis boven kwik met een stuk bijtende potasch in aanraking gebragt, verminderden 113,5 volumina van het gedroogde gasvormige anion tot 55 volumina. Deze 55 volumina werden door phosphorus volkomen geabsorbeerd. Het gasvormige anion bestond derhalve uit gelijke volumina zuurstof en koolzuur.

Bij het openen der positieve cel nam ik dadelijk den sterken en eigenaardigen reuk van het aldehyd van het benzoëzuur waar, en vond ik de positieve electrode van platinablik met een schitterend witten aanslag van kaneelzuur bedekt. De vloeibare, zwak zure inhoud der positieve cel was een weinig bruin gekleurd en riekte sterk naar bitter-amandelolie. Ook het alcalische vocht in de negatieve cel verspreidde, ofschoon zwak, denzelfden reuk, zeker ten gevolge van de electrische endosmose, die bij deze electrolyse vrij krachtig was.

Uit het medegedeelde meen ik te mogen afleiden, dat eene waterige oplossing van kaneelzure soda (NaO $C_{18}H_7O_3$ + aq.) door den stroom in $C_{18}H_8O_4$, O, NaO en H gescheiden wordt, en dat daarna een gedeelte van het kaneelzuur tot bitter-amandelolie wordt geoxydeerd. Bij dit secundaire verschijnsel kan het volumen van het gasvormige anion niet veranderen.

De electrolyse der kaneelzure soda laat zich derhalve voorstellen door de volgende vergelijking:

$$NaO, C_{18}H_7O_3 + 2\,HO = C_{18}H_8O_4 + KaO + H + O$$

De oxydatie van een gedeelte van het kaneelzuur door de helft der vrijgekomen zuurstof heeft aldus plaats:

$$C_{18}H_8\,O_4 + O_8 = C_{14}H_6O_2 + 2\,HO + 2\,C_2O_4.$$

Ten slotte laat ik de opmerking volgen, dat, even als bij de electrolyse der benzoëzure potasch geen benzoëzuur-anhydrid, maar benzoëzuur werd afgescheiden, zoo ook bij de electrolyse der kaneelzure soda geen kaneelzuur-anhydrid, maar kaneelzuur afgezonderd werd. Ik herinner hierbij, dat ook bij de electrolyse van de waterige oplossingen der twee genoemde zuren de anhydriden niet werden in vrijheid gesteld.

---

§ 27.

Electrolyse van melkzure potasch.

Eene sterke oplossing van melkzure potasch werd in de ontledingscel, § 15 beschreven, aan de werking van den stroom eener batterij van zes Bunsensche elementen onderworpen.

De electrolyt geleidde den stroom zeer goed.

Het gasvormige anion nam op verre na de helft van het volumen van het gasvormige kation niet in. Het kation was brandbaar; het anion was onbrandbaar, onderhield de verbranding niet, en maakte kalkwater onmiddellijk troebel.

90 volumina van het gasvormige anion, in eene verdeelde buis boven kwik opgevangen, lieten, na absorbtie van het koolzuur, 4 volumina van een onbrandbaar gas over, waarin een glimmende zwavelstok met levendigheid ontvlamde. Koperchloruur wees in het gasvormige anion geene sporen van koolwaterstoffen aan.

Het gasvormige anion bestond alzoo uit

86 volumina koolzuur en

4 volumina zuurstof.

Men zal zich herinneren, dat ik § 14 heb gezegd, dat KOLBE bij de electrolyse van melkzure potasch aan de positieve pool, behalve koolzuur, ook aldehyd heeft zien vrijkomen. Daar dit laatste ligchaam een gewoon oxydatieproduct van het melkzuur is, kan men zich gemakkelijk voorstellen, dat een gedeelte van het melkzuur aan de positieve pool door de afgezonderde zuurstof tot aldehyd geoxydeerd wordt.

Ik zelf evenwel heb, na afloop der electrolyse, in de positieve ontledingscel geen aldehyd gevonden, iets wat misschien in verband staat met het volgende door mij waargenomen verschijnsel.

Gedurende de electrolyse van de melkzure potasch werd in beide cellen, doch het meest in de negatieve, een bruinzwart præcipitaat gevormd. Dit neêrslag kleurde het vocht in de negatieve cel steenrood. In de positieve cel was het bruinzwarte ligchaam in geene genoegzame hoeveelheid afgescheiden, om de kleur van de electrolyt, die bijna helder gebleven was, te veranderen.

In de meeste gevallen is het zeer moeijelijk, het

ontstaan te verklaren der bruinzwarte præcipitaten, die bij de electrolyse van vele organische ligchamen in kleine hoeveelheid worden uitgescheiden. Doch bij de electrolyse van melkzure potasch is het bruinzwarte neêrslag blijkbaar gevormd door de inwerking van het aan de negatieve pool vrijgekomen alcali op het aldehyd, dat, volgens KOLBE, aan de anode wordt afgezonderd. Bekend toch is het, dat het aldehyd, met een alcali in aanraking gebragt, in een bruin harsachtig ligchaam (aldehydhars) veranderd wordt.

---

§ 28.

Electrolyse van appelzure potasch.

Eene oplossing van koolzure potasch werd met appelzuur geneutraliseerd en daarna goed gekookt, ten einde het koolzuur en de lucht daaruit te verjagen.

Eene koude verzadigde oplossing van de aldus verkregen appelzure potasch werd in een gewoon waterontledingsapparaat door den stroom eener batterij van 5 Bunsensche elementen ontleed. Bij deze electrolyse werd boven de negatieve pool $4^1/_2$ maal meer gas dan boven de positieve pool opgevangen.

Daarna werd de koude verzadigde oplossing van appelzure potasch in de § 15 beschreven ontledingscel gebragt. De afmetingen dezer ontledingscel waren ditmaal iets kleiner dan gewoonlijk. De beide electroden waren van platinablik en met de polen eener batterij van vijf Bunsensche elementen verbonden. De poreuse pot bevatte de anode en was voorzien van eene gasgeleidingsbuis, waardoor het gasvormige anion werd weggevoerd. De electrolyt geleidde zeer goed. Aan de negatieve pool

werd eene groote hoeveelheid gas afgescheiden, doch aan de positieve pool had geene sterke gasontwikkeling plaats.

Het gasvormige kation was brandbaar; het gasvormige anion was onbrandbaar en onderhield ook de verbranding niet. Door kalkwater geleid, maakte het dit onmiddellijk troebel, en, in eene reageerbuis boven kwik met bijtende potasch in aanraking gebragt, werd het nagenoeg volkomen geabsorbeerd.

Ik verzamelde 33,5 volumina van het gasvormige anion in eene lange verdeelde buis boven kwik, en liet het gas een paar dagen lang met een stuk bijtende potasch in contact. De 33,5 volumina verminderden daarbij tot 1,5 vol. Dit residu bevatte geen spoor van zuurstof, maar ontbrandde, aangestoken zijnde, met eene helder lichtgevende vlam, welke mij meer aan die van zwaar koolwaterstofgas dan aan die van kooloxyde deed denken.

Na eene electrolyse van 12 uren was de inhoud der negatieve cel vloeibaar, kleurloos en helder gebleven.

De vloeistof reageerde sterk alcalisch; zij had haar organisch bestanddeel verloren en bestond nu schier geheel uit koolzure potasch.

In de positieve cel had zich om de anode een overvloedig wit kristallijn ligchaam afgezet. De vloeibare

inhoud der positieve cel was licht geel geworden, reageerde nu sterk zuur en bevatte geen spoor van potasch meer. Het aanzetsel der anode was appelzuur, een zuur dat, hoewel in de meeste gevallen in water zeer goed oplosbaar, onder sommige omstandigheden echter als een minder gemakkelijk oplosbaar kristallijn ligchaam uit eene geconcentreerde oplossing afgescheiden wordt.

De vloeibare licht gele inhoud der positieve cel werd bij de gewone temperatuur acht dagen lang in eene met eene kurk gesloten reageerbuis bewaard. Het vocht veranderde gedurende dien tijd aanmerkelijk van kleur. Van licht geel werd het eerst donker geel en daarna roodachtig bruin. Waardoor deze kleursverandering veroorzaakt werd, is mij niet gebleken.

De roodachtig bruine vloeistof reduceerde zilveroplossingen. Zij bevatte noch azijnzuur, noch mierenzuur. Toen zij in een waterbad bij 100° werd gedestilleerd, ging er in kleine hoeveelheid een kleurloos, helder en zuur vocht over. Ook dit destillaat reduceerde eene oplossing van nitras argenti. Het riekte min of meer empyreumatisch.

Het destillaat was ver beneden het kookpunt van het te destilleren vocht overgegaan; dit kookpunt lag bij 121°. Ook de bij 121° ontwikkelde dampen wer-

den in een ontvanger verzameld en daarin verdigt tot eene heldere, kleurlooze en zure vloeistof, die dezelfde eigenschappen bezat als het destillaat, dat bij 100° was opgevangen. De beide destillaten bestonden voor het grootste gedeelte uit water; zij kookten bij 100°.

Het vlugtige zuur, dat aan de positieve pool gevormd was, kwam in eene te geringe hoeveelheid voor, om er de zamenstelling van te kunnen bepalen.

ELECTROLYSE VAN ZOOGENAAMDE KOOLHYDRATEN.

§ 29.

Electrolyse van rietsuiker.

---

a. Electrolyse van eene waterige oplossing van rietsuiker tusschen twee electroden van platinadraad.

Bij het voeren van den stroom eener batterij van vier Bunsensche elementen in eene waterige oplossing van rietsuiker, zag ik aan de beide electroden van platinadraad, vooral aan de negatieve, eene levendige gasontwikkeling plaats hebben. Deze gasontwikkeling was nog zeer merkbaar in suikerwater van 1,13 spec. gewigt, bij het gebruik van den stroom van slechts twee Bunsensche elementen.

De gemakkelijkheid, waarmede de suikeroplossing den stroom geleidde, deed mij terstond vermoeden,

dat men daarbij aan iets anders dan waterontleding te denken had.

Vóór dat ik de meerdere of mindere gegrondheid van dit vermoeden trachtte te onderzoeken, deed ik een paar experimenten, die mij in de gelegenheid stelden, om het geleidingsvermogen van suikerwater met dat van zwavelzuur te vergelijken.

Bij mijn eerste experiment plaatste ik op den weg van den stroom eener batterij van vier Bunsensche elementen twee gewone waterontledingsapparaten, die zóó waren ingerigt, dat daarin alleen het aan de negatieve pool ontwikkelde gas werd opgevangen. In beide apparaten waren de twee electroden van platinadraad.

Een van deze twee apparaten werd met verdund zwavelzuur gevuld en zou als voltameter dienen. In het andere werd zwavelzuur van 1,24 spec. gewigt, dat 33% SO_3HO bevatte, gedaan.

In het apparaat, dat als voltameter diende, verzamelden zich in 14,5 minuten 64 volumina waterstof.

Het tweede apparaat werd nu geledigd en daarna met zuiver suikerwater van 1,13 spec. gewigt gevuld.

Het suikerwater scheidde aan de negatieve pool evenveel gas af, als het verdunde zwavelzuur in den voltameter.

Na verloop van 444 minuten hadden zich in beide waterontledingsapparaten 49 volumina waterstof ontwikkeld.

Om de verandering, welke de sterkte der batterij bij deze twee proeven had ondergaan, in rekening te kunnen brengen, werd het suikerwater uit het waterontledingsapparaat gegoten en weder door zwavelzuur van 1,24 spec. gewigt vervangen.

Thans werden in 14,5 minuten 61 volumina waterstof in den voltameter vrij.

De vernelde getallen bewijzen, dat zwavelzuur van 1,24 spec. gewigt ongeveer 39 malen beter dan suikerwater van 1,13 spec. gewigt den stroom van vier Bunsensche elementen geleidt.

Bij mijn tweede experiment ging ik op dezelfde wijze te werk.

Door middel van twee electroden van platinadraad werd de stroom eener batterij van zes Bunsensche elementen door zwavelzuur van 1,24 spec. gewigt gevoerd, en daarna door middel van eene anode van ijzerdraad en eene kathode van platinadraad in suikerwater van 1,13 spec. gewigt geleid. Bij de eerste electrolyse hadden de electroden dezelfde dikte en waren zij op denzelfden afstand van elkander verwijderd als bij de tweede.

Het zwavelzuur deed in 6 minuten in den voltameter 64 vol. waterstof ontwikkelen; het suikerwater gaf in 71 minuten in den voltameter 20 volumina.

Hieruit volgt, dat zwavelzuur van 1,24 spec. gewigt ongeveer 38 malen beter dan suikerwater van 1,13 spec. gewigt, dat tusschen eene anode van ijzerdraad en eene kathode van platinadraad geplaatst is, den stroom van zes Bunsensche elementen geleidt.

Wat het geleidingsvermogen van eene waterige suikeroplossing betreft, voeg ik hier nog bij, dat bij het vermeerderen van het spec. gewigt, te beginnen met 1, dit vermogen eerst toe- en daarna weder afneemt. Suikerwater van 1,38 spec. gewigt geleidde den stroom eener batterij van vier Bunsensche elementen zeer slecht.

Ik kom nu op de verschijnselen, door mij bij de electrolyse van suikerwater waargenomen, terug.

In een gewoon waterontledingsapparaat werd suikerwater van 1,14 spec. gewigt tusschen twee electroden van platinadraad door den stroom eener batterij van zes Bunsensche elementen ontleed.

Aan de negatieve pool werden 26 volumina gas afgescheiden; aan de positieve pool slechts 7 volumina.

De wijze, waarop het hierbij gebruikte waterontledingsapparaat was ingerigt, bevorderde den weêrstand op den weg van den stroom aanmerkelijk; de electroden namelijk waren kort en dun en 3,6 Ned. duimen van elkander verwijderd.

Toen eene andere suikeroplossing van hetzelfde spec. gewigt (1,14) in een ander minder weêrstand biedend apparaat door denzelfden stroom van zes Bunsensche elementen ontleed werd, kwamen aan de positieve pool 19 volumina gas vrij en aan de negatieve pool 54 volumina. De verhouding van het volumen van het gasvormige kation tot dat van het gasvormige anion was nu niet, gelijk zoo even, $^{26}/_{7} = 3,71$, maar $^{54}/_{19} = 2,84$.

Eindelijk, toen eene suikeroplossing van hetzelfde spec. gewigt (1,14) tusschen twee zeer dunne en zeer korte platinadraden (0,25$^{m.m.}$ dik en 1$^{m.m.}$ lang) door den stroom eener batterij van vier Bunsensche elementen geëlectrolyseerd werd, scheidde zich aan de negatieve pool zes en dertigmaal meer gas af dan aan de positieve pool.

Uit een en ander volgt, dat de verhouding van de

volumina der gassen, die bij de electrolyse van suiker-water aan de negatieve pool en aan de positieve pool vrijkomen, meer en meer tot 2 nadert, naarmate de weêrstand vermindert en de stroomsterkte toeneemt.

Eene suikeroplossing van 1,13 spec. gewigt werd gedaan in eene wijde, vertikaal gehouden glazen buis, waarvan de onderste opening met eene kurk, die de twee electroden van platinadraad doorliet, gesloten was. Daarna werd ook de bovenste opening met eene kurk voorzien, waarin eene glazen gasgeleidingsbuis luchtdigt paste. De electroden werden met de polen eener batterij van zes Bunsensche elementen vereenigd.

De gasontwikkeling begon aan de negatieve pool eenige seconden vroeger dan aan de positieve.

Zoodra het mengsel der gasvormige ionen de dampkringslucht uit de ontledingscel verdreven had, werd dit mengsel boven water en daarna boven kwik opgevangen. Het ontplofte, aangestoken zijnde, met een knal; het maakte kalkwater niet troebel en nam, na 30 uren lang boven kwik met een stuk bijtende potasch in aanraking te zijn geweest, niet in volumen af. Het bedoelde mengsel bevatte derhalve geen koolzuur. Even-

min wees koperchloruur daarin de aanwezigheid van kooloxyde aan.

De in de ontledingscel ontwikkelde gassen werden in twee verdeelde buizen boven kwik verzameld.

In de eene buis lieten 68 volumina, na opslorping van de zuurstof door phosphorus, 52 volumina over. In de andere buis verminderden 60 volumina, na absorbtie der zuurstof door pyrogalluszure potasch, tot 45,5 volumina.

Het in de twee verdeelde buizen overgebleven brandbare gas was de aan de negatieve pool afgezonderde waterstof, die bij deze electrolyse alzoo 3,2 maal de ruimte van het gasvormige anion innam. Het onderzochte gasmengsel was ongeveer twee uren na het begin der electrolyse opgevangen en, zooals ik vroeger zeide, vrij van koolzuur.

Nadat de electrolyse 48 uren geduurd had, bleek het echter, dat het mengsel der gasvormige ionen, welke zich toen ontwikkelden, wel koolzuur bevatte. Het veroorzaakte in kalkwater eene geringe troebeling.

Gedroogd zijnde, werd het in eene verdeelde buis boven kwik verzameld.

Na absorbtie van het koolzuur door bijtende potasch, verminderden 48,2 volumina tot 45 volumina. Deze

45 volumina lieten, na de opslorping van de zuurstof door phosphorus, 38,2 volumina waterstof over.

Een mengsel der gasvormige ionen, dat,

2 uren na het begin der electrolyse, uit

76,2 vol. waterstof en

23,8 vol. zuurstof

bestond, had derhalve,

48 uren na het begin der electrolyse,

de volgende zamenstelling:

79,3 vol. waterstof,

14,1 vol. zuurstof en

6,6 vol. koolzuur.

De suikeroplossing was na eene electrolyse van 50 uren nog altijd kleurloos en helder; zij reageerde thans zuur en had, na hare zoetheid bijna geheel verloren te hebben, eenen aangenamen zuren smaak gekregen.

Na de electrolyse had zij krachtiger reducerende eigenschappen dan vroeger; zij herleidde nu eene kokende oplossing van nitras argenti gemakkelijk en ontleedde het suikerproefvocht reeds bij de gewone temperatuur. Door eene oplossing van neutralen acetas plumbi werd in haar een gering wit neêrslag gevormd, dat na eenigen tijd eene gele tint aannam.

21 kub. duimen der geëlectrolyseerde suikeroplossing werden in eene retort, die met eenen ontvanger verbonden was, in een waterbad verwarmd.

Reeds na verloop van 15 minuten werd de oplossing van kleurloos, licht geel. Nadat de verwarming, die in het waterbad nooit hooger dan tot 101° steeg, 40 uren had geduurd, had de oplossing eene donker roode kleur aangenomen en was zij ondoorschijnend geworden, door de vorming van een zwart poeder [1]).

In den ontvanger hadden zich in 40 uren ongeveer 10 kub. duimen van een kleurloos en helder vocht verzameld. Dit vocht reageerde zuur; het reduceerde reeds bij de gewone temperatuur eene alcalische oplossing van hypermanganas potassae; in de kookhitte herleidde het nitras argenti, niet nitras hydrargyrosus.

Het bevatte noch azijnzuur, noch mierenzuur en bragt in eene oplossing van neutralen acetas plumbi geen neêrslag te voorschijn.

Wat het laatste betreft, reageerde het overgehaalde vocht dus anders, dan de geëlectrolyseerde suikeroplossing dit vóór de destillatie deed.

---

1). Dit poeder was in water, alcohol, æther en verdunde zuren onoplosbaar, maar loste in kaliloog dadelijk tot eene donker bruine vloeistof op.

Ik verzwijg hier verschillende door mij aangewende pogingen, om de zamenstelling der geëlectrolyseerde suikeroplossing te bepalen, daar mijne pogingen in deze tot geene voldoende uitkomst hebben geleid.

Uit het bovenstaande is in elk geval duidelijk gebleken, dat de suiker door den stroom diep ingrijpend wordt veranderd.

Bij het bestuderen van de electrolyse der suiker zal men, vrees ik, altijd te kampen hebben met de moeijelijkheid, om het electrolytisch afgescheiden zuur in genoegzame hoeveelheid te verkrijgen.

Het versterken van den stroom toch doet de vorming van het zuur niet in dezelfde rede toenemen.

Immers, wij hebben vroeger (pag. 183) gezien, dat de verhouding van het volumen van het gasvormige kation tot dat van het gasvormige anion meer en meer tot 2 nadert, naarmate de stroomsterkte grooter wordt. Hieruit volgt, dat bij zwakke stroomen de secundaire werking het grootst zal zijn en dat eene bepaalde hoeveelheid suiker meer zuur zal vormen, naarmate de stroomsterkte kleiner wordt. De hoeveelheid zuur echter, die door middel van eenen zeer zwakken stroom in een beperkten tijd kan verkregen worden, is noodwendig gering.

Ik heb suikeroplossingen van verschillende digtheid door stroomen van 2 tot 8 Bunsensche elementen dagen achtereen ontleed, maar bij geene van al die electrolysen heb ik eene aanmerkelijke hoeveelheid zuur gevormd gezien. Ook scheen het mij toe, dat de hoeveelheid zuur niet toenam in evenredigheid met den duur der electrolyse. Waarschijnlijk werd, bij de voortgezette electrolyse, een gedeelte van het eenmaal gevormde zuur weder ontleed en geoxydeerd. Voor deze waarschijnlijkheid pleit, dat aan de positieve pool, zooals pag. 186 vermeld is, aanvankelijk geen koolzuur ontwikkeld werd, maar na verloop van 48 uren wel.

---

b. Electrolyse van eene waterige oplossing van rietsuiker tusschen eene kathode van platina en eene anode van ijzer, zink of koper.

Toen eene waterige oplossing van rietsuiker tusschen eene kathode van platinadraad en eene anode van ijzerdraad den stroom eener batterij van 7 Bunsensche elementen geleidde, had alleen aan de kathode gasontwikkeling plaats.

Aan de anode werd een groen vlokkig ligchaam afgescheiden, dat daar, waar het met de lucht in aanraking kwam, eene roode kleur aannam.

De anode van ijzerdraad nam inmiddels vrij snel in dikte af, zoo zelfs, dat in den tijd van 10 uren een ijzerdraad van 3 Ned. duim lengte en 0,12 Ned. duim dikte geheel werd opgelost.

Het roode ligchaam, dat door inwerking der lucht uit het groene ontstaan was, bevatte geene organische bestanddeelen. Bij nader onderzoek bleek het ijzeroxydehydraat te zijn [1]).

Na het rood worden van het groene ligchaam reageerde de geëlectrolyseerde suikeroplossing, waarin die verkleuring had plaats gehad, zwak zuur.

Het aan de anode van ijzerdraad gevormde groene ligchaam was derhalve een ijzeroxydulezout, waaruit

---

1). Een gedeelte van het ijzeroxydehydraat, dat zich na de electrolyse gevormd had, was door de oplossing opgenomen en kon daaruit door filtratie niet meer verwijderd worden. Evenwel, toen de rood gekleurde oplossing drie weken lang in een open bekerglas aan zich zelve was overgelaten, was de vloeistof kleurloos geworden en al het ijzeroxydehydraat als een vlokkig ligchaam bezonken. Dit ligchaam, op nieuw met de oplossing geschud, gaf daaraan, voor eenige dagen althans, eene helder roode kleur terug.

het zuur vrijkwam, bij de oxydatie van het FeO door de zuurstof der lucht tot Fe_2O_3.

Ook aan eene anode van koper werd door den stroom eener batterij van 4 Bunsensche elementen in suikerwater van 1,15 spec. gewigt geen gas ontwikkeld.

De anode scheidde een groenachtig blaauw ligchaam af, dat aan de geëlectrolyseerde suikeroplossing eene groene kleur mededeelde, en zich reeds ontleedde, nog vóórdat het onderzocht kon worden.

In suikerwater van 1,15 spec. gewigt kwamen aan eene anode van zink slechts zeer weinige gasbellen vrij. Het zink werd met een wit vlokkig ligchaam bedekt, dat, na uitgewasschen en in eenen warmen luchtstroom van 51° à 60° voorzigtig gedroogd te zijn, uit zinkoxydehydraat bleek te bestaan.

---

§ 30.

Electrolyse van zetmeel, dextrine en gom.

Bij het gebruik van den stroom eener batterij van 6 Bunsensche elementen zag ik aan eene anode van ijzerdraad in de waterige oplossingen van zetmeel, dextrine en arabische gom dezelfde verschijnselen, als ik vroeger in eene oplossing van suiker had waargenomen.

Ook in deze oplossingen werd alleen aan de kathode van platina gas ontwikkeld, terwijl aan de anode van ijzerdraad zich een groen vlokkig ligchaam afscheidde, dat bij het in aanraking komen met de lucht rood werd.

Het groene vlokkige ligchaam was in de drie vermelde oplossingen mede een ijzeroxydulezout, waarvan het FeO, onder het vrij worden van het zuur, in Fe_2O_3 veranderde.

Wat nu in het bijzonder de geëlectrolyseerde zetmeel-oplossing aanbelangt: zoolang het daarin zwevende groene ligchaam onontleed bleef, reduceerde zij het

suikerproefvocht niet, maar zij deed dit wel, toen het groene ligchaam in ijzeroxydehydraat was overgegaan.

Men vermoedt hier welligt, dat het zetmeel door den stroom eerst in suiker is veranderd, en dat deze suiker daarna het ijzer heeft aangetast.

Dit vermoeden evenwel blijkt ongegrond te zijn, daar men, zelfs na vijf dagen, nog geene vorming van suiker waarneemt, wanneer men eene zetmeeloplossing tusschen 2 electroden van platinadraad door den stroom eener batterij van 6 Bunsensche elementen ontleedt.

Ook blijft de zetmeeloplossing bij die electrolyse volkomen neutraal reageren [1]).

---

1). De gewone verdeeling der scheikundige verbindingen volgende, voeg ik hier de **electrolyse van collodium** bij die der zoogenaamde koolhydraten.

Collodium werd tusschen twee electroden van platinadraad aan den invloed van den stroom eener batterij van 8 Bunsensche elementen onderworpen.

De vloeistof geleidde den stroom zeer slecht, maar gaf toch, bij het digt zamenbrengen der electroden, aan de kathode eene kleine hoeveelheid gas. Aan de anode werd niet de geringste hoeveelheid gas ontwikkeld. Zoo de afstand der electroden meer dan 5 Ned. strepen bedroeg, hield aan de kathode alle gasafscheiding op.

Tijdens de kathode de kleine hoeveelheid gas afzonderde, werd de anode met een kleurloos, doorschijnend, geleiachtig ligchaam bedekt, dat, gedroogd en daarna aangestoken zijnde, snel en hevig verbrandde, even als schietkatoen.

Toen de electrolyse twee dagen had geduurd, was de kathode

OVERZIGT

VAN DE

DOOR MIJ INGESTELDE

Electrolytische Onderzoekingen.

Uit mijne proeven is, zoo het mij voorkomt, het volgende gebleken:

§ 1.

1°. De uit verdund zwavelzuur door zink of ijzer ontwikkelde waterstof reduceert eene oplossing van sulphas argenti niet, maar eene oplossing van nitras argenti wel.

2°. Ook de waterstof, die door gloeijend ijzer uit waterdamp wordt afgezonderd, herleidt eene oplossing van sulphas argenti niet, maar eene oplossing van nitras argenti wel.

---

op enkele plaatsen met eenen rooden aanslag bedekt, die zich langzaam van haar losmaakte, en zich op den bodem van de flesch, waarin de electrolyse had plaats gehad, tot een rood poeder verzamelde.

3°. Ook de waterstof, die bij de electrolyse van verdund zwavelzuur aan eene kathode van platina wordt afgescheiden, reduceert eene oplossing van sulphas argenti niet, maar eene oplossing van nitras argenti wel.

4°. De waterstof, die, volgens het voorschrift van OSANN, uit eene waterige oplossing van het versch verkregen destillaat van Nordhäuser zwavelzuur aan eene kathode van platina verkregen wordt, doet wel in eene oplossing van sulphas argenti een overvloedig zwart neêrslag ontstaan, maar geen neêrslag van metallisch zilver, alleen van zwavelzilver.

5°. De waterstof, die bij de electrolyse van verdund zwavelzuur aan eene kathode van kool wordt afgescheiden, reduceert eene oplossing van sulphas argenti niet.

6°. De electrolytisch ontwikkelde waterstof verschilt alzoo in hare verhouding tot zilverzouten, niet van de zoogenaamd gewone waterstof.

§ 2.

Eene kathode van platina, die, na bij de electrolyse van verdund zwavelzuur gebruikt te zijn, onmiddellijk daarna in eene oplossing van sulphas argenti wordt gebragt, reduceert dit zout somtijds wel, doch meestal niet.

§ 3.

De electrolytisch afgescheiden waterstof, die zich veelal met de negatieve electrode verbindt, doet dit ook, al is deze laatste van platina.

§ 5.

1°. Zoo salpeterzuur aan eene negatieve electrode van platina of kool geen gas ontwikkelt, wordt dit salpeterzuur tot ammoniak gereduceerd.

2°. Bij de electrolyse van sterk salpeterzuur scheidt dezelfde stroom aan eene kathode van platina of kool geen gas hoegenaamd af, maar aan eene kathode van passief gemaakt ijzer eene kleine hoeveelheid.

§ 6.

1°. Zoo bij de electrolyse van salpeterzuur eene anode van platinadraad en eene kathode van zilverdraad in de electrolyt met elkander in aanraking gebragt en daarna weder gescheiden worden, neemt de anode op die plaats, welke met de kathode was aangeraakt, eene donker bruine kleur aan.

2°. Dikwijls begint op diezelfde plaats het eerst de gasontwikkeling, welke zich dan spoedig over de geheele

oppervlakte der anode uitbreidt, meestal na het verdwijnen der donker bruine kleur.

3°. Eene anode van platina, eens de eigenschap, om zich bij het sluiten van den stroom bruin te kleuren, verkregen hebbende, behoudt die eigenschap, zelfs al wordt de kathode 5 à 6 malen achtereen uit de vloeistof gehaald en weder ingedompeld.

4°. Eene anode van platinadraad, na met eene kathode van zilverdraad in aanraking te zijn gebragt, vertoont in sterk zwavelzuur dezelfde bruine verkleuring als in salpeterzuur.

5°. De bedoelde bruine verkleuring heeft niet plaats in rood rookend salpeterzuur, salpeterzure en zwavelzure zouten, kaliloog, zoutzuur, phosphorzuur en verdund zwavelzuur.

§ 7.

Wanneer rood rookend salpeterzuur tusschen twee electroden van platinadraad den galvanischen stroom geleidt, doet het aanvankelijk aan geene der beide electroden eenig gas vrijkomen, en wordt al het NO_4 om de positieve pool tot NO_5 geoxydeerd. Het NO_5 wordt gedurende de geheele electrolyse aan de negatieve pool tot NH_3 herleid.

§ 9.

1°. Ofschoon DAVY, bij de afscheiding van het kalium uit gesmolten bijtende potasch, eene batterij van 100 elementen gebruikte, is echter eene batterij van 6 B. E. reeds voldoende, om aan de kathode een lichtverschijnsel te veroorzaken, dat hoogstwaarschijnlijk ook door verbrandend kalium ontstaat.

2°. Bij de electrolyse van gesmolten bijtende potasch lost zich eene anode, hetzij van platina, hetzij van zilver of van koper, in de gesmolten potasch op, en worden de genoemde metalen aan de kathode weder afgezet.

3°. Bij deze electrolyse hebben talrijke secundaire verschijnselen plaats.

4°. In gesmolten bijtende potasch lost, ook zonder electrolyse, het zilver zich in vrij groote hoeveelheid op.

§ 10.

1°. Bij de electrolyse van gesmolten bijtende soda hebben soortgelijke verschijnselen plaats, als bij die van gesmolten bijtende potasch.

2°. Zoo de gesmolten alcaliën tusschen eene kathode van platinadraad en eene anode van zilverdraad

geëlectrolyseerd worden, vormt zich om de kathode een aanslag, die voor het grootste gedeelte uit zilver bestaat, doch na behandeling met salpeterzuur een zwart poeder, hoogstwaarschijnlijk van platina, achterlaat.

§ 12.

Bij de electrolyse van gesmolten zwavelzure soda tusschen twee electroden van platina, komt aan de negatieve pool natrium vrij, dat zich met het platina der kathode verbindt.

§ 13.

1°. Wanneer gesmolten chloorzure potasch tusschen eene anode van platina en eene kathode van platina of van koper ontleed wordt, scheidt zich aan de negatieve pool kalium af, welk metaal zich met het platina of met het koper der kathode verbindt.

2°. Bij diezelfde electrolyse wordt aan de positieve pool een mengsel van chloor en zuurstof afgezonderd, waarvan de zuurstof naar phosphorus riekt en, met water in aanraking gebragt, digte witte nevels vormt.

§ 16.

Als sterk mierenzuur tusschen twee electroden

van platinablik door den stroom van zes B. E. ontleed wordt, scheidt zich aan de positieve pool een mengsel van 2 vol. koolzuur en 1 vol. zuurstof af.

2°. Wanneer sterk mierenzuur door gelijken stroom tusschen twee electroden van platinadraad ontleed wordt, zondert zich aan de positieve pool een mengsel van 4 vol. koolzuur en 1 vol. zuurstof af.

3°. Bij de laatste electrolyse neemt het gasvormige kation veel minder volumen in dan het dubbele van het gasvormige anion.

§ 17.

1°. Naarmate in de algemeene formule $C_nH_nO_4$ der vetzuren, de n grooter waarde verkrijgt, geleiden deze zuren slechter den galvanischen stroom.

2°. Verdund azijnzuur ontwikkelt bij het gebruik van 6 B. E. aan eene anode van platina zuivere zuurstof.

3°. Sterk azijnzuur, boterzuur en valeriaanzuur geleiden den stroom eener batterij van 6 B. E. nog zeer slecht.

4°. Palmitinezuur en stearinezuur isoleren in gesmolten toestand den stroom eener batterij van 8 B. E. volkomen.

§ 18.

1°. Het benzoëzuur ($C_{14}H_6O_4$) geleidt in gesmolten toestand den stroom van 8 B. E. niet.

2°. Wanneer eene koude verzadigde waterige oplossing van benzoëzuur tusschen twee electroden van platina door den stroom van 6 B. E. ontleed wordt, scheidt zich aan de positieve pool zuurstof af, en aan de negatieve pool eene æquivalente hoeveelheid waterstof.

3°. Bij diezelfde electrolyse wordt aan de positieve pool hoogstwaarschijnlijk geen benzoëzuur-anhydrid afgezonderd.

4°. Bij die electrolyse wordt de negatieve electrode van platinadraad soms met eenen zwarten, aan het licht verdwijnenden aanslag bedekt.

§ 19.

1°. Bij de electrolyse van eene verzadigde waterige oplossing van kaneelzuur door den stroom van 5 B. E. neemt het gasvormige kation juist 3 maal meer ruimte in dan het gasvormige anion.

2°. Bij deze electrolyse worden aan de anode van platina zuurstof, koolzuur en kristallen van kaneelzuur afgescheiden.

§ 20.

1°. Bij de electrolyse van verdund melkzuur door den stroom van 6 B. E. neemt het gasvormige kation ongeveer 7 maal meer ruimte in dan het gasvormige anion

2°. Dit gasvormige anion bevat op 4 vol. zuurstof 1 vol. koolzuur.

§ 21.

1°. Bij de electrolyse van eene verzadigde waterige oplossing van zuringzuur wordt aan de negatieve pool eener batterij van 6 B. E. 2 maal meer gas ontwikkeld dan aan de positieve pool.

2°. Het gasvormige anion bestaat bij deze electrolyse uit 2 vol. koolzuur en 1 vol. zuurstof.

§ 22.

1°. Bij de electrolyse van eene verzadigde waterige oplossing van wijnsteenzuur wordt aan de negatieve pool eener batterij van 7 B. E. waterstof afgescheiden, en aan de positieve pool eene æquivalente hoeveelheid zuurstof.

2°. Bij deze electrolyse wordt eene negatieve electrode van platinablik soms met eenen zwarten aanslag

bedekt, die door geene zuren kan worden opgelost, maar zich wel door het licht ontleedt.

3°. Deze zwarte aanslag kan moeijelijk voor iets anders dan voor platinahydruur gehouden worden.

§ 23.

1°. Het gasvormige anion, dat bij de electrolyse van de verbinding van eene anorganische basis met een organisch zuur vrijkomt, verschilt meestal zeer van het gasvormige anion, dat bij de electrolyse van het in die verbinding voorkomende zuur, vrij aangewend, wordt afgescheiden.

2°. Bij de electrolyse van eene waterige oplossing (1,197 spec. gew.) van mierenzure soda wordt aan de positieve pool eener batterij van 6 B. E. zuiver koolzuur afgescheiden.

3°. Bij deze electrolyse ontstaat om de beide electroden van platina een gering roodbruin præcipitaat.

§ 24.

1°. Bij de electrolyse eener waterige oplossing van valeriaanzure potasch door den stroom van 6 B. E. bestaat het gasvormige anion uit:

52,91 vol. koolzuur,
37,37 vol. butylen en
9,71 vol. zuurstof.

2°. Bij de electrolyse van gesmolten palmitinezure soda door den stroom van 5 B. E. wordt aan twee electroden van platinadraad gas ontwikkeld, terwijl de negatieve platinadraad met natrium verbonden wordt.

3°. Even als bij de electrolyse van gesmolten zwavelzure soda, — bij die van gesmolten chloorzure potasch en bij die van gesmolten palmitinezure soda, zoo ook verbindt zich, bij de electrolyse van gesmolten sodazeep, een gedeelte van het aan de negatieve pool vrijgekomen alcalimetaal met de kathode van platinadraad.

4°. Gesmolten reuzel en gesmolten talk isoleren den stroom eener batterij van 10 B. E. volkomen.

§ 25.

1°. Bij de electrolyse eener verzadigde neutrale oplossing van benzoëzure potasch worden, aan de positieve pool eener batterij van 5 à 8 B. E, benzoëzuur en zuurstof afgescheiden, en aan de negatieve pool waterstof.

2°. Het volumen der bij deze electrolyse ontwik-

kelde zuurstof bedraagt iets minder dan de helft van het volumen der afgezonderde waterstof.

3°. Na eene electrolyse van 48 uren wordt de benzoëzure potasch om de positieve electrode van platina geelachtig bruin.

§ 26.

1°. Eene verzadigde waterige oplossing van kaneelzure soda, door den stroom van 5 B. E. ontleed wordende, vervalt in kaneelzuur, soda, zuurstof en waterstof.

2°. Een gedeelte van het bij deze electrolyse afgescheiden kaneelzuur wordt door de vrijkomende zuurstof tot bitter-amandelolie en koolzuur geoxydeerd.

3°. Bij de electrolyse van de waterige oplossingen van eenige organische zuren en van de zouten dier zuren, wordt niet het anhydrid van het zuur, maar het zuur zelf in vrijheid gesteld.

§ 27.

1°. Het gasvormige anion eener sterke waterige oplossing van melkzure potasch neemt op verre na de helft van het volumen van het gasvormige kation niet in; het bestaat, bij het gebruik van den stroom

van 6 B. E., uit 86 vol. koolzuur en 4 vol. zuurstof.

2°. Bij de electrolyse van melkzure potasch wordt aldehydhars gevormd.

§ 28.

1°. Bij de electrolyse eener verzadigde oplossing van appelzure potasch neemt onder het gebruik van den stroom van 5 B. E. het gasvormige anion $^2/_3$ van het volumen van het gasvormige kation in.

2°. 33,5 volumina van het gasvormige anion bestaan uit 32 vol. koolzuur en 1,5 vol. van een gas, dat, aangestoken zijnde, met eene helder lichtgevende vlam verbrandt.

3°. Bij deze electrolyse wordt aan de positieve pool, behalve appelzuur, ook een vlugtig zuur afgescheiden.

4°. De oplossing van appelzure potasch wordt bij deze electrolyse om de anode van platina licht geel en, na verloop van acht dagen, zonder verdere werking van den stroom, roodachtig bruin.

§ 29.

1°. Suikerwater van 1,13 spec. gewigt geleidt den

stroom eener batterij van 4 B. E. ongeveer 39 maal slechter dan zwavelzuur van 1,24 spec. gewigt.

2°. Het geleidingsvermogen van suikerwater neemt bij het vermeerderen van het spec. gewigt, te beginnen bij 1, eerst toe en daarna weder af.

3°. Bij de electrolyse van suikerwater tusschen twee electroden van platinadraad, nadert de verhouding, waarin het volumen van het gasvormige kation tot dat van het gasvormige anion staat, meer en meer tot 2, naarmate de stroomsterkte toeneemt.

4°. Een mengsel der gasvormige ionen bevat, kort na het begin der electrolyse, geen koolzuur, maar houdt na 48 uren 6,6% CO_2 in.

5°. Suikerwater, dat tusschen twee electroden van platinadraad den stroom van 6 B. E. geleidt, wordt zuur, verkrijgt sterk reducerende eigenschappen, en wordt door neutralen acetas plumbi neêrgeslagen.

6°. Het geëlectrolyseerde suikerwater, in een waterbad verwarmd, verandert zeer spoedig van kleur en doet een kleurloos en helder zuur vocht overgaan, dat sterk reducerende eigenschappen bezit, geen mierenzuur, noch azijnzuur bevat, en neutralen acetas plumbi niet præcipiteert.

7°. Bij de voortgezette electrolyse van het suiker-

water wordt het eenmaal gevormde zuur weder ontleed en geoxydeerd.

8°. Wanneer suikerwater tusschen eene kathode van platinadraad en eene anode van ijzerdraad den stroom van 7 B. E. geleidt, heeft alleen aan de kathode gasontwikkeling plaats, terwijl aan de anode een groen vlokkig ligchaam afgescheiden wordt, dat daar, waar het met de lucht in aanraking komt, in een zwak zuur en ijzeroxydehydraat ontleed wordt.

9°. Ook eene anode van koper ontwikkelt bij de electrolyse van suikerwater geen gas, doch scheidt een onbestendig groenachtig blaauw ligchaam af.

10°. Eene anode van zink wordt bij de electrolyse van suikerwater met een wit vlokkig ligchaam bedekt, dat, na uitgewasschen en gedroogd te zijn, uit zinkoxydehydraat blijkt te bestaan.

§ 30.

1°. Ook in de waterige oplossingen van zetmeel, dextrine en arabische gom wordt eene anode van ijzerdraad met een groen vlokkig ijzeroxydulezout bedekt, waarvan, door de zuurstof der lucht, onder het vrijkomen van het zuur, het FeO in Fe_2O_3 verandert.

2°. Zoolang het in de zetmeeloplossing gevormde

groene ligchaam onontleed blijft, reduceert die oplossing het suikerproefvocht niet, maar zij doet dit wel, wanneer het groene ligchaam rood is geworden.

3°. Eene zetmeeloplossing, die tusschen twee electroden van platinadraad den stroom eener batterij van 6 B. E. geleidt, reageert zelfs na 5 dagen nog neutraal en verandert daarbij niet in suiker.

4°. Collodium geleidt den stroom van 8 B. E. zeer slecht, maar geeft toch, bij het digt zamenbrengen der electroden, aan de kathode eene kleine hoeveelheid gas.

5°. Bij deze electrolyse wordt eene anode van platina met een kleurloos, doorschijnend, geleiachtig ligchaam bedekt, dat, gedroogd en daarna aangestoken zijnde, snel en hevig verbrandt, even als schietkatoen.

STELLINGEN.

I.

De scheikunde leert de constitutie der verbindingen niet kennen.

II.

De scheikundige typenleer, hoe voortreffelijk in vele opzigten ook, is echter geene blijvende leer.

III.

Geheel willekeurig kent men aan de elementen eene eigene atomigheid toe.

IV.

De proeven van FOUCAULT omtrent de snelheid van het licht verdienen geen vertrouwen.

V.

De mechanische arbeid, welken de dieren kunnen verrigten, is meer een gevolg van de omzetting der stikstofvrije voedingsmiddelen dan van die der eiwitstoffen.

VI.

Ten onregte kent FREMY aan het metatinzuur een vijfmaal grooter æquivalentgewigt toe dan aan het tinzuur.

VII.

De ervaring is een voorname grondslag van de wiskunde.

VIII.

De granietgesteenten zijn niet plutonisch gevormd.

IX.

De ontworpen midden-Europeesche graadmeting belooft meer voor eene betere kennis van de inwendige gesteldheid der aarde dan voor die van hare grootte.

X.

Er kan absoluut gemis aan warmte bestaan.

XI.

DARWIN's theorie „On the origine of species" verklaart het ontstaan der soorten niet.

XII.

De Amphioxus wordt ten onregte onder de visschen gerekend.

XIII.

In de natuurkunde spreekt men ten onregte van kleuren.

XIV.

Er is maar één element.

XV.

Er zijn noch ééncellige planten, noch ééncellige dieren.

XVI.

Vooralsnog verklaart de physiologie de voeding der planten niet.

XVII.

Het behoud van arbeidsvermogen is nog onbewezen.

XVIII.

De theorie van GROTTHUS-HITTORF verklaart de verschijnselen der electrolyse het best.

XIX.

De hypothese, dat gelijke volumina van verschillende gassen hetzelfde aantal van even groote molekulen zouden bevatten, is onjuist.

XX.

De som der levensverschijnselen van elke plant leidt tot vermindering van waarneembare warmte.

XXI.

Het petroleum is geen product eener langzame drooge destillatie van steenkolen.