



De scheikundige werking der warmte op anorganische verbindingen

<https://hdl.handle.net/1874/289601>

DE SCHEIKUNDIGE WERKING

DER

W A R M T E

OP ANORGANISCHE VERBINDINGEN.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

D^r. J. I. DOEDES,

GEWOON HOOGLEERAAR IN DE GODGELEERDE FACULTEIT,

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAAT

EN

VOLGENS BESLUIT VAN DE WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

Doctor in de *W*is- en *N*atuurkunde,

AAN DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

DOOR

ADRIAAN DANIEL VAN RIEMSDIJK,

Geboren te Maastricht,

TE VERDEDIGEN

op Vrijdag 8 April 1864, des namiddags te 2 ure.



UTRECHT,
KEMINK EN ZOON.

1864.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

RESEARCH REPORT

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS DEPARTMENT



AAN MIJNE OUDERS.

VOORREDE.

Tot het einde genaderd mijner Academische loopbaan, is het mij eene behoefte, een woord uit het hart te spreken tot al mijne leermeesters, wier onderwijs ik gedurende eene reeks van jaren aan deze Hoogeschool heb mogen genieten.

Vooreerst gedenk ik de Hoogleeraren der litterarische faculteit: de HH. KARSTEN en BOVERS, die mijne propaedeutische studiën hebben geleid, de HH. OPZOOMER en BRILL, wier lessen ook daarna het mij vergund werd aan te hooren. Ik beschouw het als een voorregt tot de rij hunner leerlingen te hebben behoord; ik ben dankbaar voor het goede van hen ontvangen, voor de welwillendheid mij steeds betoond.

In de tweede plaats acht ik het een aangename taak, mijn welgemeende erkentelijkheid te betuigen aan de Hoogleeraren VREEDE, LINTELO DE GEER, FRUIN en O. VAN REES, die door hun onderwijs en voorlichting mij de beoefening der regts-wetenschap zoo gemakkelijk hebben gemaakt. De vele bewijzen van belangstelling en vriendschap, die ik zoo dikwijls van hen mogt ondervinden, stel ik op hoogen prijs. De algemeen erkende humaniteit der juridische faculteit is boven mijn lof verheven.

Eindelijk breng ik mijn openlijken dank toe aan de Hoog-
leeraren der wis- en natuurkundige faculteit, R. VAN REES,
HARTING en BUYS BALLOT, die mijne voorliefde tot de natuur-
wetenschappen steeds hebben aangemoedigd, in zoo ruime mate
tot mijn wetenschappelijke ontwikkeling hebben bijgedragen,
mij altijd met de grootste welwillendheid hebben bejegend. Met
een dankbaar gemoed blijf ik hun helder en voortreffelijk on-
derwijs gedenken, even zoo de zorg en moeite aan mijne op-
leiding besteed.

Door de veranderde rigting mijner studiën werd mij het
voorregt niet gegund, een leerling te zijn der HH. MIQUEL en
HORK, die eerst na mijn doctoraal-examen het Hoogleeraars-
ambt hebben aanvaard. Hoeveel ik hierdoor heb gemist, be-
seft elkeen, die hun uitstekend onderrigt heeft leeren waar-
deren.

Inzonderheid gevoel ik mij gedrongen, U, hooggeachte Pro-
motor, hooggeleerde MULDER, de Oude Vriend mijns Vaders,
mijn innigen dank te betuigen voor de hulpe en leiding bij de
beoefening van het vak mijner keuze, voor de uitnemende lessen
in die schoone wetenschap, welke door Uw veel omvattenden
geest en rusteloozen ijver voortdurend een aanzienlijke schrede
wordt vooruitgebragt. De veelvuldige blijken van belangstel-
ting, toegenegenheid en vriendschap, zoo menigmaal van U on-
dervonden, de hulp, mij bij het bewerken dezer proeve ver-
leend, de gedachte aan de vele uren van Uw kostbaren tijd,
daartoe voor mij opgeofferd, de vriendschappelijke raad, mij
telkens gegeven, vervullen mijn hart met onuitsprekelijke dank-
baarheid. Onthoud mij ook Uw raad niet bij mijn verdere loop-
baan; moge ik nog lange jaren het vele goede blijven ondervinden,
dat Gij mij tot dusverre hebt betoond. Met een warm gevoel
van erkentelijkheid gedenk ik hier het groote voorregt, mij
door U geschonken, inzage te hebben mogen nemen (December

1863) van Uw belangrijken arbeid: „Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water,” voordat deze in het licht verscheen (Maart 1864). De wilkomsten, in dat boek bevat, verspreiden een nieuw licht over het onderwerp, dat ik tot bouwstof van mijn proefschrift had gekozen. Op deze wijze gebruik te mogen maken van menig gewichtig feit, door Uw onderzoek voor het eerst bekend geworden, was inderdaad meer dan ik had durven verwachten.

De meeste mijner Vrienden hebben lang vóór mij deze Hoogeschool verlaten; slechts enkele zullen na mij hunne studiën hebben volbragt. De ongebroken vriendschap, die mij aan de eersten bindt, is een waarborg, dat de banden, met de laatsten als student gestoten, ons voortdurend zullen vereenigd houden. Geluk in hun volgend leven, voorspoed op den weg door elk hunner ingestagen, ziedaar de wensch aan al mijne vrienden toegeroepen.

INHOUD.

	Pag.
INLEIDING.	1.
HOOFDSTUK I. PHYSISCHE VERHOUDING DER VERBINDINGEN TOT DE WAERTE.	6.
1°. <i>In het algemeen</i>	6.
2°. <i>Vlugtige verbindingen</i>	12.
a. Zonder ontleding in gasvorm bestaanbaar.	12.
b. Onder gedeeltelijke ontleding in gasvorm bestaanbaar.	17.
3°. <i>Niet-vlugtige verbindingen</i>	22.
HOOFDSTUK II. DE ONTLEDING	25.
1°. <i>Gewone ontleding</i>	25.
a. Ontleding in het algemeen.	25.
b. Onderzoek naar de al- of niet-bestendigheid der verbindingen.	35.
α. De scheikundige analyse	35.
β. De digtheids-bepaling	39.
γ. De spectraal-analyse	42.
c. De ontledings-temperatuur en hare bepaling.	47.
d. Voortgang der ontleding	81.
e. Absorptie van warmte bij de ontleding	93.
f. Ontleding in het bijzonder van:	100.
α. Water	100.
β. Koolzuur	114.
γ. Potassa-hydraat	116.

	Pag.
δ. Chloormagnesium	118.
ε. Verbindingen wier digtheden <i>abnormaal</i> worden genoemd	120.
g. Invloed van omstandigheden op de ontleding	134.
α. Ontleding in het luchtledige	134.
β. Ontleding onder druk	136.
1°. Van een niet-vlugtige verbinding in eene atmosfeer identisch met haar gasvormig bestanddeel	136.
2°. Van een vlugtige verbinding onder constante druk- king en onder constant volumen	143.
γ. Ontleding in eene atmosfeer verschillende van de gas- vormige bestanddeelen der verbinding	148.
δ. Ontleding in een gas-stroom	158.
h. Invloed van den physischen toestand eener verbinding op hare ontleding	161.
i. De ontledings-producten eener verbinding in verband tot de temperatuur, waarbij de ontleding geschiedt	166.
k. De ontledings-producten eener verbinding in verband tot hare zamenstelling.	169.
2°. <i>Explosieve ontleding.</i>	178.
a. In het algemeen.	178.
b. In verband tot de zamenstelling	183.
c. In verband tot de daarmee gepaarde ontwikkeling van warmte en licht.	186.
3°. <i>Electrothermische ontleding</i>	188.
 HOOFDSTUK III. DE OMZETTING IN ISOMERE LICHAMEN	 201.
1°. <i>Polymerie</i>	201.
2°. <i>Isomerie</i>	204.
 HOOFDSTUK IV. VERKLARING VAN DE SCHEIKUNDIGE WERKING DER WARMTE.	 213.
1°. <i>Zonder warmte-theorie</i>	213.
2°. <i>Uit de warmte-theorie</i>	219.

INLEIDING.

Scheikundige werking ligt ten grondslag aan elke verandering, waardoor de eigendommelijkheid van een ligchaam, element of verbinding, die het van alle andere lichamen onderscheidt, verloren gaat, waardoor zijn bestaan als zoodanig wordt opgeheven. Het gevolg is de vorming van een of meer nieuwe lichamen, bedoeld met andere natuur- en schoikundige eigenschappen.

Op twee wijzen is men in staat lichamen scheikundig te veranderen.

1°. Door ze zamen te brengen met een andere stof onder gunstige omstandigheden; hun contact is een vereischte tot de te volbrengen scheikundige werking. Koolzure kalk bij de gewone temperatuur met zoutzuur overgoten, kan niet als zoodanig blijven bestaan; er heeft wisseling van bestanddeelen plaats tusschen beide verbindingen; dien ten gevolge ontwijkt koolzuur en wordt chloorcalcium gevormd. Verdund zwavelvuur, met zink zamengebragt, wordt ontleed, zet zich om in zwavelzuur zinkoxyde; zoowel zwavelzuur-hydraat, als zink-metaal zijn in hun bestaan opgeheven. Rietsuiker, verwarmd met sterk azijnzuur, zet zich om in druivensuiker. Hie

heeft geene wisseling van bestanddeelen plaats; maar ten gevolge van de aanraking van azijnzuur met rietsuiker wordt de rangschikking der elementen in laatstgenoemde verbinding gewijzigd, een scheikundige werking derhalve, waardoor druivensuiker ontstaat.

2°. Door eene verbinding, geheel aan zich zelve overgelaten, volkomen geïsoleerd van elk ander ligchaam, dat haar op de wijze onder 1° genoemd vermag te veranderen, aan physische invloeden bloot te stellen. Water, op den weg van den galvanischen stroom geplaatst, scheidt zich in zijne bestanddeelen (electrolyse). Chloorzilver zet zich om in subchloruur door de werking der chemische lichtstralen. Koolzure kalk tot de gloei-hitte gebracht, valt uiteen in koolzuur en kalk. Amylum zet zich om bij verwarming in dextrine, enz. Hier is de verwarming tot een bepaalde temperatuur een vereischte om de verbinding scheikundig te veranderen; ten gevolge van de warmte daaraan medegedeeld heeft er eene reactie tusschen de elementen plaats, waardoor hun evenwigt wordt verbroken; het bestaan der oorspronkelijke verbinding is opgeheven. Hiermede is reeds in het algemeen gewezen op de afhankelijkheid van het bestaan eener verbinding van de temperatuur, die zij bezit, op de noodzakelijkheid om elk ligchaam te beschouwen in verband tot de hoeveelheid warmte, die daaraan is medegedeeld.

De verschillende scheikundige veranderingen nu, die verbindingen, buiten aanraking met andere lichamen, welke daarop chemisme kunnen uitoefenen, bij verwarming 1)

1) Niet alleen tot temperaturen hooger dan de gewone maar ook daaronder. Om een ligchaam van -20° te brengen tot 0° dient men het te verwarmen tot die temperatuur.

ondergaan, omvatten een bepaalde groep van natuurverschijnselen, waarvan wij in de volgende proeve een overzicht wenschen te geven.

In onze beschouwing nemen wij alleen op de anorganische zamengestelde lichamen (waaronder ook cyan en zijne verbindingen), dus niet elementen (zwavel en phosphorus, zoo als bekend is, worden andere lichamen bij andere temperaturen), ook niet organische verbindingen. Een volledige behandeling van het gekozen onderwerp zou ook deze moeten omvatten, maar de grenzen aan ons onderzoek gesteld beletten ze daarin op te nemen. Slechts hier en daar, ten einde een bepaald punt nader toe te lichten, mogen enkele feiten, op het gebied der organische scheikunde 't huis behoorende, nader worden vermeld.

Een enkel woord over de gevolgde indeeling.

In het eerste hoofdstuk bespreken wij in 't kort de *physische* veranderingen, waaraan anorganische lichamen bij verwarming zijn onderworpen, in verband tot hunne al of niet-ontleedbaarheid.

In het tweede hoofdstuk handelen wij over de *ontleding*, d. i. die diep ingrijpende scheikundige verandering eener verbinding, ten gevolge waarvan zij in nieuwe lichamen uiteenvalt, hare ontledingsproducten. Hier hebben wij te onderscheiden:

1°. De *gewone ontleding* d. i. de ontleding, die verreweg de meeste verbindingen, en wel op normale wijze ondergaan, zooals koolzure kalk, ammoniak, enz. Men zou haar den naam kunnen geven van *dissociatie*, een woord door H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE in lateren tijd ingevoerd. Deze benaming is echter minder geschikt, daar DEVILLE zelf er iets anders mede bedoelt dan het feit der ontleding zelve. Volgens hem is dissociatie een bepaalde toe-

stand der verbinding, die aan de ontleding zelve voorafgaat; zij berust geheel op hypothetischen grond.

2°. De *explosieve ontleding*: d. i. de abnormale scheikundige verandering, die exploderende verbindingen bij verwarming ondergaan; juist in de explosie zelve bestaat het abnormale hunner ontleding.

3°. De *electrothermische ontleding*; deze verschilt van de reeds genoemde in de wijze, waarop de warmte ter scheikundige verandering is aangebragt. De warmte, ontwikkeld bij elk electrisch lichtverschijnsel, is in staat menige verbinding te ontleden. Is echter elke electrothermische ontleding veroorzaakt door warmte alleen, of is het een complex verschijnsel, waartoe de in ruime mate voorhanden electriciteit het hare bijdraagt? Deze vraag verdient een opzettelijke behandeling.

Het derde hoofdstuk handelt over de *omzetting in isomere lichamen*, d. i. de wording van een nieuw ligchaam uit de oorspronkelijke verbinding ten gevolge van verwarming, zonder dat de gewigtsverhouding der elementen eene wijziging ondergaat; zij blijven zamen verbonden, ofschoon tot een nieuwe verbinding.

Eindelijk in het vierde hoofdstuk vermelden wij in 't kort hetgeen ter *verklaring* van de scheikundige werking der warmte is bijgebragt, tevens wijzende op de groote mate van onvolledigheid, die op dat gebied nog heerscht.

Ten einde begripsverwarring te voorkomen, komt het ons ten slotte goed voor, hier de beteekenis aan te geven waarin enkele woorden en benamingen in het vervolg zijn gebruikt.

De *ontledings-temperatuur* eener verbinding is de temperatuur, waarbij hare ontleding begint, waarbij zij het eerste spoor, hoe gering ook, van ontleding vertoont.

Dus de temperatuur, waarbij een carbonaat *voor het eerst* koolzuur begint te verliezen, al is het in minime hoeveelheid, is zijne ontledings-temperatuur.

Geheele of totale ontleding. De ontleding eener verbinding is *volbragt, totaal* wanneer de geheele hoeveelheid van het tot een zekere temperatuur verwarmde ligchaam in zijne bestanddeelen is uiteengevallen. Een quantum koolzure kalk is geheel ontleed wanneer niets dan calcium-oxyde als residu terugblijft.

Gedeeltelijke of partiële ontleding. Eene verbinding ondergaat een partiële ontleding, wanneer gedurende den tijd, dat zij aan een zekeren warmtegraad wordt blootgesteld, slechts een gedeelte der verwarmde hoeveelheid is ontleed geworden. Dubbel koolzure potasch (in droogen staat) is partiëel ontleed, wanneer het residu der ontleding bestaat uit een mengsel van bicarbonaat en onzijdige koolzure potasch. Ammoniak gas geleid door een gloeiende buis wordt gedeeltelijk ontleed, want de tijd gedurende welken de verbinding de temperatuur der buis bezit is veelal te kort om *al* het gas in N en II te scheiden. Een gedeelte ontsnapt aan de ontleding.

De *bestendigheid* eener verbinding is hare onveranderlijkheid in scheikundigen zin bij een bepaalde temperatuur. Eene verbinding is dus alleen bestendig *onder* hare ontledings-temperatuur. Van twee verbindingen bezit diegene een grootere bestendigheid waarvan de ontledings-temperatuur hooger is.

HOOFDSTUK I.

PHYSISCHE VERHOUDING DER VERBINDINGEN TOT DE WARMTE.

1°. In het algemeen.

De physische toestand, waarin eene verbinding zich bevindt op het oogenblik, dat zij door warmte scheikundig wordt veranderd, hangt af van de temperatuur, waarbij de bedoelde verandering plaats grijpt. De warmte, die het ligchaam in zijn bestaan opheft, bepaalt tevens den aggregatietoestand dien het bezit, wanneer het evenwigt der samenstellende elementen wordt verbroken. Bruinsteen is onsmeltbaar in de roode gloeihitte, daarom wordt MnO_2 in vasten staat ontleed. Watervrij salpeterzuur kookt tusschen 45° en 50° , maar NO_5 is reeds onbestendig in de gewone temperatuur; vandaar dat de genoemde verbinding onder partiële ontleding gasvormig wordt. Eindelijk watervrij zwavelvuur, een vast ligchaam in de gewone, maar gasvormig in een hoogere temperatuur, wordt als gas in de gloeihitte ontleed. Met het oog dus op de verschillende aggregatietoestanden, waarin verbindingen

bij verwarming scheikundig worden veranderd, zijn zij terug te brengen tot twee groote groepen:

1°. Verbindingen in gasvorm onbestaanbaar (niet-vlugtige lichamen).

2°. Verbindingen, die onveranderd of onder partiële ontleding den gasvorm kunnen aannemen (vlugtige lichamen).

Dikwijls echter ontbreekt de zekerheid tot welke van beide klassen een anorganische verbinding noodzakelijk behoort. Van dien aard zijn:

A. Lichamen die, bij de hoogste temperaturen, waaraan men ze heeft blootgesteld, volkomen bestendig zijn, en geen spoor van vervluchtiging vertoonen. Dus, in de eerste plaats: verbindingen, die tot nu onsmeltbaar ¹⁾ zijn bevonden, en niet sublimeren. Boorstikstof ²⁾ is vast en onveranderlijk bij de smelthitte van nickel; de verbindingen van aluinaarde en chromoxyde met magnesium-, mangaan-, calciumoxyde, enz., de zoogenaamde spinellen, kunstmatig door EBELMEN ³⁾ verkregen, zijn onsmeltbaar in de witte gloeihitte van een porceleinoven. Enkele silicaten zijn tot nu toe niet gesmolten: peridoot, zoo het 8 a 10 % Fe_2O_3 bevat, verdraagt de hitte der blaaspijp, het residu van gecalcineerde topaas ⁴⁾ de *température bleue* van den oven van DEVILLE, zonder hun aggregatietoestand te veranderen. Metaaloxiden als CdO , NiO , CoO , SrO , BaO ,

1) Smelten noemen wij het aannemen van den volkomen druipend vloeibaren toestand door verwarming. De verbindingen die bij hitte slechts samenbakken, week worden of een oppervlakkige smelting ondergaan, behooren in dien zin tot de nog ongesmolten lichamen.

2) GRAHAM OTTO, Lehrbuch der Chemie. II. [2] p. 601, 3e Auflage.

3) Ann. Chim. et Phys. [3] 22, p. 211.

4) Ann. Chim. et Phys. [3] 46, p. 190.

enz kent men niet in gesmolten toestand, en zoo nog vele anderen.

In de tweede plaats: verbindingen in gesmolten toestand bekend, en onder hun smeltpunt niet voor sublimatie vatbaar. De meeste onder hen smelten eerst bij zeer hooge temperaturen, zoodat zij boven hun smeltpunt niet zijn onderzocht; eene verdamping kon men dus niet waarnemen. Hiertoe behooren vele silicaten, phosphaten, boraten, verbindingen van ijzer met stikstof, kool, kiesel, enz. (gietijzer, staal), alliages van moeilijk smeltbare metalen, b. v. van platina met rhodium en iridium¹⁾ enz.

Het is echter waarschijnlijk dat vele verbindingen, die tot de twee genoemde groepen behooren, uit analogie met andere lichamen, waarvan de niet-vlugtigheid bewezen is, in werkelijkheid in gasvorm onbestaanbaar zijn. Boorzure aluinaarde b. v. verliest zijn boorzuur in de witte gloeihitte, aluinaarde blijft terug; hieruit mag men besluiten tot de niet-vlugtigheid van $3(\text{MgO})\cdot\text{BO}_3$, een boraat waaruit volgens EBELMEN²⁾ bij de genoemde temperatuur in gesmolten staat geen boorzuur ontwijkt. Een alliage wordt gewoonlijk ontleed bij de temperatuur, waarin het meest vlugtige der zamenstellende metalen gasvormig wordt, hetgeen uit de niet-vlugtige verbinding ontwijkt; dan is ook de logering van platina, rhodium en iridium een niet-vlugtig ligchaam; de smelthitte van platina is echter niet voldoende om de verbinding op te heffen. Lichamen van complexe zamenstelling, zoo als

1) Platina geallieerd met goud, zilver, koper enz., verliest die metalen in den oven van DEVILLE, zij ontwijken in dampvorm; rhodium en iridium zijn er bij die hooge temperatuur door bloote verhitting niet uit te verwijderen. Ann. Chim. et Phys. [3] 56, p. 489.

2) Ann. Chim. et Phys. [3] 22, p. 239.

vele mineralen, gietijzer, staal enz. zijn hoogst waarschijnlijk niet-vlugtige verbindingen; bij voldoende hitte zullen zij worden ontleed, voordat zij den gasvorm kunnen aannemen.

B. Verbindingen wier vlugtigheid, (het vermogen om bij een bepaalde temperatuur gasvormig te zijn) niet voldoende bewezen is.

Wanneer de ontledings-producten, waarin een vaste of vloeibare verbinding door warmte uiteenvalt, alle gasvormig zijn bij de temperatuur, waarbij ontleding kan intreden, en bij bekoeling zich weer tot de oorspronkelijke verbinding kan zamenstellen, dan is de eenvoudige waarneming, dat er iets in gasvorm uit een dergelijke verbinding ontwijkt, niet voldoende om hare vlugtigheid te bewijzen. Dit blijkt reeds uit den twijfel, dien men in lateren tijd heeft gekoesterd omtrent de al- of niet bestaanbaarheid in gasvorm van die lichamen, wier dichtheden *abnormaal* worden genoemd. Chloorammonium en analogen, phosphorsuperchlorid, zwavelammonium, enz. zijn volgens sommige scheikundigen niet-vlugtige lichamen; het gas, dat bij verwarming uit elk hunner ontwijkt, is een mengsel van bestanddeelen, niet de verbinding zelve in dampvorm. Een nader onderzoek kan hier alleen beslissing aanbrengen; in hoe ver dit echter is gelukt, bespreken wij later, wanneer wij meer in het bijzonder over abnormale dichtheden handelen.

Algemeen wordt aangenomen dat verbindingen, die bij een constante temperatuur koken, onveranderd in dampvorm overgaan. Is dit echter een vast criterium voor de vlugtigheid eener verbinding? In de meeste gevallen mag men op grond van het constante kookpunt eener verbinding besluiten tot hare bestaanbaarheid in gasvorm, maar

niet in alle; want een vloeibare niet-vlugtige verbinding die in louter gasvormige bestanddeelen ontleedbaar is, zal insgelijks bij verhitting een constante temperatuur aannemen, daar alle warmte, die daarboven wordt aangevoerd, geabsorbeerd wordt, om de ontleding te volbrengen. Bij die temperatuur worden door de geheele vloeistof heen gasvormige producten ontwikkeld; deze zijn echter ontledings-producten der verbinding, niet de verbinding zelve. Dit blijkt onder anderen uit het laatste onderzoek van ROSCOË ¹⁾ omtrent de verbindingen van zwavelzuur, salpeterzuur en zoutzuur met water, die bij een constante temperatuur koken. Volgens ROSCOË zijn genoemde hydraten in dampvorm onbestaanbaar, maar scheiden zich bij verwarming in zuur en water, die vermengd, dus onverbonden, uit de verbinding ontwijken.

Van enkele verbindingen, die in de sterkste hitte onzer ovens vaste lichamen zijn, of dan eerst hun smeltpunt bereiken, heeft men de vervlugtiging beproefd, door ze in geringe hoeveelheden aan nog hoogere temperaturen bloot te stellen. Geen der verkregen uitkomsten bewijzen echter hunne vlugtigheid. GAUDIN ²⁾ onderwierp CaO en MgO aan de hitte der aethervlam aangeblazen door zuurstof; beide verdwenen als vaste lichamen en gingen zonder smelten in gas over. Hetzelfde verschijnsel vertoont elke niet-vlugtige verbinding, die in vasten staat ontleedbaar, in gasvormige bestanddeelen uiteenvalt, zooals kwik-oxyde; hieruit volgt dat de waarneming van GAUDIN de vlugtigheid van CaO of MgO niet voldoende bewijst; zooals wij later zullen zien is het zelfs op spectraal-

1) Ann. Chem. u. Pharm. 116, p. 212.

2) Compt. rend. 12, p. 947 en 26, p. 94.

analytische gronden waarschijnlijk, dat genoemde oxyden worden ontloed, voor dat zij gasvormig worden. De proeven van DESPRETZ¹⁾ zijn nog minder beslissende. Deze bediende zich van de ontzaggelijk hooge warmtebron, verkregen door de combinatie van de electriche lichtboog, tusschen koolspitsen opgewekt door een batterij van 185 Bunsensche cellen, de vlam van waterstof of een koolwaterstof, door zuurstof gevoed, en de door eene lens geconcentreerde zonnehitte. Daarin verhitte hij CaO , MgO , ZnO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . De drie eerste ligchamen ontwikkelden dampen, zonder voorafgaande smelting; Al_2O_3 en Fe_2O_3 smolten, en verdwenen daarop in gasvorm. Behalve de mogelijkheid dat de genoemde verbindingen alle nietvlugtig zijn, en uiteenvallen in gasvormige ontledingsproducten, is hier nog de reducerende invloed van de fijn verdeelde gloeiende kool der koolspitsen in het spel, die, geholpen door de intense hitte, de oxyden in metaal heeft omgezet, welk metaal nu in gasvorm ontwijkt. Vooral bij het ijzeroxyde is die reductie duidelijk, want uit andere proeven²⁾ blijkt dat genoemde verbinding, in een porceleinoven gegloeid, smelt en onder zuurstofverlies in Fe_3O_4 wordt omgezet; ijzeroxyde wordt dus ontloed voordat het gasvormig worden kan.

Hiermede is reeds voldoende geweest op de noodzakelijkheid, dat men zich overtuige van de bestendigheid eener verbinding bij de temperatuur, waarin zij in een gasvormig ligchaam wordt opgelost, opdat hare bestaanbaarheid in gasvorm hieruit met zekerheid kan worden afgeleid. Waar het geldt verbindingen, waaruit eerst bij zeer hooge

1) Compt. rend. 28, p. 755, en 29, p. 48, 545.

2) GRAHAM OTTO, II. [2] p. 726.

temperaturen een gas ontwijkt, zal in den regel het bewijs hunner bestendigheid bij die temperatuur moeilijk te leveren zijn.

2°. Vluchtige verbindingen.

a. Zonder ontleding in gasvorm bestaanbaar.

De overgrootste meerderheid der vluchtige anorganische zamengestelde ligchamen behoort tot deze groep.

Bij de gewone temperatuur zijn het:

gassen:

SO ₂	NH ₃	ClH	BoFl ₃
CO ₂	AsH ₃	BrH	SiFl ₂
CO	PH ₃	JdH	enz.,
NO	SbH ₃	FlH	
NO ₂		SH	

waaronder *kooloxyde* en *stikstofoxyde* als de meest vluchtige kunnen worden aangemerkt, daar men geen van beide tot dusverre tot eene vloeistof heeft kunnen condenseren;

vloeistoffen, meest chloorverbindingen:

	kookpunt.		kookpunt.		kookpunt.		kookpunt.
NO ₄	20°	BoCl ₃	17°	PCl ₃ O ₂	110°	TiCl ₂	135°
CyH	26°.5	SiCl ₂	59°	SnCl ₂	120°	SCl ₂	138°
CS ₂	48°	C ₂ Cl ₄	77°	VaCl ₃	127°	C ₄ Cl ₄	180°
HO	100°	PCl ₃	78°	AsCl ₃	132°	enz.;	

of *vaste ligchamen*, de meest talrijke groep. Onderling verschillen deze zeer in vluchtigheid. Vluchtig zijn:

boven de gloeihitte (525°): de oxyden, chloruren, sulfaten, phosphaten, boraten der alcalien, boorzuur, phos-

phorzuur-hydraat, de chloruren van Ba, Mg, Ca, Sr, Ag, Cr, Co, Ni, Zn, Pb, Cu, enz.;

beneden de gloei-hitte: de sesquichloruren, -bromuren, -joduren van Al en Fe (hunne digtheden zijn door DEVILLE ¹⁾ bij 350° bepaald), chloorantimon, chloorbismuth, phosphorsuperchlorid, chloor-, broom-, cyanammonium, enz.;

beneden 100°: watervry zwavelzuur, dat smelt bij 25° en kookt bij 35°, enz.

Onder de vaste verbindingen, welke eerst boven de gloei-hitte gasvormig worden, dus onder de minst vluchtige, vindt men er enkele, waarvan het ons twijfelachtig voorkomt, of zij indorddaad zonder partiële ontleding in dampvorm bestaanbaar zijn. Die twijfel bestaat niet bij de chloruren van Ba, Ca, Mg, Sr, die bij verhitting onder gewone omstandigheden een weinig chloor, bij de joduren van dezelfde metalen, die jodium verliezen in grootere hoeveelheid, dan hunne chloruren chloor (SrJd verliest zelfs al zijn jodium, voordat het smelt), bij chloorijzer FeCl, dat, bij luchttoetreding verhit, zich volkomen ontleedt in Fe₂O₃ en Fe₂Cl₃. Genoemde verbindingen toch bij de temperatuur, die zij kunnen verdragen, voordat zij vluchtig worden, zijn niet bestand tegen de zuurstof der lucht, waarin men ze verhit; deze bewerkt hunne partiële ontleding, niet de warmte *alleen*; de vorming van CaO, BaO, enz. en Fe₂O₃ is hiervoor het bewijs. In eene atmosfeer van chloor of chloorwaterstof verwarmd, zullen zij zonder ontleding gasvormig worden. Dit blijkt onder anderen voor ijzerchloruur uit de waarneming van BEEZELIUS ²⁾: ijzerdraad, gegloeid in een stroom van HCl, bedekt

1) Ann. Chim. et Phys. [3] 58, p. 257.

2) GRAHAM OTTO, II. [2] p. 744.

zich met kristallen van FeCl , die in de sterke gloeihitte onveranderd sublimeren. Chloornatrium en chloorkalium, in een platinakroes wit gegloeid, verliezen een weinig chloor en worden alcalisch; maar A. MITSCHERLICH ¹⁾ heeft geleerd, dat tevens het platina wordt aangetast; aan de scheikundige werking van platina, niet aan de warmte alleen, mag men hunne partiële ontleding toeschrijven.

Waar het echter geldt de onzijdige carbonaten der alcaliën, met name koolzure natron, verkeert men in het onzekere; vooreerst of zij werkelijk vlugtig zijn, en ten tweede, *indien* zij in gasvorm bestaanbaar zijn, of die vervluchtiging zonder gedeeltelijke ontleding plaats vindt. Voor hunne vlugtigheid pleiten de proeven van EBELMEN ²⁾ en MITSCHERLICH ³⁾. EBELMEN wendt KO.CO_2 en NaO.CO_2 aan als solventia ter vorming van kunstmatige mineralen (peridoot, perowskit, enz.), wier bestanddeelen daarmede in overmaat vermengd, en aan de intense hitte van een porceleinoven blootgesteld, verbonden en gekristalliseerd terugblijven, terwijl het solvens bij die temperatuur ontwijkt. MITSCHERLICH bragt ze in een platina kroes tot de witte gloeihitte en zag witte dampen ontwijken; tot een andere proef ⁴⁾ verhitte hij carbonas sodae in een porceleine buis, door twee glazen platen gesloten, en onderzocht den ontweken damp spectraalanalytisch; geen metaal spectrum werd waargenomen. De vermelde waarnemingen beslissen echter de bestaanbaarheid in gasvorm der alcali carbonaten niet, want de ontweken damp kan een mengsel geweest zijn van koolzuur en oxyde.

1) ERDM. Journ. 83, p. 485. Zie ook H. ROSE, Pogg. Ann. 31, p. 133.

2) Compt. rend. 33, p. 525 en 710.

3) l. l.

4) Pogg. Ann. 116, p. 499.

Een partiële ontleding daarentegen van koolzure natron bij zijne smelthitte en daarboven is aangetoond door JACQUELAIN ¹⁾, SCHEERER ²⁾ en ook door MITSCHERLICH ³⁾. De eerstgenoemde smolt NaO.CO_2 in de roode gloeihitte in platina en vond in het gesmolten zout 40.28% CO_2 , dus 1.41% minder dan het berekend gehalte: 41.69%. Dezelfde massa nogmaals gesmolten in een stroom koolzuurgas, en daarin bekoeld, bevatte 39.05—39.55% CO_2 .

Dus koolzure natron verliest koolzuur (2.6%) in de gloeihitte, en neemt het bij bekoeling niet weer terug.

SCHEERER verhitte 5.020 gram NaO.CO_2 in een platina kroes, telkens tot constant gewigt, achtereenvolgens bij drie klimmende temperaturen, de roode gloeihitte en hooger. De uitkomst van zijn onderzoek was, dat koolzure soda een gering gewigtsverlies ondergaat bij de roode-, iets meer bij de oranje-, het meest bij de geele gloeihitte, tot een totaal bedrag van 2.48%. Bij bekoeling wordt het verloren koolzuur weer opgenomen.

MITSCHERLICH gloeide 3.6365 gr. NaO.CO_2 in een platina kroes tot dat het begon te smelten, het zout verloor aan gewigt 0.0160 gr. Gedurende 5 minuten wit gegloeid bedroeg het verlies 0.07 gr.; nog eens 5 minuten in ongedekten kroes bij de witte gloeihitte, 0.0185 gr.; ten derde male in even veel tijd in bedekten kroes 0.029 gr. Het residu in water opgelost gaf een zwart neerslag met nitrates argenti, een bewijs dat er caustieke soda was gevormd. Het geleden verlies bestond voor het grootste gedeelte uit vervluchtigd zout, voor de rest uit koolzuur.

1) Ann. Chim. et Phys. [3] 32, p. 195.

2) Ann. Chem. u. Pharm. 116, p. 129.

3) ERDM. Journ. 83, p. 485.

Een gering verlies van CO_2 bij de smelthitte van NaO.CO_2 , ziedaar het feit, waarin de drie genoemde waarnemers onderling overeenkomen. De opname bij bekoeling van het verloren koolzuur, zelfs uit de atmosfeer, wordt alleen door SCHEERER aangegeven.

Wat is nu de oorzaak van het ontwijken dier geringe hoeveelheid koolzuur? SCHEERER spreekt van eene veranderlijkheid van het equivalent gewigt van koolzuur met de temperatuur. In de gloeihitte is het aeq. van CO_2 geringer (21.28) dan in de gewone temperatuur (22), van daar een verlies van koolzuur wanneer men koolzure natron tot gloeiing brengt. Boven zijn smeltpunt verhit is koolzure natron even goed NaO.CO_2 als watervrij bij 15° , maar in het laatste geval wordt door CO_2 een ander gewigt uitgedrukt, dan in het eerste. De verklaring van SCHEERER werpt de leer van het standvastige der equivalente verhouding, waarin zich twee lichamen onder allerlei omstandigheden tot dezelfde verbinding vereenigen, geheel omver, en berust op eene hypothese, die noch door zijne proeven, noch door andere van gelijken aard gregtvaardigd wordt¹⁾.

Wanneer men echter bedenkt 1^o. dat de drie genoemde scheikundigen carbonas sodae in *platina* hebben gegloeid, 2^o. dat in de proeven van JACQUELAIN en SCHEERER een gering en constant gewigtsverlies werd erlangd, 3^o. dat in analoge gevallen een scheikundige werking van platina is geconstateerd (reeds noemden wij Na Cl en K Cl , die daarmede in contact in de witte gloeihitte voor een deel alcalisch worden; maar ook phosphorzure soda, die in gesmolten toestand een platinakroes doorboort en koolzure baryt, waarbij een verlies van $4\% \text{CO}_2$ in de witte

1) Zie ook DEVILLE, Leçons de Chimie 1860, I. p. 209.

gloeihitte door DEVILLE ¹⁾ aan cene ontleding door de materie van den kroes wordt toegeschreven, zijn geschikte voorbeelden), dan is misschien ook de waargenomen partiële ontleding van carbonas sodae veroorzaakt door een scheikundigen invloed van het platina bij de temperaturen in genoemde proeven in het spel. Tenzij dit door een nader onderzoek op voldoende wijze worde toegelicht, heeft men vooralsnog geen recht de carbonaten der alcalien te rangschikken tot die verbindingen, welke door warmte *alleen* onder gedeeltelijke ontleding gasvormig worden, en waarover wij nu moeten handelen.

b. *Onder gedeeltelijke ontleding in gasvorm bestaanbaar.*

Alle verbindingen, die bij den warmtegraad, waarin hunne vervlugting wordt waargenomen, reeds hunne ontledings-temperatuur hebben bereikt, zijn onder partiële ontleding vlugtig.

Een merkwaardig voorbeeld is het watervrije salpeterzuur. NO_5 is onder 0° een vast ligchaam en onveranderlijk. Versch bereide kristallen der genoemde verbinding, aan temperatuursverhooging blootgesteld ²⁾, smelten bij 30° en koken bij 45° — 50° onder ontleding (in NO_4 en O). Bewaart men ze evenwel in een toegesmolten glazen buis bij de gewone temperatuur, dan wordt het vaste NO_5 door den tijd vloeibaar, en ondergaat, volgens DUMAS ³⁾, een langzaam maar aanhoudend voortgaande ontleding; door de spanning der gevormde ontledings-producten, NO_4 en O, springt ten slotte de buis, waarin de verbinding is bevat.

1) l. l.

2) GRAMM-OTTO, II. [1] p. 177.

3) DINGL. Pol. Journal 112, p. 77. Zie ook DEVILLE, Compt. rend. 45, p. 857.

Dus een bewijs: 1°. Dat NO_5 bij de gewone temperatuur (10° — 15°) reeds zijne ontledings-temperatuur heeft bereikt. 2°. Dat het vlugtig worden van NO_5 bij 45° — 50° niet de oorzaak is der ontleding, die tevens wordt waargenomen; bij die temperatuur wordt NO_5 gasvormig, maar te gelijk vindt ontleding plaats; de tijd, gedurende welken een zekere hoeveelheid NO_5 de temperatuur van 45° — 50° bezit, is te kort om hare totale ontleding te bewerken. De physische en de scheikundige werking der warmte zijn van elkander onafhankelijk.

Hetgeen waar is voor NO_5 mag men algemeen maken voor alle verbindingen, waarmede wij ons hier bezig houden. Een noodzakelijk gevolg is dat, zoo men den overgang in dampvorm van eene verbinding, die onder gewone omstandigheden onder ontleding vlugtig wordt, doet plaats vinden bij temperaturen lager dan hare ontledings-temperatuur, de geheele hoeveelheid der verwarmde verbinding zonder ontleding gasvormig wordt. Dit heeft men beproefd en verkregen bij enkele organische verbindingen (anorganische zijn in dat opzigt niet onderzocht). De zoogenaamde vaste vtzuren $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n}\text{O}_4$ ($n =$ of > 12), smelten tusschen 30° en 100° , en koken onder ontleding. In vacuo of onder sterk verminderde luchtdrukking verdampt. nemen zij, volgens CHEVREUL ¹⁾, onveranderd den dampvorm aan. Indigoblaauw ²⁾ $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{NO}_2$, verhit in een besloten ruimte, b. v. tusschen twee horloge-glazen, sublimeert onder partiële ontleding; een weinig kool wordt afgescheiden. Op een vooraf verwarmde zilveren of platina-plaat gebragt, verdampt het onveranderd; want de lucht-

1) PELOUZE et FREMY, *Traité de Chimie* 4, p. 4, 2e édition.

2) STRECKER, *Lehrbuch der Org. Chemie*. p. 83, 3e Auflage.

stroom, door de hitte der metaalplaat voortgebracht, doet de verdamping der verbinding intreden bij eene temperatuur, die lager is dan hare ontledings-temperatuur. Een groot aantal organische verbindingen (oxaalzuur, oxamid, barnsteen-*zuur*, enz.) vertoonen het verschijnsel van ver-vlugtiging (sublimatie of destillatie) onder ontleding bij normalen luchtdruk. Dit is ook niet te verwonderen, wan-neer men acht geeft op de ligte ontleedbaarheid van or-ganische lichamen, in verband tot de hooge sublimatie- of kooktemperaturen, die velen onder hen bezitten.

Op het gebied der anorganische scheikunde treft men slechts weinige lichamen aan, die onder partiële ontle-ding vlugtig worden. Behalve het reeds genoemde water-vrije salpeterzuur, noemen wij:

1°. Enkele kwikzouten. Calomel ¹⁾ Hg_2Cl_2 , aan vervlugti-ging onderworpen, scheidt zich voor een deel in Hg en HgCl_2 ; hier is de partiële ontleding hoogst gering, want eerst na herhaalde sublimatie is zij merkbaar. Zwavel-zuur kwikoxydul ²⁾ $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ sublimceert grootendeels zon-der ontleding, een deel valt uit een in $\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$ en Hg. Zwavelzuur kwikoxyde $\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$, in een glazen buis verhit, scheidt zich in $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$, SO_2 , O, Hg, een geringe hoe-veelheid $\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$ sublimeert onveranderd ³⁾.

2°. Enkele ammoniakzouten. Zwavelzuur ammonium-oxyde ⁴⁾ $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3$ b. v. in droogen staat verwarmd boven 140° , ontleedt zich in NH_3 , N, $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_2$, een deel wordt onveranderd gasvormig.

1) GRAHAM-OTTO, II. [3] p. 660.

2) Ibidem, II. [3] p. 690.

3) MOHR, Berz. Jahresb. 20. p. 163.

4) GRAHAM-OTTO, II. [2] p. 344.

3°. Antimonsuperchlorid $SbCl_5$ valt uit een in $SbCl_3$ en chloor; bij 140° destilleert een geringe hoeveelheid ontleed $SbCl_5$ met chloor over, terwijl antimonchlorid terugblijft (MITSCHERLICH ¹).

4°. Enkele exploderende stoffen, waaronder vooral merkwaardig het onlangs door ROSCOE ²) bereide overchloorzuur-hydraat $ClO_7.HO$. Het is onder -35° een vast ligchaam en bij die lage temperatuur bestendig. Bij voorzigtige verwarming is $ClO_7.HO$ bij 92° te destilleren onder gedceltelijke ontleding; snel verhit, explodeert het met hevigen knal.

De genoemde voorbeelden leveren het bewijs, dat sublimatie of koking onder ontleding een algemeen voorkomend verschijnsel is, niet alleen beperkt tot organische ligchamen, maar bij elke soort van scheikundige verbindingen waargenomen. Vervlugtiging onder ontleding zal in het algemeen altijd plaats vinden, wanneer de niet ontleede zamengestelde moleculen eener verbinding, die boven hare ontledings-temperatuur verwarmd is, de temperatuur bereiken kunnen, waarin zij gasvormig worden.

Hieraan sluit zich nog een andere groep van ligchamen, die men moeilijk tot die vlugtige verbindingen kan terugbrengen, die, zooals NH_3 , HO , enz. zonder ontleding in gasvorm bestaanbaar, eerst als gas bij verwarming worden ontleed. Wij bedoelen die verbindingen, vatbaar voor vervlugtiging, welke bij de gewone temperatuur in den vasten of vloeibaren toestand aan een langzaam voortgaande, maar toch na verloop van veel tijd waarneembare ontleding zijn onderworpen. Watervrij cyanwaterstofzuur:

1) Gmelin, Lehrbuch, II. p. 773.

2) Quart. Journ. of the Chem. Society. New Series I. p. 32.

CyH, bewaard in een gesloten vat en in het donker ¹⁾, dus onttrokken aan den invloed van lucht en licht, kan bij de gewone temperatuur niet blijven bestaan, soms na weinige uren is de ontleding volbragt. Een zwartbruine massa zet zich af, gelijktijdig ontstaan ammoniakverbindingen. Uit chloroform, C_2HCl_3 , lang bij de gewone temperatuur bewaard, ontstaat eene ruime hoeveelheid HCl, dat zich bij het openen der flesch onder witte nevels verbreidt ²⁾. Kwikjodid, $HgJd$, volgens ROSE ³⁾, verliest door lang bewaren jodium, en bevat dan min of meer kwikjoduur Hg_2Jd .

De drie genoemde ligchamen hebben dus bij de gewone temperatuur reeds hunne ontledings-temperatuur bereikt; maar hunne ontleding gaat zoo uiterst langzaam voort, dat zij, in versch bereiden toestand aan temperatuursverhooging onderworpen, onveranderd den gasvorm aannemen; althans de partiële ontleding, die zij bij vervluchtiging ondergaan, is zoo gering, dat zij aan de waarneming ontsnapt. Hierin onderscheiden zich deze ligchamen, en misschien met hen nog andere, van die verbindingen, wier vervluchtiging onder ontleding duidelijk bewezen is. Hunne digtheden in dampvorm verraden geen ontleding, zoo als uit de volgende tabel blijkt:

			waargenomen.	berekend.
Cyanwaterstofzuur	CyH	REGNAULT	0.947	0.937
Kwikjodid	HgJd	MITSCHERLICH	15.9	15.7
Chloroform	C_2HCl_3	DUMAS	4.199	4.134

CyH en C_2HCl_3 in dampvorm door een gloeiende buis

1) GRAHAM-OTTO, II. [1] p. 795.

2) DINGL. Pol. Journ. 136, p. 465.

3) Pogg. Ann. 118, p. 166.

geleid, ondergaan totale ontleding; de geheele hoeveelheid gas, die door de buis heengaat, valt uiteen in bestanddeelen. De temperatuur, waarbij beide verbindingen een krachtige ontleding ondergaan, ligt dus ver boven hare ontledings-temperatuur. *Bestendig* zijn zij alleen onder die temperatuur.

3°. Niet-vlugtige verbindingen.

De onbestaanbaarheid in dampvorm, de niet-vlugtigheid derhalve, is volkomen bewezen bij die anorganische lichamen, welke men, hotzij in den vasten, hetzij in den vloeibaren toestand door hitte alleen heeft kunnen ontleden. Met het oog op de physische gesteldheid, waarin zij zich op het oogenblik hunner ontleding bevinden, zijn zij tot twee klassen terug te brengen:

1°. Lichamen, die zonder voorafgaande smelting worden ontleed, dus in vasten toestand. Zij worden in hun bestaan opgeheven, voordat zij den vloeibaren aggregatietoestand kunnen aannemen. Hun smeltpunt ligt hooger dan de temperatuur, waarbij zij een krachtige ontleding ondergaan. Bezit men dus middelen, om de ontledende werking der warmte op dergelijke verbindingen tegen te gaan, dan bestaat er gelegenheid tot temperatuurs-verhoging, zonder dat ontleding intreedt, en de *smelthitte* wordt bereikt. Een merkwaardig en bekend voorbeeld is het omsmelten van koolzuren kalk tot marmer in een besloten ruimte (hierop komen wij later meer uitvoerig terug). Dus wederom een bewijs, dat de physische werking der warmte, die bestaat in het vermogen om lichamen van aggregatietoestand te doen veranderen, niets gemeen heeft

met de scheikundige, die ontleding bewerkt; waar de laatste in haar uitwerksel wordt belet en opgeheven, kan de eerste blijven voortbestaan. Het is waarschijnlijk, dat verreweg de meeste verbindingen, die onder gewone omstandigheden in vasten toestand ontleedbaar zijn, bij verhitting in gesmolten toestand te verkrijgen zijn, zoo men hunne ontleding kan beletten.

Welke verbindingen worden in vasten staat ontleed? Er is geen bepaalde klasse van anorganische lichamen, die hierdoor is gekenmerkt; de meest uiteenlopende verbindingen ontleeden zich zonder voorafgaande smelting. Om enkele te noemen: de chloor-, broom-, jood-, cyanverbindingen van goud en platina, de oxyden der edele metalen en van kwik, AgCy , HgCy , vele gehydrateerde lichamen (zouten die kristalwater bevatten, metaaloxijde-hydraten, enz.), sommige zwavelzure en koolzure zouten, metaaloxijden, die een deel hunner zuurstof verliezen: MnO_2 , BaO_2 , PbO_2 , BiO_3 , SbO_5 enz.

2°. Lichamen die in den vloeibaren toestand ontleding ondergaan. De meeste zijn in de gewone temperatuur vaste lichamen, slechts enkele vloeistoffen, zoo als waterstofperoxyde, dubbelzwavelwaterstof, de verbindingen van zwavel-, salpeter- en chloorwaterstofzuur met water, enz.

De niet-vlugtige verbindingen, die smelten, voor dat zij worden ontleed, zijn hoofdzakelijk zuurstof-zouten; van het zuur schijnt hunne smeltbaarheid afhankelijk. Alle nitraten, nitriten, chloraten (en analogen), sulfiten, vele boraten enz., zijn ontleedbaar bevonden in vloeibaren toestand.

Hiermede besluiten wij ons overzicht der physische veranderingen, die de warmte in anorganische zamengestelde

ligchamen te weeg brengt, in zoo ver zij in verband staan tot de scheikundige veranderingen, die zij bij verwarming ondergaan. Welken invloed de physische toestand op de ontleding zelve uitoefent, bespreken wij in een afzonderlijke §.



HOOFDSTUK II.

DE ONTLEDING.

1°. Gewone ontleding.

a. *Ontleding in het algemeen.*

Drie zaken kenmerken een scheikundige verbinding:

- 1°. de aard der elementen, waaruit zij bestaat,
- 2°. hunne gewigtsverhouding,
- 3°. hunne rangschikking in het scheikundige molceeuul der verbinding.

De analyse leert, uit welke elementen eene verbinding is zamengesteld, en hun verbindingsgewicht (procentische samenstelling), maar hunne groepering in het zamengestelde ligchaam, die tevens bepaalt de intensiteit der scheikundige krachten, in de verbinding gehuisvest, is geheel onbekend. Omtrent de ware constitutie van scheikundige verbindingen zijn slechts min of meer waarschijnlijke gissingen en hypothesen op te stellen.

Twee lichamen, die zich in ten minste één der opgegeven kenmerken van elkander onderscheiden, zijn ver-

schillende scheikundige verbindingen; elk hunner is be-
deeld met andere schei- en natuurkundige eigenschappen.

Verbindingen die overeenkomen in den aard en de ge-
wigtsverhouding der samenstellende elementen, maar ver-
schil aanbieden in de rangschikking dier elementen in
hunne scheikundige moleculen, noemt men onderling *isomeer*.
Isomerie, in dien zin genomen, omvat alle gevallen van
polymerie, *metamerie* en *isomerie* in engeren zin.

Alle andere zamengestelde lichamen verschillen in ten
minste twee der drie gegevens, die eene verbinding ka-
rakteriseren, de meeste in al de drie. KO.SO_2 en KO.SO_3
komen overeen in het aantal en den aard der elementen,
niet in hunne gewigtsverhouding; CuO.NO_5 en KCl daar-
entegen wijken in elk opzigt van elkander af.

Elke wijziging nu, die eene verbinding, hetzij in het
aantal, hetzij in de gewigtsverhouding harer elementen
door warmte ondervindt, bestempelt men met den naam
van *ontleding*. De warmte verandert de gewigtsverhouding
der elementen, waaruit de verbinding is zamengesteld: uit
 Hg_2O ontstaat bij verhitting HgO ; uit BaO_2 , BaO ; uit
 KO.CIO_5 , KO.CIO_7 ; enz. Zij verandert het aantal der za-
menstellende elementen: HgO scheidt zich in Hg en O ;
 NH_3 in N en H ; CaO.CO_2 in CO_2 en CaO ; CuO.SO_3 in SO_3 ,
 O en CuO , enz.

Het eigenaardige van elke ontleding bestaat hierin, dat
ten minste *twee* geheel nieuwe lichamen uit de oorspron-
kelijke verbinding ontstaan, hare ontledings-producten.

Dat worden van geheel andere zelfstandige lichamen
bij verwarming, bedeed met scheikundige hoedanighe-
den, verschillende van die der oorspronkelijke verbinding,
springt in 't oog bij de reeds genoemde voorbeelden.
In sommige gevallen echter is een dergelijk verschil min-

der sprekend, althans bij een oppervlakkige beschouwing. Gekristalliseerde aluin $\text{KO.SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SO}_3 + 24 \text{ aq.}$ verliest bij $47^\circ\text{—}56^\circ$, 14 aeq. water; derhalve ontleding der oorspronkelijke verbinding in twee lichamen, $\text{KO.SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SO}_3 + 10 \text{ aq.}$ en water. Is nu het gevormde hydraat met 10 aq. een ligchaam in scheikundigen zin geheel afwijkende van het hydraat met 24 aq., of is de natuur van aluin er in bewaard gebleven? Tot het laatste zal men besluiten, wanneer men enkel het oog heeft op het feit, dat een deel van het kristalwater uit het oorspronkelijke hydraat is ontweken; maar bij een dieper doordringen in de zaak komt men tot de overtuiging: bij de temperatuur, waarin een zout een deel of al zijn kristalwater verliest, wordt de aard van het ligchaam een geheel andere, met andere woorden: het watervrije zout of het zout, dat minder water bevat, is eene verbinding in scheikundigen zin geheel verschillende van het oorspronkelijke hydraat, waarvan het een ontledings-product is. In casu aluin; aluin met 10 aq. is een ontledings-product van aluin met 24 aq. bij $47^\circ\text{—}56^\circ$, maar in scheikundig opzigt een nieuw ligchaam; het heeft het karakter van aluin + 24 aq. geheel verloren. Dit merkwaardige feit is onlangs door het onderzoek van Hoogl. MULDER ¹⁾ helder in het licht gesteld; niet alleen aluin, maar ook menig ander zout dat kristalwater bevat, vertoont het opmerkelijke verschijnsel, waarop hierboven is bedoeld. Vaste hydraten in water opgelost, veranderen hunne oplosbaarheid geheel binnen de temperatuurgrenzen, waarin zij, in vasten toestand verhit, een deel of al hun kristalwater verliezen, worden dus nieuwe ligcha-

1) Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water, p. 92.

men. Aluin lost zich anders op boven 47° dan daaronder; sulfas nickoli + 7 aq. anders onder 40° , dan daarboven, enz.

Uit het door schier tallooze waarnemingen geconstateerde feit, dat de warmte verbindingen ontleedt, het evenwigt, waarin hunne elementen zamen verbonden zijn, verbreekt, besluit men tot de afhankelijkheid van het bestaan eener scheikundige verbinding van de hoeveelheid warmte daaraan medegedeeld, m. a. w. van hare temperatuur.

Voor een groot aantal verbindingen kan men twee temperaturen aanwijzen, de eene, waarbij zij volkomen *bestendig* zijn, de andere die hooger is, waarin hun bestaan op duidelijk waarneembare wijze wordt opgeheven. Watervrij salpeterzuur NO_5 is onveranderlijk bij 0° , bij 45° kookt het onder ontleding; chloorhydraat $\text{Cl} + 10\text{HO}$ is bestendig bij 0° , daarboven valt het uiteen in Cl en HO ; zwavelammonium NH_4S is een vast ligchaam bij -18° , bij 0° is het onbestaanbaar; koolzure kalk, bestendig bij 100° , wordt in de sterke gloeihitte ontleed, enz.

Niet van alle lichamen kent men de beide temperatuurgrenzen, die hier worden bedoeld en wel:

1^o. Van die verbindingen, welke zich tot nu toe bij de hoogste temperatuur, waaraan men ze heeft blootgesteld, volkomen bestendig hebben getoond. De warmtegraden, waarbij zij in bestanddeelen uiteenvallen, zijn vooralsnog onbekend. Hunne ontleedbaarheid is echter op goede gronden aan te nemen. Geen scheikundige weerstand (die door elke verbinding aan een ontledend agens wordt geboden) is zoo groot, of de warmte, mits in voldoende hoeveelheid aangevoerd, zal in staat zijn dien te overwinnen. Van *elke* scheikundige verbinding is de ontleding door verwarming te verwachten.

2°. Van die verbindingen, welke in de gewone temperatuur aan een langzaam voortgaande ontleding zijn onderworpen, maar bij lagere warmtegraden niet zijn onderzocht.

Hiertoe behooren vele ligchamen, die het merkwaardige verschijnsel der zoogenaamde *vrijwillige* of *zelfontleding* (ontleding in tijd) vertoonen. Het zijn verbindingen, waaronder eenige uiterst langzaam (soms weken en maanden zijn noodig, om een merkbare ontleding te volbrengen), andere sneller scheikundig worden verandord, maar waarvan de temperaturen, waarbij zij *bestendig* zijn, onbekend zijn. Zij zijn niet met het oog op hunne bestendigheid nader onderzocht. Hierin verschillen zij dus van eene menigte andere ligchamen, zich in de gewone temperatuur ontledende, waarvan men de temperatuur *kent*, waarbij zij onveranderlijk zijn. Reeds noemden wij watervrij salpeterzuur en chloorhydraat die bij 0°, zwavelammonium dat bij -18° bestendig is. Een merkwaardig voorbeeld zijn daarenboven de *verweerende* zouten, die in drooge lucht hun kristalwater verliezen; zij behouden het onder 0°. Bij genoemde verbindingen is derhalve de verwarming, die zij in de gewone temperatuur ondervinden, de oorzaak der ontleding; het wordt door hunne bestendigheid bij een bepaalde lagere temperatuur voldingend bewezen.

Dit bewijs ontbreekt echter bij de ligchamen, waarover wij hier handelen; men kent ze alleen als onbestendig. De warmte, daarin bij de gewone temperatuur voorhanden, maar ook het licht, zoo men ze niet in 't donker heeft onderzocht, kunnen de waargenomen ontleding hebben bewerkt. Hoogst waarschijnlijk evenwel zijn de meeste dier zelfontledingen toe te schrijven aan dezelfde oorzaak die kwikoxyde scheidt in Hg en O, koolzuren kalk in CO_2

en CaO . Er is geen enkele reden om aan te nemen, dat het verschijnselen zijn van een andere orde, dan de scheikundige veranderingen die watervrij salpeterzuur, chloorhydraat, enz. in de gewone temperatuur ondergaan. Ook de traagheid der ontleding, haar langzame voortgang is hiermede niet in strijd. Hierop komen wij echter later terug, wanneer de ontledings-temperatuur van verbindingen ter sprake komt.

Voorbeelden der bedoelde zelfontleding zijn in grooten getale aan te voeren, vooral onder de exploderende stoffen en organische verbindingen treft men er vele aan, zoo als chloorzure ammonia, schietkatoen, de verbindingen van xanthogenamid met koperchloruur ¹⁾, chloroform ²⁾ enz.; maar er zijn ook anorganische lichamen, wier vrijwillige ontleding is waargenomen. Onder velen noemen wij: cyanwaterstofzuur (zie p. 21); sesquicarbonas ammonii, dat CO_2 en NH_3 verliest; biboras ammonii, dat NH_3 en HO loslaat; joodzwavel, waaruit jodium ontwijkt; onderchlorig-zuren kalk CaO.ClO in droogen staat. Deze verbinding vooral is merkwaardig. Een groote flesch, met droog zout gevuld, in het laboratorium van HOFMANN ³⁾ te Londen gedurende 9 jaren onaangeroerd gebleven, werd eensklaps met geweld verbrijzeld. KUNHEIM ⁴⁾ constateerde insgelijks een dergelijke explosie. Beide scheikundigen schrijven het toe aan de langzaam, maar aanhoudend voortgaande ontleding van CaO.ClO in de gewone temperatuur; de steeds toenemende spanning der ontwikkelde Cl en O is de oorzaak der waargenomen ontploffing.

1) DEBUS, Ann. Chim. et Phys. [3] 36, p. 231.

2) DINGL. Pol. Journ. 136, p. 465.

3) DINGL. Pol. Journ. 158, p. 237.

4) DINGL. Pol. Journ. 159, p. 398.

KUNHELM leverde het bewijs der chloorontwikkeling, daar het zout, dat in versch bereiden toestand 33% Cl hield, na de ontleding slechts 4% bevatte.

Het is duidelijk dat eene bepaling der temperaturen, waarin dergelijke verbindingen volkomen bestendig zijn, aan groote bezwaren verbonden is, en slechts ten koste van ontzaggelijk veel tijd zal kunnen geschieden, juist om den tragen voortgang hunner ontleding in de gewone temperatuur.

Dat eene verbinding, die, gedurende eene week of eene maand aan dezelfde temperatuur blootgesteld is, na dit tijdsverloop geen *waarneembare* scheikundige verandering heeft ondergaan, is in het algemeen geen bewijs voor haar volkomen bestendigheid bij die temperatuur; daartoe is dikwijls de verloopende tijd te kort.

Werpen wij ten slotte een algemeenen blik op de producten van ontleding, de nieuwe lichamen, waarin verbindingen bij verwarming uiteenvallen, in verband tot hunne natuur- en scheikundige hoedanigheden.

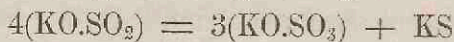
De ontledings-producten eener verbinding zijn vast, vloeibaar of gasvormig bij de temperatuur waarin de ontleding plaats vindt; uit de bestanddeelen is, onder daartoe gunstige omstandigheden, de oorspronkelijke verbinding wederom op te bouwen, of een dergelijke vereeniging is onmogelijk. Hierop grondt zich nu een tweeledige classificatie der ontleedbare lichamen, naar mate men het oog heeft of op de physische gesteldheid of op de scheikundige geaardheid der ontledings-producten, waarin zij bij verwarming worden gescheiden. Beide verdeelingen hebben een groot praktisch nut, gelijk in het vervolg blijken zal. Hier ter plaatse evenwel volstaan wij met een eenvoudig karakteriseren dier dubbele groepering.

Gelet op de verschillende aggregatietoestanden, waarin hare bestanddeelen bij de temperatuur der ontleding voorkomen, zijn drie klassen van verbindingen te onderscheiden, in 't kort geformuleerd als volgt:

A. *Verbindingen die uiteenvallen in bestanddeelen, waarvan een of meer in gasvorm ontwijken, terwijl een niet-vlugtig (althans bij de temperatuur der ontleding) ontledingsproduct als residu terug blijft.* Deze ontledingswijze is de meest algemeene; uit koolzuren kalk ontwijkt CO_2 , uit zwavelzuur koperoxyde SO_2 en O; uit boorzure aluin-aarde BO_3 in de witte gloeihitte; moerasgas scheidt zich in vaste kool en H, enz.

B. *Verbindingen ontleedbaar in louter gasvormige bestanddeelen.* Verreweg de meeste vlugtige verbindingen ontleeden zich op deze wijze; ammoniak scheidt zich in N en H, water in H en O; koolzuur in CO en O enz.; maar ook niet-vlugtige, ofschoon niet zoo algemeen: kwikoxyde in Hg en O (boven het kookpunt van kwik); nitras ammonii in NO en HO; nitris ammonii in N en HO enz.

C. *Verbindingen ontleedbaar in bestanddeelen waaronder geene gasvormig bij de temperatuur der ontleding.* Hare ontledingswijze is eene uitzondering, maar daarom niet minder merkwaardig. Voorbeelden zijn: kwiksuboxyde, kwik-sulfuur, loodsuboxyde enz., wier ontleding geschiedt volgens de vergelijkingen:



De lichamen onder A en B genoemd verliezen aan

gewicht, terwijl zij ontleding ondergaan; die tot C behooren behouden hun gewicht, de bestanddeelen blijven vermengd; door de balans, in de beide eerste gevallen met vrucht aanwendbaar, is hun ontledings-toestand niet te constateren. Ziedaar reeds een noodzakelijk verschil in de methode, om de al- of niet-bestendigheid van verbindingen bij een bepaalde temperatuur te onderzoeken.

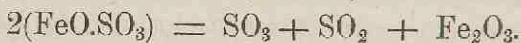
Geeft men acht op de chemische hoedanigheden der ontledings-producten, die uit anorganische verbindingen door warmte worden gevormd, dan zijn deze laatste wederom in drie groepen af te deelen.

I. *Verbindingen, wier bestanddeelen zich bij bekoeling tot het oorspronkelijke ligchaam hereenigen.* H en O tot HO; CO₂ en CaO tot CaO.CO₂; NH₃ en HCl tot NH₄Cl; Hg en O tot HgO.

II. *Verbindingen, wier bestanddeelen zich niet bij bekoeling, maar toch onder eenvoudige additie, al is het langs een omweg, wederom kunnen verbinden.* De verbinding kan uit hare bestanddeelen worden opgebouwd. SO₂, O en CuO, de ontledings-producten van zwavelzuur koperoxyde, verbinden zich bij geene temperatuur *direct* tot de verbinding, waaruit zij geworden zijn. Maar men kan SO₂ met O gemengd geleiden over verhitte platina-spons en tot SO₃ verbinden, SO₃ met water vereenigen, en in het gevormde zwavelzuur-hydraat koperoxyde oplossen tot CuO.SO₃; de oorspronkelijke verbinding is uit hare bestanddeelen door additie opgebouwd, maar langs een omweg. N en H, de bestanddeelen van ammoniak, onvatbaar voor hereeniging bij bekoeling, verbinden zich echter door den invloed der inductievouk. Chloor vereenigt zich onder bepaalde omstandigheden met de stikstof van NH₄Cl tot chloorstikstof; dus opbouwning eener verbinding

indirect uit de bestanddeelen, waarin zij bij verwarming uiteenvalt.

III. *Verbindingen, wier bestanddeelen, onder welke omstandigheden ook, niet weer voor hereeniging vatbaar zijn.* Koolzuur ijzeroxydul, buiten aanraking met zuurstof verhit, scheidt zich in koolzuur, kooloxyde en ijzeroxyde; zwaveligzure potasch in zwavelzure potasch en zwavelkalium, zwavelzuur ijzeroxydul in zwavelzuur, zwaveligzuur en ijzeroxyde, volgens de vergelijkingen:



Het is duidelijk, dat hier aan geene reconstructie der oorspronkelijke verbinding uit hare bestanddeelen (door eenvoudige additie namelijk) te denken valt, hoe men het ook moge aanleggen. Evenzoo, waar het geldt de ontleding van nitris ammonii, die in N en HO gescheiden wordt, enz., en van verreweg de meeste organische lichamen.

Deze classificatie, steunende op het onderling scheidkundig verband der bestanddeelen, is vooral van belang, met het oog op de al- of niet-absorptie van een zekere hoeveelheid warmte bij de ontleding, door genoemd agens bewerkt, waarover wij later handelen. Bij de lichamen, die onder I en II behooren, denkt men aan een eenvoudige *scheiding* in bestanddeelen; later zullen wij zien, in hoever men hiertoe regt heeft. Waar het eene ontleding volgens III geldt, vervalt alle denkbeeld aan eene scheiding; men spreekt van het optreden eener nieuwe scheidkundige kracht, tusschen de elementen door warmte opgewekt, waardoor andere verbindingen ontstaan. In FeO.CO_2 oxydeert zich het ijzer hooger tot Fe_2O_3 ten koste der

zuurstof van de verbinding zelve, evenzoo in FeO.SO_3 ; in KO.SO_2 heeft ook oxydatie plaats van SO_2 tot SO_3 ; in $\text{NH}_4\text{O.NO}_3$ verbindt zich H met O, ten gevolge waarvan stikstof vrij wordt, enz. Dit is reeds voldoende om in het algemeen het voordeel der gemaakte verdeling aan te toonen. Niet alleen zijn er de ontleedbare verbindingen door gerangschikt, maar ook de verschillende wijzen waarop warmte ontledend werkt, nader door gekenmerkt.

Het verband tusschen de bestanddeelen eener verbinding en 1°. de temperatuur, waarbij hare ontleding geschiedt, 2°. hare samenstelling, bespreken wij in een afzonderlijke paragraaph.

b. *Onderzoek naar de al- of niet-bestendigheid der verbindingen.*

α. *De scheikundige analyse.*

Wanneer eene verbinding gedurende een zeker tijdsverloop aan een bepaalde temperatuur wordt blootgesteld, dan heeft er een van de drie volgende gevallen plaats.

1°. De verbinding is volkomen onveranderd gebleven; zij is derhalve *bestendig* bij die temperatuur.

2°. Een gedeelte (groot of klein) der verwarmde hoeveelheid is in bestanddeelen uiteengevallen; er heeft *partieële* ontleding plaats gehad.

3°. De geheele massa der verbinding is ontleed geworden; de ontleding is *volbragt*, zij is *totaal*.

Het behoeft geen nadere toelichting, dat de gewone middelen die de analytische scheikunde aan de hand doet, om de al of niet-bestendigheid van verbindingen te onderzoeken (isolering der ontledings-producten; de balans,

in geval de verbinding bij de ontleding in gewigt afneemt; een gevoelige reactie op een ontwijkend gasvormig bestanddeel, enz.) toereikende zijn, om in den regel haar totale of partiële ontleding te bewijzen. Twee gevallen evenwel zijn er, waarin de gebruikelijke methoden te kort schieten.

Vooreerst, waar het geldt vlugtige verbindingen, wier bestanddeelen bij *bekoeeling* weer tot het oorspronkelijke ligchaam zamen treden, waterdamp, koolzuur, chloorammonium, enz. Gesteld, dat een quantum waterdamp, geleid door een sterk witgloeiende buis, een totale ontleding ondergaat, dan zal het gevormde knalgas, in temperatuur dalende, bij het verlaten der buis, weer geheel tot water worden hereenigd. Men mag het zelfs toeval heeten, zoo een gedeelte aan de hereeniging ontsnapt. Men verzamelt dus water, en geen knalgas; het bewijs der onbestendigheid van waterdamp bij de aangewende hitte is langs dezen weg niet te leveren. Wordt er een weinig knalgas opgevangen, dan bewijst dit alleen een partiële ontleding tot een bepaald bedrag, al heeft er in waarheid totale of een veel grootere partiële ontleding plaats gehad.

Men is derhalve verplicht een ander middel van onderzoek aan te wenden (waarover straks nader), of, de genoemde methode behoudende, zich van eene kunstgreep te bedienen, waardoor de bestanddeelen van water of dergelijke verbinding mechanisch worden gescheiden op het oogenblik dat zij zich uit de verbinding ontwikkelen. Eene hereeniging tot het oorspronkelijke ligchaam wordt hierdoor onmogelijk. Langs dezen weg is het in den jongsten tijd DEVILLE, PEBAL, WANKLYN, ROBINSON en anderen gelukt, de onbestendigheid te constateren van verbindingen als HO , CO_2 , NH_4Cl , PCl_5 , enz., bij tempe-

raturen, waarin zij vroeger niet werd vermoed. Bij het bespreken dier merkwaardige ontledings-verschijnselen in het bijzonder, komen wij hierop nader terug.

In de tweede plaats merken wij op, dat de partiële ontleding eener verbinding tot een zeker bedrag moet gevorderd zijn, om door de waarneming te kunnen worden aangetoond. Wanneer een ligchaam bij een bepaalde temperatuur uiterst langzaam wordt ontleed, dan wordt er veel tijd vereischt, voordat een *waarneembare* scheikundige verandering heeft plaats gegrepen. Het hangt dus geheel af van het tijdsverloop, gedurende hetwelk eene verbinding bij een bepaalde temperatuur wordt verwarmd, of haar partiële ontleding al dan niet voor bewijs vatbaar is; dikwerf zal men, juist omdat de tijd der verwarming te kort is, eene verbinding volkomen bestendig noemen, die in werkelijkheid zich in staat van langzame ontleding bevindt. Een sprekend voorbeeld hiervan leveren, naar het reeds genoemde onderzoek van Hoogl. MULDER, vele gehydrateerde zouten, die in de gewone temperatuur in drooge lucht een deel van hun kristalwater verliezen. Kali-aluin met 24 aq. ¹⁾ is onbestendig in de gewone temperatuur, want het verliest in 45 dagen $\frac{1}{2}$ aeq. water = 0,9%, na dien tijd niets meer; een langzaam voortgaande ontleding derhalve, die eerst na 45 dagen is volbragt. Het is duidelijk dat een gewigtsverlies, door kali-aluin + 24 aq. ondergaan, na een uur, zelfs na een dag aan de gewone temperatuur te zijn blootgesteld, door de balans niet is te constateren, zijn partiële ontleding derhalve, ofschoon zij heeft plaats gevonden, niet is te bewijzen. Behalve aluin is nog merkwaardig sulfas cupri ²⁾,

1) Bijdragen tot de gesch. v. h. scheik. geb. water, p. 92.

2) Ibidem, p. 81.

die gedurende 45 dagen slechts 0,7% water verliest. Andere zouten, zoo als chloorstrontium, chloorcalcium, sulfas ferrosus, sulfas manganosus (de vaste hydraten namelijk), enz. worden sneller in de gewone temperatuur ontleed; in evenveel tijd ontwijkt meer water; hunne partiële ontleding is dus gemakkelijker aan te toonen. Van gelijke natuur zijn vele andere ontledings-verschijnselen, die in de gewone temperatuur plaats vinden, waarvan wij in de vorige § enkele voorbeelden hebben opgenoemd. Hunne onbestendigheid is eerst na verloop van veel tijd gebleken.

Hetgeen bij eenige verbindingen geschiedt in de gewone temperatuur, kan natuurlijk bij andere plaats vinden bij elke hoogere. Hieruit volgt, dat uit het eenvoudig feit, dat eene verbinding bij een bepaalde temperatuur, waarin eene ontleding mogelijk is ¹⁾, geen waarneembare scheikundige verandering ondergaat, haar volkomen bestendigheid onder die omstandigheden niet is af te leiden, tenzij zooveel tijd verlopen is, dat men gerust tot hare onveranderlijkheid besluiten mag.

Van verbindingen, wier bestanddeelen zich bij bekoe-ling tot het oorspronkelijke ligchaam hereenigen, is het, zooals wij hebben gezien, aan groote bezwaren verbonden hare al of niet-bestendigheid bij een bepaalde hooge temperatuur te onderzoeken. Er zijn echter twee methoden die, ofschoon niet van algemeene aanwendbaarheid, toch in bijzondere gevallen hiertoe met goed gevolg zijn te gebruiken: de *digtheids-bepaling* en de *spectraal-analyse*. Beide

1) Een watervrij zwavelzuur-zout, CuO.SO_3 of FeO.SO_3 , zal men niet ontledbaar achten in de gewone temperatuur, evenmin ammoniak of waterdamp bij 100° , enz.; die zekerheid neemt af hoe meer men nadert tot de temperaturen, waarin dergelijke ligchamen op duidelijk waarneembare wijze worden ontleed.

zijn gerigt op een onderzoek van het mengsel der bestanddeelen bij de temperatuur, die zij op het oogenblik der ontleding bezitten, waarbij zij dus ongebonden zamen zijn. Hierin juist bestaat haar groote gevoeligheid, die ze van de gewone middelen van onderzoek onderscheidt. Bespreken wij elke methode afzonderlijk, en de uitkomsten er door verkregen.

β. De digtheids-bepaling.

Alleen wanneer de gasvormige bestanddeelen van een zamengesteld gas (of damp) een grooter volumen innemen, dan de oorspronkelijke verbinding, waaruit zij door warmte geworden zijn, is uit de digtheid van het gas, bij een bekende temperatuur bepaald, af te leiden zijn partiële of totale ontleding bij die temperatuur. In geval van partiële ontleding leert zij daarenboven kennen haar bedrag, dus hoeveel van de verbinding is ontleed geworden. Op grond der waargenomen digtheid *alleen* mag men echter niet besluiten tot de bestendigheid der verbinding bij de temperatuur der digtheids-bepaling.

Een eenvoudige formule geeft het verband aan tusschen de digtheid van een zamengesteld gas en zijn ontledings-toestand.

Men denke zich een zamengesteld gas bij t° in een toestand van partiële ontleding, zoodat verbinding en bestanddeelen onderling vermengd voorhanden zijn.

Zij: V = het volumen van den damp,
 V' = het volumen der bestanddeelen,
 d = de digtheid van het gasmengsel,
 D = de digtheid der verbinding,
 n = de contractie der bestanddeelen in de verbinding (voor waterdamp = $\frac{2}{3}$, voor ammoniak = $\frac{1}{2}$),

dan is:

$$d = D \left(1 - \frac{1-n}{V} V' \right)$$

derhalve:

$$V' = \frac{V}{1-n} \left(1 - \frac{d}{D} \right)$$

De partiële ontleding zelve is bepaald door

$$\frac{nV'}{V}$$

Ingeval van totale ontleding is de digtheid van het mengsel een minimum, het volumen van den damp bestaat louter uit bestanddeelen, of $V' = V$, dus:

$$d = nD.$$

Voor waterdamp is $n = \frac{2}{3}$, $D = 0,622$. Stel, men vinde bij een zeer hooge temperatuur t° van een volumen waterdamp = 300 CC. eene digtheid: $d = 0,5$, dan is $V' = 176,8$ CC, d. i. in 300 CC. van den damp bij t° zijn 176,8 CC. ingenomen door H en O in vrijen staat. De partiële ontleding zelve bedraagt 0,4, d. i. van 10 CC. van den homogenen waterdamp zijn 4 CC. in zijne bestanddeelen uiteengevallen.

Twee zamengestelde dampen kunnen gezegd worden denzelfden ontledings-toestand te bezitten, waarvoor $\frac{nV'}{V}$ gelijk is. In dat geval zijn gelijke volumina der beide dampen in hunne bestanddeelen ontleed.

Bij de aanwending der gegeven formule, om uit de gevonden digtheid van een damp zijn partiële ontleding te berekenen, is het niet geoorloofd in plaats van D te stellen de theoretische of berekende digtheid van den homogenen damp. De reden hiervan is duidelijk, daar de oorzaken van het verschil tusschen de theoretische en

waargenomen digtheden (deze laatste valt in den regel iets hooger uit, zoo als bekend is), dus de fout der waarneming en de afwijking van den damp van de wetten van MARIOTTE EN GAY-LUSSAC, bij de bepaling der digtheid van den partiëel ontleeden damp blijven voortbestaan. Alleen de *waargenomen* digtheid (mits met groote zorgvuldigheid bepaald) der homogene verbinding mag vergeleken worden met de waargenomen digtheid van den partiëel ontleeden damp, ten einde daaruit zijn ontledings-toestand af te leiden.

De methode der digtheden heeft tot nu toe nagenoeg geene toepassing gevonden, ten einde de bestendigheid van anorganische zamengestelde dampen in hooge temperaturen te onderzoeken. De reden hiervan is vooral te zoeken in de groote mate van bestendigheid der bedoelde verbindingen zelve; de temperaturen, waarin zij vermoedelijk partiëel worden ontleed, zijn zoo hoog, dat aan eene digtheids-bepaling onder die omstandigheden niet te denken valt.

Waterdamp maakt echter eene uitzondering, doch de verkregen uitkomst was negatief. DEVILLE, die gelijk bekend is, vele digtheids-bepalingen bij hooge temperaturen heeft verrigt, onder aanwending van constante warmtebronnen ¹⁾, geleverd door de dampen van kokend kwik (350°), zwavel (440°), cadmium (860°) en zink (1040°), heeft waterdamp ²⁾ bij 350° en 1200° betrekkelijk zijne digtheid onderzocht. Hij vond in beide gevallen hetzelfde cijfer 0.623; een bewijs, dat bij 1200° waterdamp in de porceleinen ballon geen partiële ontleding ondergaat, die door de digtheid is aan te toonen.

1) Ann. Chim. et Phys. [3] 58, p. 257.

2) Compt. rend. 56, p. 195.

Hieruit tot de volkomen bestendigheid van waterdamp bij 1200° te besluiten, is niet geoorloofd; andere proeven van DEVILLE bewijzen zelfs het tegendeel. De overeenkomst der beide digtheden behoeft echter niet te bevreemden, wanneer men bedenkt 1° dat een *geringe* partiële ontleding *praktisch* geen invloed kan uit oefenen op de digtheid (eene ontleding b. v. $= 0,004$, vermindert de digtheid slechts om $0,0014$, een verschil door de proef niet te bepalen); 2° dat de tijd gedurende welken een damp de temperatuur bezit, waarbij zijne digtheid wordt genomen, gewoonlijk kort is, zoodat waarschijnlijk de warmte niet lang genoeg heeft gewerkt, om een *merkbare* ontleding van den waterdamp te veroorzaken.

Een ander voorbeeld is *joodaluminium*, Al_2Jd_3 , waarvan de digtheid insgelijks door DEVILLE ¹⁾ bepaald is bij 350° .

Het verschil tusschen de berekende (à 2 vol.) en de waargenomen digtheden, $28,3 - 27 = 1,3$, is zoo groot, dat men, op grond hiervan, regt heeft tot zijn partiële ontleding bij 350° te besluiten. Het bedrag der ontleding is echter niet met juistheid aan te geven, daar men de digtheid der *homogene* verbinding niet heeft bepaald, en het aequivalent-volumen van aluminium in dampvorm onbekend is.

γ. De spectraal-analyse.

Ten einde deze methode dienstbaar te maken aan een onderzoek naar de al- of niet-bestendigheid van anorganische verbindingen, vlugtig of niet-vlugtig, is men verplicht deze *boven* de gloeihitte te verwarmen; zij is dus bij voor-

1) Ann. Chim. et Phys. [3] 58, p. 281.

keur aanwendbaar bij die lichamen, welke tot aan de gloei-hitte bestendig, in een hoogere temperatuur worden ontleed.

Al hetgeen tot nu toe op het gebied der spectraal-analyse is geleverd, noopt tot het aannemen der volgende wet, door PLÜCKER het eerst uitgesproken, bevestigd door A. MITSCHERLICH, DIACON en ook onlangs door H. C. DIBBITS in zijne dissertatie „*De spectraal-analyse.*” Utrecht 1863.

Gasvormige verbindingen hebben haar eigen spectrum even als de elementen.

Waar dus het spectrum van een element wordt waargenomen, besluit men op grond dier wet, 1° tot het voorhanden zijn van dat element in vrijen, ongebonden toestand; 2° in geval eene *verbinding*, tot gloeiing gebragt, het bedoelde spectrum te weeg brengt, tot hare *ontleding*. Wanneer omgekeerd het spectraal-analytisch onderzoek eener verbinding, tot eene temperatuur verhit, waarin zij zelf-lichtend is, leert, dat er geen element in vrijen staat voorhanden is, een elementair spectrum derhalve ontbreekt, dan is dit dikwijls, maar niet altijd, een bewijs voor de bestendigheid der verbinding bij de aangewende temperatuur; want zij kan ontleed geworden zijn in twee nieuwe verbindingen, die andere spectra bezitten dan hare elementen. Koolzuur (DIBBITS) en natron (MITSCHERLICH) bezitten onafgebroken spectra; een uiteenvallen van koolzure natron in CO_2 en NaO in de gloei-hitte, is dus spectraal-analytisch niet aan te toonen; het uitblijven der natrium-streep bewijst niet de bestendigheid der onderzochte verbinding.

Ofschoon de spectraal-analyse tot dusverre niet opzettelijk tot het hier beoogde doel is aangewend, zijn er toch op dat gebied enkele gewigtige uitkomsten verkregen, die

over de al of niet-ontleedbaarheid in hooge temperaturen van menige zeer bestendige verbinding nader licht verspreiden. Bij de vermelding echter der verrigte waarnemingen is het een noodzakelijk vereischte, naauwkeurig acht te geven op de omstandigheden, waaronder de onderzochte verbindingen zijn verhit geworden; want het is duidelijk, dat de spectraal-analyse alleen dan iets leeren kan omtrent de scheikundige verhouding van lichamen tot de warmte, wanneer de verhitting plaats vindt in een chemisch volkomen indifferent medium dat, onder welke omstandigheden ook, niet vermag de ontleding te bewerken, die men door warmte *alleen* wenscht volbragt te zien.

Op grond nu der genoemde spectraal-wet is men verplicht aan te nemen de ontleding van:

1°. Alle vluchtige *chloormetalen* zonder onderscheid in de kleurlooze gasvlam, want het spectrum der respectieve metalen wordt bij elk hunner waargenomen. Hunne ontleding is echter niet toe te schrijven aan de hitte der vlam *alleen*, maar aan de scheikundige werking der vlambestanddeelen. Dit bewijzen de schoone onderzoekingen van MITSCHERLICH ¹⁾ en DIACON ²⁾. Eerstgenoemde bragt NaCl, KaCl, CaCl, BaCl, SrCl, enz. in de gasvlam tot gloeijing in eene atmosfeer van chloorammonium en zoutzuur; DIACON verhitte dezelfde verbindingen, en daarenboven nog PbCl, MnCl, NiCl, CoCl enz. in de vlam van waterstof in chloor. Door geen van beide werd een metaal-spectrum waargenomen; hieruit is de bestendigheid der onderzochte chloormetalen bij de aangewende warmtegraden met zekerheid af te leiden.

2°. Vele *zuurstof-houdende verbindingen* in de oxydatie-

1) Pogg. Ann. 116, p. 499.

2) Compt. rend. 56, p. 653.

vlam der Bunsensche lamp, vlugtig en niet-vlugtig: alcalische bases; de koolzure, zwavelzure, phosphorzure, boorzure, kiezelzure alcaliën; BaO , CaO , $SrO.SO_3$, $BaO.SO_3$, $BaO.CO_2$, enz., allen ligchamen, waarbij de spectra hunner metalen door BUNSEN en KIRCHHOFF zijn waargenomen ¹⁾. De verbindingen van kiezelzuur, phosphorzuur en boorzuur met Sr, Ca en Ba daarentegen, geven geen spectrum onder dezelfde omstandigheden, ondergaan derhalve geene ontleding, ten gevolge waarvan hun metaal in vrijen toestand optreedt. Van waar nu de ontleding der eerstgenoemde verbindingen? Dit is moeilijk uit de bestaande onderzoekingen te beslissen, daar de verhitting is geschied in aanraking met de sterk verhitte gassen der gebruikte vlam, die scheikundig hebben kunnen inwerken op de ligchamen, daarin tot gloeiing gebragt. Wanneer men echter bedenkt: 1° dat eene ontleding van zuurstofhoudende metaalverbindingen bestaan moet in eene reductie, opdat dien ten gevolge oxydeerbare metalen in vrijen toestand optreden; 2° dat op de grens tusschen reductie- en oxydatie-vlam, of in de oxydatie-vlam zelve, zoo niet uitsluitend, althans in groote overmaat *koolzuur* en *waterdamp* in gloeienden toestand voorhanden zijn, waarvan geene reductie te verwachten is, dan is het waarschijnlijk dat de waargenomen ontledingen te wijten zijn aan de hooge temperatuur der vlam *alleen*. Hieraan sluit zich de later te vermelden proef van DEVILLE, die de onbestendigheid van *potassa-hydraat* in de sterke witte gloei-hitte, en het optreden van kalium-metaal in vrijen staat als ontledings-product bij die temperatuur, waarschijnlijk maakt. Wanneer $KO.HO$ ontleedbaar is bij warmtegraden,

1) Pogg. Ann. 110, p. 161.

in onze ovens te bereiken, dan mag men uit analogie aannemen, dat verbindingen als NaO.HO , CaO , BaO.HO , SrO.SO_3 , BaO.SO_3 , enz., waarin de elementen even als in potassa-hydraat door een groote scheikundige kracht worden zamengehouden, in geringe hoeveelheden in de nog heetere gasvlam gebragt, door warmte *alleen* in hunne bestanddeelen worden gescheiden.

3°. Vele *vluchtige verbindingen* in verdunden toestand in een *Geisslersche buis* door electriciteit zelf-lichtend geworden. Het is vooral PLÜCKER die zich met het spectraal-analytisch onderzoek dier lichamen, onder den invloed van den galvanischen stroom tot gloeiing gebragt, bezig hield. Het optreden van een of meer der samenstellende elementen in vrijen staat, door hun spectrum verraden, leverde het bewijs der volbragte ontleding.

Met het oog op haar tot heden al of niet-verkregen ontleding door warmte *zonder* electriciteit, kan men de onderzochte verbindingen terugbrengen tot twee groepen:

1°. Verbindingen tot nu toe onontleed gebleven:

chlorwaterstof	HCl	} PLÜCKER 1)
tinchlorid	SnCl_2	
titaanchlorid	TiCl_2	
antimonchlorid	SbCl_3	
broomkiesel	SiBr_2	
kooloxyde	CO	
stikstof-deutoxyde	NO_2	
ondersalpeterzuur	NO_4	
zwaveligzuur	SO_2	} SÉGUIN 2)
zwavelwaterstof	HS	
phosphorwaterstof	PH_3	

1) Pogg. Ann. 105, p. 69 sqq., 107, p. 497 en p. 638.

2) Compt. rend. 55, p. 125.

2°. Verbindingen bij gewone verwarming reeds ontleed:

water	HO	} PLÜCKER.
koolzuur	CO ₂	
arsenikwaterstof	AsH ₃	
antimonwaterstof	SbH ₃	
stikstof-protoxyde	NO	

Waardoor is de ontleding van genoemde gassen volbragt? Behalve de warmte in het spel, die elk electricisch lichtverschijnsel vergezelt, zijn er nog twee invloeden, die tot de ontleding kunnen bijdragen: de electriciteit zelve die wordt ontwikkeld, en de scheikundige geaardheid der metaal-electroden, die de electriciteit aan de verbinding toevoeren. In hoe ver nu de ontledings-verschijnselen, in een Geisslersche buis verkregen, aan de warmte *alleen* of aan een complexe oorzaak is toe te schrijven, bespreken wij bij de electrothermische ontleding.

c. *De ontledings-temperatuur en hare bepaling.*

Van eene verbinding, waarvan men met zekerheid weet: zij is onveranderlijk bij t° , bij t'° daarentegen wordt zij ontleed, is de temperatuur, waarbij de warmte, in de verbinding voorhanden, voor het eerst in staat is twee of meer nieuwe lichamen (producten van ontleding) daaruit te vormen, gelegen tusschen t° en t'° ; het is de *ontledings-temperatuur*, waarbij de ontleding *intreedt*, voor het eerst *begint*. Van bestendigheid kan bij de ontledings-temperatuur geen sprake zijn; de verbinding moge veel weerstand bieden aan de ontledings-kracht der warmte bij die temperatuur, zoodat eerst na verloop van langen tijd de ontleding is *volbragt*, hare onveranderlijkheid is echter opgeheven, het scheikundig evenwigt der samenstellende elementen is verbroken.

Zoo als reeds p. 28 werd opgemerkt, is men niet in staat van alle anorganische lichamen twee temperaturen aan te geven: de eene, waarbij zij bestendig zijn, de andere, waarin zij in bestanddeelen uiteen vallen, de warmtegraden derhalve, *waartusschen* hunne ontledings-temperatuur gelegen is. Hiertoe behooren die verbindingen, 1° welke in de gewone temperatuur (10° — 15°) onbestendig, bij een lagere niet zijn onderzocht; hare ontledings-temperatuur is lager dan de gewone; hoeveel is echter onbekend; 2° welke bij de hoogste temperatuur, waaraan men ze heeft blootgesteld, zich volkomen bestendig hebben getoond; hare ontledings-temperatuur ligt hooger dan die temperatuur.

In een tweeledig opzigt is de kennis der ontledings-temperatuur van elke verbinding van groot gewigt:

1°. De studie van een ligchaam, wat betreft de onderlinge gewigtsverhouding zijner elementen, zijne scheikundige eigenschappen, oplosbaarheid, digtheid, soortelijke warmte, kookpunt, aequivalent-volumen, enz. kan alleen tot goede uitkomsten leiden, wanneer zij geschiedt bij temperaturen, lager dan zijne ontledings-temperatuur; dan alleen bezit de verbinding een constante samenstelling, bestaat er een hechte band tusschen de samenstellende elementen. Een merkwaardig voorbeeld van den invloed der temperatuur op een scheikundig onderzoek, dat geheel gebaseerd wordt op de bestendigheid eener verbinding bij een bepaalden warmtegraad, levert onder velen de aequivalent-bepaling van calcium-metaal door calcinatie van zuiveren kalkspath. ERDMANN en MARCHAND ¹⁾ droogden den daartoe aangewenden koolzuren

1) Jahresbericht von BERZELIUS 25, p. 47.

kalk (waarin 0,036—0,049% vreemde inmengselen) bij ruim 200°, in de veronderstelling, dat bij die temperatuur het carbonaat volkomen bestendig is; ook alleen dan kon het gewigtsverlies bij sterke gloeiing het aeq. van Ca met juistheid leeren kennen. Eenige jaren later¹⁾ kwamen genoemde scheikundigen op hunne proeven terug, en vonden dat koolzure kalk reeds bij 200° geringe hoeveelheden koolzuur verliest, telkens meer, naarmate de temperatuur hooger wordt; 14 gram kalkspath b. v. verloren bij 400°, in een droogen luchtstroom verhit, 0,0093 gram CO₂ (in hoeveel tijd wordt niet aangegeven). Er was dus eene correctie noodig van het aeq. van Ca; van 250,39 werd het 249,93 (250). Tenzij men het geleden verlies aan koolzuur tusschen 200° en 400° in rekening brenge, hetgeen alleen geschieden kan, zoo men kennis heeft aan de ontledings-temperatuur der verbinding zelve, is ter aequivalent-bepaling van calcium het droogen van het carbonaat boven die temperatuur niet geoorloofd.

2°. Men is in staat alle verbindingen te rangschikken volgens hare bestendigheid. Van twee verbindingen is zij de meest bestendige, die in een hoogere temperatuur wordt ontleed; dit volgt uit de beteekenis, door ons aan het begrip van bestendigheid gehecht²⁾. Een ligchaam is bestendig bij elke temperatuur, waarbij het, hoe lang ook verwarmd, geen spoor van ontleding vertoont.

Hieraan sluit zich de volgende vraag. Bestaat er een verband tusschen den graad van bestendigheid eener verbinding en de intensiteit der scheikundige kracht, die hare elementen of nadere bestanddeelen zamenhoudt (men zou

1) ERDM. Journ. 50, p. 237.

2) Zie Inleiding, p. 5.

het kunnen noemen de innigheid der verbinding)? Met andere woorden: zijn verbindingen, met het oog op hare ontledings-temperaturen in reeks gesteld, te beginnen met de bestendigste, eveneens gerangschikt volgens de grootte van den scheikundigen weerstand, dien elk hunner aan de scheikundig werkzame kracht der warmte aanbiedt, zoodat in elke verbinding, die in eene hoogere temperatuur in bestanddeelen uiteenvalt, een grootere scheikundige kracht door de warmte wordt overwonnen?

Oppervlakkig geoordeeld, zal men deze vraag in bevestigenden zin beantwoorden. Eene verbinding toch, waarin de elementen met een groote kracht samenhangen, zal meer warmte vereischen ter ontleding, dan elk andere, waarin die samenhang geringer is, want meer warmte kan grootere weerstanden overwinnen. Om twee verbindingen, die verschillen in bestendigheid, tot hare respectieve ontledings-temperaturen te verwarmen, wordt de meeste warmte vereischt voor die verbinding, wier ontledings-temperatuur de hoogste is. De scheikundige weerstand dien de warmte overwint, is derhalve bij laatsgenoemde verbinding de grootste; van beide lichamen is deze de innigste verbinding.

Wanneer men echter de zaak aan een meer aandachtige beschouwing onderwerpt, dan blijkt spoedig het verkeerde der gevolgde redenering. Op twee gronden vooral verdient zij afkeuring, en moet de door ons gestelde vraag in ontkenningen zin worden beantwoord.

1°. De temperatuur, waarbij de warmte eene verbinding begint te ontleden, behoeft niet noodzakelijk samen te vallen met de temperatuur, waarin zij voor het eerst scheikundig werkzaam is; waarschijnlijk is de eerstgenoemde *altijd* hooger. De warmte toch kan het evenwigt

der elementen in eene verbinding verstoren, hunne rangschikking ten opzichte van elkander wijzigen, zonder dat hun onderlinge band verbroken wordt. Dit is een scheikundige werking der warmte, die aan de eigenlijk gezegde ontleding voorafgaat, met andere woorden: een overbrengen in *isomere* ligchamen, waarover wij in het derde hoofdstuk meer in 't bijzonder handelen. Een enkel sprekend voorbeeld tot opheldering. Nitrus strontianae, SrO.NO_5 , het jongste onderzoek van Hoogl. MULDER¹⁾ heeft het geleerd, wordt door bloote verwarming tot $31^\circ.3$ een ander ligchaam; het bewijs is te leveren door zijn verschil in oplosbaarheid boven en beneden die temperatuur. De warmte aan gewonen SrO.NO_5 bij $31^\circ.3$ meêgedeeld, overwint een scheikundigen weerstand, ten gevolge waarvan de elementen in de verbinding anders worden gerangschikt, een nieuwen evenwigtstoestand aannemen, zonder dat ontleding plaats heeft; er wordt één nieuw ligchaam gevormd, niet twee of meer. Dat dus SrO.NO_5 zich bij een veel hoogere temperatuur (de gloeihitte) begint te ontleden, is geen bewijs, dat de warmte dan eerst in staat is scheikundig te werken; dit is reeds bij $31^\circ.3$ geschied. De ontledings-temperatuur van nitrus strontianae leert niets omtrent de intensiteit der scheikundige kracht, die zijne bestanddeelen zamenhoudt in de gewone temperatuur. Hieruit blijkt reeds genoeg het ongeoorloofde eener onderlinge vergelijking der ontledings-temperaturen van verschillende verbindingen, ten einde daaruit de relatieve intensiteit der scheikundige krachten af te leiden, die de warmte bij elk hunner vermag te overwinnen.

2°. Al gaat men uit van de stelling, dat de warmte

1) Bijdrag. tot de gesch. v. h. scheik. geb. water, p. 116.

bij de ontledings-temperatuur eener verbinding haar voor het eerst scheikundig verandert, dan mag men toch niet besluiten tot de noodzakelijkheid, dat van twee verbindingen, die verschillen in bestendigheid, diegene den grootsten scheikundigen weerstand aan de warmte biedt, welke een hoogere ontledings-temperatuur bezit. De reden is duidelijk, want de warmte-hoeveelheden, benoodigd om verschillende lichamen tot dezelfde temperatuur te verwarmen, zijn ongelijk; dit volgt uit hun verschil in soortelijke warmte ¹⁾. Twee lichamen bevatten dus bij verschillende temperaturen gelijke warmte-hoeveelheden; het geval is derhalve denkbaar, dat in twee verbindingen, die verschillen in bestendigheid, bij hare ontledings-temperatuur evenveel warmte voorhanden is. De scheikundige weerstand, die overwonnen wordt, is in beide gevallen gelijk.

Dus ook op grond van haar verschil in soortelijke warmte is de bestendigheid van verbindingen geene maat voor den Zusammenhang der elementen of nadere bestanddeelen. Het eenige dat men met eenige zekerheid kan aannemen, is, dat van twee verbindingen, die *aanmerkelijk* in bestendigheid verschillen, wier ontledings-temperaturen *ver* uiteenliggen, de meest bestendige die is, waarin de elementen met de grootste kracht verbonden zijn.

De ontledings-temperatuur van een zamengesteld gas of van een vluchtige verbinding, vast of vloeibaar, die bij verwarming zonder ontleding den gasvormigen toestand aanneemt, is de temperatuur, waarbij het gas ophoudt homogeen te zijn; van NH_3 , wanneer de eerste hoeveel-

1) Hier bedoelen wij de *ware* soortelijke warmte, die alleen tot temperatuurverhoging dient, niet de *waargenomen*, die tevens moleculaire weerstanden overwint (uitzetting, verandering in de rangschikking der moleculen, enz.).

heden N en H in vrijen toestand optreden; van HO, wanneer zich voor het eerst knalgas met den verhitten waterdamp vermengt, enz.

Is eene verbinding onder gedeeltelijke ontleding vlugtig (onder den normalen luchtdruk), dan is het gas, dat bij verwarming uit de verbinding ontwijkt, altijd heterogeen, een mengsel van het oorspronkelijke ligchaam en gasvormige ontledings-producten. De ontledings-temperatuur is in den regel lager dan de temperatuur, waarin een dergelijke verbinding gasvormig worden kan. Watervrij salpeterzuur, dat kookt bij 45° — 50° , overchloorzuur-hydraat, dat kookt bij 92° , hebben hunne bestendigheid reeds verloren in de gewone temperatuur, waarin zij vloeistoffen zijn. Wat betreft den physischen toestand, waarin zij hunne ontledings-temperatuur bereiken, komen zij dus overeen met de niet-vlugtige lichamen.

Waar het deze geldt, herinnere men zich de classificatie vroeger aangegeven ¹⁾, waardoor alle ontleedbare lichamen werden gerangschikt volgens den aggregatie-toestand hunner bestanddeelen. Uit de niet-vlugtige verbindingen, die onder A en B behooren, ontwijken een of meer gasvormige ontledings-producten bij verwarming. Hare ontledings-temperatuur is die, waarbij het eerste spoor van gas ontwijkt. De verbindingen, die tot de derde klasse C behooren, verliezen geen gasvormig bestanddeel bij de ontleding. Wanneer Hg_2S uiteenvalt in Hg en HgS, Hg_2O in Hg en HgO, $KO.SO_2$ in $KO.SO_3$ en KS, enz. dan blijven de ontledings-producten zamen vermengd; bij de ontledings-temperatuur worden de eerste hoeveelheden dier nieuwe lichamen gevormd.

1) Verg. p. 32.

Zoo als wij vroeger hebben aangegeven, is de ontleding, ten gevolge waarvan producten optreden, waaronder geen gasvormig bij de temperatuur der ontleding, tot nu toe slechts bij enkele verbindingen waargenomen. In den regel is het een gas, dat uit de niet-vlugtige verbinding ontwijkt, wanneer zij door warmte in bestanddeelen uiteenvalt, en is men genegen aan de vlugtigheid van het gasvormig ontledings-product eene hoofdrol bij de ontleding te laten vervullen. Maar juist, omdat er enkele ontledings-verschijnselen zijn waargenomen, die *niet* gepaard gaan met de ontwikkeling van een gasvormig bestanddeel, heeft men regt tot het vermoeden, dat inderdaad het uiteenvallen in niet-vlugtige producten (deze blijven dus bij de temperatuur der ontleding zamen vermengd) in werkelijkheid een meer algemeen verschijnsel is, dan men het er tot nu toe voor gehouden heeft.

Dit leidt ons tot de volgende vraag. Valt de *ware* ontledings-temperatuur eener niet-vlugtige verbinding, waarbij zij dus voor het eerst in nieuwe ligchamen uiteenvalt, altijd zamen met de temperatuur, waarbij de verbinding het eerste spoor van haar gasvormig bestanddeel verliest?

In antwoord hierop herinneren wij aan de drie gevallen, die zich kunnen voordoen.

1°. Het gasvormig bestanddeel is een *primair* ontledings-product der oorspronkelijke verbinding.

2°. Het is een *secundair* ontledings-product.

3°. Het ontwijkt uit een *mengset* van bestanddeelen, die zich bij een lagere temperatuur hebben gevormd.

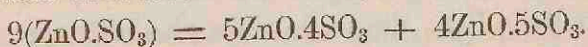
Het is duidelijk, dat alleen van de verbindingen onder 1° bedoeld, de ware ontledings-temperatuur noodzakelijk zamenvalt met de temperatuur, waarbij haar gasvormig bestanddeel begint te ontwijken. Die noodzakelijkheid be-

staat niet voor de overige niet-vluchtige zamengestelde lichamen; voor hen is van de twee bedoelde warmtegraden de ware ontledings-temperatuur lager. Het groote bezwaar echter is met juistheid aan te geven, welke lichamen tot 1°, welke tot 2° en 3° behooren.

Een paar voorbeelden mogen het gezegde toelichten.

Uit zilveroxyde ontwijkt bij verhitting O, uit zwavelzuur koperoxyde SO₂ en O, uit koolzuren kalk CO₂, uit salpeterzuur zilveroxyde NO₂ en O. Men mag veilig aannemen, dat de genoemde gassen primaire ontledings-producten dier verbindingen zijn, waarvan moeijelijk een andere ontledingswijze denkbaar is, dan juist die, welke zij onder verlies van O, SO₂ en O, CO₂, enz. ondergaan. De temperatuur, waarbij de ontwikkeling dier bestanddeelen begint, is hun *ware* ontledings-temperatuur.

Zwavelzuur zinkoxyde verliest SO₂ en O in de gloei-hitte, maar onlangs heeft Hoogl. MULDER waargenomen ¹⁾, dat onzijdige sulfas zinci boven ± 50° niet meer als zoodanig bestaat; het wordt bij die temperatuur ontleed in twee andere zink-zouten:



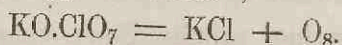
De gasvormige bestanddeelen, die eerst in de gloei-hitte optreden, zijn secundaire ontledings-producten van het neutrale zout. Zijn ware ontledings-temperatuur (bij ± 50°) ligt ver beneden den warmtegraad, waarin de gasontwikkeling begint.

Chloorzure potasch verliest zuurstof bij verhitting, maar tevens wordt eene vorming van overchloorzure potasch waargenomen. Waarschijnlijk is ook hier de O een secundair ontledings-product. Bij de ware ontledings-temperatuur van KO.ClO₃ ontstaat:

1) Bijdrag. tot de gesch. v. h. scheik. geb. water, p. 78.



bij een hoogeren warmtegraad treedt zuurstof op als bestanddeel van het hyperchloraat ¹⁾



Wanneer een alliage van twee of meer metalen de temperatuur bereikt, waarin het meest vluchtige der zamenstellende metalen gasvormig worden kan, ontwijkt dit laatste in den regel in gasvorm. Is dit de ware ontledings-temperatuur van het alliage? Hiertoe heeft men geen regt te besluiten, op grond, dat de metaaldamp even goed uit een *mengsel* van bestanddeelen, bij lagere temperatuur ontstaan, kan ontweken zijn, als uit de verbinding zelve. De waarneming leert alleen, dat het alliage onbestendig is bij de temperatuur der eerste gasontwikkeling; maar zijne bestendigheid bij elke lagere is er niet door bewezen.

Het magnesia-triboraat $\text{MgO}.3(\text{BO}_3)$ in watervrijen toestand, tot de witte gloeihitte gebragt, waarin boorzuur (zonder waterdamp) voor het eerst gasvormig wordt, verliest boorzuur tot een bepaald bedrag; terug blijft de verbinding $3(\text{MgO}).\text{BO}_3$, die in de witte gloeihitte niet ontleedbaar is ²⁾. De bestanddeelen van $\text{MgO}.3(\text{BO}_3)$ zijn derhalve BO_3 en $3(\text{MgO}).\text{BO}_3$. Heeft nu hunne vorming plaats in de witte gloeihitte, of ontstaan zij reeds bij een lagere temperatuur, zoodat vrij boorzuur uit een mengsel van boorzuur en $3(\text{MgO}).\text{BO}_3$ ontwikkeld wordt, en niet uit de oorspronkelijke verbinding zelve? Waarschijnlijk wordt reeds $\text{MgO}.3\text{BO}_3$ in zijne bestanddeelen gescheiden, voor dat het de witte gloeihitte bereikt, en wel op grond, dat

1) Jahresb. BERZ. 24, p. 193.

2) EBELMEN, Ann. Chim. et Phys. [3] 33, p. 34.

de temperatuur waarin watervrij BO_3 voor het eerst gasvormig worden kan, voldoende is om $\text{MgO} \cdot 3\text{BO}_3$ boorzuur te doen verliezen.

Uit de aangehaalde voorbeelden is het duidelijk, dat er menige verbinding zal bestaan, wier ontledings-temperatuur niet zamenvalt met, maar lager is dan de warmtegraad, waarbij de eerste hoeveelheden van een gasvormig bestanddeel ontwijken. Hieruit is dus af te leiden, dat de ontledingswijze van verbindingen als Hg_2O , Hg_2S , $\text{KO} \cdot \text{SO}_2$, enz. (in bestanddeelen, niet-vlugtig bij de ontledings-temperatuur), veelal als uitzondering beschouwd, als een algemeen voorkomende mag worden aangemerkt. Een niet-vlugtige verbinding, op het oogenblik, dat bij verwarming het scheikundig evenwigt harer elementen wordt verbroken, valt uit een in twee of meer bestanddeelen, ontstaan ten gevolge der reactie, die bij de ontleding tusschen de elementen plaats grijpt. Zijn er onder de ontledings-producten der verbinding gasvormige bij de temperatuur der ontleding, dan ontwijken zij; zoo niet, dan blijven zij zamen vermengd, om zich dikwijls bij bekoeling weer tot de oorspronkelijke verbinding te hereenigen. Aan de vlugtigheid der gevormde bestanddeelen een hoofdrol in de ontleding door warmte toe te kennen, zooals men meermalen heeft gedaan, schijnt een verkeerde voorstelling. De vlugtigheid der ontwijkende bestanddeelen maakt alleen de ontleding kenbaar, is een bewijs voor de ontledende werking der warmte, geene oorzaak der ontleding zelve.

Aan de andere zijde is het niet geoorloofd te besluiten tot de volkomen bestendigheid van vele niet-vlugtige verbindingen, waarbij men tot nu toe bij verhitting *geene* ontwikkeling van een gasvormig bestanddeel heeft waargenomen. Bij de hoogste temperaturen, waaraan men ze

heeft blootgesteld, kunnen zij ontleed geworden zijn in niet-vlugtige ontledings-producten.

In gietijzer is bij de gewone temperatuur een deel der koolstof scheikundig aan ijzer gebonden, de rest als graphiet bijgemend. Blijft diezelfde verbinding tusschen Fe en C in gesmolten gietijzer bestaan, of is hunne gewigtsverhouding ten gevolge der verwarming veranderd, m. a. w. heeft er ontleding plaats gehad? Dit is moeilijk te beslissen, daar bij bekoeling de oorspronkelijke toestand kan terugkeeren.

Bij oplossing van gehard staal in sterk zoutzuur blijft, volgens het jongste onderzoek van CARON¹⁾, geene koolstof als residu terug. Wordt het daarentegen gegloeid (onder zijn smeltpunt) en langzaam afgekoeld, eene bewerking bekend onder den naam van *detremperen* (anlassen), dan laat het na oplossing vrije kool terug, des te meer, naar mate de verhitting krachtiger is geweest, of langer heeft geduurd. Op grond hiervan acht CARON de verbinding van C en Fe, in gehard staal voorhanden, door warmte alleen ontleed, in bestanddeelen derhalve niet-vlugtig bij de temperatuur der reactie.

Voor al bij silicaten is in vele gevallen het bewijs geleverd hunner ontleding bij warmtegraden, waarin geen ontwijken van een gasvormig bestanddeel plaats vindt. Anhydrische en in zuren onoplosbare silicaten, waarin kiezelzuur aan een ruime hoeveelheid alcali of alcalische aarde gebonden is, zooals granaat, epidoot, vesuviaan, enz., gesmolten of boven hun smeltpunt verhit, zijn na bekoeling in zoutzuur oplosbaar. Door de verwarming is de oorspronkelijke verbinding in haar bestaan opgeheven; bij

1) Compt. rend. 56, p. 43, en DINEL. Pol. Journ. 168, p. 38.

dien overvloed van alcali en alcalische aarde is de in zuren oplosbare modificatie van kiezelzuur ontstaan ¹⁾; derhalve ontleding der primitieve groep.

Merkwaardig is ook het kali-silicaat, $KO.3SiO_3$, dat men, volgens FREMY ²⁾, erlangt, door hydraat van kiezelzuur in overmaat zamen te brengen met potasch bij een niet zeer hooge temperatuur, en de daarvan bereide waterige oplossing te precipiteren met alcohol. Deze verbinding, zacht of rood gloeiend verhit, scheidt zich in twee bestanddeelen, $2KO.3SiO_3$ en een aan alcali arm kiezelzuur ³⁾. Dus weer ontleding zonder verlies van een gasvormig bestanddeel.

Het branden van menig complex silicaat, zoo als aluinsteen, klei ⁴⁾, enz., geeft aanleiding tot de vorming van nieuwe verbindingen, niet-vlugtig bij de temperatuur der ontleding. Bij verwarming ontstaat reactie tusschen de zamenstellende elementen van het oorspronkelijke ligchaam; de bestanddeelen, waarin het uiteenvalt, blijven zamen vermengd.

Is de ontledings-temperatuur eener niet-vlugtige verbinding voor een juiste bepaling vatbaar?

Het antwoord op deze vraag is ontkennend, waar het geldt verbindingen, wier ontleding *niet* gepaard gaat met het ontwijken van een gasvormig bestanddeel. De verbinding verliest niet aan gewigt, zoodat de *balans* niet aanwendbaar is om den ontledings-toestand der verbinding te

1) G. J. MULDER, Scheikunde der bouwbare Aarde I. p. 148.

2) Compt. rend. 43, p. 1146.

3) G. J. MULDER, Scheik. d. bouw. Aarde I. p. 151.

4) G. J. MULDER, Ibidem IV. p. 275, sqq.

onderzoeken; naar een ontweken gas valt niet te zoeken. Er zijn dus geen gevoelige hulpmiddelen om na te gaan, bij welke temperatuur de verbinding hare homogeneiteit begint te verliezen; hare ontledings-temperatuur is voor geene bepaling vatbaar.

Daartoe is men echter wel in staat bij die lichamen, wier gasvormig bestanddeel een primair ontledings-product is, gelijk wij boven hebben onderscheiden. In hoeverre evenwel de bepaling der ontledings-temperatuur van dergelijke verbindingen een naauwkeurige heeten mag, blijkt uit enkele proeven, met dat doel ondernomen, wier vermelding wij hier laten volgen.

Omtrent de door ons verrigte waarnemingen valt al dadelijk op te merken, dat zij niet tot beslissende en gewigtige uitkomsten hebben geleid; maar zij leveren het bewijs voor de groote bezwaren, waarmede een juiste bepaling der ontledings-temperatuur verbonden is.

Ons onderzoek heeft zich bepaald bij enkele lichamen, ontleedbaar in temperaturen, die door den kwikthermometer zijn aan te wijzen. Vele koolzure zouten nu bezitten deze eigenschap. Nog om een andere reden zijn carbonaten zeer geschikt, om in hunne verhouding tot de warmte te worden nagegaan, daar men in barytwater een gevoelig reagens bezit, om geringe hoeveelheden van hun gasvormig ontledings-product aan te wijzen.

De volgende koolzure zouten werden, met het oog op de temperatuur, waarbij de koolzuur-ontwikkeling *begint*, nader onderzocht.

- I. Dubbel-koolzure potasch, $\text{KO.HO.2(CO}_2\text{)}$.
- II. Dubbel-koolzure soda, $\text{NaO.HO.2(CO}_2\text{)}$.
- III. Koolzuur zilveroxyde, AgO.CO_2 .
- IV. Enkele verbindingen van koolzuur en loodoxyde:

- a) het loodcarbonaat, neergeslagen uit eene oplossing van nitras plumbi door bicarbonas sodae;
- b) het loodcarbonaat, neergeslagen uit eene oplossing van nitras plumbi door carbonas ammonii;
- c) basisch koolzuur loodoxyde, $2(\text{PbO} \cdot \text{CO}_2) + \text{PbO} \cdot \text{HO}$;
- d) natuurlijk voorkomend kristallijn loodcarbonaat (Weissbleierz), $\text{PbO} \cdot \text{CO}_2$.

V. Basisch koolzuur koperoxyde, $\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 + \text{CuO} \cdot \text{HO}$.

I. Dubbel-koolzure potasch, $\text{KO} \cdot \text{HO} \cdot 2(\text{CO}_2)$.

Volgens H. ROSE ¹⁾ is dit zout bij de gewone temperatuur in droogen staat volkomen bestendig. Zelfs in vacuo met geconcentreerd zwavelzuur bewaard, of onder een met lucht gevulde klok met vaste potasch, verliest het geen water of koolzuur. ROSE handelt niet over de ontleding van $\text{KO} \cdot \text{HO} \cdot 2(\text{CO}_2)$ in droogen staat. De opgaven loopen hier zeer uiteen. GRAHAM-OTTO ²⁾ vermeldt alleen, dat bij verhooging van temperatuur de verbinding te gelijk met water één aeq. koolzuur verliest. Volgens PELOUZE en FREMY ³⁾ geschiedt die ontleding bij 100° . JACQUELIN ⁴⁾ vermeldt, dat droog $\text{KO} \cdot \text{HO} \cdot 2(\text{CO}_2)$, bevat in eene buis van 4 mm. diameter en verwarmd in een oliebad, zich begint te ontleden bij 190° , terwijl eerst bij 200° de ontleding volkomen is.

In water opgelost, verliest het uiterst langzaam koolzuur bij de gewone temperatuur. Dit volgt uit de waarneming

1) Pogg. Ann. 34, p. 149.

2) Lehrbuch II. [2] p. 140, 4^e Auflage.

3) Traité de Chimie II. p. 133, 2^e édition.

4) Ann. Chim. et Phys. [3] 32, p. 209.

van ROSE¹⁾, dat eene koude oplossing van $\text{KO.HO.2(CO}_2\text{)}$, met geconcentreerd zwavelzuur en vaste potasch onder een glazen klok geplaatst, na verloop van veel tijd water en koolzuur verliest; ten slotte blijft neutrale koolzure potasch terug.

Gewoonlijk neemt men aan, dat $\text{KO.HO.2(CO}_2\text{)}$ in waterige oplossing gekookt, niet meer dan $\frac{1}{2}$ aeq. CO_2 verliest; hetgeen terugblijft is sesquicarbonas potassae, welk zout door kristallisatie uit de gekookte vloeistof te verkrijgen is. Dit is echter eene dwaling, want ROSE heeft bewezen, dat dubbel-koolzure potasch door langdurige koking zijn tweede aeq. CO_2 volledig verliest; ten slotte blijft alleen KO.CO_2 in oplossing terug. Ook op grond der proeven van TRÖMMNER²⁾, mag men het bestaan van sesquicarbonas potassae betwijfelen.

Na deze korte uiteenzetting van hetgeen wij omtrent de verhouding van $\text{KO.HO.2(CO}_2\text{)}$ tot de warmte vonden opgeteekend, is het duidelijk, dat de kennis der ontleding van het drooge zout hoogst onvolledig is; alleen weet men, dat het geen hooge temperatuur behoeft, om in zijne bestanddeelen uiteen te vallen; maar bij welke temperatuur de ontleding begint, hierover bestaat geen nauwkeurige waarneming. Om deze reden achtten wij $\text{KO.HO.2(CO}_2\text{)}$ een geschikte verbinding, om haar in dat opzigt nader te onderzoeken.

Het zout werd bereid volgens twee methoden: 1°. Door koolzuur te voeren door een sterke oplossing van koolzure potasch; eene bewerking die zeer langwijlig is. Er gaan dagen mede heen, voordat men een voldoende hoeveelheid bicarbonaat in kristallen verkrijgt. 2°. Door zuivere koolzure potasch in oplossing bij omstreeks 60° te behan-

1) l. l.

2) GRAHAM-OTTO, Lehrbuch II. [2] p. 141, 4e Auflage.

delen met koolzure ammonia ¹⁾, de vloeistof te verdampen bij die temperatuur, tot dat al de ammoniak verdwenen is en daarna te laten bekoelen. Kristallen van $\text{KO.HO.2(CO}_2\text{)}$ zetten zich in ruime hoeveelheid af. Deze werden tusschen filtreerpapier zooveel mogelijk van het adhaerende vocht ontdaan, en een geruimen tijd boven zwavelzuur gedroogd.

Van het gedroogde zout werd een zekere hoeveelheid in een platina kroes afgewogen, gegloeid en het gewigtsverlies bepaald. 1.6663 gram verloor aan koolzuur (tweede aeq.) en water 0.499 gram of 29.94%; dus een verschil van 1.06% met het berekend gehalte 31%. Dit kan echter niet bevreemden, wanneer men in aanmerking neemt, dat vochtig $\text{KO.HO.2(CO}_2\text{)}$ bij het droogen, zelfs in de gewone temperatuur, een weinig koolzuur verliest. Dit volgt uit de reeds besproken waarneming van ROSE, dat bicarbonas potassae in oplossing reeds in de gewone temperatuur onbestendig is, en wordt door de proeven die volgen, nader bevestigd. Ook bleek het zout, bij nader onderzoek, mechanisch bijgemengd water te bevatten, hetgeen derhalve het bij gloeiing geleden verlies verhoogt moet.

Van een nieuwe hoeveelheid van hetzelfde zout werd daarom bepaald: 1° het gewigt aan koolzuur, dat bij verhitting ontweek = a ; 2° het verlies aan gewigt door het zout zelf ondergaan = b ; $b-a$ is de hoeveelheid water in het zout bevat. Hieruit kan men de zamenstelling van de onderzochte verbinding afleiden.

1.386 gr. gaven 0.289 gr. CO_2 en 0.1234 gr. HO. 0.289 gr. CO_2 is geloeverd door 1.315 gr. $\text{KO.HO.2(CO}_2\text{)}$,

1) Volgens het voorschrift van WITTSTEIN, Chem. u. Pharm. Praepar. p. 400.

waarin 0,1033 gr. HO. $0.1234 - 0.1033 = 0.02$ gr. is de hoeveelheid mechanisch bijgemengd water.

1.386 gram van het nog vochtige zout bevatten dus:

aan $\text{KO.HO.2(CO}_2\text{)}$ 1.315 gram of 94.71%

„ KO.CO_2 0.071 „ „ 3.75%

„ HO 0.02 „ „ 1.44%

Het zout, waarvan wij zijn uitgegaan, is derhalve een mengsel van bicarbonas potassae et aquae in overmaat met een weinig onzijdige koolzure potasch en nog minder water. Ter bepaling van de temperatuur, waarbij het koolzuur uit $\text{KO.HO.2(CO}_2\text{)}$ begint te ontwijken, schaaft dit echter niet, daar alleen het bicarbonaat ontleedbaar is bij de warmtegraden, die hier in het spel komen.

Het toestel, waarin die temperatuurs-bepaling werd beproefd, is Fig. I afgebeeld, en berust op het volgende beginsel:

Over een zekere hoeveelheid van het zout, bevat in een U-vormig buisje, dat langzamerhand kan verhit worden, strijkt een langzaam voortgaande koolzuurvrije en drooge luchtstroom, die het koolzuur, wanneer het zich ontwikkelt, voert in een LIEBIG's bolapparaat, gevuld met helder barytwater. Troebeling van het barytwater verraadt het aanwezen van koolzuur.

De inrigting van het toestel is de volgende:

- a* is een U-vormige buis gevuld met chloorcalcium ter wateropname;
- b* een lange buis met natronkalk, waarin koolzuur wordt vastgelegd;
- c* het U-vormig buisje, dat, tamelijk wijd, het te onderzoeken zout bevat;
- t* een gevoelige kwikthermometer, waarvan de bol zich bevindt op gelijke hoogte als het zout in de glazen-buis *c*;

d het LIEBIG's boltoestel, met volkomen helder barytwater gevuld;

e een lange buis met natronkalk;

f een aspirator, met water gevuld, dat door *g* kan uitvloeijen.

Door middel van eene klemschroef *h*, die een caoutchouc-buis omvat, heeft men de regeling van den luchtstroom geheel in zijne magt. In olke proef werd een langzaam voortgaande luchtstroom aangewend, zoodat de lucht bel voor bel het barytwater doorstreek.

Het bicarbonaat werd verwarmd in een kwikbad *p*, bestaande uit een bekerglas, gevuld met kwik; dat, gevat in een koperen ring *ss*, gedompeld was in een koperen cilinder *q*, met olie gevuld. In beginsel is dit hetzelfde toestel, door ROCHLEDER ¹⁾ aangegeven. De olie regtstreeks door de gasvlam verwarmd, brengt hare warmte over op het kwik. De voordeelen van zulk een olie-kwikbad zijn:

1°. Het kwik neemt onmiddelijk, zoowel in de bovenste als in de onderste lagen, een gelijke temperatuur aan, van wege zijn groot geleidend vermogen en zijn gelijkmatige verwarming door de olie.

2°. Het kwikbad, eenmaal tot een bepaalde temperatuur verwarmd, behoudt deze gedurende geruimen tijd na wegneming der warmte-bron. De langzame afkoeling van het kwik in de omringende olie is er de oorzaak van.

3°. Gebruikt men eene lamp, zooals in de meeste proeven is geschied, bestaande uit vijf in een kring geplaatste gasvlammetjes, die men naar willekeur klein of groot maken kan, dan gelukt het, aan het kwikbad een vrij constante temperatuur (mits niet boven 100°) mede te deelen.

1) PRESENTIUS, Zeitschrift f. Analyt. Chem. I. p. 21.

4°. De glazen buis, die men in het kwik dompelt, haalt men er rein en droog uit, een groot voordeel, indien men ze voor en na de verwarming weegt.

Een kwikbad heeft ook zijne bezwaren. Kwik verdampst reeds aanmerkelijk bij 150° en daarboven, voor den proefnemer niet zonder gevaar. Ook zijn groote densiteit maakt het moeilijk, zonder bepaalde voorzorgen, glazen buis en thermometer in het kwik ondergedompeld te houden. Een kurken plaat *r*, van drie openingen voorzien, waarin de U-vormige buis en de thermometer met wringing sluiten, door middel van een koperdraad, of door een gewigt, dat er op rust, op den rand van het kwikbad bevestigd, doet hier goede dienst.

Bij het nemen onzer eerste proeven gingen wij van de veronderstelling uit: 1° dat het bicarbonaat op het oogenblik, dat zijne ontledings-temperatuur is bereikt, dadelijk zooveel koolzuur loslaat, dat daardoor barytwater zichtbaar troebel wordt; alleen in dat geval zou de ingeslagen weg de ware zijn ter bepaling van de ontledings-temperatuur; 2° dat de eerste ontwikkeling van koolzuur uit het zout, door ons onder de omstandigheden der proef waargenomen, te wijten is aan de ontleding der verbinding door de warmte alleen, niet aan een andere oorzaak.

Het groote aantal onderling niet overeenkomende uitkomsten, die aanvankelijk werden verkregen, leverden juist het bewijs voor het verkeerde der meening, waarvan wij waren uitgegaan. Zoo werd b. v. in een der proeven de voor 't eerst zichtbare troebeling waargenomen bij 40°, in een andere eerst bij 60°, in een derde bij 82°, in weer andere bij 86°, 88°, soms eerst bij 105°, 106°, 113°, 118°, 119°, enz.

Natuurlijk loopen deze bepalingen te veel uiteen, om

op eenige naauwkeurigheid te kunnen aanspraak maken, en weldra bleek uit de waargenomen verschijnselen de oorzaak der gevonden verschillen.

In de eerste plaats werd het zout, waarvan wij waren uitgegaan, ongeveer 1.5 gram in elke proef, niet volkomen droog bevonden. Reeds tusschen 40° — 50° ontwijkt een weinig water, dat zich, meêgevoerd door den luchtstroom, in de koudere deelen der buis condensceert. Dit verlies van water gaat gepaard met een geringe ontwikkeling van koolzuur, merkbaar aan de troebeling van het barytwater. Het drooge zout daarentegen verliest onder 100° geen spoor koolzuur. Het verschil in de verkregen uitkomsten, boven genoemd, is dus toe te schrijven aan het gebruik van een telkens ander niet gedroogd zout, en de uitkomsten zijn daarom zoo onderscheiden; het bicarbonaat, volkomen gedroogd bij 60° — 80° , is bestendig bij temperaturen, die het vochtige partiëel ontleden.

Tevens bleek uit de eerste ontledings-proeven genomen met het *drooge* zout, dat de temperatuur, waarbij de eerste troebeling van het barytwater zichtbaar wordt, ver boven de eigenlijke ontleding-temperatuur der verbinding gelegen is, en er niet mede zamenvalt, zooals wij hadden verondersteld. Bij de ontledings-temperatuur van bicarbonas potassae gaat de ontleding zoo langzaam voort, dat de hoeveelheid koolzuur, meêgevoerd op het oogenblik, dat het zout, ten bedrage van ongeveer 1.5 gram, die temperatuur heeft bereikt, en gedurende den tijd der proef, niet toereikende is om het barytwater op waarneembare wijze te opaliseren.

Hierbij komt nóg het volgende, waarop MOHR ¹⁾ op-

1) Ann. Chem. u. Pharm. 100, p. 53.

merkzaam heeft gemaakt. Barytwater, waardoor gewone dampkringslucht wordt geleid, zal niet onmiddelijk troebel worden ten gevolge van de vorming van koolzure baryt, die toch plaats heeft, want koolzuur is in gewone lucht voorhanden; het duurt een *geruimen* tijd voordat het barytwater troebel wordt. De eerste troebeling is dadelijk goed zichtbaar; zij is vrij aanzienlijk. Wat leert dit volgens MOHR? Dat koolzure baryt tot een zeker bedrag oplosbaar is in barytwater. Komt er zooveel koolzuur bij, dat dit bedrag overschreden wordt, dan ontstaat onoplosbare $BaO.CO_2$ welke neerslaande, de reeds gevormde $BaO.CO_2$, tot dusverre in oplossing gebleven, met zich medevoert en tevens precipiteert. Vandaar de vrij aanmerkelijke troebeling, die dadelijk zichtbaar wordt. Hieruit volgt dus, dat het troebel worden eener baryt-oplossing geen criterium is voor den *aanvang* eener geringe koolzuur-ontwikkeling, en derhalve geen geschikt middel om met eenige juistheid de ontledings-temperatuur van carbonaten te bepalen.

Toch blijft barytwater hiertoe met vrucht aanwendbaar, maar met inachtneming der volgende voorzorgen. Wanneer het LIEBIG's bolapparaat (Fig. Ia), met barytwater gevuld, in gemeenschap is gebragt met de buizen *c* en *e* (Fig. I) van het aangewende toestel, dan zal, voordat de luchtstroom wordt opgewekt, de stand van het barytwater in beide bollen *b* en *f* even hoog zijn. Wanneer de luchtstroom ontstaat, dan wordt het barytwater gedrongen uit *b* en het buisje *p'p* in de bollen *c*, *d*, *e* en *f*. In *b* en *p'p* blijft dus een laagje barytwater terug, dat adhaereert aan den glazen wand. Het koolzuur dat, met de lucht meegevoerd, het boltoestel binnentreedt, wordt in de eerste plaats vastgelegd door de barytdeeltjes, die in *b* en *p'p*,

ofschoon in dunne laag, aanwezig zijn. Er ontstaat een wit aanslag van koolzure baryt op het glas; eerst daarna zal het koolzuur in het barytvocht worden opgenomen, op de wijze zooals MOHR heeft aangewezen. Het afzetten der witte laag is vooral merkbaar in *b* en in *p*, waar de grens is tusschen het barytvocht en de lucht, die er zonder ophouden instroomt. In *p* vormt zich een witte kring, die sterk adhaereert aan het glas, want het vocht, dat er omheen spoelt, vermag de witte laag niet weg te nemen.

Vandaar de volgende methode, om, onder behoud van barytwater, zoo naauwkeurig mogelijk de temperatuur te bepalen, waarbij het eerste spoor van koolzuur uit carbonaten ontwijkt. Men vult het bolapparaat zoodanig met helder barytwater, dat het niet verder doordringt dan tot *p* (Fig. 1a); de bol *c* en de buis *p'p* worden in dat geval niet met barytwater bevochtigd. Zoo men het toestel een bepaalden schuinschen stand mededeelt en doet behouden, dan is de genoemde voorwaarde te vervullen. De zwakke luchtstroom, door het druppel voor druppel in *g* uitvloeiende water opgewekt, ontmoet geen barytdeeltjes vóór zijne aankomst in *p*. Zijn er *sporen* koolzuur met die lucht gemengd, dan ontstaat de reeds beschreven *witte kring* in *p*. Leest men nu den thermometer af op het oogenblik, dat die witte kring zichtbaar wordt, dan kan de waargenomen temperatuur niet veel van de ware ontledings-temperatuur van het zout verschillen. Verschil is er altijd, ook om de afkoeling door de over het zout heenstrijkende lucht. Bij die temperatuur werdt eerst na verloop van *zeer veel* tijd zooveel koolzuur verloren, dat het barytwater troebel wordt.

Op deze wijze werd nu drooge dubbel-koolzure potasch onderzocht. Bij 100°—104° werd, hoe lang ook ver-

warmd, geen spoor van koolzuur-ontwikkeling waargenomen; bij 106° daarentegen ontstond de witte kring. 106° is dus zeer bij benadering de temperatuur, waarbij het koolzuur *begint* te ontwijken.

II. Dubbel-koolzure soda, $\text{NaO.HO.2(CO}_2\text{)}$.

Veel van hetgeen omtrent bicarbonas potasse is in het midden gebracht, geldt ook voor bicarbonas sodae. Het is in droogen staat een bestendige verbinding in de gewone temperatuur. In koud water opgelost verliest het koolzuur; in vacuo boven zwavelzuur wordt de ontleding bespoedigd; te gelijk met water ontwijkt een aanmerkelijke hoeveelheid koolzuur. Zijne oplossing aanhoudend gekookt, verliest meer koolzuur dan de vorming van sesquicarbonaat vereischen zou. Sesquicarbonas sodae in water opgelost en gekookt, verliest koolzuur, terwijl NaO.CO_2 terug blijft (ROSE ¹).

De temperatuur, waarbij droog $\text{NaO.HO.2(CO}_2\text{)}$ koolzuur verliest, wordt niet opgegeven; alleen zijne ontleedbaarheid bij verhitting vermeld.

Het zout, waarvan wij zijn uitgegaan, werd bereid door behandeling van onzijdige koolzure soda in oplossing met koolzure ammonia en zachte verdamping bij 50° — 60° . De verkregen kristallen, tusschen filtreer-papier uitgeperst en fijn gemaakt, werden boven zwavelzuur gedroogd in de gewone temperatuur. Bicarbonas sodae uit den handel, die bij verhitting ²) aan koolzuur en water verloor 36.4% (berek. 36.9%), werd eveneens aangewend. Dat de onderzochte

1) Pogg. Ann. 34, p. 149.

2) 6.2625 gram, gegloeid in een porceleinen kroes tot constant gewigt, verliezen 2.2832 gr aan koolzuur en water.

verbinding niet scheikundig zuiver was, behoeft na het onder I gemelde geen nadere toelichting, ook het gevonden verschil $36.9 - 36.4 = 0.5\%$ is hiervoor het bewijs. Een gering innemsel van onzijdige koolzure soda schaadt echter niet aan de bepaling der ontledings-temperatuur van het drooge bicarbonaat.

De eerste reeks van ontledings-proeven, te gelijkertijd met dubbel-koolzure potasch ondernomen, gaf geen overeenkomende resultaten. Zoo werd ontleding waargenomen bij 60° , 65° , 69° , 71° , 72° , 75° , enz., soms bij 40° en 50° . Ook bij dit zout veroorzaakt het ontwijken van het geringste spoor van adhaererend vocht een geringe koolzuur-ontwikkeling, die voldoende is om het barytwater te opaliseren. Vandaar de uiteenloopende ontledings-temperaturen in het begin verkregen.

Eindelijk werd met inachtneming van al de voorzorgen, bij de vorige verbinding aangewend en reeds vermeld, *droog* bicarbonaat aan verwarming blootgesteld; het bleek nu dat, telkenmale als de proef werd herhaald, bij 61° de witte kring van $\text{BaO} \cdot \text{CO}_2$ in het bolapparaat ontstond; 61° ligt dus zeer nabij de ontledings-temperatuur van $\text{NaO} \cdot \text{HO} \cdot 2(\text{CO}_2)$. Verhoogt men de temperatuur van het kwikbad tot $82\frac{1}{2}^\circ$, dan heeft een duidelijk waarneembare ontleding plaats; het scheikundig gebonden water condenseert zich langs den kouden wand der glazen buis, en het barytwater verraadt door zijn aanmerkelijke troebeling een regelmatig voortgaande koolzuur-ontwikkeling.

III. Koolzuur zilveroxyde, $\text{AgO} \cdot \text{CO}_2$.

Volgens ROSE ¹⁾ wordt dit watervrije zout altijd gevormd,

1) ERDM. Journ. 55, p. 458.

wanneer men een zilverzout in oplossing, in de koude of bij kookhitte, aequivalents-gewijze met koolzuur alcali behandelt. Alleen groote overmaat van dit laatste geeft aanleiding tot vorming van $2(\text{AgO}).3(\text{CO}_2)$.

AgO.CO_2 verliest, volgens ROSE, bij 200° koolzuur; het zilveroxyde, dat terug blijft, begint reeds bij 250° zuurstof te verliezen.

Het zilverbicarbonaat, tot de ontledings-proef aangewend, werd bereid uit eene oplossing van nitras argenti, door chloorvrije koolzure potasch neergeslagen. Het gele neerslag uitgewasschen en zooveel mogelijk gedroogd, werd in ons toestel onderzocht. Bij 82° ontweek een weinig adhaerend vocht en tevens een gering quantum koolzuur; volkomen droog verliest het onder 100° geen spoor koolzuur. Voorloopige proeven leerden, dat bij 130° — 132° koolzuur in die hoeveelheid ontwijkt, waardoor het koolzuur zilveroxyde reeds eenige zichtbare verandering van kleur ondergaat; bij 148° is de troebeling in barytwater te weeg gebracht reeds goed zichtbaar; bij $158\frac{1}{2}^\circ$ gaat de koolzuur-ontwikkeling met gemak voort. Hieruit blijkt reeds, dat de temperatuur van 200° , door ROSE aangegeven, veel te hoog is. AgO.CO_2 begint koolzuur te verliezen bij 123° , want het nader onderzoek leerde, dat bij die temperatuur de witte kring in het boltoestel ontstond.

IV. Eenige verbindingen van koolzuur en loodoxyde.

a) Het loodcarbonaat, neergeslagen uit een oplossing van nitras plumbi door dubbel-koolzure soda.

Volgens MITSCHERLICH¹⁾ ontstaat onder die omstandigheden *onzijdig* koolzuur loodoxyde. Uit het onderzoek van

1) Zie H. ROSE, Pogg. Ann. 84, p. 52.

Hoogl. MULDER¹⁾ blijkt, dat door dubbele ontleding van azijnzuur loodoxyde en koolzuur alcali het onzijdige loodzout niet te verkrijgen is; er vormt zich altijd eene verbinding van koolzuur loodoxyde met loodoxyde-hydraat in geringe hoeveelheid; dit volgt uit de analyse der onderzochte verbinding:

CO ₂	16.34%
HO	0.13 „
PbO	83.59 „

Waarschijnlijk heeft MITSCHERLICH het neutrale zout niet verkregen.

Het neerslag werd lang met koud water uitgespoeld, bij 60°—80° in een droogen luchtstroom gedroogd, en eenige dagen onder de droogklok bewaard. 4.8981 gr. van het tot dusverre gedroogde zout verliezen, in een porceleinen kroes gegloeid, aan koolzuur en water: 0.8425 gr. of 17.20%. Bij nader onderzoek bleek het bij 60°—80° gedroogde carbonaat nog hygroscopisch water te bevatten, waarvan de verwijdering bij verhitting niet geschieden kan zonder verlies van koolzuur. Het zout, verwarmd bij 100° (in het toestel, ter bepaling van ontledings-temperaturen aangewend), verliest water dat zichtbaar ontwijkt, en koolzuur in voldoende hoeveelheid om het helder barytwater te troebelen.

De quantitative proef leerde, dat 3.708 gr. tot 160° water en koolzuur verliest, eerst bij 160° werd constant gewigt verkregen.

De verbinding zelve verloor in gewigt bij 160° 0.0262 gram = 0.7%.

Het ontweken koolzuur, in natronkalk opgevangen, bedroeg . 0.0065 „

Het ontweken water derhalve: 0.0197 gram.

1) Ann. Chem. u. Pharm. 33, p. 250.

Van de verbinding, die bij 160° volkomen bestendig is (bij gloeiing verliest zij 16.5%), werd, even als van de drie vorige lichamen, de temperatuur bepaald, waarbij voor het eerst koolzuur ontwijkt. Alleen het ontledings-toestel werd eenigzins gewijzigd (zie Fig. II).

Het kwikbad is door een oliebad *p* vervangen, dat door de Bunsensche lamp werd verwarmd.

a is een U-vormige buis, gevuld met puimsteen, met geconcentreerd zwavelzuur gedrenkt, ter wateropname.

c is een glazen buis gevuld met natronkalk en chloorcalcium. Overigens bleef het apparaat onveranderd.

Met inachtneming van alle voorzorgen, bij gelegenheid der bicarbonaten besproken, bleek 166° de temperatuur te zijn, waarbij de witte kring in het boltoestel ontstond. Dit is dus zeer bij benadering de ontledings-temperatuur der drooge verbinding. Daarbij is echter de koolzuur-ontwikkeling hoogst gering, want bij langzaam voortgezette verwarming boven 166° , wordt eerst bij 205° het barytwater troebel.

b. Het loodcarbonaat, neergeslagen uit eene oplossing van nitras plumbi door koolzure ammonia.

Volgens GRAHAM-OTTO ¹⁾ vormt zich een kristallijne verbinding van onzijdig koolzuur loodoxyde. Om dezelfde redenen, die bij de vorige loodverbinding ter sprake kwamen, mag men ook langs dezen weg het ontstaan van het neutrale carbonaat betwijfelen.

Het witte neerslag, een geruimen tijd met zuiver water uitgewasschen en gespoeld, en bij 60° — 80° gedroogd, had volkomen dezelfde zamenstelling als de verbinding door middel van bicarbonas sodae verkregen. Het niet geheel

1) Lehrbuch, II. [3] p. 296.

drooge zout verliest water en een geringe hoeveelheid koolzuur tot 160° , bij welke temperatuur het een constant gewigt erlangt.

6.217 gr. verliezen, gegloeid in een porceleinen kroes, aan koolzuur en water 1.042 gr. of 16.76% (het zout was iets langer gedroogd dan het vorige, van daar het verschil van $17.2 - 16.76 = 0.44\%$).

Van dezelfde verbinding verloren 5.2002 gram bij 160° , tot dat constant gewigt verkregen werd: 0.0129 gram. $= 0.25\%$

De hoeveelheid ontweken koolzuur bedroeg 0.0045 „

Verlies aan water. 0.0084 gram.

De verbinding, bestendig bij 160° , verliest dus door gloeiing $16.76 - 0.25 = 16.51\%$, waaruit op voldoende wijze blijkt de identiteit van deze loodverbinding met de vorige (verlies 16.5%). Bepaalt men de temperatuur, waarbij het eerste spoor koolzuur ontwijkt, dan vindt men eveneens 166° . Bij voortgezette verwarming wordt bij 202° het barytwater merkbaar troebel. Eerst dan ontwijkt zooveel koolzuur, dat daardoor op zichtbare wijze koolzure baryt gevormd wordt.

c. Het loodcarbonaat, neergeslagen uit eene oplossing van nitras plumbi in 30 deelen water door carbonas sodae in overmaat en in de gewone temperatuur.

Volgens ROSE¹⁾ ontstaat op deze wijze de basische verbinding, $2(\text{PbO} \cdot \text{CO}_2) + \text{PbO} \cdot \text{HO}$; dit is de zamenstelling van het zorgvuldig uitgewasschen en bij 100° gedroogde zout.

Het neerslag werd bij 100° gedroogd in een waterbad, en aan de ontledings-proef onderworpen; het bleek vol-

1) Pogg. Ann. 84, p. 52.

komen droog te zijn, want bij 100° — 130° bleef het barytwater helder, ook was geen water-aanslag tegen de koudere deelen der U-vormige buis waar te nemen.

Eerst bij 157° ontstaat de witte kring in het bolapparaat, een bewijs dat 157° zeer nabij als de ontledings-temperatuur van $2(\text{PbO.CO}_2) + \text{PbO.HO}$ mag worden aangenomen.

Wanneer de temperatuur van het oliebad gestegen is tot 185° , verlaat zooveel koolzuur het basische loodcarbonaat, dat barytwater onmiddellijk troebel wordt.

d. Het natuurlijk voorkomend kristallijn loodcarbonaat (*Weissbleierz*), PbO.CO_2 .

Hiervan werd een zekere hoeveelheid in een agaath-mortier fijn gewreven en aan langzame verwarming blootgesteld. Bij ongeveer 150° ontweek een weinig water (mechanisch ingemengd), en daarmede koolzuur in voldoende hoeveelheid om barytwater te troebelen.

Het volkomen drooge zout was bestendig tot 185° ; bij 190° ontweek het eerste spoor koolzuur, merkbaar aan de vorming van den witten kring in het boltoestel.

V. De verbinding van koolzuur koperoxyde met koperoxyde-hydraat, $\text{CuO.CO}_2 + \text{CuO.HO}$.

Dit carbonaat werd bereid volgens het voorschrift van H. ROSE¹⁾. Aequivalente hoeveelheden zuiver kopervitriool en koolzure soda werden in oplossing zamengevoegd. Overmaat van carbonas sodae is te vermijden, want daarin is het gevormde carbonaat tot een zeker bedrag oplosbaar. Het blaauwe neerslag wordt na lang spoelen dicht en groen van kleur, en houdt hardnekkig zwavelzuur vast; eerst na acht dagen spoelen, waren de laatste sporen zwavelzuur

1) Pogg. Ann. 84, p. 466.

er uit te verwijderen. Het neerslag werd voorloopig gedroogd in een waterbad bij 100° , en nog in vochtigen toestand in een koolzuurvrijen en droogen luchtstroom aan langzame verwarming blootgesteld. Te gelijk met water ontweek even boven 100° koolzuur, gelijk de troebeling van het barytwater bewees. Nadat alle vocht is verwijderd, blijft het zout bestendig tot 130° ; ook geen verlies van CO_2 vindt onder 130° plaats.

3.0125 gr. van het *drooge* zout verloor aan koolzuur en water, gegloeid in een porceleinen kroes, tot dat constant gewigt werd verkregen: 0.802 gr. of 26.62% (berek. 28.08%), derhalve een verschil van 1.46%, te verklaren door het gering koolzuur-verlies bij het droogen.

De temperatuur, waarbij het eerste spoor van koolzuur waarneembaar ontwijkt, bleek te zijn 135° ; terwijl bij 165° koolzuur in die mate de verbinding verlaat, dat barytwater onmiddellijk troebel wordt.

Hiermede sluit de reeks van acht verschillende carbonaten, ten opzichte hunner ontledings-temperaturen nader onderzocht. In de volgende tabel zijn de verkregen uitkomsten nader zamengevat.

De temperatuur, waarbij het eerste spoor van koolzuur-ontwikkeling werd waargenomen, is van:

I. dubbel-koolzure potasch	106°
II. dubbel-koolzure soda	61°
III. koolzuur zilveroxyde	123°
IV. <i>a</i> en <i>b</i> , het loodcarbonaat neergeslagen uit nitras plumbi door bicarbonas sodae of carbonas ammonii	166°
<i>c</i> basisch koolzuur loodoxyde	157°
<i>d</i> Weissbleierz	190°
V. basisch koolzuur koperoxyde	135°

Uit de verrigte proeven zijn twee besluiten af te leiden.

1°. De onbestendigheid der onderzochte carbonaten in aanraking met water, al is het in geringe hoeveelheid, bij temperaturen, waarin zij in droogen staat geen spoor koolzuur verliezen.

Vochtige dubbel-koolzure potasch of soda verliezen reeds in de gewone temperatuur in drooge lucht met water koolzuur; vochtig koolzuur zilveroxyde, koolzuur loodoxyde, enz. eerst bij hogere warmte-graden. Vandaar de groote moeilijkheid, om bicarbonaten in droogen toestand geheel zuiver te verkrijgen zonder bijgemengd onzijdig zout; ook de andere koolzuur-verbindingen, zoo men ze bij verwarming droogt, worden mengsels van het carbonaat in groote overmaat met een ander ligchaam, ontstaan door de ontledende werking van het water, op het oogenblik dat het de verbinding verlaat. Het drooge mengsel begint koolzuur te verliezen bij de ontledings-temperatuur van het niet-ontleede carbonaat, kan dus dienen tot hare bepaling.

Dat verlies van koolzuur in geringe maar toch weegbare hoeveelheden, terwijl water bij voorzigtig droogen ontwijkt, komt niet alleen voor bij de carbonaten, die tot dusverre werden besproken, maar is hoogst waarschijnlijk een meer algemeen verschijnsel, dat vele andere koolzure zouten, zelfs zeer bestendige, vertoonen. Vele waarnemingen van H. ROSE ¹⁾ omtrent de ontledende werking van water en vooral de proeven van JACQUELAIN dienen ter bevestiging. Volgens JACQUELAIN ²⁾ verliezen de carbonaten van baryt, kalk, magnesia, lood-, zilveroxyde, enz. in een stroom

1) Pogg. Ann. 83, p. 417 en 420; 84, p. 52, 461 en 466. Zie ook: ERDM. Journ. 55, p. 222 en 295.

2) Ann. Chim. et Phys. [3] 32, p. 195.

waterdamp of vochtige lucht bij 100°, 99°, in enkele gevallen bij 25°, een zekere hoeveelheid koolzuur. Hier is waarschijnlijk de oorzaak der koolzuur-ontwikkeling dezelfde, die bij het droogen der door ons onderzochte carbonaten hun partiële ontleding bewerkt; eene ontleding niet toe te schrijven aan de verwarming alleen, want het *drooge* zout toont zich volkomen bestendig bij de temperatuur, waarin het water ontwijkt.

2°. De *uiterst langzame* ontleding, die koolzure zouten bij hunne ontledings-temperatuur ondergaan. Wanneer men aan een carbonaat, volkomen bestendig bij een bekende temperatuur, langzamerhand meer warmte toevoert, dan bereikt men ten slotte den warmtegraad, waarbij zijne bestendigheid wordt opgeheven, en de warmte *voor het eerst* in staat is de verbinding scheikundig te veranderen. Die scheikundige verandering gaat echter zoo langzaam voort, dat niet dan ten koste van *veel* tijd weegbare hoeveelheden koolzuur de verbinding zullen verlaten, waarvan het verlies hetzij door de balans, hetzij door barytwater bezwaarlijk te constateren is.

Wat van de genoemde koolzuur-verbindingen waar is bevonden, mag men voor alle andere zamengestelde lichamen algemeen maken, die op analoge wijze bij verwarming scheikundig worden veranderd, m. a. w., waarvan de ontleding niet onder explosie geschiedt, en als eene scheiding in bestanddeelen kan worden opgevat (die der I en II klasse, p. 33). Op exploderende stoffen en verbindingen die tot de III klasse behooren, FeO.CO_2 , KO.SO_2 , enz. (p. 34) is het waargenomene niet toepasselijk; hare ontleding is een complex verschijnsel, zooals wij reeds hebben opgemerkt.

Bij de ontledings-temperatuur heeft de ontleding eener

verbinding zoo langzaam plaats, dat zij in den regel aan de waarneming ontsnapt. Hieruit volgt dat alle temperaturen, waarbij de ontleding van verbindingen gemakkelijk waarneembaar is, en als hare ontledings-temperaturen worden aangegeven, verre boven de *ware* ontledings-temperaturen gelegen zijn, waarbij de warmte voor het eerst scheikundig werkzaam is.

3°. De onmogelijkheid om met absolute juistheid de ontledings-temperatuur eener verbinding te bepalen. Waar het carbonaten geldt, verkeert men in de meest gunstige omstandigheden, want in barytwater bezit men een middel om inderdaad *sporen* CO_2 aan te toonen. En toch blijft het schier ondoenlijk om met juistheid de temperatuur te bepalen, waarbij het spoor koolzuur de verbinding heeft verlaten. Tot dat het ontweken koolzuur, door den langzaam voortgaanden luchtstroom meegevoerd, in het barytwater is vastgelegd, is een zekere tijd verlopen, en het is moeilijk te beslissen, of gedurende dat tijdsverloop de temperatuur constant is gebleven, want eerst daarna wordt de thermometer afgelezen. Deze wijst buitendien aan de temperatuur van het kwikbad, niet die van het door den luchtstroom weinig, ofschoon merkbaar, afgekoelde carbonaat.

Wanneer reeds bij koolzure zouten de bepaling der ontledings-temperatuur aan zoo vele bezwaren is verbonden, is dit nog veel meer het geval met andere ligchamen.

Van verbindingen als oxyden, sulfaten, nitraten, chloraten, enz., die bij verhitting een gasvormig bestanddeel (O , SO_2 , NO_4 , enz.) verliezen, in kleine hoeveelheden niet te onderkennen, kan men door de balans ten naaste bij de ontledings-temperatuur bepalen; want een dergelijke verbinding in gewigt niet afnemende bij t° , daarentegen wel

bij eene hoogere t° , bezit hare ontledings-temperatuur tusschen t° en t° . Hoe meer een naauwkeurige waarneming t° en t° tot elkander kan doen naderen, met des te grootere juistheid leert men de ontledings-temperatuur der verbinding kennen.

Voor lichamen, waaruit bij de ontleding niets in gasvorm ontwijkt, zoo als KO.SO_2 , Hg_2S , enz., (klasse C, p. 32) ontbreekt zelfs dit middel, want zij nemen niet af in gewigt. Hunne ontledings-temperatuur is voor geen benaderde bepaling vatbaar.

d. *Voortgang der ontleding.*

De ontleding van eene verbinding, bij hare ontledings-temperatuur ingetreden, gaat bij elke hoogere met grootere snelheid voort. Dit is natuurlijk; meer warmte, in eene verbinding opgehoopt, kan een grooteren scheikundigen weerstand overwinnen; van de verbinding wordt een grootere hoeveelheid in denzelfden tijd ontleed.

Nceemt echter de ontleding snel toe met de temperatuur?

In antwoord op deze vraag volge de vermelding van eenige waarnemingen, met dezelfde carbonaten in het werk gesteld, wier ontledings-temperaturen werden nagegaan.

Van afgewogen hoeveelheden der drooge ¹⁾ verbindingen werd het bedrag aan koolzuur bepaald, dat gedurende een

1) Van elk carbonaat diende dezelfde zoutmassa en ter bepaling van de ontledings-temperatuur en in de volgende proeven. Hetgeen dus omtrent de samenstelling der onderzochte lichamen reeds is in het midden gebragt, blijft ook voor dit tweede onderzoek gelden; wij komen er nader niet op terug.

bepaalden tijd bij een bekende temperatuur, hooger dan de ontledings-temperatuur, uit de genoemde lichamen ontweek. Dit geschiedde in de toestellen Fig. III en IV afgebeeld, het laatstgenoemde werd in de meeste gevallen aangewend. In het eerste Fig. III is:

a een U-vormige buis met chloorcalcium gevuld;

b een U-vormige buis voorzien met natronkalk;

c een boltoestel gevuld met helder barytwater;

d een gewone chloorcalcium-buis;

a, *b*, *c*, en *d* dienen om den luchtstroom, die over de verbinding strijkt, te droogen en van koolzuur te bevrijden. De blijvende helderheid van het barytwater in *c* is een bewijs van een volslagen gemis aan koolzuur in de lucht, die er langzaam, bel voor bel, doorheen gaat.

e de U-vormige buis, waarin het zout wordt verwarmd in het olie-kwikbad of alleen in een oliebad, wanneer men bij temperaturen boven 150° werkt;

f een chloorcalcium-buis, die het koolzuur droogt, dat in *g* een gewogen U-vormige buis (65 à 70 gram), met natronkalk voorzien, wordt opgevangen;

h een horizontale buis met natronkalk en chloorcalcium om den invloed der omgevende lucht af te sluiten;

i de aspirator.

Fig. IV is hetzelfde toestel maar eenigzins gewijzigd. Het boltoestel met barytwater is weggelaten en vervangen door:

A een U-vormige buis met puimsteen en geconcentreerd zwavelzuur, waardoor en de lucht gedroogd, en de luchtstroom zichtbaar wordt.

B een U-vormige buis met natronkalk en chloorcalcium gevuld, die het koolzuur uit de lucht opneemt.

F een tweede gewogen U-vormige buis met natronkalk en chloorcalcium gevuld, ten einde door zijn constant gewicht zekerheid te erlangen, dat geen koolzuur in weegbare hoeveelheid de buis E verlaat.

De uitkomsten nu, waartoe het quantitative onderzoek van enkele carbonaten, op beschreven wijze bij klimmende temperaturen volbragt, hebben geleid, zijn in 't kort aldus zamen te vatten:

1°. De ontleding der onderzochte verbindingen neemt langzaam toe met de temperatuur, zoodat hare ontledings-temperatuur en de temperatuur, waarbij de koolzuur-ontwikkeling op duidelijk waarneembare wijze voortgaat¹⁾, *ver* uiteen liggen.

2°. Zelfs bij temperaturen, waarin koolzuur in eenigzins ruime hoeveelheid de verbinding verlaat, wordt *veel* tijd vereischt, om carbonaten, al neemt men geringe gewichtshoeveelheden, *geheel* te ontleden.

3°. De geringe hoeveelheden koolzuur (meestal tot een bedrag van eenige milligrammen), die de onderzochte carbonaten verliezen, na verwarming gedurende een geruimen tijd (één, twee, drie uren), bij temperaturen, weinige graden (5°—10°) boven hun waargenomen ontledings-temperatuur, zijn een bewijs, dat de ware ontledings-temperatuur der genoemde verbindingen niet veel van de waargenomen verschillen kan.

1) Dit is de temperatuur, waarbij de ontledings-toestand van een carbonaat voor gemakkelijke waarneming vatbaar is; er wordt dan zooveel koolzuur ontwikkeld, dat barytwater onmiddelijk troebel wordt, en een aanmerkelijke hoeveelheid BaO.CO₂ afzet. Soms is de snelle verandering in het voorkomen van enkele carbonaten voldoende om hunne ontleding te bewijzen; geel koolzuur zilveroxyde wordt zwart, evenzoo groen CuO.CO₂ + CaO.HO, enz.

I. Dubbel-koolzure potasch, $\text{KO.HO.2(CO}_2\text{)}$ (zie p. 61).

a) 2.6567 gr., waarin 2.5867 gr. $\text{KO.HO.2(CO}_2\text{)}$, verwarmd bij 105° , $1\frac{1}{2}$ -2 uur, verloor aan CO_2 : 0.

2.5867 gr. verwarmd

bij 110° - 112° , $1\frac{1}{2}$ -2 uur, " " " 0.013 gr. = 0.5%

2.0267 gr. verwarmd

bij 120 - $121\frac{1}{2}^\circ$, $1\frac{1}{2}$ -2 uur, " " " 0.036 " = 1.4%

b) 1.38 gr., waarin 1.3129 gr. $\text{KO.HO.2(CO}_2\text{)}$, verwarmd bij 136° , ruim $\frac{1}{2}$ uur, verloor aan CO_2 : 0.0172 gr. = 1.3%

1.2448 gr. verwarmd

bij 145° - 148° , ruim 2 uur, " " " 0.1675 " = 13.4%

0.4838 gr. verwarmd

bij 145° - 148° , ruim 2 uur, " " " 0.0687 " = 14.0%

totaal verlies aan CO_2 , geleden door

1.3129 gr.: 0.2534 gr. = 11.6%

terwijl er 22% CO_2 (ber. 2° aeq.) in voorhanden is.

Derhalve:

1°. De temperatuur, waarbij het bicarbonaat eenigzins ruime hoeveelheden koolzuur begint te verliezen, 145° — 148° (hierbij ontwijkt water op zichtbare wijze, daar het tegen de koudere deelen der *U*-vormige buis wordt gecondenseerd), ligt ruim 40° hooger, dan zijn waargenomen ontledings-temperatuur 106° .

2°. Zelfs bij 145° — 148° zal menig uur moeten verloop, voor dat 1.2448 gram, dus een betrekkelijke geringe hoeveelheid bicarbonaat, *geheel* wordt ontleed.

3°. Bij 110° — 112° dus 4° à 6° hooger, dan de waargenomen ontledings-temperatuur, ontwijkt 0.5% CO_2 in 2 uren tijds, een bewijs, dat bij 110° — 112° de *ware* ontledings-temperatuur reeds is overschreden; deze kan van

106° niet veel verschillen. Daarboven en onder 145° zijn eerst, na een aanzienlijk tijdsverloop, weegbare hoeveelheden koolzuur te ontwikkelen.

II. Dubbel-koolzure soda, $\text{NaO.HO.2(CO}_2\text{)}$ (zie p. 70).

a) 2.3472 gram verwarmd

bij 65°-69½° (nooit 70°), 1½ uur, verloor

aan CO_2 : 0.0069 gr. = 0.29%

2.3212 gram bij 65-69½, iets minder

dan 1½ uur, verloor aan CO_2 : 0.0055 „ = 0.23%

totaal verlies derhalve, door 2.3472 gr.

ondergaan: 0.0124 gr. = 0.5 %

b) 0.788 gram verwarmd

bij 75°-78°, een uur, verloor aan CO_2 : 0.013 gr. = 1.65%

0.738 gr. bij 75°-78°, minder dan een

uur, verloor aan CO_2 : 0.0055 „ = 0.74%

0.717 gr. bij 95°-100°, meer dan

3 uren, verloor aan CO_2 : 0.1644 „ = 22.92%

0.09 gr. bij 120°, korten tijd, verloor

aan CO_2 0.0164 „ = 18.22%

totaal verlies tot zooverre 0.1993 gr. = 25.35%

In het bicarbonaat is voorhanden 26.19% CO_2 meer dan in het onzijdige zout; na de langdurige verwarming bij 75°-120° is dus niet *alles* ontleed geworden. De U-vormige buis, waarin het carbonaat bevat was, regtstreeks boven de Bunsensche lamp verhit, leverde nog 0.005 gr. CO_2 , die in de natronkalk werden vastgelegd.

Ook bij deze verbinding is de volbragte ontleding hot bewijs:

1°. Voor de uiterst trage ontleding bij temperaturen, weinig verschillende van de ware ontledings-temperatuur; bij 65° — $69\frac{1}{2}^{\circ}$, 4° à $8\frac{1}{2}^{\circ}$ hooger, dan de waargenomen 61° , bedraagt het verlies in 2 uren tijds slechts enkele milligrammen.

2°. Voor de niet snel voortgaande ontleding van het bicarbonaat bij temperaturen, waarin koolzuur en water ruimschoots beginnen te ontwijken, dus bij 95° — 100° of 34° — 39° hooger dan de waargenomen ontledings-temperatuur. Na drie uren is slechts 22.92% CO_2 verloren.

III. Koolzuur zilveroxyde, $\text{AgO} \cdot \text{CO}_2$ (zie p. 71).

1.3843 gram verwarmd

bij 130° — 132° ,	een $\frac{1}{2}$ uur,	verloor aan CO_2 :	0.0018 gr.
„ 140° — 142° ,	„ „ „ „	„ „	0.0029 „
„ 150° — 153° ,	„ „ „ „	„ „	0.0097 „
„ 150° — 153° ,	„ „ „ „	„ „	0.006 „
„ 160° — 165° ,	„ „ „ „	„ „	0.0096 „

Verlies aan CO_2 tot dusverre $0.03 \text{ gr.} = 2.16\%$.

0.03 gram CO_2 zijn geleverd door 0.188 gram $\text{AgO} \cdot \text{CO}_2$; dus $1.3843 - 0.188 = 1.1963$ gram zijn ontleed gebleven.

1.1963 gram verwarmd

bij 160° — 165° ,	ruim $\frac{1}{2}$ uur,	verloor aan CO_2 :	0.0092 gr.
„ 170° — 175° ,	„ „ „ „	„ „	0.016 „
„ 180° — 190° ,	„ „ „ „	„ „	0.0443 „
„ 190° — 195° ,	„ „ „ „	„ „	0.0357 „

Verlies aan CO_2 tot dusverre $0.1052 \text{ gr.} = 8.8\%$.

In 1.3843 gram $\text{AgO} \cdot \text{CO}_2$ is bevat 0.2197 gr. CO_2 ; het zout heeft tot nu verloren $0.03 + 0.1052 = 0.1352$ gr. CO_2 ; iets minder dan de helft van het totaal bedrag aan

CO₂ is dus in de verbinding terug gebleven. 0.5362 gr.
AgO.CO₂ is nog onontleed.

0.5362 gram verwarmd

bij 190°-195°, 2 uren,	verloor aan CO ₂ :	0.064	gram
„ 190°-195°, iets korter,	„ „ „	0.0144	„
„ 200°-210°, „ „ „	„ „ „	0.0061	„
„ 205°-210°, „ „ „	„ „ „	0.	„

Verlies aan CO₂ = 0.0845 gram.

Dus totaal verlies aan CO₂, ondergaan door 1.3843 gram
AgO.CO₂ = 0.1352 + 0.0845 = 0.2197 gram of 15.82%
(ber. 15.94%).

Voor al bij deze verbinding blijkt het ten duidlijkste, hoe langzaam hare ontleding in de nabijheid der waargenomen ontledings-temperatuur 123° plaats vindt; slechts te rekenen van 170°—175° (dus 47°—52° hooger) begint het koolzuur in eenigzins aanmerkelijke hoeveelheden te ontwijken. Eerst bij 190°—200° is de ontleding binnen eenige uren *geheel* te volbrengen, zoodat alleen AgO terugblijft. Bij lagere temperaturen zullen *dagen* noodig zijn om zelfs geringe hoeveelheden zilvercarbonaat in zijne bestanddeelen te scheiden.

IV. Koolzure loodverbindingen.

a) Het loodcarbonaat, neergeslagen uit eene oplossing van nitras plumbi door bicarbonas sodac (zie p. 72).

5.1918 gram gedurende een geruimen tijd verhit

bij 166°-170°, verliezen aan CO₂: 0.003 gr.

„ 200°-205°, „ „ „ 0.005 „

b) Het loodcarbonaat neergeslagen uit eene oplossing van nitras plumbi door carbonas ammonii (zie p. 74).

3.6894 verwarmd

bij 180°,	$\frac{1}{2}$ uur,	verliest aan CO ₂ :	0.0043 gr.
„ 180°-185°,	$\frac{1}{4}$ „	„ „ „ „	0.002 „
„ 200°-202°,	$\frac{1}{4}$ „	„ „ „ „	0.0048 „

Tot dusverre totaal verlies 0.0111 gr. = 0.32%

c) Natuurlijk voorkomend koolzuur loodoxyde (Weissbleierz), PbO.CO₂.

4.4387 gram verwarmd

bij 180°-185°,	meer dan een uur,	verloor aan CO ₂ :	0. gr.
„ 200°-205°,	„ „ „ „ „ „	„ „	0.0025 „
„ 220°-230°,	„ „ „ „ „ „	„ „	0.0102 „
„ 230°,	„ „ „ „ „ „	„ „	0.0053 „
„ 230°-235°,	„ „ „ „ „ „	„ „	0.007 „
„ 243°,	iets korter	„ „ „	0.007 „

Verlies aan CO₂ tot dusverre 0.032 gr.
= 0.74%

0.032 gram CO₂ zijn geleverd door 0.934 gram PbO.CO₂.

4.4387—0.934 = 3.5047 gram PbO.CO₂ is nog onontleed.

3.5047 gram nogmaals verwarmd

bij 210°-215°,	$\frac{3}{4}$ -1 uur,	verloor aan CO ₂ :	0.003 gr.
„ 210°-220°,	„ „ „ „ „ „	„ „	0.0029 „
„ 210°-220°,	„ „ „ „ „ „	„ „	0.0026 „
„ 230°-240°,	meer dan een uur,	„ „ „	0.015 „
„ 240°-250° (eens 256°),	„ „ „ „ „ „	„ „	0.024 „

Verlies aan CO₂ tot dusverre 0.0475 gr.
= 1.35%

Onder de onderzochte loodcarbonaten ondervindt vooral het in de natuur voorkomende, kristallijne Weissbleierz een *trage* ontleding door de warmte; tot 240° bedroeg het verlies aan CO₂ na verloop van één uur of iets

langer, slechts enkele milligrammen; bij 240° — 250° (50° à 60° hooger dan de waargenomen ontledings-temperatuur 190°) wordt de verbinding op duidelijk waarneembare wijze ontleed.

V. Basisch koolzuur koperoxyde, $\text{CuO.CO}_2 + \text{CuO.HO}$.
(zie p. 76).

2.4547 gram verwarmd

bij 140° — 145° ,	$\frac{1}{2}$ uur,	verloor aan CO_2 :	0.0015 gr.
„ 140° — 145° ,	$\frac{3}{4}$ „ „ „ „		0.0022 „
„ 140° — 145° ,	$\frac{3}{4}$ „ „ „ „		0.002 „
„ 140° — 145° ,	$\frac{1}{2}$ „ „ „ „		0.0018 „
„ 145° — 150° ,	1 „ „ „ „		0.0043 „
„ 200° ,	$\frac{1}{2}$ „ „ „ „		0.016 „
„ 195° — 206° ,	1 „ „ „ „		0.02 „
„ 195° — 206° ,	$\frac{1}{2}$ „ „ „ „		0.0065 „
„ 200° — 225° ,	$\frac{1}{2}$ „ „ „ „		0.0105 „
„ 225° — 228° ,	$\frac{1}{2}$ „ „ „ „		0.016 „

Totaal CO_2 verlies tot dusverre $0.0808 \text{ gr.} = 3.29\%$, terwijl 19.92% CO_2 (of liever iets minder, daar het carbonaat bij het droogen een spoor CO_2 verloren heeft) in $\text{CuO.CO}_2 + \text{CuO.HO}$ voorhanden zijn.

Eene verwarming van $6\frac{1}{2}$ uur bij temperaturen, tusschen 140° en 228° , allen hooger dan de waargenomen ontledings-temperatuur 135° , is dus in staat slechts een geringe fractie van het koolzuur-gehalte te doen ontwijken; bij 200° , 65° hooger dan 135° , begint de ontleding voor het eerst duidelijk merkbaar te worden; het groene carbonaat wordt bij deze temperatuur weldra zwart van kleur, ten gevolge van het ontstaan van koperoxyde in waarneembare hoeveelheid.

Ten slotte werd afzonderlijk nagegaan, of de luchtstroom, die altijd in de verrigte proeven was aangewend, ten einde het koolzuur, naarmate het de verbinding verliet, in de buis met natronkalk ter absorptie mede te voeren, invloed uitoefende op den voortgang der ontleding.

Hiertoe werd met laatstgenoemd kopercarbonaat de volgende proef genomen:

Van de drooge verbinding werden twee hoeveelheden afgewogen: I à 2.4547 gram in de U-vormige buis, waarin de carbonaten waren onderzocht, II à 2.766 gram in een korte en wijde reageerbuis, van boven geheel open.

I werd blootgesteld in het ontledings-toestel aan den invloed van een luchtstroom, door het druppel voor druppel uit den aspirator vloeiende water opgewekt, gelijk in al de proeven was geschied. Beide, I en II, waren geplaatst in hetzelfde oliebad, zoodanig, dat de beide zoutmassa's zich op gelijke hoogte in de olie bevonden. De verwarming had dus onder volkomen gelijke omstandigheden plaats, alleen over I stroomde lucht, echter zoo langzaam, dat bel voor bel door de buis met puinsteen en zwavelzuur voortging.

I verloor bij 140° — 145° in $3\frac{3}{4}$ uur, en bij 145° — 150° in één uur: 0.0442 gr. = 1.8%.

II verloor in evenveel tijd en bij dezelfde temperaturen: 0.0485 gr. = 1.72%.

Nogmaals werd (A) 2.4105 gr. van het residu der vorige verhitting onder den invloed van een luchtstroom verwarmd, terwijl (B) 2.225 gr. van dezelfde verbinding, zonder luchtstroom, gelijktijdig in de korte reageerbuis werd verhit.

A verloor bij 195° — 206° , in $1\frac{1}{2}$ uur, bij 200° — 225° in $\frac{1}{2}$ uur, en bij 225° — 228° in $\frac{1}{2}$ uur: 0.0725 gram = 3%.

B verloor onder dezelfde omstandigheden 0.0705 gr.

= 3.1%. Hieruit blijkt voldoende, dat een luchtstroom, met de snelheid voortgaande, die in de verrigte ontledings-proeven was aangewend, *geen* invloed heeft op de ontleding, want beide zouthoeveelheden ondergaan onder verschillende omstandigheden volkomen hetzelfde verlies.

Hetgeen het vermelde onderzoek leert, betrekkelijk de wijze, waarop de warmte enkele carbonaten in bestanddeelen doet uiteenvallen, mag men uitbreiden over het overgroot aantal verbindingen, die behooren tot de twee eerste der drie klassen, I, II, III, (p. 33), waartoe wij alle ontleedbare lichamen hebben teruggebragt, en niet onder explosie of onder warmte-ontwikkeling worden ontleed. De ontleding eener dergelijke verbinding zal uiterst langzaam voortgaan bij hare ontledings-temperatuur en ettelijke graden daarboven; eerst na een *lang* tijdsverloop zullen daarvan *waarneembare* hoeveelheden onder genoemde omstandigheden worden ontleed, en zelfs bij temperaturen, waarin de plaatsgrijpende scheikundige verandering voor een gemakkelijke waarneming vatbaar wordt, wordt *veel* tijd vereischt, om zelfs geringe gewichtshoeveelheden eener verbinding geheel in hare bestanddeelen te scheiden.

Met het oog op die zeer *trage* ontleding in de nabijheid der ontledings-temperatuur, vindt nu de vrijwillige of zelf-ontleding van vele lichamen, die eerst na verloop van veel tijd, soms weken en maanden, een waarneembare scheikundige verandering vertoonen, hare verklaring. Zij bevinden zich in de gewone temperatuur in de onmiddelijke nabijheid hunner ontledings-temperatuur; onder die omstandigheden is hunne bestendigheid opgeheven, maar zij bieden een grooten weerstand aan de ontledende kracht der warmte, daarin bij de gewone temperatuur voorhanden.

In het algemeen kan men de ontleding van een zamengesteld ligchaam, bij verwarming ingetreden, vergelijken in physischen zin met de verdamping van water in een drooge ruimte onder de normale luchtdrukking. De ontledings-temperatuur eener verbinding komt dan overeen met de temperatuur, waarin water begint te verdampen. Deze is bij 0° reeds bereikt, maar de verdamping gaat bij die temperatuur zoo langzaam voort, dat zij ter naauwernood te constateren is, hetzij door de balans, hetzij door een ander middel. Even zoo de *trage* voortgang der ontleding bij en in de nabijheid der ontledings-temperatuur. Naarmate de temperatuur stijgt, verdampt er meer water in denzelfden tijd; weldra bij 50° — 60° ontwijkt waterdamp op zichtbare dus duidelijk waarneembare wijze, bij eene temperatuur derhalve aanmerkelijk hooger dan die, waarin *voor het eerst* water verdampt. Even zoo in scheikundigen zin; de ontledings-temperatuur en de temperatuur, waarbij de ontleding voor het eerst duidelijk wordt waargenomen liggen *ver* uiteen.

Boven 60° gaat de verdamping van water steeds sneller voort, terwijl het water zelf in temperatuur rijst. Wanneer men eene verbinding, die reeds in staat van ontleding verkeert, tot hoogere temperaturen verwarmt, wordt hare ontleding versneld. Van eene verbinding zal des te meer in denzelfden tijd worden ontleed, naarmate de warmte, tot een grooter bedrag voorhanden, krachtiger scheikundig werken kan. Tegelijkertijd stijgt het zich ontledende ligchaam in temperatuur, even als water, dat verdampt tot 100° .

Bij 100° kookt water, al de warmte die daarboven wordt aangevoerd, wordt verbruikt ter dampvorming; *vloeibaar* water is onder den normalen luchtdruk boven 100° onbestaanbaar. Heeft er nu iets analoogs plaats bij de ont-

leding? Met andere woorden: bestaat er voor elke ontleedbare verbinding eene temperatuur, waarboven zij volstrekt onbestaanbaar is, even als water boven 100° ? Tot deze vraag wordt men van zelf geleid, wanneer men verdamping van water onder zijn kookpunt vergelijkt met het ontledings-proces bij en boven de ontledings-temperatuur. Hare behandeling kan echter eerst plaats vinden in de volgende §, daar zij zamenhangt met de al- of niet-absorptie van warmte bij de ontleding.

e. *Absorptie van warmte bij de ontleding.*

Dat bij de ontleding van vele verbindingen een zekere hoeveelheid warmte *verdwijnt*, *latent* wordt of *geabsorbeerd*, is door menige waarneming bewezen. JOULE¹⁾ schijnt in 1841 hierop het eerst de aandacht te hebben gevestigd. De ontleding van water door den galvanischen stroom gaf hem een geschikte methode aan de hand, om in eene reeks van zeven proeven vrij naauwkeurig de hoeveelheid warmte te bepalen, die bij de scheiding in knalgas verdwijnt. In 1843 komt hij²⁾ nader op dit onderzoek terug, en eindelijk in 1846 bewijst hij, in antwoord op eene prijsvraag der Fransche Academie, door middel der electrolyse, dat niet alleen water, maar ook zink- en koperoxyde, zich ontledende, warmte absorberen. Dit stuk werd echter eerst in 1852 in het Phil. Magaz. bekend gemaakt³⁾. TH. WOODS⁴⁾ in 1851 beweert dus ten onregte, dat hij *voor het*

1) Phil. Mag. [3] 19, p. 275.

2) Phil. Mag. [3] 23, p. 263.

3) Phil. Mag. [4] 3, p. 481. Ann. Chem. u. Pharm. 84, p. 132.

4) Phil. Mag. [4] 3, p. 43, 299. ERDM. JOURN. 55, p. 92.

eerst ¹⁾ de stelling bewaarheid heeft gevonden: „Die Zersetzung einer Verbindung erzeugt so viel Kälte, als die Vereinigung ihrer Elemente Wärme hervorbracht.” Uit vroegere waarnemingen van ANDREWS, GRASSI, DESPRETZ en ABRIA leidde WOODS af, dat water, zoutzuur en salpeterzuur bij hunne ontleding warmte binden; hij bewees het daarenboven voor water met inachtneming van volkomen dezelfde methode, die vroeger door JOULE was gevolgd. Het latent worden van warmte bij de ontleding van koolzuren kalk werd aangetoond door FAVRE en SILBERMANN ²⁾. Het zijn vooral hunne proeven, waaruit ten duidelijkste blijkt, dat in den regel eene verbinding, wanneer zij in bestanddeelen uiteenvalt, warmte bindt ³⁾.

Hieruit mag men echter niet afleiden, dat de ontleding van *alle* verbindingen zonder onderscheid, dus ook elke ontleding, bij *verwarming* ingetreden, waarmede wij ons alleen hebben bezig te houden, steeds gepaard gaat met absorptie van een zekere hoeveelheid warmte. De reden ligt voor de hand, daar het bij enkele lichamen door de proef is geconstateerd, dat zij zich ontleden onder *ontwikkeling*, onder *vrij* worden van warmte. Van dien aard zijn alle exploderende stoffen, zoowel stikstofvrije: HO_2 , H_2S_2 , ClO_7HO , ClO , enz., als stikstofhoudende: nitro-lichamen, chloorstikstof, enz., maar ook enkele andere, die niet onder explosie in bestanddeelen uiteenvallen: stikstofprotoxyde en nitras ammonii (FAVRE en SILBERMANN ⁴⁾) zijn hiervan merkwaardige en bekende voorbeelden.

1) Over deze prioriteits-questie ontstond een strijd tusschen JOULE en WOODS; zie Phil. Mag. [4] 12, p. 65, 156.

2) Ann. Chim. et Phys. [3] 36, p. 26; 37, p. 434.

3) Ann. Chim. et Phys. [3] 37, p. 406 sqq. en 438.

4) Ann. Chim. et Phys. [3] 36, p. 15 sqq.

Het latent worden van warmte bij de ontleding komt dus niet algemeen en in elk geval voor, en men heeft regt tot de vraag: Welke verbindingen zullen zich onder absorptie van een zekere hoeveelheid warmte ontleden?

Het antwoord luidt:

Ligchamen, ontleedbaar in bestanddeelen, die zich weer tot de oorspronkelijke verbinding onder warmte-ontwikkeling laten vereenigen, absorberen bij de ontleding warmte, en wel juist zoo veel, als er bij de hereeniging vrij wordt.

Deze wet is door de genoemde waarnemers ten volle bevestigd gevonden; alle verbindingen, door hen onderzocht, vallen uiteen in ontledings-producten, die zich wederom tot het oorspronkelijke ligchaam en wel onder vrij worden van warmte laten verbinden; water in H en O, zinkoxyde in Zn en O, koperoxyde in Cu en O, zoutzuur in H en Cl, koolzure kalk in CO₂ en CaO, enz.

Het gevolg is: bij alle ligchamen die of *niet* uit hunne bestanddeelen kunnen worden opgebouwd, of, waarbij die hereeniging *niet* onder warmte-ontwikkeling plaats vindt, kan even goed bij de ontleding warmte *vrij* worden. De noodzakelijkheid eener warmte-absorptie, die bij de eerstgenoemde verbindingen, aan de bedoelde natuurwet onderworpen, in het oog springt, valt bij deze geheel weg.

Enkele voorbeelden mogen het gezegde nader toelichten. Hier vooral nu blijkt het nut der p. 33 ingevoerde classificatie der ontleedbare verbindingen in drie klassen, I, II, III, volgens de chemische geaardheid der ontledings-producten. Die der I en II klasse kunnen allen uit hare bestanddeelen worden opgebouwd, hetzij direct door bekoeling, hetzij langs een omweg, maar toch onder eenvoudige additie. Geschiedt nu die hereeniging onder warmte-ontwikkeling,

dan heeft de ontleding plaats gehad onder absorptie van warmte. Warmte wordt vrij, wanneer knalgas tot HO, koolzuur en kalk tot CaO.CO_2 , koolzuur, water en onzijdige koolzure potasch tot $\text{KO.HO.2(CO}_2)$, zwaveligzuur, zuurstof en koperoxyde tot kopervitriool worden vereenigd. De ontleding der gevormde verbindingen geschiedt ten koste van evenveel warmte.

Bij zwavelstikstof, waterstof-peroxyde, stikstof-protoxyde, enz. gaat de scheiding bij verwarming vergezeld van een groote warmte-ontwikkeling, ofschoon de bestanddeelen, waarin zij uiteenvallen, gediend hebben tot hunne opbouw. De zwavel toch van SCl verbindt zich onder daartoe gunstige omstandigheden met de stikstof van NI_3 tot NS_2 ; water met het tweede aeq. O van BaO_2 tot HO_2 ; de stikstof van $\text{NH}_4\text{O.NO}_5$ met een deel der zuurstof, daarin voorhanden, tot NO. Maar niets waarborgt ons, dat die verbinding geschiedt onder warmte-ontwikkeling; dan alleen wordt bij de ontleding warmte gebonden. Waarom bij de ontleding van bedoelde lichamen warmte vrij wordt, is moeilijk te beslissen. Misschien is in NS_2 stikstof, in NO, HO_2 , enz., zuurstof, in een anderen toestand, een ander ligchaam, dan de vrije stikstof of de vrije zuurstof, die bij hunne ontleding worden gevormd. De overgang dier allotropische toestanden in elkander, gepaard gaande met absorptie of ontwikkeling van warmte (bij zwavel en phosphorus, gelijk bekend is, door de proef bewezen), zou rekenschap kunnen geven van de warmte, die bij de ontleding van enkele verbindingen vrij wordt.

Een voorbeeld, ontleend aan de III klasse van verbindingen, wier ontledings-producten dus onder geene omstandigheden voor hereeniging vatbaar zijn, is carbonas ferrosus, die uiteenvalt in CO_2 , CO en Fe_2O_3 . De ont-

leding bestaat in eene oxydatie van ijzer tot Fe_2O_3 ten koste der zuurstof van de oorspronkelijke verbinding zelve:



Hier denkt men niet aan een eenvoudige scheiding, door warmte bewerkt, maar het is een complex verschijnsel, bepaald door de ontleding der primitieve groep en door de wording van nieuwe verbindingen. Het verschil tusschen de warmte, ontwikkeld bij de verbinding, en de warmte, geabsorbeerd bij de ontleding, zal bepalen wat er bij de ontleding van $\text{FeO}.\text{CO}_2$ gebeurt. Hoe de elementen in carbonas ferrosus zijn gerangschikt, is onbekend; alleen weet men, dat bij de ontleding drie verbindingen gevormd worden, CO_2 , CO en Fe_2O_3 , en wel onder warmte-ontwikkeling. Tegelijk wordt het scheikundig evenwigt, waarin C, O en Fe tot carbonas ferrosus verbonden zijn, verbroken; hierbij wordt warmte gebonden. Wanneer ten slotte meer warmte verdwijnt, dan ontwikkeld wordt, dan gaat de ontleding met warmte-absorptie, in het omgekeerde geval, met warmte-ontwikkeling gepaard. Evenzoo, waar het geldt $\text{KO}.\text{SO}_2$, die in $\text{KO}.\text{SO}_3$ en KS, of $\text{NH}_4\text{O}.\text{NO}_3$, die in N en HO uiteenvalt. De scheikundige verandering, door warmte bewerkt, bestaat in eene opeenvolging van verbindingen en ontledingen; deze bepalen de quantiteit warmte, die ten slotte of vrij of geabsorbeerd wordt. Vooral springt het in 't oog bij organische lichamen, waaruit bij verwarming een tal van nieuwe en meer eenvoudige producten ontstaan, ten gevolge der nieuwe verwantschappen tusschen de zamenstellende elementen opgewekt. Ook hier is in den regel een herstellen der oorspronkelijke verbinding uit hare bestanddeelen onmogelijk, eene absorptie van warmte bij de ontleding derhalve niet noodzakelijk.

Na deze beschouwing zijn wij in staat een antwoord te

geven op de vraag, aan het slot der vorige § opgeworpen: Bestaat er voor elke ontleedbare verbinding eene temperatuur, waarboven zij volstrekt onbestaanbaar is, even als water boven 100° ?

Het is nu duidelijk, dat *alleen* die lichamen, wier ontleding gepaard gaat met absorptie van warmte, betrekkelijk den voortgang hunner ontleding, met water dat verdampt, en bij 100° kookt, vergelijkbaar zijn. Voor hen is de gestelde vraag in bevestigenden zin te beantwoorden. Verhit men een zoodanige verbinding (CaO.CO_2 , HO, enz.) boven hare ontledings-temperatuur, dan bereikt zij ten slotte de temperatuur, waarbij de ontleding zoo krachtig voortgaat, dat al de warmte, die daarboven wordt aangevoerd, ter ontleding wordt verbruikt, en dien ten gevolge geabsorbeerd. Er heeft geene temperatuurs-verhooging meer plaats; elk zamengesteld molecuul der verbinding wordt eerst ontleed.

Een dergelijk constant temperatuur-maximum van ontleding door de waarneming te bepalen, zal bezwaarlijk zijn bij die verbindingen, welk een niet-vlugtig residu bij de ontleding achterlaten, zoo als koolzure kalk, zwavelzuur koperoxyde, enz. De caustieke kalk of het koperoxyde eenmaal gevormd, blijven zich in temperatuur verhoogen, naarmate men meer warmte aanvoert; het mengsel van oxyd en verbinding kan geen constante temperatuur erlangen. Gemakkelijker zou dit vallen bij lichamen, die zich bij de ontleding geheel in gasvormige producten oplossen, zoo als kwikoxyde, enkele ammoniakzouten, zamengestelde gassen, enz. Hier echter ontbreken afdoende waarnemingen; deze alleen zijn in staat omtrent het al- of niet-bestaan van een constant temperatuur-maximum van ontleding te doen beslissen.

Ten slotte nog een woord over het bij eenige, inzonderheid vrij bestendige, verbindingen waargenomen verschijnsel, dat het niet gelukt, om zelfs bij blootstelling aan zeer hooge temperaturen de laatste sporen van haar gasvormig bestanddeel daaruit te verwijderen. Koolzure kalk (ERDMANN en MARCHAND ¹⁾ en koolzure magnesia (MARCHAND en SCHEERER ²⁾) zijn hiervan twee merkwaardige voorbeelden. Hoe lang men beide carbonaten ook aan de witte gloeihitte blootstelt, altijd blijven *sporen* CO₂ verbonden terug; in beide gevallen erlangt men constant gewigt.

Dit strijdt tegen de hier vastgehouden voorstelling, dat de ontleding eener verbinding, eenmaal ingetreden, voortgaat, tot dat *al* de zamengestelde moleculen in hunne bestanddeelen zijn gescheiden; daartoe wordt in den regel veel tijd vereischt, maar ten slotte blijven alleen de ontledings-producten over. Van waar dus dat hardnekkig vasthouden van geringe hoeveelheden koolzuur bij koolzure magnesia of kalk? Men kan moeilijk aannemen, dat het niet te verdrijven koolzuur als CaO.CO₂ of MgO.CO₂ in de caustieke massa voorhanden is, want dan bestaat er geen enkele reden, waarom het niet, even als de rest, bij de gloeiing zou ontwijken. In welken toestand echter (misschien in een andere verbinding met CaO, die de witte gloeihitte verdraagt) het CO₂ in de gegloeide massa voorhanden is, is onbekend, en het verschijnsel zelf behoeft nog eene verklaring.

1) ERDM. Journ. 50, p. 237.

2) ERDM. Journ. 50, p. 396, sqq.

f. *Ontleding in het bijzonder* ¹⁾ van:

a. Water.

Het uiteenvallen van water in zijne bestanddeelen, waterstof en zuurstof, door warmte, is eene ontdekking van den lateren tijd, ófschoon reeds op het einde der vorige eeuw enkele proeven zijn genomen, met het doel, om de scheikundige verhouding van genoemde verbinding tot de warmte bij hooge temperaturen te onderzoeken.

PRIESTLEY ²⁾ verhitte water zes maanden lang boven 100° in hermetisch gesloten glazen en ijzeren buizen, denkende langs dezen weg water in *aarde* te veranderen. Aantasting van het glas en vorming van ijzerroest waren de eenige gevolgen.

LAVOISIER ³⁾, de al- of niet-ontleedbaarheid van water door kool en door ijzer in de gloei-hitte wenschende te onderzoeken, wilde zich vooraf overtuigen van de wijze, waarop water *alleen* zich bij hooge temperatuur gedraagt. Daartoe geleidde hij waterdamp door een gloeiende buis van moeijelijk smeltbaar glas, verzamelde hetgeen de buis verliet, na condensatie, in een vooraf gewogen flesch, en bevond dat evenveel waterdamp werd opgevangen, als

1) Waar gehandeld wordt over de ontleding van anorganische verbindingen door warmte, mogen de merkwaardige proeven van DEVILLE en zijne *dissociatie-theorie* niet achterwege blijven. Daarom brengen wij ze in een afzonderlijke § ter sprake, en sluiten daaraan een korte ontwikkeling van het bekende en in den lateren tijd dikwerf overwogen vraagstuk der zoogenaamde *abnormale* digtheden, dat geheel steunt op de al- of niet-bestendigheid van sommige verbindingen bij een bepaalde temperatuur.

2) Experiments on different kinds of air, III. p. 516 (1790).

3) Grondbeg. der scheikunde, vertaald door DE FREMERY en VAN WERKHOVEN, I. p. 84 (1800).

door de buis was heengegaan, volgens LAVOISIER, een bewijs voor de bestendigheid van water in de gloeihitte.

GROVE ¹⁾ heeft *het eerst* ²⁾ bij verwarming water in zijne bestanddeelen ontleed. De volgende waarneming bragt hem op het denkbeeld, dat water door hitte ontleedbaar is. Een witgloeiende platinadraad brengt in droog CO, boven kwik afgesloten, geene verandering te weeg; in vochtig CO daarentegen, boven water opgevangen, bewerkt zij eene toename in volumen tot een bedrag van $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{3}$; er is een weinig CO₂ gevormd ten koste van den waterdamp in het gas voorhanden. Men heeft dus een mengsel van CO in overmaat met weinig CO₂ en H. Wordt omgekeerd een gloeiende platinadraad gedompeld in een mengsel van gelijke volumina CO₂ en H, dan heeft er contractie plaats tot een gemiddeld bedrag van 0.48; zuurstof is ontnomen aan CO₂ en gebonden aan H; het residu is CO en HO, dat zich condenseert. Uit het feit nu, dat in het eene geval een witgloeiende platinadraad uit CO + HO, CO₂ en H, en in het andere geval uit CO₂ + H, CO en HO vormt, nam GROVE aanleiding te besluiten tot eene ontleding van H₂O door de hitte in het gasmengsel ontwikkeld; want zoo H₂O *niet* wordt ontleed, dan kan gloeiend platina een gasmengsel, CO + H₂O, niet veranderen, daar CO en HO juist worden *gevormd*, zoo men CO₂ + H aan dien invloed blootstelt. Bestaat echter de *eerste* inwerking der witte gloeihitte op vochtig CO in eene ontleding van HO in H en O, dan zal de

1) Phil. Mag. 30, p. 58. Ann. Chim. et Phys. [3] 21, p. 129.

2) Wij bedoelen de ontleding bij *gewone* verwarming, niet de *electrothermische*, die reeds lang vóór GROVE was verkregen. Hier vermelden wij alleen die proeven van GROVE, waarin *geene* electriciteit tot de ontleding heeft kunnen bijdragen.

volgens zijn vorming van CO_2 , waardoor H overblijft, zooals de proef leert.

Op drie wijzen volbragt GROVE de vermoede water-ontleding.

I. Een zilveren buis (24 centm. lang, 1 centm. in diameter), aan het eene uiteinde open, aan het andere gesoldoord aan een massief platina kopje, stond boven zuiver en luchtvrij water omgekeerd, en daarmede gevuld. Het water in de buis werd eerst tot koken gebracht, daarop het platina door de blaaspijp tot de witte gloei-hitte, en vervolgens de geheele buis onder water gedompeld. Aan de oppervlakte kwam een kleine gasbel, die bij nadering eener vlam ontplofte, derhalve knalgas.

II. Een platina buisje, gevat tusschen twee zilveren buizen, waarvan de eene gesloten is aan het eene uiteinde, de andere verbonden met een omgebogen glazen buis, werd witgegloeid, nadat het geheele toestel met zuiver, luchtvrij en kokend water was gevuld. Knalgas werd ontwikkeld in vrij ruime hoeveelheid; van het opgevangen volumen was 0.7 knalgas, 0.3 stikstof en zuurstof.

III. Aan een dunnen platinadraad werd een kleine bol gesmolten, en daartusschen als positieve, en eene houtskoolspits als negatieve pool, de galvanische lichtboog opgewekt door eene batterij van 30 cellen. Op het oogenblik dat het platina begon te smelten, werd de stroom gebroken, en de gloeiende platinabol, onttrokken aan allen invloed van electriciteit, gedompeld in luchtvrij water. Dit had de ontwikkeling van een bel knalgas ten gevolge. Door een herhaalde gloeiing en indompeling kon GROVE een ruime hoeveelheid H en O verzamelen.

Dus water, de proeven van GROVE toonen het duidelijk aan, wordt door nabij zijn smeltpunt verhit platina

in zijne bestanddeelen ontleed. Is het echter de ontwikkelde hitte alleen, of wel de *katalytische* kracht van platina, die bij de aangewende temperatuur de water-ontleding veroorzaakt? GROVE zelf laat het in het midden, ofschoon hij geneigd is aan de bloote verwarming de volbragte scheiding toe te schrijven. Nu het echter onlangs aan DEVILLE is gelukt, *zonder* platina water door hitte te ontleeden, behoeft men de katalyse door platina niet, om de ontleding te verklaren. Dat zij in waarheid niet werkzaam is laat zich moeilijk beslissen.

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, die zich veel met hooge temperaturen, en haar invloed op de bestendigheid van zeer innige anorganische verbindingen heeft bezig gehouden, grondde ¹⁾ de ontloedbaarheid van water door warmte, door hem later onbetwistbaar aangetoond, vooral op twee proeven. De eerste is door REGNAULT, de tweede door hem zelven genomen.

REGNAULT ²⁾ smolt zilver in een witgloeiende porceleinbuis, en geleidde waterdamp over het gesmolten metaal. Uit de buis trad waterstofgas, terwijl zuurstof door het zilver was teruggehouden. Na bekoeling bleek het, dat het zilver als metaal was teruggebleven, maar het eigenaardige proces had ondergaan, dat bekend is onder den naam van *spatten* (rochage), een verschijnsel dat altijd plaats grijpt, wanneer zilver in aanraking met de zuurstof der lucht gesmolten wordt.

DEVILLE nam een dergelijke proef met loodoxyde, dat, volgens LEBLANC ³⁾, even als zilver, in gesmolten toestand

1) Compt. rend. 42, p. 894 en 45, p. 857. Ann. Chem. u. Pharm. 105, p. 383.

2) Ann. Chim. et Phys. [2] 62, p. 337.

3) Jahresb. BERZ. 26, p. 193.

zuurstof uit de lucht absorbeert. Waterdamp geleid over loodoxyde, in platina, omvat door een porceleinen buis, tot de smelthitte van zilver gebragt (dus dezelfde temperatuur als in de proef van REGNAULT), geeft zuurstof af, die door PbO wordt geabsorbeerd. Het vrijgeworden hydrogenium reduceert het metaaloxjde dat, na vervlugting, zich in de minder heete deelen der buis heeft afgezet. Deze proef komt dus geheel overeen met de vorige; aan waterdamp wordt door het zuurstof-oplossend vermogen van gesmolten Ag en PbO zijne zuurstof ontnomen. Wat is hier geschied? REGNAULT durft het niet beslissen; DEVILLE daarentegen neemt aan, dat waterdamp bij en door de smelthitte van zilver¹⁾ in zijne bestanddeelen is gescheiden, daar hij aan het absorptie-vermogen van Ag of PbO geen *ontledende* kracht kan toeschrijven; deze lichamen maken zich alleen meester van de zuurstof, zoo deze vrij voorhanden is.

Heeft DEVILLE echter wel regt tot de gemaakte gevolgtrekking? In antwoord op deze vraag kan een andere proef van REGNAULT²⁾ veel licht verschaffen. Metalliek koper in fijn verdeelden toestand, bereid door reductie van CuO door H, ontleedt waterdamp slechts *uiterst langzaam* in de witte gloeihitte; zelfs boven zijn smeltpunt verhit (tusschen 1000° en 1200°, dus hooger dan dat van zilver) werden eerst na 3—4 uren 80—90 CC brandbaar gas verkregen. Aan de andere zijde is het bekend, dat fijn verdeeld koper in zuurstof of lucht bij verhitting *snel*

1) Men neemt gewoonlijk aan 1000°. Volgens het jongste onderzoek van EDM. BECQUEREL (Compt. rend. 55, p. 826), smelt zilver bij 960°; later (ibidem, 57, p. 858) stelt hij het smeltpunt bij 916°.

2) Ann. Chem. et Phys. [2] 62, p. 337.

wordt geoxydeerd ¹⁾. Is derhalve waterdamp bij 1000°—1200° in zijne bestanddeelen ontleed, dan zou bij die temperatuur een snelle en meer volledige oxydatie van Cu moeten plaats grijpen, te meer, daar het gevormde CuO onder die omstandigheden niet meer zou worden gereduceerd. Deze waarneming van REGNAULT bewijst dus vooreerst, dat waterdamp bij 1000°—1200° geen totale of aanmerkelijke partiële ontleding (gedurende den tijd dat hij de temperatuur der buis bezit) ondergaat, zoo als DEVILLE aanneemt, en maakt het in de tweede plaats waarschijnlijk, dat het zuurstof-oplossend vermogen van Ag en PbO water vermag te *ontleden*, eene meening, waartoe REGNAULT insgelijks overhelt. Later, nadat het hem gelukt was, inderdaad water in knalgas te ontleden, heeft DEVILLE zijne zienswijze eenigzins gewijzigd, door aan te nemen dat water bij 1000°, *zonder* ontleed te worden, in een bepaalden toestand geraakt, dien hij *dissociatie* noemt, en waaruit hij de proeven, met Ag en PbO genomen, verklaart. Hierover echter nader, wanneer wij handelen over de dissociatie zelve.

Vier proeven nam DEVILLE om de bestendigheid van waterdamp te bewijzen; drie er van gaven de gewenschte uitkomst.

I. Stoom ²⁾ van hooge drukking werd geleid door een lange platina buis, met stukken kalk gevuld en tot smelten verhit. Het gevormde knalgas bedroeg zoo weinig dat, ware DEVILLE niet bekend geweest met de proeven van GROVE, hij het ontstaan er van zou betwijfeld hebben. Deze uitkomst behoeft ook niet te bevreemden, daar verreweg de grootste hoeveelheid van het gasmengsel, al ware

1) KNAPP, Metallurgie van PERCY, I. p. 247.

2) Compt. rend. 45, p. 859.

het gevormd, bij het verlaten der buis en bij bekoeling zich weer tot water hereenigen moet. Dit wordt dan ook later door DEVILLE ¹⁾ aangenomen.

II. Eenige kilogrammen gesmolten platina ²⁾, in zuiver water ondergedompeld, bewerkten de ontwikkeling van veel waterdamp, *knalgas* en stikstof, dit laatste gas afkomstig van het water, waarin het was opgelost. Deze proef werd verrigt met behulp van DEBRAY.

Bij welke temperatuur is die ontleding geschied? Omtrent de smelthitte van platina verkeert men nog tamelijk in het onzekere. Het eenige, waartoe hare bepaling heeft geleid, bewijst dat platina bij lagere temperaturen smelt, dan men vroeger had gedacht. DEBRAY ³⁾, uitgaande van de bekende smeltproef van DEVILLE, berekende het smeltpunt lager dan 2600° en niet ver boven 2000°. Den arbeid van PERSON over de latente smeltingswarmte der metalen ten grondslag genomen, vond DEBRAY andermaal 1910°, dus bevestiging der vorige bepaling. BECQUEREL ⁴⁾ sloeg een geheel anderen weg in, en ontleende het cijfer door hem verkregen aan de loutere waarneming; volgens hem smelt platina onder 1600°, en wel tusschen 1560° en 1580°. In een latere mededeeling ⁵⁾ neemt B. nog een lager smeltpunt aan tusschen 1460° en 1480°, in elk geval onder 1500°.

III. Wanneer een onverglasde, dus poreuse, aarden buis inwendig door een gas wordt doorstroomd, en van

1) Compt. rend. 56, p. 195 en 322.

2) Archives des sciences natur. nouv. pér. 9, p. 58. Compt. rend. 56, p. 322.

3) Leçons de Chimie et de Physique 1861, p. 70.

4) Ann. Chim. et Phys. [3] 68, p. 131.

5) Compt. rend. 57, p. 858.

buiten van een ander gas omgeven is, dan diffunderen, door den poreusen wand heen, de twee gassen in elkander; zij wisselen beide van plaats. Die diffunderende werking eener poreuse buis, waarneembaar in de gewone, zeer aanzienlijk in hooge temperatuur, is eene ontdekking van DEVILLE ¹⁾, waarvan hij zich later ²⁾ met goed gevolg bediende, om *zonder* platina een ruime hoeveelheid knalgas te verzamelen.

Een poreuse aarden buis werd omgeven door een wijdere porceleinen, die door middel van doorboorde stoppen de andere omsloot; in de ringvormige ruimte tussehen beide buizen circuleerde een stroom koolzuur. Het toestel in een oven bij 1100°—1300° gegloeid, en als voorloopige proef hydrogenium door de poreuse buis geleid, had de genoemde uitwisseling plaats; koolzuur verliet de poreuse buis, waterstof de ringvormige ruimte. In de plaats nu van H werd *waterdamp* door de binnenste buis gevoerd; van het knalgas, dat in de aangewende hitte ontstond, werd het H door den poreusen wand gezogen in de ringvormige ruimte, de zuurstof bleef terug en verliet met koolzuur gemengd het toestel. Het bovensterke potaschloog opgevangen gasmengsel bestond volgens twee proeven uit:

	<i>a</i>	<i>b</i>
O	55.7 vol.	48.6 vol.
H	24.3 "	13.1 "
CO	0.0 "	25.3 "
N	20.0 "	13.0 "
	<hr/> 100.0 vol.	<hr/> 100.0 vol.

1) Compt. rend. 52, p. 524.

2) Compt. rend. 56, p. 195.

Deze uitkomsten geven aanleiding tot een drieledige opmerking:

1°. Er is veel minder waterstof voorhanden, dan het gevonden zuurstof-volumen, noodig om water te vormen; dit wordt echter verklaard, vooreerst door de plaatsgevonden reductie van CO_2 tot CO (zie proef *b*), hetgeen ten koste van H is geschied, en ten tweede door de geringe digtheid van H zelf, ten gevolge waarvan een gedeelte uit het toestel ontsnapt, hoe zorgvuldig het ook gesloten zij.

2°. De stikstof is afkomstig van lucht, door waterdamp en koolzuur in het buizenstel meegevoerd.

3°. De opgevangen zuurstof is de maat voor de hoeveelheid waterdamp, die ontleed is geworden. DEVILLE neemt aan, dat voor elk gram doorgevoerden waterdamp ongeveer één kub. centm. knalgas ontstaat (0.05%).

IV. Ook zonder poreuse buis is water-ontleding te bewerken. Daartoe gebruikt DEVILLE ¹⁾ een porceleinen buis van 5—6 centm. wijdte, vult haar met stukjes uitgegloeid porcelein en leidt door de buis, in een oven tot ongeveer 1300° verhit, koolzuurgas, dat vooraf door water van 90°—95° is heengegaan, dus beladen met waterdamp. Elke proef duurde twee uren; 23—33 CC gas werden opgevangen van de volgende samenstelling:

	<i>a</i>	<i>b</i>
O	46.1 vol.	46.8 vol.
H	35.4 "	31.9 "
CO	12.0 "	10.7 "
N	6.5 "	10.6 "
	<hr/> 100.0 vol.	<hr/> 100.0 vol.

1) Compt. rend. 56, p. 322.

Door elkander werd op deze wijze in denzelfden tijd viermaal minder knalgas verkregen, dan bij aanwending eener poreuse buis. De reden is duidelijk, daar de diffusie door een poreusen wand, die de bestanddeelen van knalgas scheidt, alhier ontbreekt. Men heeft zelfs het regt zich te verwonderen dat er in proef IV knalgas aan de hereeniging ontsnapt, daar waterdamp door een witgloeiende platina buis geleid (proef I) geen of een hoogst gering spoor van water-ontleding vertoont. Die bevreemding houdt echter op, wanneer men bedenkt, dat knalgas, verbreid in eene overmaat van een ander indifferent gas, in ons geval koolzuur, voor hereeniging tot water onvatbaar wordt, of beter uitgedrukt: de tijd, gedurende welken in proef IV het gevormde knalgas, met veel koolzuur gemengd, de temperatuur bezit, waarbij het, ofschoon traag, geheel tot water kan worden verbonden, is te kort om een totale hereeniging te bewerken. Dit maakt het optreden van een geringe hoeveelheid knalgas mogelijk.

Wat is nu uit de gemelde proeven af te leiden?

1°. Dat zij niet in staat zijn de totale ontleding van waterdamp te bewijzen; juist de eigenschap der bestanddeelen om zich bij bekoeling weer te vereenigen, is hier het beletsel (verg. p. 36).

2°. Dat zij alleen duiden op een *partiële* en wel *hoogst geringe partiële* ontleding bij de aangewende temperaturen: 1100°—1300°, en de smelthitte van platina. De dichtheids-bepaling van waterdamp bij 1200° (verg. p. 41) is ook hiervoor een bewijs. Ook de proeven van DIBBITS ¹⁾ versterken ons in deze meening. Hij onderzocht het spectrum van waterdamp, als gloeiend gas voorhanden in

1) De spectraal-analyse, p. 167.

vlammen van verschillende temperatuur, en vond steeds een *onafgebroken* spectrum. Had er in de vlam een merkbare ontleding plaats gevonden, dan waren de bekende lichtbanden van hydrogenium opgetreden; hiervan bleek echter niets. De heetste vlam, waarin waterdamp spectraal-analytisch werd onderzocht, is die van waterstof in zuurstof; deze bezit een berekende temperatuur van 6880° C. (DIBBITS). Na het jongste onderzoek echter van EDM. BECQUEREL¹⁾, die voor het eerst de hitte der knalgasvlam door directe waarneming²⁾ trachtte te bepalen, is men gedrongen tot de aanname dat 6880° C. veel te hoog is; BECQUEREL vond de temperatuur der vlam weinig hooger dan 1700° . Bevestigt zich deze waarneming, dan behoeft de uitkomst van DIBBITS niet te bevrecmden, daar gedurende het zeer korte tijdsverloop, dat een zekere hoeveelheid waterdamp in de knalgasvlam haar hooge temperatuur bezit, de partiële ontleding zoo gering zal zijn, dat zij aan elke waarneming ontsnapt.

Na dit overzicht van het meest gewigtige, dat de eenvoudige waarneming betrekkelijk de ontleding van water bij verwarming tot dusverre heeft geleerd, treden wij in een korte ontwikkeling der meer theoretische voorstelling, die DEVILLE³⁾ zich, onder invoering van een nieuw begrip, de *dissociatie*, omtrent den aard der scheikundige verandering, door water in de gloeihitte ondergaan, gevormd heeft.

1) Ann. Chim. et Phys. [3] 68, p. 131.

2) Uit de lichtintensiteit van dunne cilindertjes kalk of magnesia, in de knalgasvlam tot gloeiing gebracht, bepaalde B. hunne temperatuur op 1700° ; deze zal iets lager zijn dan die der vlam, maar wegens de uiterst geringe dimensien der aangewende kalk of magnesia weinig daarvan verschillen.

3) Arch. sciences natur. nouv. pér. 6, p. 273 en 9, p. 53, 57. Compt. rend. 56, p. 322 en 729.

DEVILLE denkt zich water als een complex van zamengestelde of water-moleculen (molécules intégrantes ou composées), door bepaalde tusschenruimten gescheiden en zamengehouden door de cohaesie-kracht. Elk water-molecuul bestaat op zijne beurt uit enkelvoudige moleculen (molécules constituantes ou simples) H en O, niet onmiddelijk in contact, maar tengevolge hunner affiniteit op een geringen afstand tot elkander genaderd.

Temperatuurs-verhooging vergroot den afstand der water-moleculen, vermindert hunne cohaesie; zij voert ijs in vloeibaar water, ten slotte water over in waterdamp. In vloeibaar water is de cohaesie afgenomen tot een bepaald gering bedrag; in waterdamp is zij negatief. Evenzoo in scheikundigen zin. Warmte drijft de H en O moleculen uiteen. Hiermede gaat gepaard eene vermindering van de *stabiliteit* der verbinding, welk nu bij een zekere hooge temperatuur een bepaalde geringe waarde erlangt, even als de cohaesie in vloeibaar water. Dien labielen evenwichtstoestand der elementen, vergelijkbaar met den staat van vocht in physischen zin, en, even als vloeibaar water tusschen 0° en 100°, binnen bepaalde temperatuur-grenzen bestaanbaar, noemt DEVILLE *dissociatie*. Een *gedissocierde* verbinding is niet ontleed, slechts de zamenhang harer bestanddeelen is tot een bepaald bedrag verminderd. Meer warmte heft ten slotte ook de dissociatie op, de stabiliteit der verbinding wordt nul, ten slotte negatief; water is geheel ontleed (*décomposition*). De ontleding eener verbinding is vergelijkbaar met de koking eener vloeistof, d. i. een volslagen opheffen der cohaesie. DEVILLE resumeert zijne beschouwing aldus ¹⁾: „On pourrait matéria-

1) Arch. sciences nat. nouv. pér. 9, p. 62.

„liser cette conception en admettant que dans les com-
 „posés gazeux à l'état stable (b. v. in waterdamp van 100°),
 „les molécules constituantes sont à l'état solide, que dans
 „les corps dissociés les molécules sont à l'état liquide, en-
 „fin que dans les corps décomposés les molécules consti-
 „tuantes sont douées d'une mobilité indéfinie, en d'autres
 „termes, que les molécules elles-mêmes sont gazeuses.”

De dissociatie-temperatuur van water komt dus overeen met het smeltpunt van ijs, de decompositie-temperatuur met het kookpunt van vloeibaar water. Maar een vocht *verdampt* onder zijn kookpunt, evenzoo bezit een gedissocieerde verbinding een streven om zich gedeeltelijk te ontleden. Dit streven noemt DEVILLE *tension de dissociation* ¹⁾; zij erlangt een maximum bij de temperatuur van totale ontleding; zij is een minimum op het oogenblik, dat de toestand van dissociatie geboren wordt. De tensie van dissociatie is even als de spanning van waterdamp te meten en uit te drukken in millimeters kwikdruk.

Gelijk het wegnemen van waterdamp uit een besloten ruimte (door chloorcalcium b. v.) de verdamping van vloeibaar water, daarin bevat, bevordert, en, telkens herhaald, de geheele hoeveelheid water in damp zal doen overgaan, zoo is men ook in staat, door de snelle verwijdering der producten van partiële ontleding, eene verbinding geheel in bestanddeelen te scheiden. Geschiedt dit niet, dan wordt de ontleding in haren voortgang gestuit. Hierdoor verklaart DEVILLE de proef met gesmolten zilver en loodoxyde (p. 103), en de onveranderde digtheid van waterdamp bij

1) In zijn latere mededeelingen (Compt. rend. 56, p. 729) geeft DEVILLE kortweg aan partiële ontleding den naam van *dissociatie*; hij bedoelt dan dien toestand der verbinding, waarin een gedeeltelijke ontleding plaats kan vinden.

1200° (p. 41). Ag en PbO lossen op de vrije zuurstof, product der partiële ontleding van waterdamp, die bij 1000° reeds is gedissocieerd; zij bevorderen door die opname de verdere ontleding, zoodat ten slotte al de doorgevoerde waterdamp zijne zuurstof aan Ag of PbO heeft afgegeven. Waterdamp bij 1200° in een porcelainen ballon ondergaat slechts een zeer geringe partiële ontleding, daar het gevormde knalgas, daarin opgesloten, zich niet kan verwijderen en dus een verdere ontleding belet.

Ook het latent worden van warmte bij den overgang van water in zijne verschillende aggregatie-toestanden, brengt DEVILLE over in zijne voorstelling der dissociatie. Eene verbinding op het oogenblik dat zij wordt gedissocieerd, absorbeert warmte (*chaleur latente de dissociation*), even als smeltend ijs bij 0°. Een gedissocieerde verbinding, wanneer zij in bestanddeelen uiteenvalt, absorbeert op nieuw een zekere hoeveelheid warmte (*chaleur latente de décomposition*), gelijk kokend water bij 100°. De som van beide bedraagt even veel, als de hereeniging der bestanddeelen ontwikkelt.

In de veronderstelling dat waterdamp boven 2500° onbestaanbaar is, even als vloeibaar water boven 100°, geeft DEVILLE ¹⁾ zelfs door een kleine rekening aan, *hoeveel* warmte gedissocieerd water bij 2500° absorbeert, dus zijn latente ontledings-warmte. Wanneer

637 cal. = de hoeveelheid warmte noodig om 1 gram water van 0° over te voeren in waterdamp van 100°,

0.475 = de soortelijke warmte van waterdamp, als constant aangenomen,

dan is

$$637 + (2500 - 100) 0.475 = 1680 \text{ cal.}$$

1) Compt. rend. 56, p. 200.

de hoeveelheid warmte, die wordt geabsorbeerd, om 1 gram water van 0° te verhitten tot 2500° .

De verbinding van knalgas tot 1 gram water van 0° ontwikkelt $\frac{1}{2} \times 34500 = 3833$ cal.; het verschil

$$3834 - 1680 = 2153 \text{ cal.}$$

is nu, volgens DEVILLE, de hoeveelheid latente ontledingswarmte, die verdwijnt op het oogenblik der scheiding in H en O van 1 gram gedissocieerden waterdamp ¹⁾.

β. Koolzuur.

De ontleedbaarheid van water bragt DEVILLE op de gedachte, dat ook koolzuur, tot dusverre voor niet ontleedbaar gehouden, de hitte van zijn oven (aangeblazen door lucht en gevoed door digte kool) niet kan verdragen, zonder in kooloxyde en zuurstof uiteen te vallen. Dit werd door de proef bevestigd.

DEVILLE ²⁾ bediende zich daartoe van twee in elkander geschoven porceleinen buizen, de engere buis gevuld met porcelein-fragmenten, beide gevat in een ijzeren buis, zorgvuldig met klei geluteerd. Door het toestel, tot ongeveer 1300° verhit, werd een stroom zuiver en droog koolzuurgas geleid dat, na het verlaten der buis, boven potasch-

1) Al behoudt men en de zienswijze van DEVILLE en de cijfers door hem aangegeven, dan is deze uitkomst toch aan bedenking onderhevig, daar hier wordt aangenomen dat 1680 cal. worden *geabsorbeerd* wanneer men 1 gram HO van 0° tot 2500° verwarmt. Dit is niet het geval, want in 1 gram HO van 2500° zijn als *voelbare* warmte $1680 - 537 = 1143$ cal. meer voorhanden, dan bij 0° ; vandaar de verkregen temperatuurs-verhooging. Ten einde de chaleur latente de décomposition van waterdamp te berekenen, dient men zijne chaleur latente de dissociation te kennen, welke door DEVILLE niet wordt aangegeven en ook voor geene bepaling vatbaar is.

2) Compt. rend. 56, p. 729.

loog werd opgevangen (ter absorptie van het niet ontleede CO_2). Na een geruimen tijd doorvoeren (hoe lang wordt niet gemeld), werden 20—23 CC van een explosief gasmengsel verzameld, bestaande uit:

O	30	vol.
CO	62.3	"
N	7.7	"
	100.0	vol.

Dus koolzuur was ontleed geworden; hoe veel echter de partiële ontleding bedroeg, kon uit het quantum gevonden CO niet worden afgeleid, daar bij bekoeling veel CO en O zich tot CO_2 herenigd hadden. Waarom heeft er geen totale hereeniging der bestanddeelen plaats gevonden? Deze vraag is beantwoord, wanneer men bedenkt, dat een mengsel van CO en O, verbreed in een groote overmaat van een indifferent gas, in de ontledings-proof koolzuur zelf, bij verwarming nog meer weerstand aan verbinding biddt, dan knalgas onder gelijke omstandigheden. Een deel van de gevormde bestanddeelen ontsnapt aan de hereeniging. De stikstof, in het gasmengsel aangetroffen, is afkomstig van een weinig gewone lucht met het koolzuur door het toestel medegevoerd. Dit bewees DEVILLE door een opzettelijke proef.

Koolzuur, dat ontstaat in de roode gloeihitte uit kool en zuurstof, is dus reeds even als water, onbestendig bij ongeveer 1300° . Noch van CO_2 , noch van HO is echter de ontledings-temperatuur met eenige juistheid bekend; men weet dus niets van hun relatieve bestendigheid. In beide gevallen werd slechts een zeer geringe partiële ontleding verkregen.

γ. Potassa-hydraat.

De bekende methode van GAY-LUSSAC en THENARD ¹⁾ om potassium-metaal te bereiden, door potassa-hydraat in gesmolten of dampvormigen toestand in aanraking te brengen met ijzerdraaisel, in een geweerloop tot sterke gloeiing gebracht, berust volgens genoemde scheikundigen op de eigenschap van gloeiend ijzer om zich met de zuurstof van KO.HO te vereenigen, waardoor K en H in vrijen toestand optreden, en het metaal kan worden opgevangen. DEVILLE nu, deze proef onder een eenigzins anderen vorm herhalende ²⁾, meent, dat *niet* het reducerend vermogen van ijzer bij hooge temperatuur, maar de scheikundige werking der warmte *alleen* de ontleding van KO.HO veroorzaakt.

Eene kwikzilver-flesch zonder hals, gevuld met zuiver ijzerdraaisel, wordt regtstandig in een windoven gesteld, en de verhitting zoo geregeld, dat de bovenhelft der flesch sterker wordt verwarmd (tot de volle witte gloeihitte), dan hare onderhelft. Zij is voorzien van twee openingen, waardoor twee ijzeren buizen in haar uitmonden, de eene in het bovendeele der flesch, die KO.HO in dampvorm in het toestel brengt, de andere nabij den bodem, die de ontstane producten naar een recipient afvoert, waarin het kalium-metaal op geschikte wijze wordt verzameld.

De verschijnselen, door DEVILLE waargenomen, zijn de volgende:

1°. Wanneer de stroom van doorgevoerd KO.HO ophoudt snel te zijn, wordt er veel KO.HO en weinig of

1) THENARD, *Traité de chimie* I. p. 306, 6e édition.

2) *Compt. rend.* 45, p. 859. *Ann. Chem. u. Pharm.* 105, p. 383.

geen vrij metaal in den recipient opgevangen. Dit was reeds door GAY-LUSSAC en THIENARD ¹⁾ waargenomen.

2°. De flesch door midden gezaagd, en haar inhoud nader onderzocht, blijkt het, dat het ijzerdraaisel in hare bovenhelft blank en onveranderd is gebleven, derhalve in de volle witte gloeihitte niet geoxydeerd ten koste van het O van het doorgevoerde KO.HO. Het minder heete ijzer daarentegen in de onderhelft der flesch was grootendeels omgezet tot een magma van potasch en ijzeroxyde.

3°. Verhitte men tot eene tweede proef de kwikzilverflesch over haar geheele lengte bij de minder hooge temperatuur, die hare onderhelft in de eerste proef bezat, dan ontweek uitsluitend waterstofgas en potasch; geen spoor vrij alcali-metaal komt in den recipient.

Derhalve: *roodgloeiend* ijzer (onderhelft der flesch) onneemt O aan het scheikundig gebonden water van KO.HO, niet aan KO; *witgloeiend* ijzer (bovenhelft der flesch) daarentegen blijft onveranderd in contact met dampvormig KO.HO. Van waar nu het optreden van vrij kaliummetaal in de eerste proef? DEVILLE kan het alleen verklaren door aan te nemen, vooreerst, dat metalliek ijzer, zoo ligt oxydeerbaar in hooge temperaturen, bij de volle witte gloeihitte evenwel geene verwantschap tot zuurstof bezit, en vervolgens, dat KO.HO bij diezelfde temperatuur door warmte *alleen* in K, O en H gescheiden wordt. Potassa hydraat, de flesch binnentredende, valt uiteen in zijne elementen door de bloote verwarming die het ondergaat; het minder heete ijzer in de onderhelft der flesch maakt zich meester van een deel der vrije zuurstof, waarvan een ander deel zich hereenigt met K tot KO, dat

1) THIENARD l. l.

met ijzer in verbinding treedt. Het nog vrije kaliummetaal wordt door het hydrogenium in den recipient meegevoerd, in des te grootere hoeveelheid naarmate de stroom van H sneller is.

Het gezegde geldt evenzeer voor natron-hydraat; dit vereischt echter, volgens DEVILLE, een hoogere temperatuur ter ontleding dan KO.HO.

Indien het feit, door DEVILLE op grond der beschreven proef aangenomen, dat ijzer en zuurstof in de volle witte gloei-hitte onverbonden kunnen zamen zijn, door een nader onderzoek bevestigd wordt, dan is het bewijs geleverd der onbestendigheid van KO.HO en NaO.HO bij die temperatuur. Men is anders niet in staat op voldoende wijze het optreden van vrij alcali-metaal onder genoemde omstandigheden te verklaren. Dan is ook deze proef van DEVILLE van groot gewigt in verband tot de spectraalanalytische uitkomsten met zeer bestendige metaaloxiden verkregen. Zij maakt het waarschijnlijk, dat genoemde verbindingen in de oxydatie-*vlam* verhit, door warmte *alleen* in hare elementen worden gescheiden, hetgeen ook op andere reeds vroeger (p. 45) aangegeven gronden mag worden aangenomen.

δ. Chloormagnesium.

Een mengsel van chloormagnesium en chloorammonium in water opgelost, tot droog worden verdampt en tot smeltens gegloeid, laat terug watervrij MgCl zonder bijgemengde MgO. Het anhydrische zout is, buiten aanraking met de zuurstof der lucht, zonder ontleding vlugtig even als chloorzink, waarmede het groote overeenkomst heeft ¹⁾.

1) DEVILLE en CARON, Ann. Chim. et Phys. [3] 67, p. 340.

Deze verbinding nu, in dampvorm geleid door een witgloeiende porceleinen buis, waarin een snelle stroom van waterstofgas circuleert, geeft aanleiding tot de vorming van *chloorwaterstofgas*, een der gasvormige producten, die de buis verlaten, en van *silicium* dat hier en daar aan de wanden der buis is afgezet.

Het optreden van HCl en Si is, volgens DEVILLE ¹⁾, die deze proef genomen heeft, een bewijs, dat MgCl bij de witte gloeihitte door warmte *alleen* in zijne bestanddeelen gescheiden wordt, en wel op de twee volgende gronden:

1°. MgCl kan door H niet worden ontleed, daarentegen wel HCl door Mg.

2°. De reductie van porcelein tot *silicium* kan alleen geschied zijn door magnesium-metaal in vrijen toestand.

De onbestendigheid van MgCl in de witte gloeihitte eenmaal aangenomen, dan vindt zoowel hot ontstaan van HCl als van Si zijn eenvoudige verklaring. Het ten gevolge dier ontleding vrije chloor verbindt zich met de waterstof die de buis doorstroomt; door den vrijen metaaldamp wordt silicium uit het kiezelzuur der porceleinen buis afgescheiden.

Is watervrij chloormagnesium ontleedbaar bij temperaturen in onze ovens bereikbaar, dan heeft men regt tot het vermoeden, dat vele andere vluchtige chloorverbindingen, ongetwijfeld de meest bestendige anorganische lichamen, ontleedbaar zijn bij lagere warmtegraden, dan men tot dusverre heeft aangenomen. Het experimentele bewijs is uit den aard der zaak moeilijk te leveren wegens de bekende eigenschap der bestanddeelen, om zich bij bekoeling weer te herreenigen. Maar onder aanwending

1) Archiv. sciences natur. nouv. pér. 6, p. 271.

eener kunstgreep, die de ontledings-producten op het oogenblik van hun ontstaan van elkander scheidt, hetzij op mechanische wijze (door diffusie b. v.), hetzij op scheikundige (door de vastlegging van een der vrije bestanddeelen tot een nieuwe verbinding), zal men, op het voetspoor van DEVILLE, dikwerf tot goede uitkomsten kunnen geraken.

ε. Verbindingen wier digtheden abnormaal worden genoemd.

Vlugtige verbindingen beslaan in dampvorm vier volumina

Op twee voorwaarden zijn verreweg de meeste zamen-gestelde lichamen, wier dampdigtheden tot dusverre zijn bepaald, tot dien bekenden en geheel aan de ervaring ontleenden regel terug te brengen:

1°. Dat men huldige de notatie van GERHARDT en LAURENT: $\Theta = 16$, $S = 32$, $Se = 79$, $Fe = 128$, $\epsilon = 12$. Hierdoor erlangen water, kooloxyde, koolzuur, zwavelwaterstof, stikstof-protoxyde, zwavelzuur, enz., nieuwe formules: $H_2\Theta$ (4 vol.), $\epsilon\Theta$ (4 vol.), $\epsilon\Theta_2$ (4 vol.), H_2S (4 vol.), $N_2\Theta$ (4 vol.), $S\Theta_3$ (4 vol.), enz.

2°. Dat men verdubbele de formules van eenige verbindingen à 2 vol., die volgens de nieuwe schrijfwijze niet worden veranderd. Dus: $(HgCl)_2$, $(HgBr)_2$, $(Al_2Cl_3)_2$, $(Fe_2Cl_3)_2$, $(SnCl_2)_2$, $(TiCl_2)_2$, enz.

Sommige scheikundigen nu, zoo als CANNIZARO¹⁾, KOPP²⁾, KÉKULÉ³⁾ en anderen, geheel doordrongen van de nieuwe denkbeelden omtrent de aequivalent-gewigten, de formules

1) Zie KOPP, Ann. Chem. u. Pharm. 105, p. 393 en DEVILLE, Archiv. sciences natur. nouv. pér. 6, p. 266; Leçons de Chimie, 1860, p. 225.

2) l. l. en Theor. Chemie, p. 166, 2e Auflage.

3) Ann. Chem. u. Pharm. 106, p. 143. Lehrbuch der Org. Chemie I. p. 235.

en de constitutie van elementen en verbindingen door GERHARDT EN LAURENT in de wetenschap gevoerd, zijn van oordeel, dat genoemde regel tot den rang eener algemeene natuurwet moet worden verheven, die geene uitzonderingen duldt. KÉKULÉ noemt haar „*Das Gesetz, dass die specifischen Gewichte der Gase identisch sind mit den chemischen „Moleculargewichten*”¹⁾.

Zij achten het derhalve waarschijnlijk, dat alle ligchamen, die op grond hunner densiteiten in verband tot de nieuwe formules daaraan toegekend, meer dan vier volumina in dampvorm beslaan, bij de temperatuur hunner digtheids-bepaling zijn ontleed geworden. De gevonden digtheden zijn *abnormaal*, niet die der homogene verbindingen, maar van mengsels der bestanddeelen. In de volgende tabel zijn de voornaamste anorganische²⁾ verbindingen zamengevat, wier aequivalent-volumen, met het oog op hare formules volgens de notatie van G. en L., uit de damp-digtheid afgeleid, *meer* dan vier bedraagt.

1) Niet alleen van verbindingen, maar ook van elementen, waarvan het molecuul in gasvorm door KÉKULÉ en anderen als zamengesteld wordt aangenomen. As_4 , P_4 , O_2 , S_2 , H_2 , Cl_2 , Hg_2 , Zn_2 , enz. zijn de moleculair-gewigten van arseniek, phosphorus, enz.; gewigtshoeveelheden, door die formules uitgedrukt, nemen gelijke volumina in.

2) Slechts van een gering aantal organische verbindingen zijn abnormale digtheden bekend. Voorbeelden zijn chloorphenyl- en chlooraethylammonium (8 vol.), wier densiteit onlangs door DEVILLE is bepaald (Compt. rend. 56, p. 891), dus waarschijnlijk alle organische ligchamen die tot de type $NH_3 + HCl$ behooren, en zesvoudig gechlorde methylaether, $C_4Cl_6O_2$ (C_2Cl_3O) à 8 vol. volgens REGNAULT (Ann. Chim. et Phys. [2] 71, p. 396; zie ook GERHARDT, *Traité de Chimie organique* I. p. 581).

Verbindingen met <i>abnormale</i> dichtheden.	Formulen.		Waarnemers.	Tempera- tuur in graden C.	Bepaalde digtheid.	Berekende digtheid.	Gewone formules.	
	Gewone.	Vlg. G. en L.					Gewone formulen.	Vlg. G. en L.
1 Chlorigzuur	ClO_3	Cl_2O_3	MILLON ¹⁾		2.646	2.7	3	6
2 Zwavelkwik	HgS	Hg_2S	MITSCHERLICH ²⁾		5.51	5.35	3	6
3 Koolzure ammoniak	CO_2NH_3	$\text{CO}_2\text{N}_2\text{H}_6$	H. ROSE ³⁾	176 $\frac{1}{4}$	0.9048	0.8996	6	12
4 Hydrobroom-phosphorwaterstof	PH_4Br		BINEAU ⁴⁾		1.906	1.98	8	
5 Hydrojood-phosphorwaterstof	PH_4Jd		"		2.769	2.8	8	
6 Zwavelwaterstof-zwavelammonium	$\text{NH}_4\text{S.HS}$	NH_4HS	DEVILLE ⁵⁾	56.7	0.89	0.88	8	
7 Chloorammonium-chloorkwik	$\text{NH}_4\text{Cl.HgCl}$		"	440	3.50	3.25	8	
8 Broomammonium	NH_4Br		"	440	1.67	1.7	8	
" "	"		"	860	1.71	"	"	
9 Joodammonium	NH_4Jd		"	440	2.59	2.5	8	
" "	"		"	860	2.78	"	"	
10 Chloorammonium	NH_4Cl		"	350	1.01	0.93	8	
" "	"		"	1040	1.00	"	"	
11 Cyanammonium	$\text{NH}_4\text{C}_2\text{N}$	NH_4CN	"	100	0.79	0.76	8	
12 Zwavelammonium	NH_4S	$\text{N}_2\text{H}_8\text{S}$	"	99.5	1.26	1.18	4	8
13 Phosphorsuperchlorid	PCl_5		CAHOURS ⁶⁾	300	3.65	3.8	8	
14 Zwavelzuur-hydraat	SO_4H	SO_4H_2	DEVILLE ⁵⁾	440	1.74	1.70	4	8

1) Ann. Chim. et Phys. [3] 7, p. 324.

2) Ann. Chem. u. Pharm. 12, p. 141 en 168. KOPP, Theor. Chemie, p. 166, geeft aan eene digtheid 5.6—7.0 bij 670°, echter niet, aan wien hij ze ontleent.

3) Pogg. Ann. 46, p. 363.

4) Ann. Chim. et Phys. [2] 68, p. 416.

5) Compt. rend. 56, p. 891.

6) Ann. Chim. et Phys. [3] 20, p. 369.

Omtrent de lichamen, wier digtheden hier zijn aangegeven, vestigen wij de aandacht op de drie volgende zaken, voor allen geldig:

1°. Het enkele feit der abnormale digtheid leert op zich zelf niets omtrent hunne onbestendigheid bij de temperatuur der digtheids-bepaling, tenzij op andere en meer afdoende gronden hunne ontleding moet worden aangenomen.

2°. Zij, die met KOPP, KÉKULÉ en anderen genoemde verbindingen op grond der abnormale digtheid in bestanddeelen ontleed achten, zijn verplicht haar *totale* ontleding aan te nemen (chlorigzuur en kwiksulfid uitgezonderd) op het oogenblik der digtheids-bepaling.

3°. Is men in staat, op grond van beslissende waarnemingen, van een of meer der bedoelde lichamen te bewijzen, hetzij de bestendigheid, hetzij een partiële ontleding bij de temperatuur, waarin hunne digtheid is genomen, dan blijft de zoo even besproken regel der digtheden een algemeene regel, waarop uitzonderingen voorkomen; het is geene natuurwet, in den zin van KOPP, KÉKULÉ en anderen.

Het is dus van belang in 't kort na te gaan, in hoeverre uit de bestaande waarnemingen (in den jongsten tijd zeer vermeerderd) iets ten gunste van de meening der genoemde scheikundigen is af te leiden. Het is een onderzoek naar de scheikundige verhouding van eenige merkwaardige verbindingen tot de warmte alleen, dus, waar over de scheikundige werking der warmte gehandeld wordt, geheel op zijne plaats.

Van de 14 in de tabel opgenomen verbindingen zijn alleen de vijf laatste (10—14) in vroeger of later tijd meer speciaal betrekkelijk hare ontleedbaarheid door warmte onderzocht geworden. Van de negen eerste kent men niets dan hare digtheid; deze vallen dus buiten onze be-

schouwing. Wij beginnen met het meest gewigtige ligchaam onder allen, namelijk:

a) Chloorammonium, NH_4Cl (8 vol.).

Deze verbinding is eene tijpe, waartoe een groot aantal zoowel anorganische als organische verbindingen zijn terug te brengen. Hetgeen waarheid is voor NH_4Cl , zal op vele analoge lichamen van toepassing zijn.

L. PEBAL¹⁾ heeft het eerst chloorammonium ontleed bij eene temperatuur weinig hooger dan die, waarin het in damp overgaat. Ten einde de ontleding te bewijzen was het noodig, de gevormde bestanddeelen NH_3 en HCl mechanisch te scheiden, voordat zij zooveel afkoelen, dat hunne hereeniging mogelijk wordt. Hiertoe bediende zich PEBAL op vernuftige wijze van de eigenschap van NH_3 en HCl , om, ten gevolge van hun verschil in digtheid, door een poreusen wand (eene asbestprop) in hydrogenium te diffunderen. In het toestel, waarin chloorammonium bij 400° — 500° werd gesublimeerd, circuleerde een stroom waterstofgas, dat langs een dubbelen uitweg kon ontsnappen. De proef was zoo ingerigt, dat, ingeval van ontleding, NH_3 (specifiek ligter dan HCl) door de eene, HCl door de andere buis, met H ontwijken moest. Dit was ook inderdaad het geval; want bevochtigd rood lakmoespapier werd blaauw, waar NH_3 , blaauw daarentegen rood, waar HCl het toestel verliet.

Wat bewijst de proef van PEBAL? Eenvoudig dat NH_4Cl onbestendig²⁾ is bij de aangewende temperatuur. Of er werkelijk totale of partiële ontleding der verbinding heeft

1) Ann. Chem. u. Pharm. 123, p. 199.

2) Wij nemen aan, dat de *diffusie* hier, en in de later te vermelden proeven in het spel, op zich zelve niet vermag de volbragte ontleding te bewerken; dit is op nader te ontwikkelen gronden zeer waarschijnlijk.

plaats gehad, is zij niet in staat te beslissen, want de plaats gevonden diffusie heeft slechts een *deel* der gevormde ontledings-producten aan hereeniging kunnen onttrekken.

DEVILLE, die NH_4Cl volkomen bestendig acht bij de temperatuur, waarin het in dampvorm overgaat (hij schrijft de ontleding, door PEBAL verkregen, toe aan den invloed der diffusie), tracht dit te bewijzen door twee, volgens hem, beslissende proeven.

1°. In eene ruimte ¹⁾, door dampen van kokend kwik tot een constante temperatuur van 350° verhit, worden chloorwaterstof- en ammoniakgas met eene vrij groote snelheid aangevoerd, en onderling in aanraking gebracht. Het gevolg is een aanzienlijke warmte-ontwikkeling; want een luchtthermometer, in de verhitte ruimte geplaatst, wijst vrij constant $394^\circ.5$ aan, niettegenstaande de verkoelende werking der kwikdampen hem voortdurend tot 350° tracht terug te brengen.

De waargenomen warmte-ontwikkeling levert het bewijs, dat NH_3 en HCl bij 350° zich scheikundig tot dampvormig NH_4Cl vereenigen (bij 350° bepaalde DEVILLE zijne digtheid, zie de tabel), dat derhalve bij 350° NH_4Cl geen totale ontleding ondergaat. Hieruit echter af te leiden, dat NH_4Cl bij die temperatuur volkomen bestendig is, hetgeen door DEVILLE wordt aangenomen, daartoe heeft men geen regt. Juist de proef van PEBAL is een bewijs van het tegendeel. In het algemeen mag men aannemen, dat eene verbinding uit hare bestanddeelen kan worden opgebouwd bij eene temperatuur, waarin hare ontleding langzaam voortgaat, dus bij of ettelijke graden boven hare ontledings-temperatuur. Men ziet het aan vele lig-

1) Compt. rend. 56, p. 729.

chamen, die reeds in de gewone temperatuur onbestendig zijn, en toch bij 10° — 15° kunnen worden daargesteld. Men kan de proef van DEVILLE in physischen zin vergelijken met de condensatie van waterdamp. Stoom van 100° , in een besloten ruimte van 60° binnengeleid, zal zich grootendeels tot water verdigten; maar een gedeelte blijft als waterdamp in de nog ledige ruimte terug. NH_3 en HCl , bij 350° zamengebragt, verbinden zich, maar NH_4Cl is bij 350° onbestendig; geringe hoeveelheden NH_3 en HCl treden op als ontledings-producten ¹⁾.

2°. Wanneer NH_4Cl bij de temperatuur zijner dichtheids-bepaling geheel gescheiden is in NH_3 en HCl , dan zal het gasmengsel, geleid door een gloeiende buis, aanleiding geven tot het vormen van N en H, want NH_3 wordt in de gloeihitte ontleed. DEVILLE ²⁾ constateerde door de proef, dat dit niet het geval is, dat derhalve chloorammonium bij 350° geen totale ontleding ondergaat. Door twee porceleinen buizen, te gelijk en onder volkomen gelijke omstandigheden, bij ongeveer 1040° tot de gloeihitte gebragt, werd geleid door de eene NH_3 , door de andere NH_4Cl . Terwijl NH_3 een aanmerkelijke partiële ontleding ondergaat (in 100 volumina van het verzamelde gas waren 46.8 N en H), werd het NH_4Cl onveranderd opgevangen; geen waarneembare hoeveelheden N en H werden aangetroffen ³⁾.

1) Alleen bij temperaturen, waarin NH_4Cl onbestaanbaar is, m. a. w. bij warmtegraden, die geen chloorammonium-molecuul kan bereiken, zonder vooraf te worden ontleed (gelijk vloeibaar water onbestaanbaar is boven 100°), zullen NH_3 en HCl zich niet kunnen vereenigen; bij elke lagere daarentegen wel.

2) Compt. rend. 56, p. 891.

3) Verhit men daarentegen de buis boven 1100° , gelijk DEVILLE later heeft gedaan, dan ondergaat NH_4Cl een partiële ontleding in HCl , N en H.

Hoc is deze proef te rijmen met die van PEBAL?

Men is verplicht aan te nemen, dat de tijd, gedurende welken NH_4Cl , ofschoon reeds onbestendig bij 350° , de temperatuur der gloeiende buis in de proef van DEVILLE bezeten heeft, te kort is, om NH_3 te doen ontstaan in eene hoeveelheid die voor waarneming (door de opzaming der gevormde N en H) vatbaar is¹⁾. In elk geval zijn de proeven van DEVILLE een bewijs, dat chloorammonium geen totale ontleding ondergaat bij de temperatuur zijner digtheids-bepaling, dat derhalve de waargenomen digtheid geen abnormale, maar de ware digtheid is der verbinding, die 8 vol. inneemt²⁾.

b) Cyanammonium, NH_4Cy .

De omstandigheden, waaronder deze verbinding gewoonlijk ontstaat, zijn reeds voldoende om aan te toonen, dat NH_4Cy bij 100° (hierbij bepaalde DEVILLE de digtheid van den damp, zie de tabel) geen totale ontleding ondergaat. Wanneer men bedenkt 1° dat cyan alleen ontstaat, wanneer een ligchaam aanwezig is, waarmede het bij de temperatuur der reactie zich scheikundig kan verbinden; 2° dat NH_4Cy gevormd wordt, wanneer NH_3 over sterk gloeiende

1) Vandaar ook, dat de gevonden digtheid van $\text{NH}_4\text{Cl} = 1.00$ bij 1040° (zie de tabel) geene ontleding verraaft.

2) R. RITIG (Ann. Chem. u. Pharm. 128, p. 189) toont aan, dat bij koking der waterige oplossing chloorammonium in zijne bestanddeelen wordt gescheiden; het verkregen destillaat bevat NH_3 , de terugblijvende vloeistof HCl in vrijen staat. Hij verklaart het verschijnsel aldus: Chloorammonium wordt bij de kookhitte zijner oplossing gescheiden in NH_3 en HCl ; NH_3 ontwijkt echter sneller dan HCl uit de kokende vloeistof, zoodat ten slotte in het destillaat NH_4Cl en vrij NH_3 , in de vloeistof NH_4Cl en vrij HCl zullen terugblijven, zooals de proef leert. Het is duidelijk, dat de proef van RITIG de ontleedbaarheid van NH_4Cl bij 100° in droogen staat niet bewijst; het water is waarschijnlijk de oorzaak der ontleding.

kolen wordt geleid, dan kan men niet aannemen, dat NH_4Cy in de gloei-hitte onbestaanbaar is. Bij temperaturen, waarin NH_4Cy door warmte wordt ontleed, vindt er geene scheiding plaats in NH_3 en CyH , want het zal geschieden bij eene temperatuur, waarin CyH zelf in zijne bestanddeelen uiteen valt (cyan, waterstof, een weinig stikstof en vrije kool¹⁾).

Cyanammonium is dus even als chloorammonium eene uitzondering op den regel der digtheden.

c) Zwavelammonium, NH_4S (4 vol.) of $\text{N}_2\text{H}_3\text{S}$ (8 vol.).

Van deze verbinding vermeldt KOPP²⁾, dat BINEAU de densiteit in dampvorm heeft bepaald à 6 vol., derhalve een abnormale digtheid (4 vol. NH_3 + 2 vol. $\text{HS} = 6$ vol.). Slaat men echter de verhandeling van BINEAU³⁾ op, waarin hij de bereidingswijze en de eigenschappen van het door hem ontdekte zwavelammonium mededeelt, dan vindt men nergens eene digtheids-bepaling. Integendeel BINEAU neemt aan, dat NH_4S niet vlugtig is. Het ontstaat onder -18° als een vaste verbinding, wanneer eene overmaat van NH_3 zamenkomt met HS ; bij de minste temperatuursverhooging scheidt het zich in zwavelwaterstof-zwavelammonium en ammoniak:



Het mengsel der beide gasvormige bestanddeelen beslaat natuurlijk 6 vol.

$$\text{NH}_4\text{S} \text{ ontleed in } \begin{cases} \frac{1}{2}(\text{NH}_4\text{S.HS}) = 4 \text{ vol.} \\ \frac{1}{2}(\text{NH}_3) \quad \quad = 2 \quad \text{,,} \end{cases}$$

$$\text{mengsel} = 6 \text{ vol.}$$

1) DEVILLE, Compt. rend. 56, p. 891.

2) Ann. Chem. u. Pharm. 105, p. 393.

3) Ann. Chim. et Phys. [2] 70, p. 261.

DEVILLE echter heeft onlangs (zie de tabel) de digtheid bepaald van zwavelammonium bij $99^{\circ}.5$ à 4 vol. Hoe is dit rijmen met het onderzoek van BINEAU, dat de onbestaanbaarheid leert van NH_4S even boven -18° ? Daar DEVILLE niet vermeldt de wijze, waarop hij zich een vlugtig en bij $99^{\circ}.5$ bestendig NH_4S heeft verschaft, kan de gestelde vraag alleen worden beantwoord, hetzij door toelichting van zijne zijde, hetzij door een nader onderzoek. Tot zoo lang heeft men regt aan NH_4S een abnormale digtheid toe te kennen.

d) Phosphorsuperchlorid, PCl_5 (8 vol.).

Deze verbinding is met het oog op hare bestendigheid onderzocht door WANKLYN en ROBINSON¹⁾. Even als PEBAL riepen zij de diffusie te hulp, om hare ontleding in phosphorchloruur, PCl_3 , en chloor aan te toonen bij ongeveer 300° . Twee glazen ballons, ongelijk in grootte, werden met de halzen ineengeschoven, zoodanig, dat een ringvormige ruimte tuschen beide openbleef. Door de bovenste ballon (100 CC inhoud) circuleerde een stroom koolzuurgas; in de onderste (500 CC) bevond zich een zekere hoeveelheid PCl_5 ; het geheele toestel werd bij 300° verwarmd. Ten gevolge van hun verschil in digtheid zullen PCl_3 en Cl , in geval, dat zij bij 300° ontstaan, met verschillende snelheden in CO_2 diffunderen; het zwaardere PCl_3 zal ten opzichte van het Cl achterblijven, en na een zeker tijdsverloop zal vrij PCl_3 in de groote ballon met niet-ontleed PCl_5 worden aangetroffen. Dit werd ook door de proef bevestigd; na eene diffusie van 45 minuten, in een andere proef van 2 uren, kon men PCl_3 in geringe hoeveelheid aanwijzen, even zoo vrij chloor.

1) Compt. rend. 56, p. 547.

De proef van w. en r. bewijst de onbestendigheid van PCl_5 bij 300° , niet zijn totale ontleding; deze kan door eene diffusie-proef bezwaarlijk worden aangetoond.

Omgekeerd kan men uit de digtheids-bepaling van PCl_5 , door CAHOURE¹⁾ bij verschillende temperaturen verrigt, afleiden, dat phosphorsuperchlorid in dampvorm bestaande is, dat derhalve de damp, die uit PCl_5 bij verwarming ontwijkt, geen mengsel is van louter bestanddeelen PCl_3 en Cl .

CAHOURE nam de digtheid van PCl_5 (kookpunt 148°) bij elf verschillende temperaturen gelegen tusschen 82° en 336° ; voor ons doel zijn drie bepalingen voldoende:

Digtheid bij 182°	=	5.078
" " 230°	=	4.302
" " 300°	=	3.654.

Bij 300° en hooger wordt de digtheid constant, en komt overeen met 8 vol. De grootere digtheden, gevonden bij 182° en 230° , leveren het bewijs, dat bij die temperaturen de damp van PCl_5 geen mengsel is van louter PCl_3 en Cl , want dan had CAHOURE ook bij die twee temperaturen eene digtheid = 3.654 moeten vinden, hetgeen niet het geval was.

Van waar nu dit verschil in digtheden? Men kan er op twee wijzen rekenschap van geven:

1°. PCl_5 beslaat in dampvorm 4 vol. (digtheid = $2 \times 3.654 = 7.308$), maar bevindt zich bij 182° en 230° in een toestand van partiële, bij 300° in een toestand van totale ontleding in PCl_3 en Cl . In dit geval, en de proef van w. en r. pleit ten gunste van deze meening, is 3.654 een abnormale digtheid.

1) Ann. Chim. et Phys. [3] 20, p. 369.

2°. PCl_5 neemt in dampvorm in 8 vol., maar is bij 182° en 230° niet ver genoeg van zijn kookpunt verwijderd, om aan de wetten van MARIOTTE en GAY-LUSSAC te kunnen gehoorzamen; zijn damp is bij 182° en 230° met andere dampen niet vergelijkbaar. Hier heeft de bekende anomalie plaats, waarop CAHOUS¹⁾ het eerst bij het azijnzuur de aandacht heeft gevestigd, en die ook bij PCl_5 door hem wordt aangenomen. Hiermede is de proef van w. en R. niet in strijd, want een geringe partiële ontleding van den damp bij 300° brengt niet mede, dat de digtheid, bij 300° genomen, een abnormale zij.

Welke dier beide verklaringen komt nu met de waarheid overeen? Het is niet beslist; alleen nieuwe waarnemingen zijn in staat den bestaanden twijfel op te heffen.

e) Zwavelzuur-hydraat, SO_4H (4 vol.) of SO_4H_2 (8 vol.).

Uit de bestaande onderzoekingen is omtrent deze verbinding af te leiden:

1°. Het monohydraat van zwavelzuur kookt onder ontleding; er gaat watervrij SO_3 over, tot dat de kokende vloeistof een constante temperatuur erlangt van 338° , en een gehalte van 98.7% SO_4H (MARIGNAC²⁾ en ROSCOE³⁾. Het is derhalve door concentratie van gewoon zwavelzuur niet te verkrijgen.

2°. Zwavelzuur, SO_3 , is in scheikundige verbinding met water in dampvorm bestaanbaar. Dit leert de digtheid van den damp, die zich bij verhitting uit door koking gecon-

1) Compt. rend. 19, p. 771. Jahresb. BERZ. 25, p. 423. Zie ook: Institut, jaargang 21, p. 146 (13 Mei 1863).

2) Archiv. sciences natur. 22, p. 225.

3) Ann. Chem. u. Pharm. 116, p. 212.

centreerd zwavelzuur (waarin dus 98.7% SO_4H) ontwikkelt. Zij is volgens

	}	bij $332^\circ = 2.50$
		„ $345^\circ = 2.24$
BINEAU ¹⁾		„ $365^\circ = 2.12$
		„ $416^\circ = 1.69$
		„ $498^\circ = 1.68$
DEVILLE ²⁾	„	$440^\circ = 1.74$

Een mengsel van louter SO_3 en HO in dampvorm in dezelfde verhouding, waarin beide in het vloeibare zuur voorhanden zijn, kan bij 332° , 345° of 365° geen andere digtheid bezitten, dan juist 1.69; de grootere digtheden, bij genoemde temperaturen waargenomen, bewijzen dus, dat in den damp van 332° , 345° of 365° zwavelzuur met water gebonden (althans voor een deel) voorhanden is. Er bestaat derhalve een vlugtige verbinding van SO_3 en water.

3° . Zwavelzuur-hydraat (waarin 98.7% SO_4H) is onbestendig bij 435° en daarboven. Dit leert de merkwaardige diffusie-proef van WANKLYN en ROBINSON ³⁾, in beginsel dezelfde als de vorige, waardoor de ontleedbaarheid van PCl_5 is aangetoond. Wanneer de damp, die zich uit zwavelzuur-hydraat ontwikkelt, bij een bepaalde temperatuur uiteenvalt in SO_3 en water, dan zal, ingeval die ontwikkeling plaats vindt in het p. 129 genoemde apparaat in eene atmosfeer van koolzuur, het waterrijke zwavelzuur wegens

1) Ann. Chim. et Phys. [3] 18, p. 243. Reeds vroeger (Compt. rend. 19, p. 770) vond BINEAU eene digtheid = 2.15; de temperatuur, waarbij zij werd bepaald, is echter niet aangegeven, waarschijnlijk in de nabijheid van 365° .

2) Zie de tabel.

3) Compt. rend. 56, p. 547.

zijn grootere digtheid in de groote ballon achter blijven, en de zamenstelling van het residu, na de diffusie-proef in de ballon teruggebleven, zal de ontleding kunnen bewijzen. w. en r. namen twee proeven:

I. Zij gingen uit van zwavelzuur, waarin 95% SO_4H (77.5% SO_3). Na één uur diffusie bij 520° bestond het zuur, in de groote ballon, uit 60% SO_4H en 40% SO_3 d. i. in 100 deelen 88.98 SO_3 . Ware het hydraat, dat bij 338° een constant kookpunt bezit, niet ontleed geworden, dan zou een zuur van 98.7% SO_4H (80.56% SO_3) zijn terug gebleven.

II. Het aangewende zuur hield in 99% SO_4H (80.61% SO_3). De diffusie duurde minder dan één uur en bij 435°; het residu had de zamenstelling 75% SO_4H en 25% SO_3 (86.2% SO_3), dus weer overmaat van watervrij SO_3 .

Hierdoor is nu de ontleedbaarheid van zwavelzuur-damp, te beginnen met 435°, onbetwistbaar aangetoond; maar de proef bewijst niet, dat, op het oogenblik der digtheidsbepaling bij 416° of 440°, de damp een totale ontleding heeft ondergaan; zij maakt deze echter zeer waarschijnlijk. Of echter inderdaad de gevonden densiteit boven 400° een abnormale digtheid is, is evenmin als in het geval van PCl_5 te beslissen, want ook zwavelzuur-damp kan de anomalie vertoonen, die bij de eerstgenoemde verbinding ter sprake kwam. De onbestendigheid van zwavelzuur-hydraat bij 400° sluit een aequivalent-volumen = 4 of 8 (volgens de notatie van G. en L.) geen zins uit.

Hiermede zijn wij aan het einde gekomen onzer beschouwing van het vraagstuk der zoogenaamde abnormale digtheden. De uitkomst waartoe zij leidt, is in 't kort aldus zamen te vatten: Tot nu zijn *chloor-* en *cyanammonium*

de eenige *bewezen* uitzonderingen van den bekenden regel der digtheden; dit is echter reeds voldoende om daaraan alle aanspraak op den rang van natuurwet te ontzeggen, waartoe hem vele scheikundigen in den jongsten tijd wenschen te verheffen. Wat voor NH_4Cl geldt, mag men uitbreiden over een groot aantal zoowel organische als anorganische verbindingen, die tot de type $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ zijn terug te brengen; derhalve een talrijke groep van ligchamen die 8 vol. in dampvorm beslaan.

g. *Invloed van omstandigheden op de ontleding.*

z. *Ontleding in het luchtledige.*

In vacuo is een ligchaam volkomen vrij; er is geen omringende middenstof voorhanden, die een druk op zijn oppervlak uitoefent, of het, hetzij in de gewone, hetzij in een hoogere temperatuur, scheikundig kan veranderen.

In den regel nemen de bestanddeelen eener verbinding, waarin zij door warmte uiteenvalt, een veel grooter volumen in dan de oorspronkelijke verbinding zelve. Men denke slechts aan het meest voorkomende geval, dat een ligchaam (carbonaat, sulfaat, enz.) een gasvormig bestanddeel verliest bij de temperatuur, die de ontleding bewerkt. Een druk, uitgeoefend op een dergelijke verbinding door den gewonen dampkring of door een ander gas, moet, in geval van ontleding, worden overwonnen. De vergroo-ting van volumen gaat gepaard met een wegdrücken der lucht of van het gas, waarin het ligchaam zich bevindt; en het is ligt in te zien, dat de aan de ontleding geboden weerstand op de ontledings-verschijnselen zelve invloed zal uitoefenen. Dus alleen in het luchtledige heeft de

warmte bij de ontleding geen uitwendige weerstanden te overwinnen; de ware ontledings-temperatuur eener verbinding is die in vacuo. De voortgang der ontleding in het luchtledige is alleen in staat den ontledenden invloed der warmte bij een bepaalde temperatuur in zijn geheel omvang te doen kennen.

Ongelukkig is de ontleding in het luchtledige weinig of niet onderzocht, waarschijnlijk wel om de bezwaren aan een dergelijk onderzoek verbonden; want niet alleen dient men het ligchaam, dat men ontleden wil, in een zoodanige luchtledige ruimte op te sluiten, die men aan temperatuurs-verhooging kan blootstellen, maar men moet ook zorg dragen voor de onmiddellijke verwijdering van het gasvormige bestanddeel, dat de verbinding verlaat, ten einde het vacuum weer te herstellen. Het weinige dat men van de ontledings-verschijnselen in het luchtledige weet, heeft men hoofdzakelijk waargenomen bij de zoogenaamde verweerende zouten, die reeds in de gewone temperatuur hun kristalwater verliezen. Onder de luchtpomp geplaatst, gaat hunne ontleding in vacuo sneller voort, dan in drooge lucht; in het luchtledige wordt in denzelfden tijd meer van de verbinding ontleed, dan in drooge lucht bij dezelfde temperatuur. Hieruit mag men afleiden, dat de bestendigheid van verweerende zouten, en misschien van eene menigte andere lichamen, in lucht grooter is dan in het luchtledige; met andere woorden, hunne ontledings-temperatuur is in vacuo een minimum. Omgekeerd besluit men tot het toenemen der bestendigheid eener verbinding, naarmate de druk, op haar oppervlak uitgeoefend, grooter is. Dit wordt dan ook door de waarneming bevestigd, gelijk dadelijk blijken zal.

β. Ontleding onder druk.

1°. *Van een niet-vlugtige verbinding in eene atmosfeer identisch met haar gasvormig bestanddeel.*

Eene atmosfeer van koolzuur, waarin koolzure kalk, van zuurstof, waarin zilveroxyde, van chloor, waarin niet-vlugtige chloruren, van waterdamp waarin gehydrateerde verbindingen, enz., aan den ontledenden invloed der warmte worden blootgesteld, kan alleen invloed hebben door de *drukking*, die de genoemde lichamen in hunne respectieve media ondergaan. Het verschil tusschen de ontledings-verschijnselen in vacuo en in eene middenstof, identisch met het gasvormige bestanddeel, is enkel en alleen toe te schrijven aan den druk, op de verbinding in het laatste geval uitgeoefend.

Dit geeft eene methode aan de hand, om, bij gebrek eener volledige kennis der ontledings-verschijnselen in het luchtledige, onafhankelijk van andere agentia, den invloed van druk *alleen*, op de ontleding na te gaan. Hiertoe is een onderzoek der ontleding, onder verschillende drukkingen volbragt, voldoende.

Wat leert nu de waarneming? Slechts enkele feiten zijn tot dusverre in de wetenschap opgenomen, die de rol, welke druk bij de ontleding vervult, nader vermogen toe te lichten; maar alle regtvaardigen de uitspraak:

Druk vergroot de bestendigheid eener verbinding, wier ontledings-producten een grooter volumen innemen, dan de verbinding zelve.

Volstaan wij met de vermelding van vier gewigtige ontledings-proeven, die den invloed van druk op de ontleding duidelijk bewijzen: koolzure kalk, salpeterzure pot-

asch, de hydraten van chloor en van zwavelwaterstof, verwarmd in eene atmosfeer van koolzuur, zuurstof, chloor en zwavelwaterstof (derhalve in een gasvormig medium van dezelfde natuur als hun vlugtig bestanddeel ¹⁾) onder drukkingen hooger dan de normale luchtdruk.

a) Koolzure kalk, $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$ (bestanddeelen CaO en CO_2).

Omtrent deze verbinding merkten wij reeds op, vooreerst, dat zij bij 200° koolzuur begint te verliezen (p. 49), en vervolgens, dat na witte gloeiing, hoe lang ook voortgezet, altijd sporen CO_2 in de caustieke massa terug blijven (p. 99). In een kroes, gedekt of ongedekt, tot de sterk roode gloei-hitte gebragt, verliest koolzure kalk al zijn koolzuur op die geringe hoeveelheid na, welke, naar het zoo even gezegde, zelfs bij een hoogere temperatuur scheikundig gebonden blijft. De equivalent-bepaling van calcium-metaal door de calcinatie van $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$, gelijk zij in het werk is gesteld door DUMAS ²⁾, ERDMANN en MARCHAND ³⁾ en BERZELIUS ⁴⁾, is hiervoor een bewijs; ook twee proeven, door ons genomen, toonen het duidelijk aan. Wit marmor, fijngewreven en gedroogd, werd tot een bedrag van 11.4899 gram in een gedekten platina kroes gegloeid in den moffel van een kupcloven (door coaks gevoed). Na $1\frac{1}{4}$ uur bedroeg het verlies aan gewigt 4.11 gram of 35.78% CO_2 . Nogmaals gedurende 1 uur onder dezelfde omstandigheden verhit, werd verloren

1) De inrigting der proeven bragt deze omstandigheid met zich mede. De druk, daarin aangewend, ontstond juist ten gevolge der ingetreden outleding. De spanning van het outweken gasvormig ontledings-product, in een besloten ruimte opgehoopt, veroorzaakte de drukking.

2) ERDM. Journ. 26, p. 460. Jahresb. BERZ. 23, p. 105.

3) Jahresb. BERZ. 23, p. 106.

4) ERDM. Journ. 26, p. 472. Jahresb. BERZ. 23, p. 108.

0.9292 gram; totaal verlies 5.0392 gram of 43.85% (berek. 44%). Tot een tweede proef werden 583.5 gram van hetzelfde marmer, maar nu in stukken, in een hessischen kroes, gesloten door een zwaar ijzeren deksel, gedurende 4 uren sterk gegloeid. Het gewichtsverlies bedroeg 242.7 gram of 41.6% CO_2 ; de gegloeide massa was geheel caustiek gebrand.

De ontleding van CaO.CO_2 wordt bevorderd, sneller volbragt, wanneer een stroom lucht, waterdamp, of een ander gas over de verbinding wordt heengeleid; hierover echter nader wanneer wij handelen over den invloed eener bewogen gasmassa op de ontleding.

Koolzure kalk, verhit in hermetisch gesloten ruimten, behoudt zijn koolzuur bij temperaturen, waarin hij in open of niet gasdicht gesloten vaten geheel caustiek wordt. Aan den druk, bij de verwarming in de besloten ruimte ontwikkeld, mag men die grootere bestendigheid toeschrijven. Koolzure kalk, verwarmd in een vat met ondoordringbaren wand, begint zich te ontleden even als in gewone lucht; zijne ontleding, allongs vertraagd door de toenevende spanning van het ontweken koolzuur, wordt in de witte gloeihitte door den ontwikkelden druk geheel gestuit. Dit is af te leiden uit de bekende proeven van JAMES HALL in het begin dezer eeuw genomen (1800—1804), en van GUSTAV ROSE en SIEMENS in lateren tijd. Behalve den invloed van druk op de bestendigheid bewijzen deze de smeltbaarheid van CaO.CO_2 bij eene temperatuur, waarbij onder den gewonen luchtdruk deze verbinding een krachtige ontleding ondergaat.

Het smelten van koolzuren kalk onder druk ¹⁾ is voor

1) Bij GRAHAM-OTTO, II. [2] p. 388, staat vermeld dat koolzure kalk in een gedekten kroes, vast aangestampt en snel verhit, in gesmolten toestand

ons doel van gewigt, want het is een bewijs dat er bij bekoeling geene hereeniging heeft plaats gevonden van vooraf gescheiden CaO en CO_2 .

Uit het overgrootc aantal proeven, door HALL¹⁾ in het werk gesteld, zijn twee zaken af te leiden.

1°. Poeder van krijt, kalkspath, gewonen kalksteen, enz. in een geweerloop met dikke wanden vastgestampt, de ijzeren buis aangevuld met een ligt smeltbaar alliage, waardoor een hermetische sluiting werd verkregen (alleen het gesloten uiteinde van den geweerloop werd aan de gloei-hitte blootgesteld), smelt tot een homogene massa, die na bekoeling met het schoonste marmer overeenkomt. Dit geschiedde bij intense hitte (41° — 51° , soms 70° — 80° WEDGWOOD) onder den ontzaggelijken druk bij die temperaturen in de besloten ruimte ontwikkeld.

2°. Ook in porceleinen buizen (7—8 Eng. duimen lang, 1 duim in diameter, de wanden 0.3 duim dik) volbragt HALL²⁾ de smelting van geringe hoeveelheden koolzuren kalk onder eene drukking, waaraan het porcelein, door hem gebruikt, weerstand biedt, en bij een lagere temperatuur (27° W.) dan onder aanwending van een geweerloop. In de meeste proeven was de porceleinen buis slechts voor een deel gevuld met poedervormig carbonaat zooveel mo-

te erlangen is. Hier wordt dus een hooge druk niet noodig geacht. OTTO (ibidem, p. 408 in de noot) daarentegen beschrijft eene proef, door hem zelven genomen, waarvan de uitkomst geheel in tegenspraak is met zijn vorige bewering. Krijt, geworpen in een kroes, vooraf tot de smelthitte van gietijzer gebracht, en goed bedekt, wordt geheel caustick. Hiermede vervalt dus de uitspraak van p. 388.

1) Description d'une suite d'expériences qui montrent comment la compression peut modifier l'action de la chaleur, par Sir JAMES HALL, traduit de l'Anglais, par M. A. PICTET (Genève 1807), p. 18 sqq., 63 sqq. en 131.

2) Ibidem, p. 38 sqq. en 131.

gelijk zamengeperst, daarop eene laag van fijne vuursteen, en verder aangevuld met een mengsel van vuursteen, fijn-gestooten glas en borax; deze massa, zamengesmolten en bekoeld, sloot de buis hermetisch.

De proef van HALL is na hem dikwerf herhaald, maar meestal mislukt. Wel werd altijd waargenomen, dat koolzure kalk, onder hooge drukking gegloeid, de grootste hoeveelheid van zijn koolzuur behoudt (slechts de buitenste oppervlakte der verhitte massa wordt caustiek), maar het feit der smelting is door vele geleerden geloofchend geworden. BISCHOF ¹⁾ b. v. hecht er geen geloof aan. KARSTEN ²⁾ heeft de proef van HALL herhaald en geen marmer verkregen. GUSTAV ROSE en SIEMENS ³⁾ verhitten een hermetisch gesloten geweerloop, gevuld met vast aangestampt krijt, voor een tweede proef met stukjes kalkspath, in een gasoven, waarin platina kan gesmolten worden. In beide proeven sprong de geweerloop. De krijt-massa was zamengebakken en omgeven door eene korst van caustieken kalk. De grootere kalkspath-kristallen waren alleen van buiten CaO; de kleinere geheel caustiek gebrand. Noch in het eene, noch in het andere geval werd een spoor van smelting, van omzetting in marmer verkregen. Later heeft G. ROSE ⁴⁾ andermaal zijn onderzoek opgevat, en wel op aanraden van HORNER, president der Geol. Society te Londen, die het marmer, door HALL verkregen, gezien had, en overtuigd was van de smeltbaarheid van CaO.CO₂ onder hoogen druk. Met inachtneming van groote voorzorgen gelukte het nu in een cilindrisch ijzeren vat met $\frac{1}{4}$

1) Lehrbuch der Phys. u. Chem. Geologie II. p. 1038.

2) Philosophie der Chemie, p. 265.

3) Pogg. Ann. 111, p. 156.

4) Pogg. Ann. 118, p. 565.

duim dikke wanden, inwendig belegd met nikkel (om de aantasting van ijzer door CO_2 in de gloeihitte te voorkomen), en gesloten door een daarop geschroefd ijzeren deksel, een *arragoniet-kristal* in het prachtigste marmer om te smelten.

Het smelten van CaO.CO_2 in porceleinen vaten werd, naar het voorbeeld van HALL, eveneens door ROSE beproefd maar niet verkregen. Slechts eenmaal mogt het hem gelukken amorph krijt in kalkspath om te zetten; de gegloeide massa bleek echter niet gesmolten. In drie andere proeven werd steeds caustieke kalk verkregen; het ontwikkelde koolzuur was door den porceleinen wand ontweken.

In elk geval leveren de proeven van HALL en ROSE het bewijs, dat koolzure kalk, onbestendig in de roode gloeihitte bij normalen luchtdruk, bestendig is bij een veel hogere temperatuur, mits een veel grootere drukking daarop worde uitgeoefend. Onder den druk, in de beschreven smeltings-proeven aangewend, heeft CaO.CO_2 in de witte gloeihitte zijne ontledings-temperatuur nog niet bereikt.

b) Salpeterzure potasch, KO.NO_5 (bestanddeelen O_2 en KO.NO_3).

Dit zout, hetwelk onder de gewone luchtdrukking beneden de gloeihitte smelt en bij hogere temperatuur wordt ontleed, is door KARSTEN ¹⁾ in een hollen koperen cilinder met dikke wanden ($\frac{1}{8}$ duim), en hermetisch gesloten door een volkomen sluitend schroefdeksel, aan de witte gloeihitte blootgesteld. Na bekoeling bleek nitras potassae zonder ontleding gesmolten. Deze proef heeft dus overeenkomst met die van HALL, en is een

1) Philosophie der Chemie, p. 272.

bewijs voor de bestendigheid van salpeter in eene atmosfeer van zuurstof, onder de drukking door KARSTEN aangewend, bij eene temperatuur, die het onder normalen luchtdruk gemakkelijk ontleedt.

c) Chloor-hydraat, $\text{Cl} + 10 \text{HO}$, (bestanddeelen Cl en HO). Omtrent deze verbinding leert WÖHLER ¹⁾.

1°. Onder de normale drukking der lucht wordt $\text{Cl} + 10 \text{HO}$ ontleed in eene atmosfeer van chloor even boven 0°.

2°. Bewaard in een toegesmolten glazen buis is $\text{Cl} + 10 \text{HO}$ bestendig in de gewone en zelfs in de zomer-temperatuur. Het, ten gevolge der ingetreden ontleding, vrijkomende chloor kan de buis niet verlaten, en stuit den voortgang der ontleding, door den druk op de rest van het hydraat uitgeoefend.

3°. Dompelt men de buis in water van 30°—40°, dan wordt $\text{Cl} + 10 \text{HO}$ geheel ontleed. Het vrije chloor is tot eene vloeistof gecondenseerd. Hieruit is af te leiden, dat de warmte, die bij 30°—40° aan $\text{Cl} + 10 \text{HO}$ is medegedeeld, toereikende is, om genoemde verbinding, blootgesteld aan een druk, die chloorgas bij de temperatuur der buis tot eene vloeistof vermag te verdigten, dus in elk geval grooter dan vier atmosferen (volgens FARADAY bij 15° daartoe benoodigd), geheel in hare bestanddeelen te scheiden.

Dus chloor-hydraat, onbestendig bij 0° onder den normalen luchtdruk, is bestendig in de zomer-temperatuur (stellen wij 18°) onder den druk, grooter dan ééne, minder dan vier atmosferen; daarentegen, onbestendig bij 33°—40° onder een druk, die meer bedraagt dan vier at-

1) Ann. Chem. n. Pharm. 85, p. 374.

mosferen. Met andere woorden: de ontledings-temperatuur van $\text{Cl} + 10 \text{HO}$ bij ééne atmosfeer ligt in de nabijheid van 0° , bij vier atmosferen tusschen 18° en 30° , wel een bewijs, dat druk de ontledings-temperatuur van verbindingen verhoogt.

d) Zwavelwaterstof-hydraat, $\text{HS} + n(\text{HO})$ (bestanddeelen HS en HO).

Volgens WÖHLER ¹⁾ ontstaat deze verbinding als vast ligchaam, wanneer men uit HS_2 , met een weinig water gemengd, in een toegesmolten glazen buis, vloeibaar HS bereidt. Dit hydraat (zijne samenstelling wordt door WÖHLER niet aangegeven) is bestendig in de gewone temperatuur onder een druk van 17 atmosferen (waarbij HS vloeibaar wordt). Dompelt men de buis in water van 30° , dan wordt $\text{HS} + n(\text{HO})$ in een medium van HS bij 17 atmosferen druks geheel ontleed. Bij het openen der buis is de ontleding nagenoeg oogenblikkelijk.

De ontledings-temperatuur van dit hydraat, ver onder 0° bij de gewone luchtdrukking, valt tusschen 15° en 30° onder een druk van 17 atmosferen. Dus ook hier een toenemen der bestendigheid met den druk op de verbinding uitgeoefend.

Deze proef van WÖHLER is, even als de reeds besprokene, een bewijs voor de stelling, waarvan wij zijn uitgegaan. Ongetwijfeld zal men haar bij eene menigte andere lichamen insgelijks bewaarheid vinden.

2°. Van een vlugtige verbinding onder constante drukking en onder constant volumen.

Zamengestelde gassen ontleedt men gewoonlijk onder

1) Ann. Chem. u. Pharm. 85, p. 375.

constante drukking, d. i. om ze tot de temperatuur te brengen, waarin zij in bestanddeelen worden gescheiden, veroorlooft men hunne uitzetting, terwijl de druk, waaraan zij vóór de verwarming zijn onderworpen, onveranderd is gebleven. Wanneer men NH_3 , AsI_3 , HO , enz. ter ontleding geleidt door een gloeiende buis, aan beide uiteinden open, dan verwarmen zich genoemde gassen onder de gewone luchtdrukking; deze blijft constant gedurende de proef. Tegelijkertijd vindt uitzetting plaats; de gasdeeltjes wijken uiteen, des te meer, naarmate meer warmte wordt aangevoerd. De ingetreden ontleding is die van het tot een zeker bedrag uitgezette gas; de waargenomen verschijnselen gelden alleen voor de vluchtige verbinding in een bepaalden physischen toestand. Met andere woorden: men heeft in het algemeen geen regt tot de meening, dat een zamengesteld gas, verhit onder omstandigheden, waardoor zijne uitzetting wordt belet, gelijke ontledings-verschijnselen vertoont, als dezelfde verbinding onder constante drukking ontleed.

Een gas, in een hermetisch gesloten ruimte aan temperatuurs-verhooging blootgesteld, verwarmt zich onder constant volumen; zijne uitzetting is belet; daarentegen de druk, waaraan het is onderworpen, neemt toe met de temperatuur.

Waarom zal er in vele gevallen een noodzakelijk verschil bestaan tusschen de ontleding eener vluchtige verbinding onder constant volumen en die van hetzelfde ligchaam onder constante drukking? In antwoord op deze vraag hebben wij slechts te wijzen op drie omstandigheden, die, aanwezig bij eene verwarming en ontleding in een besloten ruimte, ontbreken, wanneer men een zamengesteld gas onder onveranderden druk ter ontleding door een verhitte buis geleidt.

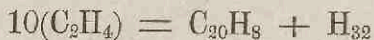
1°. Een gas onder constant volumen tot t° verhit, heeft daartoe minder warmte, dan hetzelfde gas tot dezelfde temperatuur bij constante drukking. De reden is bekend: een gas, dat zich bij verwarming uitzet, overwint den druk der lucht; dit geschiedt ten koste van een zekere hoeveelheid warmte, die niet wordt vereischt, wanneer het gas, in temperatuur rijzende, in zijne uitzetting wordt belet. Dit heeft invloed, zoo niet op de ontledings-temperatuur eener vlugtige verbinding, althans op de hoeveelheid warmte ter ontleding benoodigd. In een gesloten vat verhit, heeft een zamengesteld gas minder warmte, om in zijne bestanddeelen te worden gescheiden, dan in geval van verwarming bij constanten druk.

2°. De toenemende spanning van een vlugtige verbinding, onder constant volumen verwarmd, zal invloed hebben op hare bestendigheid, in geval de bestanddeelen een grooter volumen innemen dan het zamengestelde gas zelf. Die invloed van hooge drukking zal zijn in gelijken zin als wij zoo even, waar het gold niet-vlugtige lichamen, hebben besproken. De ontledings-temperatuur van het gas zal er door worden verhoogd.

3°. Wanneer men de uitzetting van een gas toelaat, dan worden de onderlinge afstanden der deeltjes grooter; verhit men een gas onder constant volumen, dan behouden de gasmoleculen hunne plaats ten opzichte van elkander. Daar nu elke ontleding, door warmte geboren, bestaat in het verbreken van het scheikundig evenwigt der samenstellende elementen, in eene reactie der scheikundige moleculen onderling, ten gevolge waarvan nieuwe lichamen worden gevormd, zoo is het duidelijk, dat die reactie geheel van aard kan veranderen, naarmate de onderlinge afstand der op elkander reagerende moleculen

behouden blijft, of aanmerkelijk wordt vergroot ¹⁾). Niet alleen de ontledings-temperatuur, maar ook de aard en het aantal der ontledings-producten kunnen hierdoor eene wijziging ondergaan. Dit is met enkele voorbeelden, aan de ervaring der latere jaren ontleend, toe te lichten. Het gering aantal waarnemingen, die men bezit omtrent de ontleding van vluchtige verbindingen onder constant volumen, behooren uitsluitend tot het gebied der organische scheikunde. Tot staving van het gezegde vermelden wij twee gevallen.

a) Moerasgas, C_2H_4 , een zeer bestendige verbinding, want het is een ontledings-product van nagenoeg elken organischen damp, onder den gewonen luchtdruk aan zeer hooge temperaturen blootgesteld, wordt in de sterke gloei-hitte uiterst traag geheel in C en H ontleed. Volgens BISSCHOF ²⁾ is zelfs na 8 à 10 malen doorvoeren door een gloeiende buis geen totale ontleding te erlangen. MAGNUS ³⁾ leert, dat C_2H_4 eerst in de volle witte gloei-hitte zuiver uiteenvalt in C en H. Hetzelfde gas daarentegen onder constant volumen verwarmd in een toegesmolten buis van Boheemsch glas, scheidt zich, volgens BERTHELOT ⁴⁾, in naphthaline en hydrogenium



bij eene temperatuur lager dan die, waarin het glas der buis smelt, dus niet hooger dan de donker roode gloei-hitte.

1) Dit is alleen het geval bij gassen; de betrekkelijk geringe uitzetting, die vaste of vloeibare lichamen ondergaan, zal geen merkbaaren invloed op den aard hunner ontleding uitoefenen.

2) Lehrbuch der Phys. u. Chem. Geol. II. p. 65.

3) EBDM. Journ. 60, p. 86.

4) Ann. Chim. et Phys. [3] 67, p. 52.

Derhalve ontleedbaarheid van moerasgas onder constant volumen bij een lagere temperatuur en in andere producten dan onder constante drukking.

b) Aldehyd, $C_4H_4O_2$, een ontledings-product ¹⁾ van alcohol; wanneer men deze verbinding geleidt door een sterk gloeiende porceleinen buis, alzoo onder constante drukking ontleedt, valt zij uiteen in de gewone producten, die bij de ontleding van organische dampen in zeer hooge temperaturen optreden: naphthaline, zwaar koolwaterstofgas, moerasgas, acetylenegas ²⁾, koolzuur, water, enz. Verwarmd echter onder constant volumen bij 160° gedurende 100 uren, wordt aldehyd, volgens BERTHELOT ³⁾, geheel ontleed in water en een harsachtige stof ⁴⁾, waarschijnlijk een mengsel van polymere koolwaterstoffen, $n(C_4H_2)$; wel een bewijs, dat de ontleding van aldehyd een geheel ander karakter erlangt, wanneer men het in een besloten ruimte verhit. Zijne zamengestelde moleculen, ten opzichte van elkander niet van plaats veranderd, werken op elkander en bij een veel lagere temperatuur en op een geheel andere wijze in, dan wanneer men hunne uitzetting gedooft. In beide gevallen treden andere lichamen als bestanddeelen op.

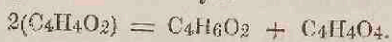
Na het aangevoerde is het duidelijk, dat het ontledingsproces van een zamengesteld gas dikwijls afhankelijk zijn zal van den physischen toestand, waarin het zich op het oogenblik der ontleding bevindt; dat derhalve de waarge-

1) BERTHELOT, *Compt. rend.* 33, p. 210.

2) BERTHELOT, *Ann. Chim. et Phys.* [3] 67, p. 52.

3) *Ann. Chim. et Phys.* [3] 68, p. 368.

4) Tevens ontstaat een weinig alcohol en azijnzuur door de inwerking van gevormd water op nog onontleed aldehyd:



nomen ontledings-verschijnselen alleen gelden voor dat gas in verband tot het volumen, daardoor ingenomen, en den druk, waaraan het is blootgesteld, op het tijdstip der scheikundige werking, die bij de verwarming is ingetreden.

γ. Ontleding in eene atmosfeer verschillende van de gasvormige bestanddeelen der verbinding.

Het is gebleken, dat koolzure kalk in koolzuur, chloorhydraat in chloor, enz., in het algemeen eene verbinding in eene atmosfeer van dezelfde natuur als haar gasvormig ontledings-product, betrekkelijk hare ontleding alleen invloed ondervindt door den druk op haar oppervlak uitgeoefend. Wat geschiedt er nu, wanneer men een zamengesteld ligchaam in andere media aan temperatuurs-verhooging blootstelt? Hier kunnen zich twee gevallen voordoen:

1°. De omringende middenstof vermag de verbinding scheikundig te veranderen; ijzeroxyde of koperoxyde in hydrogenium; vele chloruren in waterdamp, enz.

2°. Zij is scheikundig volkomen indifferent; een carbonaat in lucht, stikstof, zuurstof, enz., waterdamp in koolzuur, chloorammonium in waterstof, phosphorsuperechlorid of zwavelzuur-hydraat in koolzuur, enz.

Alleen het tweede geval nemen wij op in onze beschouwing, want de ontledings-verschijnselen, onder 1° bedoeld, behooren niet tot ons onderwerp.

Behalve door zijne *drukking* kan een gasvormig medium nog invloed hebben op het ontledings-proces eener verbinding, door zijn *verschil in digtheid* met de gasvormige producten, die zich uit de verbinding ontwikkelen. Er

zal *diffusie* plaats vinden van het ontwijkende gas in de omringende middenstof, en men vindt aanleiding tot de vraag: Welke rol vervult de diffusie bij de ontleding eener verbinding?

Na de proeven van PEBAL, WANKLYN en ROBINSON en enkele van DEVILLE, waarover wij vroeger hebben gehandeld, en die inderdaad niets anders zijn dan ontledingen volbragt met behulp van diffusie, is deze vraag herhaaldelijk opgeworpen en op verschillende wijzen beantwoord. Het is derhalve van belang bij dit vraagstuk eenigzins uitvoerig stil te staan.

Slechts drie gevallen kunnen hier voorkomen. Diffusie heeft geen invloed op de ontleding, zij bewerkt de ontleding of zij bevordert den voortgang der ontleding zonder haar ingetreden, zij draagt bij tot hare versnelling ¹⁾.

Overwogen wij elk afzonderlijk.

a) *Diffusie heeft geen invloed op de ontleding.* Dan hebben verschillende media ook geen invloed op het ontledings-proces. Maar de vermelding van één enkel feit is voldoende, om het bewijs van het tegendeel te leveren. Een zout, dat gelijk phosphas of sulfas sodae in de gewone temperatuur zijn kristalwater verliest, verweert sneller in drooge lucht, dan in een mengsel van lucht en waterdamp; in met waterdamp verzadigde lucht heeft er geene ontleding plaats. Nu is het diffusie-vermogen van waterdamp het grootst in drooge lucht, waarin de ontle-

1) Aan een vierde geval, namelijk, dat diffusie de ontleding eener verbinding vertragen zal, valt niet te denken. Zoo zij werkelijk invloed uitoefent, kan deze alleen de ontleding bevorderlijk zijn; koolzuur b. v. zich onder gelijke drukking ontwikkelende uit een carbonaat in koolzuur en in waterstof, zal zich met meer gemak in H verbreiden dan in CO₂, wegens zijn diffusie-vermogen in de eerstgenoemde middenstof.

ding het snelst wordt volbragt; het neemt af, naarmate de lucht meer waterdamp bevat, de ontleding van het zout ondergaat tevens vertraging. Dit duidt op een invloed van het medium op de ontleding. Niet alleen zouten, die waterdamp, maar waarschijnlijk ook vele andere lichamen die een gasvormig bestanddeel verliezen, worden bij temperaturen, waarin zij onbestendig zijn, sneller ontleed in eene atmosfeer, waarin diffusie plaats kan vinden, dan onder dezelfde drukking in een medium identisch met het gasvormige ontledings-product. Het gestelde geval sluiten wij derhalve buiten.

b) *Diffusie bewerkt de ontleding.* Met andere woorden: het diffusie-vermogen van het gasvormige bestanddeel in het omringende medium vermindert de bestendigheid der verbinding, verlaagt dus hare ontledings-temperatuur.

Aan diffusie een invloed toe te kennen op de bestendigheid eener verbinding, is niets anders, dan aan de *diffusie-kracht* het vermogen toe te schrijven, om scheidkundige verbindingen te ontleden. Heeft men hiertoe het regt, dan is de ontleding van chloorammonium (p. 124) en chloormagnesium (p. 118) in eene atmosfeer van waterstof, van waterdamp (p. 107), phosphorsuperchlorid (p. 129) en zwavelzuur-hydraat (p. 131) in eene atmosfeer van koolzuur, toe te schrijven aan de plaats gevonden diffusie. De bestanddeelen van genoemde verbindingen verschillen onderling in digtheid, dien ten gevolge in diffusie-vermogen in het omringende medium. Bij een bepaalde temperatuur wordt hierdoor de waargenomen ontleding bewerkt, niet door de warmte *alleen*; met andere woorden: die lichamen zijn ontleed geworden door middel van diffusie, bij temperaturen lager dan die, waarin warmte alleen hunne scheiding vermag te bewerken.

Op deze wijze heeft onlangs DEVILLE ¹⁾ de proeven van PEBAL (NH_4Cl in H) en van WANKLYN en ROBINSON (PCl_5 en SO_4H in CO_2) verklaard. Hij voert in „un pouvoir „diffusif ou de transpiration, une véritable force qui pro- „voque la séparation des éléments.” Van zijn eigene diffusie-proeven (HO in CO_2 , MgCl in H) spreekt hij niet, en blijft dus de volbragte ontleding toeschrijven aan de zuivere werking der warmte. Ook B. H. PAUL ²⁾ in een stuk getiteld: „*The relation between the diffusion of vapours and their chemical condition*” schrijft aan diffusie het vermogen toe, om scheikundig te werken. „The re- „lative diffusibility,” zegt hij, „of the constituents of a „compound being, in itself, a determining cause of de- „composition, the separation of these constituents by dif- „fusion cannot be regarded as evidence of their existence „in a state of mixture.”

DEVILLE en PAUL gronden beiden hun beweren op de bekende proeven van GRAHAM, die in vele gevallen bij diffusie van vloeistoffen ontleding van scheikundige ver- bindingen heeft zien ontstaan. Reeds in den aanhef zijner eerste verhandeling ³⁾ over dit onderwerp acht GRAHAM het diffusie-vermogen een geschikt middel, om ontleding te doen plaats vinden: „A diffusibility like that of gases, if „it exists in liquids, should afford means for the separa- „tion and *decomposition* of unequally diffusible substances.”

Zijn onderzoek ⁴⁾ heeft geleerd, dat bisulfas potassae, in water opgelost en gediffundeerd in zuiver water in

1) Compt. rend. 56, p. 729.

2) Chemical News 1863, p. 291.

3) Philos. Transact. 140, p. 1 (1850). Ann. Chem. u. Pharm. 77, p. 57.

4) Ann. Chem. u. Pharm. 77, p. 80.

overmaat, zich scheidt in zwavelzuur en KO.SO_3 (0.03—0.04 grein kristallijn KO.SO_3 had zich in de diffusie-cel afgezet), evenzoo kali-aluin in KO.SO_3 en $\text{Al}_2\text{O}_3.3(\text{SO}_3)$, zwavelzuur koperoxyde-ammoniak in CuO.SO_3 en $\text{NH}_4\text{O.SO}_3$, enz. Het verschil in diffusie-kracht van zwavelzuur en zwavelzure potasch, van zwavelzure potasch en zwavelzure aluinaarde, van zwavelzuur koperoxyde en zwavelzuur ammoniumoxyde, ten opzichte van water, is, volgens DEVILLE, de oorzaak der verkregen ontleding. De diffusie-krachten, hier in het spel, treden op als antagonisten der scheikundige verwantschap.

Niet alleen de ontleding van zouten in oplossing, maar ook die van zamengestelde gassen zegt GRAHAM bij diffusie verkregen te hebben ¹⁾: „Die Verschiedenheit der „Diffusion gestattet bei Flüssigkeiten, wie bei den Gasen, „sowohl mechanische als *chemische Trennungen*.” Wij merken echter op, dat geene zijner proeven betrekkelijk de *diffusie* ²⁾, de *effusie* en *transpiratie* ³⁾ en de *moleculaire bewegelijkheid* ⁴⁾ (molecular mobility) van gassen deze uitspraak staven. Geen der zamengestelde gassen, door GRAHAM onderzocht, is onder gelijktijdig plaats vinden van diffusie in een ander medium in zijne bestanddeelen gescheiden geworden.

Behalve de uitkomsten, door eenvoudige diffusie van zoutoplossingen tot stand gekomen, is nog menige ontleding, later door GRAHAM bij *dialyse* ⁵⁾ verkregen, voor de meening van DEVILLE en PAUL aan te voeren, dat diffusiekracht scheikundig vermag te werken. Niet alleen kali-

1) Ann. Chem. u. Pharm. 77, p. 129.

2) Phil. Mag. 2, p. 175, 269, 351.

3) Ann. Chem. u. Pharm. 76, p. 138.

4) Phil. Mag. [4] 26, p. 409.

5) Phil. Trans. 1861, p. 200.

aluin, maar ook het dubbelzout van zwavelzuur koperoxyde en zwavelzure potasch, de acetaten en colloïdale hydrochloraten, gelijk GRAHAM ze noemt, van aluinaarde en ijzeroxyde enz., worden onder gelijktijdig plaats vinden van dialyse in hunne bestanddeelen gescheiden.

Ten gunste van DEVILLE zou men nog het bekende verschijnsel kunnen aanvoeren, dat een verweerend zout, phosphas sodae b. v., bij de gewone temperatuur in met waterdamp verzadigde lucht zijn kristalwater niet verliest. Met andere woorden: de ontledings-temperatuur van een verweerend zout in verzadigde lucht, waarin het diffusie- vermogen van waterdamp $= 0$ is, ligt hooger dan de gewone temperatuur, terwijl in drooge of in onverzadigde lucht, waarin het diffusie- vermogen van waterdamp een bepaalde waarde erlangt, de bestendigheid van een verweerend zout is afgenomen. Men kan dus, in den zin van DEVILLE, aan de diffusie-kracht van het water in een verweerend zout bevat, zijne ontleding toeschrijven; want onder omstandigheden, waarin geene diffusie plaats vindt (in verzadigde lucht), verliest het zout geen water bij dezelfde temperatuur; dit geschiedt alleen ten koste van meer warmte.

Is men verplicht het gevoelen van DEVILLE, PAUL en anderen onvoorwaardelijk aan te nemen? Vooral op twee gronden moet deze vraag worden ontkend.

1°. De diffusie is een zuiver physisch verschijnsel. Waar het gassen geldt, wordt zij geheel en uitsluitend bepaald door hun onderling verschil in digtheid; alleen, wanneer twee gassen van verschillende digtheden als zoodanig bestaan en zamen in aanraking worden gebragt, kan er tusschen beide sprake zijn van eene diffusie-kracht. Even zoo bij de diffusie van zouten in water; men kan alleen

het diffusie-vermogen van een zout in water eene rol laten vervullen, wanneer inderdaad dat zout een zelfstandig bestaan heeft, en als zoodanig in een water-medium voorhanden is. Wanneer in eene atmosfeer van hydrogenium chloorammonium-damp wordt ontwikkeld, dan is H in aanraking met NH_4Cl en niet met NH_3 en HCl ; de ontleding van NH_4Cl gaat vooraf aan het optreden der diffusie-krachten van de bestanddeelen in H. Wanneer kali-aluin in waterige oplossing bij zijne diffusie in water uiteenvalt in sulfas potassae en sulfas aluminae, dan maakt het verschil in diffusie-vermogen dier beide zouten de ontleding kenbaar, bewerkt ~~ze~~ echter niet. Men mag volkomen instemmen met H. KOPP ¹⁾ wanneer hij zegt: „Es erinnert „etwas an die Annahme der praedisponirenden Verwandtschaft, wenn man annimmt, dass aus einer Dampförmigen „Verbindung Bestandtheile sich in freiem Zustand ausscheiden, lediglich auf Grund einer Verschiedenheit in physikalischen Verhalten, die erst für sie existirt, wenn sie „den freien Zustand wirklich angenommen haben, aber „nicht so lange sie in einer chemischen Verbindung enthalten sind.“

2°. Aangenomen, dat diffusie eene verbinding vermag te ontleden, veronderstelt dit de praëxistentie in de verbinding van de bestanddeelen die worden gevormd, en wier verschil in diffusie-kracht de ontleding moet bewerken. Niemand zal echter beweren, dat in het algemeen de samenstellende elementen eener verbinding daarin op dezelfde wijze tot nadere bestanddeelen zijn gegroepeerd, als door hare ontledings-producten wordt aangegeven. Of in chloorammonium NH_3 en HCl , in phosphorsuperchlo-

1) Ann. Chem. u. Pharm. 127, p. 113 (noot).

rid PCl_3 en Cl , in aluin $\text{KO}\cdot\text{SO}_3$ en $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3(\text{SO}_3)$ zamen verbonden zijn, is volkomen onbekend, en het ontstaan dier ligchamen ten gevolge der ontleding daarvoor niet het minste bewijs.

Wij achten het dus niet waarschijnlijk, dat het diffusie-
vermogen in staat is scheikundig werkzaam te zijn, schei-
kundige krachten vermag te overwinnen. Maar nu behoort
zowel de ontleding van bisulfas potassae, aluin, enz. in
de proeven van GRAHAM, als de verminderde bestendigheid
van verweerende zouten in met waterdamp onverzadigde,
of in drooge lucht een andere verklaring.

De verbindingen, door GRAHAM bij diffusie en dialyse
ontleed, waren in aanraking met water in groote overmaat,
derhalve in verdunde oplossing; aan den scheikundigen
invloed van het oplossend en tevens diffunderend medium
in de aangewende hoeveelheid, mag men de volbragte
ontleding toeschrijven. Bij de temperaturen, in genoemde
proeven in het spel, is het de scheikundige werking van
het water, die nieuwe ligchamen uit de oorspronkelijke
verbinding doet ontstaan; de plaats vindende diffusie scheidt
een mengsel, geene verbinding. Waar het geldt bisulfas
potassae, is de ontleedbaarheid door water bewezen; dit
zout is alleen bestaanbaar in geconcentreerde oplossing ¹⁾.
Voor kali-aluin en andere zouten, zooals ijzerchlorid, borax,
tartras potassae et sodae, enz., is het eveneens waarschijn-
lijk, dat de graad van verdunning der waterige oplossing
hunne ontleding bewerkt. De verdeeling der moleculen
eener verbinding in een groote overmaat van vocht, heeft
groote overeenkomst met eene scheiding bij verwarming ²⁾.

1) GRAHAM-OTTO II. [2] p. 163, 4^e Auflage. G. J. MULDER, Bijdragen tot
de gesch. v. h. scheik. geb. water, p. 295.

2) G. J. MULDER, ibidem, p. 291 en 300.

Maar ook het verschil in bestendigheid van hetzelfde verweerende zout, wanneer men het, hetzij in drooge, hetzij in met waterdamp verzadigde lucht aan de gewone temperatuur blootstelt, behoeft men niet te verklaren door het diffusie-vermogen van waterdamp, dat, een maximum in drooge, nul is in verzadigde lucht. De reden, waarom een dergelijke verbinding in verzadigde lucht geen water verliest, is eenvoudig hierin gelegen, dat verzadigde lucht geen water meer kan opnemen; dit scheidt een weerstand (in gelijken zin als een verhoogde druk) aan de ontleding van het verweerende zout, dien de warmte, daaraan in de gewone temperatuur medegedeeld, niet vermag te overwinnen. Die weerstand is niet voorhanden in onverzadigde of in drooge lucht; in een dergelijk medium is de ontledings-temperatuur van een verweerend zout zijn *ware* ontledings-temperatuur onder de gewone drukking der lucht.

Uit de geleverde beschouwing is derhalve af te leiden, dat men vooralsnog het regt heeft aan de diffusie-kracht, zoowel van het eene gas in het andere, als van een zout of andere oplosbare verbinding in eene overmaat van het oplossend medium, het vermogen te ontzeggen om verbindingen te ontleden. Tot dusverre is geene proef genomen, die in dien zin beslissende mag worden genoemd.

c) Diffusie bevordert den voortgang der ontleding, zonder haar ingebreden, zij draagt bij tot hare versnelling. Wanneer het ontledings-proces van verbindingen werkelijk van diffusie invloed ondervindt, dan mag men aannemen, dat het geschiedt op de wijze, die wij als derde geval hebben geformuleerd.

Men ziet het aan de verweerende zouten. In drooge lucht verweert phosphas of sulphas sodae sneller dan in

lucht bedield met waterdamp. In drooge lucht, waarin het diffusie-vermogen van waterdamp een maximum bereikt, worden grootere hoeveelheden van genoemde verbindingen in denzelfden tijd ontleed, dan in vochtige en onverzadigde lucht, waarin water met minder kracht diffundeert. Hoe werkt hier de diffusie? Het water ontwijkt uit het zout ten gevolge der scheikundige werking van de warmte. Op het oogenblik van zijn ontstaan wordt het, door de plaats grijpende diffusie in de omringende lucht, weggenomen; hierdoor wordt de ontleding in haren voortgang bevorderd, want het water dat bezig is te ontwijken, en snel wordt verwijderd, hindert de watermoleculen, die volgen, niet meer in hunne ontwikkeling. De diffusie heft dus als het ware een weerstand op, dien de warmte anders moet overwinnen; van daar de bespoediging der ontleding.

Waarschijnlijk is dit ook de rol der diffusie in de proeven van PEBAL, DEVILLE, WANKLYN en ROBINSON, enz. De ontleding van NH_4Cl , HO , MgCl , PCl_5 en SO_4H , door genoemde scheikundigen in gasvormige media volbragt, niet identisch met hunne gasvormige bestanddeelen, is bewerkt door de warmte alleen. Maar die ontleding is volbragt onder de meest gunstige omstandigheden; want, daar de gevormde bestanddeelen, door hunne diffusiekracht aangegrepen, op het oogenblik van hun ontstaan snel worden verwijderd, wordt de weerstand, dien zij, juist door hunne ontwikkeling uit de verbinding, aan den voortgang der ontleding aanbieden, voor een aanzienlijk deel opgeheven. Gedurende het tijdsverloop, dat NH_4Cl , HO , enz. in de bedoelde diffusie-proeven boven hunne ontledings-temperatuur zijn verhit geworden, is daarvan een grootere hoeveelheid ontleed, dan

zou geschied zijn, zoo er geen diffusie in het spel had kunnen treden.

Met juistheid en zekerheid de rol aan te geven, die diffusie, diffusie-vermogen, enz. in de ontleding zoowel van zamengestelde gassen, als van in diffunderende media oplosbare zouten en andere verbindingen vervult, is op de hoogte der tegenwoordige wetenschap ondoenlijk, daar een volledig en beslissend onderzoek tot nu niet is in het werk gesteld. In elk geval mag het op goede gronden worden ontkend, dat, hetgeen men diffusie-vermogen noemt, een ontledend agens is, scheikundige krachten vermag te overwinnen.

δ. Ontleding in een gas-stroom.

Hiertoe is elke ontleding te brengen, die plaats vindt in een gasvormige middenstof, scheikundig indifferent ten opzichte der verbinding daarin verwarmd, en met een zekere snelheid voortbewogen.

Dat de *beweging* eener gasmassa invloed uitoefenen kan op de ontleding van een ligchaam, waaruit een gasvormig bestanddeel ontwijkt, leert de bekende proef van GAY-LUSSAC ¹⁾, die koolzuren kalk onder den invloed van een snellen stroom waterdamp of lucht aan temperatuurs-verhooving blootstelde. Stukken marmer, in een porceleinen buis verhit, die in verbinding is met een toestel, waarin het koolzuur kan worden aangewezen, ontwikkelen in eene atmosfeer in rust eerst in de sterke gloeihitte ruime hoeveelheden koolzuur; bekoelt men de buis tot de donker roode gloeihitte, waarbij alle waarneembare koolzuur-ontwikkeling op-

1) Ann. Chim. et Phys. [1] 63, p. 219.

houdt, en voert men nu waterdamp of lucht met snelheid over het marmer heen, dan begint de koolzuur-ontwikkeling op nieuw; deze houdt op, wanneer men den stroom verbreekt, ontstaat op nieuw, wanneer men den stroom herstelt.

Ook JACQUELAIN ¹⁾ heeft carbonaten ontleed in een stroom van waterdamp bij temperaturen, waarbij zij in gewone lucht bestendig zijn; maar zijne proeven zijn niet even beslissend, als die van GAY-LUSSAC, ten einde den invloed van waterdamp, met snelheid over eene verbinding voortgeleid, op hare ontleding te bewijzen. Koolzure baryt verliest koolzuur in de roode gloeihitte onder den invloed van een stroom waterdamp. Maar hier ontstaat $BaO.HO$; de scheikundige reactie tusschen $BaO.CO_2$ en HO bewerkt de ontleding, niet de bloote warmte geholpen door den gas-stroom. Even zoo kan men de ontleding van koolzure magnesia, koolzuur loodoxyde, enz., die onder de bedoelde omstandigheden bij betrekkelijk lage temperaturen worden ontleed, toeschrijven aan het ontstaan van hydraten of van basische carbonaten.

Wij hebben ons dus alleen bezig te houden met de proef van GAY-LUSSAC; zij is een duidelijk bewijs voor den invloed van een scheikundig onwerkzamen gas-stroom van bepaalde snelheid ²⁾ op het ontledings-proccs eener niet-vlugtige verbinding. Welke rol nu vervult de beweging van waterdamp of lucht bij de ontleding van koolzuren kalk? Is men verplicht op grond der beschreven proef aan te nemen, dat zij in staat is $CaO.CO_2$ te ontleden

1) Ann. Chim. et Phys. [3] 32, p. 211 en 421.

2) Wanneer lucht langzaam over een carbonaat heenstrijkt, dan heeft dit geen invloed op de ontleding; dit is uit ons eigen onderzoek gebleken (p. 90).

bij temperaturen, waarin de warmte zonder gas-stroom CaO.CO_2 niet vermog scheikundig te veranderen; of in het algemeen: vermog een gas-stroom, met snelheid over eene verbinding gelcid, hare ontledings-temperatuur te verlagen? De proef van GAY-LUSSAC lost deze vraag niet op; het optreden van ruime hoeveelheden koolzuur in de donker roode gloeihitte, wanneer water of lucht snel over CaO.CO_2 wordt voortbewogen, terwijl die ruime ontwikkeling niet wordt waargenomen, wanneer geen gas-stroom wordt aangewend, is geen bewijs dat deze verbinding in de donker roode gloeihitte volkomen bestendig is. Een gering verlies van koolzuur, gedurende den tijd der proef (zonder gas-stroom), bij die temperatuur, was onder de omstandigheden, waarin GAY-LUSSAC zijne proef genomen heeft, door de waarneming niet te constateren. De genoemde scheikundige zelf acht de bestendigheid van CaO.CO_2 door een gas-stroom niet gewijzigd, maar verklaart zijne proef eenvoudig door een mechanische werking van waterdamp of lucht op het carbonaat, terwijl het onbestendig is. „Quand le carbonate de chaux,” zegt hij, „exposé à la chaleur, est arrivé au point de commencer à se décomposer, il se forme autour de lui une atmosphère d'acide carbonique, qui presse sur l'acide restant en combinaison, en sorte que celui-ci, pour se dégager, doit vaincre la pression de cette atmosphère. Or cela ne peut avoir lieu qu'en élevant davantage la température, ou bien en enlevant l'acide carbonique en faisant le vide, ou bien encore en le déplaçant soit par la vapeur d'eau, soit par tout autre fluide élastique, tel que l'air atmosphérique.”

Derhalve eene versnelling van de ontleding, ingetreden bij eenvoudige verwarming, geen bewerken van de ontleding zelve door de beweging van het gasvormige medium,

bij eene temperatuur, waarin CaO.CO_2 onder de gewone luchtdrukking in eene atmospher in rust volkomen bestendig is.

h. Invloed van den physischen toestand eener verbinding op hare ontleding.

Elke verbinding, op het oogenblik harer ontleding, verkeert in een bepaalden physischen toestand. Kwikoxyde is een vast ligchaam, salpeter eene vloeistof, ammoniak een gas bij temperaturen, waarin zij onder den normalen luchtdruk in hunne bestanddeelen worden gescheiden. Maar een en dezelfde verbinding kan in verschillende physische toestanden voorkomen, hetzelfde ligchaam blijven in scheikundigen zin, ofschoon bedield met andere natuurkundige eigenschappen. Ook hare ontleding kan bij verwarming telkens in andere physische toestanden treden, en door dat verschil in physische gesteldheid hetzij gewijzigd, hetzij geheel van karakter veranderd worden. Wij zagen er reeds een voorbeeld van bij de zamengestelde gassen. Een vlugtige verbinding, die zich bij verwarming uitzet, zal zich in vele gevallen scheikundig geheel anders tot de warmte verhouden, dan dezelfde verbinding onder constant volumen ontleed (p. 145).

Ligchamen die smelten, voordat zij in bestanddeelen uiteenvallen, zooals nitraten, chloraten, enz. bieden gewoonlijk in physischen zin weinig verscheidenheid aan bij de temperatuur, waarin warmte hen scheikundig verandert. Het zijn homogene vloeistoffen, waaruit meestal een gasvormig ontledings-product ontwijkt. Verbindingen daarentegen, die als vaste ligchamen ontleding ondergaan, zooals vele carbonaten, sulfaten, oxyden, enz. komen dikwerf in dien vasten staat in verschillende physische toestanden

voor. De verbinding van koolzuur en kalk ontleed in amorphen toestand als krijt, in elk zijner beide kristalvormen, als kalkspath of arragoniet; krijt, kalkspath en arragoniet elk op hunne beurt ontleed in poedervorm, als grove korrel, of in compacte massa, ziedaar reeds, onder vele andere, negen verschillende physische toestanden, die invloed op het ontledings-proces van CaO.CO_2 kunnen uitoefenen. Dat verschil nu in physische gesteldheid, hetwelk in vasten staat ontleedbare lichamen kunnen vertoonen, en den invloed er van op hunne ontleding wenschen wij hier nader ter sprake te brengen. Vooral twee zaken komen hier in aanmerking: de *kristalvorm* en de *graad van verdeling*.

1°. *Invloed van den kristalvorm.*

Menige verbinding is *polymorph*. Reeds noemden wij koolzuren kalk, maar ook andere lichamen, kwikoxyde, kwik-sulfid, zwavelantimon, basisch koolzuur koperoxyde, onzijdige koolzure magnesia, enz. kent men in den amorphen en in den kristalynen toestand. Geen dier verbindingen vertoonde tot dusverre in hare verschillende vormen verschil in scheikundige eigenschappen; het zijn dus modificatiën van in scheikundigen zin een en hetzelfde ligchaam, niet verschillende verbindingen onderling isomeer¹⁾. Hun verschil in physische gesteldheid is duidelijk gebleken; niet alleen de vorm, maar ook de digtheid, soortelijke warmte, smelthitte, enz. der verbinding wordt vaak een geheel andere in een andere modificatie. Of echter die

1) Isomere lichamen daarentegen zijn: amorph en kristalyn ijzeroxyde, amorphe en kristallyne aluinaarde, amorph en kristalyn arsenigzuur, enz., want bij hen is een sprekend verschil in scheikundige eigenschappen door de waarneming geconstateerd. Doch hierover nader in het derde hoofdstuk.

verscheidenheid in vorm gepaard gaat met een verschil in bestendigheid voor een en dezelfde verbinding, is weinig onderzocht, en slechts uit enkele verstrooide waarnemingen nader toe te lichten.

H. ROSE ¹⁾ ontleedde achtereenvolgens het kunstmatig bereide en amorphe koper-carbonaat, $\text{CuO.CO}_2 + \text{CuO.HO}$, en kristallyn malachiet van Gumeschefkoi van volkomen gelijke samenstelling. Het eerste verloor bij 200° in vier dagen tijds al zijn koolzuur ²⁾. Uit de kristallyne verbinding daarentegen ontwijkt bij 200° geen spoor koolzuur; dit geschiedt eerst bij 220° . Magnesiet, d. i. kristallyn MgO.CO_2 , zoo als het in de natuur wordt aangetroffen, is, volgens ROSE ³⁾, volkomen bestendig bij 300° ; het amorphe carbonaat daarentegen, langs den natten weg verkregen, wordt in vier dagen tijds bij die temperatuur nagenoeg geheel ontleed. Ook Weissbleierz of kristallyn PbO.CO_2 behoudt zijn koolzuur bij temperaturen, waarin het amorphe en bij 160° gedroogde neerslag van gelijke samenstelling ⁴⁾ zich reeds in staat van ontleding bevindt. Misschien is ook hiertoe te brengen de reeds oude waarneming van FARADAY ⁵⁾, dat carbonas, sulfas en phosphas sodae, zouten die, fijn verdeeld, bij de gewone temperatuur hun kristalwater verliezen, in drooge of met waterdamp onverzadigde lucht *niet* verweeren, wanneer zij in groote, gave en ongeschonden kristallen in een open schaal, zelfs jaren lang, worden bewaard. De minste onregelmatigheid echter in de kristaloppervlakte, een kleine spleet

1) Pogg. Ann. 84, p. 466.

2) Vergelijk p. 89.

3) Pogg. Ann. 83, p. 417.

4) Vergelijk p. 87 en 88.

5) Pogg. Ann. 33, p. 186.

of kneuzing, dus een verbreken van den regelmatigen vorm, doet onmiddelijk de ontleding intreden.

Derhalve een grootere mate van bestendigheid in den kristalijnen toestand dan in den amorphen, hierin komen de vermelde feiten alle overeen.

Waarom biedt een kristallyne verbinding meer weerstand aan de ontledende kracht der warmte dan haar amorphe modificatie, ofschoon men mag aannemen, dat de scheikundige weerstanden, die de warmte te overwinnen heeft, in beide gelijk zijn ¹⁾? Een antwoord op deze vraag is moeilijk te geven, daar onze kennis aan de inwendige krachten, die de kleinste deeltjes der lichamen beheerschen, zoo hoogst gebrekkig is. Misschien is in de rangschikking der zamengestelde moleculen eener verbinding in een bepaalde orde, volgens een vaste wet, de reden te zoeken van haar grootere bestendigheid in den kristal-toestand. Deze schept een nieuwen physischen weerstand, die in het amorphe ligchaam ontbreekt, en bij de ontleding moet worden overwonnen, en wel ten koste van een grootere hoeveelheid warmte. De ontleding van het kristal zal derhalve bij een hoogere temperatuur intreden, dan ingeval der amorphe modificatie, en bij een gegeven temperatuur, waarin beide onbestendig zijn, minder snel worden volbragt.

Bij verbindingen die, even als koolzure kalk, in verschillende stelsels kunnen kristalliseren, zijn de physische moleculen in den eenen kristalvorm volgens een andere wet gerangschikt dan in den tweeden, en het is nu hoogst

1) Dit toch wordt ons gewaarborgd door de volkomen overeenkomst in scheikundige eigenschappen, die verbindingen, gelijk wij ze hier bedoelen (verg. p. 162), in hare beide vormen vertoonen.

waarschijnlijk, dat de warmte bij de ontleding van kalkspath b. v. een anderen physischen weerstand heeft te overwinnen dan bij arragoniet, dat derhalve in het algemeen dimorphe verbindingen in hare beide vormen verschil in ontledings-temperatuur, en dus in bestendigheid zullen vertoonen.

2°. *Invloed van den graad van verdeling.*

Een stuk compact krijt wordt minder snel caustiek gebrand, dan een gelijke gewichtshoeveelheid in fijn verdeelden toestand bij dezelfde temperatuur; een kalkspathkristal minder snel, dan hetzelfde kristal tot poeder gebragt. Zoo is het ook met andere verbindingen, die men in min of meer compacten toestand door hitte ontleedt. Gewoonlijk wordt in denzelfden tijd des te meer van de verbinding ontleed, hoe fijner de massa is verdeeld, hoe losser de physische samenhang der moleculen. In een compacte massa belet de druk, dien naburige molecuulaggregaten op elkander uitoefenen, het uittreden van het vlugtige bestanddeel, dat ten gevolge van ontleding ontstaat. Dien weerstand moet de warmte overwinnen, en het is duidelijk, dat bij een bepaalde temperatuur de voortgang der ontleding zoo niet gestuit, althans aanmerkelijk vertraagd wordt, hetgeen door de waarneming ten volle wordt bevestigd. De moleculen, die zich aan de oppervlakte der compacte massa bevinden, zijn ontheven van den druk, die in haar binnenste heerscht, deze worden dus in hunne ontleding niet gehinderd. Hieruit volgt, dat de ontledings-temperatuur onafhankelijk zijn zal van den graad van verdeling eener vaste verbinding, waaruit bij verhitting een gasvormig bestanddeel ontwijkt; alleen de voortgang der ontleding zal er door worden gewijzigd.

In het algemeen kan men zeggen, dat in een *amorphe*

en zooveel mogelijk *fijn verdeelde* verbinding de physische weerstanden, die de warmte bij de ontleding te overwinnen heeft, tot een minimum zijn gereduceerd; dat derhalve de ontledings-verschijnselen, in dien toestand waargenomen, het best de *zuiver scheikundige* werking der warmte op in vasten staat ontleedbare lichamen zullen doen kennen.

- i. *De ontledings-producten eener verbinding in verband tot de temperatuur, waarbij de ontleding geschiedt.*

Het overwinnen van weerstanden, geboden door scheikundige krachten, ook dikwijls het opwekken van nieuwe verwantschappen tusschen de zamenstellende elementen, ziedaar de wijze waarop de warmte in verbindingen werkt bij en boven hare ontledings-temperatuur. De ontledingswijze eener verbinding is volkomen bepaald door het aantal en den aard van hare primaire ontledings-producten, die derhalve voor het eerst optreden bij de ontledings-temperatuur. Behoudt echter elke ontleding haar karakter in hogere temperaturen; of is de ontledingswijze van sommige verbindingen afhankelijk van de hoeveelheid warmte, die ter scheikundige verandering wordt aangevoerd? Het is bij deze vraag, dat wij enkele oogenblikken moeten verwijlen.

Wanneer de waarneming leert, dat eene verbinding, ontleed bij warmtegraden ver boven hare ontledings-temperatuur, aanleiding geeft tot de vorming van bestanddeelen, die alle, of slechts voor een deel, verschillen van hare primaire ontledings-producten, dan kan de oorsprong dier nieuwe lichamen tweeledig zijn. Het zijn of secundaire ontledings-producten, bestanddeelen der primaire, dan heeft de ontledingswijze der oorspronkelijke verbinding haar ka-

rakter behouden; of het zijn op hunne beurt primaire ontledings-producten, voortgesproten uit de verbinding zelve, in dat geval heeft de verbinding hare ontledingswijze veranderd.

In bereikbare warmtegraden, hooger dan hunne ontledings-temperatuur, zal kwikoxydul, Hg_2O (primaire ontleding HgO en O) uiteenvallen in Hg en O ; gekristalliseerde sulfas ferrosus, $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + 7 \text{ aq.}$ (primaire ontleding $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + 4 \text{ aq.}$ en water¹⁾) in SO_2 , SO_3 , Fe_2O_3 en HO ; nitras potassae, $\text{KO} \cdot \text{NO}_5$ (primaire ontleding $\text{KO} \cdot \text{NO}_3$ en O) in N , O en KO ; chloorammonium, NH_4Cl (primaire ontleding NH_3 en HCl) in N , H en HCl , enz. Het is duidelijk, dat het verschil in bestanddeelen, optredende bij de ontledings-temperatuur en bij eene temperatuur verre daarboven, te wijten is aan een secundaire ontleding van een der primaire ontledings-producten. De ontleding der oorspronkelijke verbindingen zelve heeft haar karakter behouden, bij welke temperatuur die ontleding ook moge geschieden. In het algemeen mag men aannemen, dat elke verbinding, die gedurende de primaire ontleding een zekere hoeveelheid warmte absorbeert, hare ontledingswijze behoudt, hoe veel warmte men ook moge aanvocren. Haar eerste werk is de zamengestelde moleculen der verbinding elk op hunne beurt in primaire bestanddeelen te scheiden; deze laatste, voor zoover zij in aanraking blijven met de warmtebron, gaan voort zich in temperatuur te verhoogen, en worden ten slotte, zoo het ontleedbare verbindingen zijn, op hunne beurt in

1) Dit geschiedt reeds in de gewone temperatuur; eerst bij 48° verliest $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + 4 \text{ aq.}$ wederom water. Zie G. J. MULDER, Bijdragen tot de geschiedenis van het scheik. gebonden water, p. 140.

nieuwe ligchamen ontleed. Nitras potassae b. v., in een witgloeienden kroes geworpen, bereikt snel de temperatuur (roode gloeihitte), waarbij de primaire ontleding plaats grijpt; maar op hetzelfde oogenblik ondergaat de temperatuurs-verhooging van KO.NO_3 eene vertraging, want niet al de warmte, die zich blijft mededeelen, wordt hier toe aangewend, daar zij dient tot de ontleding van die zoutdeeltjes, welke nog niet in KO.NO_3 en zuurstof zijn gescheiden. Geen deeltje salpeterzure potasch kan de witte gloeihitte bereiken, zonder vooraf in KO.NO_3 en O gescheiden te worden. Zoo lang de ontleding duurt, wordt de temperatuurs-verhooging belet. Het primaire ontledings-product KO.NO_3 , eenmaal gevormd, rijst voortdurend in temperatuur en bereikt in den kroes weldra den warmtegraad, waarbij ook zijne ontleding begint.

Het optreden van bestanddeelen, andere dan de primaire ontledings-producten der verbinding, en van deze laatste niet af te leiden als producten van secundaire ontleding, een geheele omkeering derhalve van de primaire ontledingswijze der verbinding, is tot dusverre bij anorganische ligchamen weinig voorgekomen. Een merkwaardig voorbeeld is het cyanwaterstofzuur ¹⁾, CyH . In de gewone temperatuur is het reeds onbestendig en ondergaat een complexe ontleding; een zwart bruine massa scheidt zich af, en tevens ontstaan ammoniak-verbindingen. Geleid door een gloeiende buis, treden op als bestanddeelen cyan, waterstof, een weinig stikstof en kool. Hier denkt men niet aan een secundaire ontleding, maar de ontleding zelve der oorspronkelijke verbinding is van natuur veranderd. Deeltjes cyanwaterstof hebben de

1) Vergelijk p. 20 en 128.

gloeihitte kunnen bereiken, zonder de ontleding te ondergaan, die na verloop van veel tijd in de gewone temperatuur plaats vindt; in de gloeihitte zelve heeft de warmte een andere scheikundige werking voortgebracht, dan bij de ontledings-temperatuur van genoemde verbinding.

De reden, waarom op het gebied der anorganische scheikunde zich tot dusverre slechts weinig gevallen hebben opgedaan eener totale omkeering van het ontledings-proces bij hoogere temperaturen, schijnt vooral hierin gelegen, dat anorganische verbindingen meestal een eenvoudige samenstelling bezitten, en hare elementen slechts voor een gering aantal combinatiën tot nieuwe lichamen vatbaar zijn, die bestendiger zijn dan de oorspronkelijke groep zelve; want alleen in meer bestendige producten kan eene verbinding door warmte worden ontleed. De ontledingswijze behoudt haar karakter in den regel door alle temperaturen heen. Organische lichamen daarentegen bezitten in de tallooze verscheidenheid, waarin hunne elementen, C, H, N, O, telkens tot nieuwe verbindingen kunnen zamentreden, een grond voor de afhankelijkheid hunner ontledingswijze van de temperatuur, waarbij de reactie geschiedt. De drooge destillatie van zoowel vluchtige, als niet-vluchtige, organische groepen bij verschillende temperaturen, levert dan ook hiervoor het sprekende bewijs.

k. *De ontledings-producten eener verbinding in verband tot hare samenstelling.*

Wanneer warmte lichamen ontleedt, zijn de producten dier ontleding of *elementen*, of goed gevormde scheikundige *verbindingen* van een andere samenstelling dan de oorspronkelijke, waaruit zij geworden zijn. Dikwijls zijn deze

laatste meer eenvoudige lichamen; in elk geval bezitten zij een grootere mate van bestendigheid dan de zamen-gestelde groep, die bij verwarming scheikundig is veranderd.

N, H bestanddeelen van NH_3 ; H, O van HO; Au, Cl van AuCl_3 ; O van CuO.SO_3 of KO.NO_5 , enz., ziedaar elementen als producten van ontleding.

BaO bestanddeel van BaO_2 ; SO_2 van SO_3 ; PO_5 van P_2O_5 ; KO.NO_3 van KO.NO_5 , enz., ziedaar nieuwe verbindin-gen uit de oorspronkelijke ontstaan, terwijl het aantal der zamenstellende elementen behouden is gebleven; alleen hunne gewigtsverhouding is een andere geworden.

Eindelijk CO_2 , CaO bestanddeelen van CaO.CO_2 ; SO_2 , CuO van CuO.SO_3 ; NH_3 , HCl van NH_4Cl , enz., derhalve verbindingen van een meer eenvoudige zamenstelling; zij bestaan uit minder elementen dan de groep, die ter ontleding is verwarmd.

Hieruit nemen wij aanleiding tot eene rangschikking van alle ontleedbare lichamen onder twee groote rubrieken, die wij elk afzonderlijk in verband tot het onderwerp, dat wij in deze § wenschen te bespreken, kortelijk zullen nagaan.

I. *Verbindingen, waarvan ten minste één der bestanddeelen uit een gelijk aantal elementen bestaat, als de oorspronkelijke groep.*

Onder vele noemen wij:

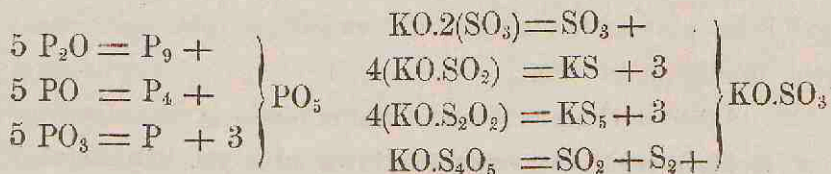
	bestanddeelen.
Phosphoroxyste, P_2O	PO_5 , P.
Kwikoxydul, Hg_2O	HgO , Hg.
Mangaan-peroxyde, MnO_2	Mn_2O_3 , O.
Tetrathionas potassae, $\text{KO.S}_4\text{O}_5$	KO.SO_3 , SO_2 , S.
Sulfis potassae, KO.SO_2	KO.SO_3 , KS.
Sulfas cobalti ¹⁾ , $\text{CoO.SO}_3 + 7 \text{ aq.}$	$\text{CoO.SO}_3 + 2 \text{ aq.}, \text{HO}$

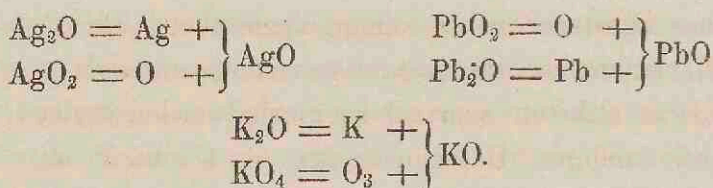
1) G. J. MULDER, Bijdrag. tot de gesch. v. h. scheik. geb. water, p. 69.

Deze ligchamen hebben één gemeenschappelijk kenmerk. De elementen, waaruit zij bestaan, kunnen zich op meer dan ééne wijze tot een goed gevormde scheikundige verbinding combineren. De elementen S, O, K, behalve tot KO.SO_2 , nog tot KO.SO_3 , $\text{KO.S}_2\text{O}_2$, $\text{KO.S}_4\text{O}_5$, enz.; P en O, behalve tot P_2O , nog tot PO_5 , PO_3 ; Mn en O, behalve tot MnO_2 , nog tot Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , enz.; Co, O, S en H, behalve tot $\text{CoO.SO}_3 + 7 \text{ aq.}$, nog tot $\text{CoO.SO}_3 + 6 \text{ aq.}$, $\text{CoO.SO}_3 + 2 \text{ aq.}$ en $\text{CoO.SO}_3 + \text{ aq.}$ Van daar dat bij de ontleding producten kunnen worden gevormd, die in het aantal der samenstellende elementen volkomen overeenkomen met de oorspronkelijke verbindingen.

Onder de verschillende combinaties nu, waarin zich twee of meer elementen kunnen verbinden, bestaat er altijd ééne, die bestendiger is, dan al de overige; daarin gaan dan ook in den regel de laatstgenoemde bij verwarming over. Het is een gemeenschappelijk ontledingsproduct van al de andere verbindingen, die uit dezelfde en evenveel elementen zijn zamengesteld; het is de verbinding, die zich bij voorkeur, ook langs andere wegen, uit de samenstellende elementen vormt.

Phosphorzuur is onder de zuurstofverbindingen van phosphorus de meest innige, die het liefst uit P en O ontstaat, alle andere gaan daarin over. Zwavelzure potasch is de meest krachtige combinatie van S, O en K, alle andere hebben KO.SO_3 tot ontledingsproduct; zoo ook met de andere groepen, in het volgende schema vereenigd:





Dat gemeenschappelijk bestanddeel nu eener geheele reeks van verbindingen, alle bestaande uit dezelfde elementen, en zelf daartoe behoorende, kan onmogelijk, met betrekking tot zijn eigen ontleedbaarheid, onder I worden gerangschikt. Zijne ontledingswijze is gekenmerkt door het optreden van bestanddeelen, alle van een meer eenvoudige samenstelling dan de primitieve groep, want het is de meest bestendige verbinding der bedoelde reeks; eene verbinding, die minder bestendig is, kan het niet tot ontledings-product erlangen. PO_5 zal zich bij voldoende hitte scheiden in P en O; KO.SO_3 in SO_2 , O en KO; AgO in Ag en O, enz. Van hare reeksen is elk dier verbindingen, als de meest bestendige, de eenige, die tot de II klasse behoort.

II. *Verbindingen, wier bestanddeelen alle uit minder elementen bestaan, dan de oorspronkelijke groep, derhalve van meer eenvoudige samenstelling.*

Deze klasse is de meest talrijke. Zij omvat:

1°. Alle lichamen die uiteenvallen uitsluitend in *elementen*. Alleen *binair* verbindingen vertoonen deze ontledingswijze en daaronder tot dusverre slechts weinige: NH_3 , AsH_3 , SbH_3 , HO, NO, de oxyden van kwik en der edele metalen, de zwavel- en halogeen-verbindingen van goud en platina (en analogen), enkele alliages van metalen, amalgamata, enz.

2°. Vele lichamen, wier bestanddeelen zijn *elementen* en *verbindingen*. Zwavelzure zouten die in SO_2 , O en

oxyde, nitraten die in ondersalpeterzuur, zuurstof en oxyde, bromaten die in zuurstof en broommetaal, nitriten die in stikstof, zuurstof en oxyde worden ontleed, en zoo vele andere. Het zijn in den regel zouten, waarvan het zuur in vrijen staat onbestaanbaar is bij de temperatuur hunner ontleding; de elementen, die bij de ontleding optreden, zijn ook ontledings-producten van het vrij gedachte zuur. Dit is echter niet altijd het geval. Zwavelzuur platinumoxyde valt uiteen in SO_3 , Pt en O. Hier treedt het zuur onveranderd als ontledings-product op; platinumoxyde is de groep, die bij de temperatuur der ontleding van het sulfaat onbestaanbaar is; de ontwikkeling van zuurstof staat hiermede in verband.

3°. Alle andere lichamen, die uiteenvallen uitsluitend in *verbindingen*. Koolzure zouten in koolzuur en oxyde, sommige zwavelzure zouten in anhydrisch zwavelzuur en oxyde, gehydrateerde lichamen in de watervrije verbinding en in water, chloorammonium in ammoniak en chloorwaterstof, enz.

Een algemeene opmerking ten slotte die de geheele klasse geldt, waarmede wij ons hier bezig houden. Daartoe behooren lichamen die de *eenige* verbindingen zijn, waartoe hare zamenstellende elementen tot dusverre verbindbaar waren. N en H zijn in verbinding alleen bekend als NH_3 ; Sb en H uitsluitend als SbH_3 ; N, H, Cl alleen als NH_4Cl , enz. Hunne ontleding in producten, alle van meer eenvoudige zamenstelling, maakt het dus, volgens hetgeen wij hierboven hebben gezien, hoogst waarschijnlijk, zoo niet zeker, dat een tweede verbinding tusschen die elementen, bestendiger dan de bekende, bij hoogere temperaturen onbestaanbaar is. De overige lichamen daarentegen, die tot II zijn terug te brengen, zijn de meest bestendige onder

al de andere bekende combinatiën hunner elementen. HO is bestendiger dan HO₂; PO₅ bestendiger dan P₂O, PO, PO₃; KO.SO₃ dan KO.SO₂, enz. Hunne ontledingswijze in ligchamen van meer eenvoudige samenstelling is derhalve noodzakelijk.

Scheikundige verbindingen, die aanleiding geven tot het ontstaan van een gelijk aantal ontledings-producten, waaronder de in aard verschillende scheikundig analoge ligchamen zijn, bezitten dezelfde ontledingswijze. Aan de verbindingen zelve kent men een analoge samenstelling toe. Vele carbonaten (koolzure kalk, koolzuur loodoxyde, koolzuur zilveroxyde) scheiden zich in koolzuur en metaal-oxyde; hunne samenstelling drukt men uit door RO.CO₂. Sommige sulfaten (zwavelzuur koperoxyde, zwavelzuur cadmiumoxyde) vallen uiteen in zwaveligzuur, zuurstof en metaal-oxyde; men geeft hun de formule RO.SO₃.

Omgekeerd mag men niet afleiden uit de analogie in scheikundigen zin, die verbindingen onderling vertoonen, dat zij alle op volkomen gelijke wijze worden ontleed. Hiervan leveren de onzijdige koolzure en vooral de zwavelzure zouten merkwaardige voorbeelden.

FeO.CO₂ valt uiteen in CO₂, CO, Fe₂O₃.

MnO.CO₂ " " " CO₂, CO, Mn₂O₃.

Daarentegen CaO.CO₂ en de groote meerderheid der neutrale carbonaten in CO₂ en metaal-oxyde.

PtO.SO₃ scheidt zich in SO₃, O, Pt.

ZnO.SO₃ " " " SO₂, SO₃, O, ZnO.

CuO.SO₃ " " " SO₂, O, CuO.

HgO.SO₃ " " " SO₂, O, Hg, Hg₂O.SO₃.

AgO.SO₃ " " " SO₂, O, Ag.

FeO.SO₃ " " " SO₃, SO₂, Fe₂O₃.

Derhalve zes sulfaten, waarvan elk zich op een andere wijze ontleedt. De oorzaak van dit verschijnsel is natuurlijk te zoeken in de verscheidenheid der metalen, die in genoemde verbindingen voorkomen. Hun scheikundige eigendommelijkheid bepaalt en de temperatuur en den aard der ontleding.

Onze beschouwing sluiten wij met de volgende vraag: Is de ontledende werking der warmte een eenvoudige, zoodat de primaire ontledings-producten eener verbinding op eenvoudige wijze uit de formule van het oorspronkelijke ligchaam zijn af te leiden?

In de meeste gevallen kan hierop het antwoord bevestigend zijn. De ontleding, bij verbitting ingetreden, bestaat in *één* enkele metamorphose van de oorspronkelijke verbinding; al de deeltjes van het ligchaam, dat bij een bepaalde temperatuur in staat van ontleding verkeert, worden op één en dezelfde wijze scheikundig veranderd, doen dezelfde ontledings-producten ontstaan. Zamengestelde moleculen CaO.CO_2 scheiden zich uitsluitend in CaO en CO_2 ; een quantum FeO.CO_2 nooit anders dan in CO_2 , CO en Fe_2O_3 ; elk deeltje CuO.SO_3 altijd in SO_2 , O en CuO , enz.

Echter niet alle lichamen schijnen een dergelijke eenvoudige ontleding, slechts op *ééne* wijze daaruit af te leiden, bij verwarming te ondergaan. Hiertoe behooren enkele, waarvan de elementen, drie of meer in getal, zich onderling door verschillende combinatiën tot een groot aantal nieuwe verbindingen kunnen zamenstellen, bestendiger dan de oorspronkelijke verbinding zelve. Nitras ammonii en chloras potassae zijn hiervan sprekende voorbeelden.

Van nitras ammonii kan men zich zes ontledingswijzen denken, die alle aanleiding geven tot producten, meer bestendig dan nitras ammonii zelf.

- I. $\text{NH}_4\text{O.NO}_5 . = 2 \text{NO} + 4 \text{HO}.$
 II. $\text{NH}_4\text{O.NO}_5 . = \text{NO}_2 + \text{N} + 4 \text{HO}.$
 III. $5(\text{NH}_4\text{O.NO}_5) = 2(\text{NO}_5.\text{HO}) + 18 \text{HO} + 8 \text{N}.$
 IV. $\text{NH}_4\text{O.NO}_5 . = \text{NO}_5.\text{HO} + \text{NH}_3.$
 V. $\text{NH}_4\text{O.NO}_5 . = \text{NO}_4 + \text{NH}_3 + \text{O} + \text{HO}.$
 VI. $5(\text{NH}_4\text{O.NO}_5) = 2 \text{NO}_4 + 2 \text{O} + 20 \text{HO} + 8 \text{N}.$

Het is derhalve wel mogelijk, dat nitras ammonii door warmte te gelijk meer dan ééne metamorphose ondergaat, zoodat een gedeelte zich ontleedt volgens de eene, een ander volgens de tweede, de rest volgens een derde wijze.

Wat leert nu de waarneming? De ontleding van nitras ammonii is naauwkeurig onderzocht door FAVRE en SILBERMANN ¹⁾. Geworpen in een gloeienden platina kroes valt dit zout onder ontwikkeling van warmte en licht uiteen in HO, N, NO₄ en NO₂. Welk verband bestaat er tusschen die bestanddeelen en de oorspronkelijke verbinding? Dat NH₄O.NO₅ zich tusschen 230° en 250° hoofdzakelijk ontleedt volgens I, is algemeen bekend; de bereidingswijze van stikstofprotoxyde is er op gegrond. Ook het optreden van N vindt zijne verklaring in een secundaire ontleding van NO; de warmte-ontwikkeling, daarmede gepaard, bewerkt de waargenomen incandescentie. Maar NO₄ en NO₂ schieten nu over. Zij zijn waarschijnlijk ontstaan ten gevolge eener primaire ontleding volgens II; de ontwikkelde zuurstof (ontledings-product van NO) heeft zich met een deel van het stikstofoxyde verbonden tot NO₄. Dit is ook het gevoelen van FAVRE en SILBERMANN. Zij nemen aan, dat nitras ammonii zich grootendeels ontleedt in NO en HO, voor de rest in NO₂, N en HO; dus een dubbele metamorphose

1) Ann. Chim. et Phys. [3] 36, p. 15.

op hetzelfde oogenblik. MILLON en REISET ¹⁾ nitras ammonii, met platina-spons gemengd, aan temperatuursverhooging blootstellende, namen eene ontleding waar in NO_2 , HO en N , derhalve volgens III. De werking van platina bestond dus niet alleen in eene verlaging der ontledings-temperatuur (de ontleding heeft plaats 70° lager, dan wanneer geen platina wordt aangewend), maar ook in eene verandering der metamorfose, die $\text{NH}_4\text{O.NO}_2$ door den invloed der bloote warmte ondergaat.

Chloorzure potasch staat op dezelfde lijn als salpeterzure ammonia, wanneer men het oog heeft op de verschillende veranderingen, die zij door warmte kan ondergaan. Dit zout valt uiteen bij verhitting in zuurstof, overchloorzure potasch en chloorkalium, ook ontwijkt, volgens WIEDERHOLD ²⁾, steeds een weinig vrij chloor. Het is niet beslist, waarin eigenlijk de ontleding bestaat. Daartoe ware noodig een onderzoek der ontledings-producten bij de ontledings-temperatuur, waarbij de ontleding voor het eerst begint. De temperaturen, waarbij men gewoonlijk zuurstof uit KO.CIO_5 ontwikkelt, zijn veel hooger, en hier kunnen dus secundaire producten optreden. BERZELIUS ³⁾ laat het in het midden. De ontleding volgens de vergelijking



heeft in elk geval plaats; maar de zuurstof kan een ontledings-product zijn van KO.CIO_7 , dus een secundair bestanddeel ⁴⁾ van KO.CIO_5 , of er heeft te gelijk eene ontleding plaats volgens

1) Ann. Chim. et Phys. [3] 8, p. 280.

2) Pogg. Ann. 118, p. 186.

3) Jahresh. BERZ. 24, p. 193.

4) Vergelijk p. 55.



zoodat chloras potassae zich gelijktijdig ontleedt op twee verschillende wijzen, even als dit voor nitras ammonii is aangewezen. Hierbij komt nog de ontwikkeling van vrij chloor, die steeds wordt waargenomen. Misschien ondergaat chloras potassae een drieledige metamorphose bij de temperatuur, waarin het zout zich begint te ontleden.

Hiermede is voldoende gewezen op de mogelijkheid, dat verbindingen van complexe samenstelling, wier elementen op meer dan eene wijze zich kunnen combineren tot nieuwe lichamen, bestendiger dan het oorspronkelijke ligchaam zelf, gelijktijdig op meer dan ééne wijze worden ontleed. Hier ontbreekt dus het eenvoudige verband tusschen de bestanddeelen en de formule der oorspronkelijke verbinding, dat bij lichamen van minder complexe samenstelling, of waarvan slechts ééne ontledingswijze denkbaar is, gemakkelijk is aan te wijzen.

2°. Explosieve ontleding.

a. In het algemeen.

De nog kleine, doch uiterst merkwaardige en weinig gekende groep van natuurverschijnselen, die men gevoegelijk onder den naam van *explosieve ontleding* kan zamenvatten, is gekenmerkt door haar abnormale natuur. In menig opzigt wijken zij van de bij verreweg de meeste lichamen geconstateerde, gewone of normale ontleding af, die wij tot nu uitsluitend hebben besproken. Een kort overzicht te geven der explosieve ontleding, bij verwarming

ingetreden, maar alleen, voor zoo ver zij van de gewone verschilt, stellen wij ons hier en in het volgende voor.

Wanneer men verbindingen, die zich op normale wijze ontleden, zoo als ammoniak of koolzuren kalk, aan hooge temperaturen blootstelt, waarin hunne ontleding krachtig plaats vindt, dan verloopt een waarneembare tijd, voordat de ontleding is volbragt, voordat de *geheele* hoeveelheid der verhitte verbinding in hare bestanddeelen is gescheiden. Ammoniakgas, door een porceleinen buis geleid bij 1040°, zoo als DEVILLE ¹⁾ onlangs heeft gedaan, wordt partioel ontleed (slechts 61% valt uiteen in N en H), d. i. de tijd, gedurende welken de door de buis geleide NH₃ hare temperatuur heeft bezeten, is niet voldoende geweest om de totale ontleding te bewerken; eerst na herhaald doorvoeren is deze te verkrijgen. Even zoo koolzure kalk; hoe sterk men ook gloeije, de ontleding is slechts na een voor waarneming vatbaar tijdsverloop te volbrengen; hoe meer van de verbinding aan een hoogen warmtegraad wordt blootgesteld, hoe meer tijd tusschen het begin en het einde der ontleding zal verlopen.

Bij de *exploderende* stoffen verhoudt het zich anders. De explosieve ontleding begint en is volbragt op hetzelfde oogenblik, of juister uitgedrukt: de explosieve ontleding, eenmaal ingetreden, plant zich zoo snel voort, dat het den schijn heeft, alsof de werking oogenblikkelijk ware. Tijd tusschen het begin en het einde der ontleding verloopt immer, want elke natuur-werking kost tijd; maar hij ontsnapt, door zijn korten duur, aan de waarneming, vandaar de schijn van oogenblikkelijkheid. Het plotse-linge, het schijnbaar geen tijd kosten der ontleding, is

1) Vergelijk p. 126.

de oorzaak der explosie. Schietkatoen in elke hoeveelheid, in aanraking met een brandend ligchaam, valt onmiddelijk uiteen in gasvormige bestanddeelen; de verbinding wordt in een enkel oogenblik in haar bestaan opgeheven, daarom noemt men het een exploderende stof.

Eene explosie gaat gewoonlijk gepaard met een hevigen knal (ontploffing, Verpuffung) of een waarneembaar geluid van minder intensiteit (geruisch, gesis, Verzischung). Dit is echter een secundair verschijnsel, waarvan de verklaring in verband staat tot de ruime gasontwikkeling, die bij elke explosie optreedt. Wij hebben ons alleen bezig te houden met den ontzaggelijk korten duur der explosieve ontleding, het hoofdkenmerk, waardoor zij zich van een gewone ontleding onderscheidt.

Van elke exploderende verbinding kan men de explosie bewerken, door ze aan den invloed van warmte bloot te stellen. De onder genoemde omstandigheden volbragte ontleding is dus even goed aan de verwarming tot een bepaalde temperatuur toe te schrijven, als de ontleding van ammoniak of koolzuren kalk in de gloeihitte. Chloorstikstof explodeert bij 96° — 100° , knal-platina bij 214° , zwavelstikstof bij 157° , enz. Maar het is genoeg bekend, dat niet alleen temperatuurs-verhooging, maar ook andere invloeden, zooals het eenvoudige contact met een ander ligchaam, de geringste schudding of stoot (niet een hamerslag of dergelijke, want hier is de door den slag ontwikkelde warmte de oorzaak der ontleding) in staat zijn de explosie te weeg te brengen. Chloorstikstof in aanraking met een geconcentreerde alcali-oplossing, onderchlorig-zuur, in een gesloten glazen buis door eene vijlstreek in trilling gebragt, ontploffen onder hevigen knal. Hier heeft men zonder twijfel te doen met verschijnselen van

een andere orde, dan de gewone ontledings-verschijnselen, die bij verwarming intreden. Zij leveren het bewijs voor het ligt verstoorbaar evenwigt, waarin de elementen in dergelijke verbindingen zamen verbonden zijn, een evenwigt, dat in den regel ook bij geringe temperatuursverhooging wordt verbroken.

Een *explosieve* ontleding is niet de eenige, die explorerende lichamen door warmte kunnen ondergaan. Het is zelfs bij enkele gelukt, een totale ontleding zonder explosie te volbrengen, derhalve bij temperaturen lager dan die, waarin explosie intreedt. Hiervan zijn schietkatoen en overchloorzuur-hydraat merkwaardige voorbeelden. Schietkatoen, dat, aan eene warmte van 230° blootgesteld, dadelijk ¹⁾ explodeert (SCHÖNBEIN en BÖTTGER ²⁾), wordt in de gewone temperatuur, na lang bewaren, geheel ontleed in oxaalzuur, een gomachtig ligchaam en roode dampen van ondersalpeterzuur (HOFFMAN ³⁾ en DE LUCA ⁴⁾). Die ontleding geschiedt sneller bij zachte temperatuursverhooging. Bij 100° — 110° verliest schietkatoen, volgens PÉLOUZE ⁵⁾), in één uur 10% aan gewigt, onder ontwijken van nitreuse dampen. VAN KERCKHOFF ⁶⁾ constateerde een verlies van 30% in vochtige lucht bij 100° , een bewijs voor de ontleedbaarheid van schietkatoen zonder explosie. Overchloorzuur-hydraat ⁷⁾ verkeert reeds bij de gewone tem-

1) Bij lagere temperaturen boven 130° verloopt er eenige tijd, voor dat de explosie intreedt.

2) DINGL. Pol. Journ. 103, p. 217.

3) DINGL. Pol. Journ. 158, p. 237.

4) DINGL. Pol. Journ. 162, p. 135.

5) DINGL. Pol. Journ. 103, p. 225.

6) ERDM. Journ. 40, p. 272.

7) Vergelijk p. 20.

peratuur in een toestand van langzame ontleding; bij 92° is onder groote voorzorgen destillatie mogelijk onder partiële ontleding; sterker verhit treedt er hevige explosie in, even als van chloorstikstof.

Hiermede is reeds genoeg gewezen op het feit, dat niet elke ontleding door warmte van een exploderende verbinding gepaard gaat met het verschijnsel van explosie. Deze schijnt in vele gevallen gebonden aan een bepaalde temperatuur, hooger dan de ontledings-temperatuur der verbinding zelve; is die hoogere temperatuur eenmaal bereikt, dan wordt de nog niet ontleede hoeveelheid der verbinding op de *plotselinge* wijze in hare bestanddeelen gescheiden, die wij hierboven hebben aangegeven.

Nog in een ander opzigt is de explosieve ontleding van enkele verbindingen hoogst merkwaardig. Aan een bepaalde temperatuur blootgesteld, waarin zij kunnen exploderen, geschiedt die explosie niet onmiddellijk, maar na verloop van eenigen tijd. Chloorzure en broomzure ammonia en schietkatoen zijn dergelijke ligchamen; waarschijnlijk vertoonen meer andere hetzelfde verschijnsel, er bestaan echter geen nadere waarnemingen. Chloorzure ammonia in de gewone temperatuur wordt langzamerhand ontleed, en *explodeert* na eenigen tijd (WONFOR¹), even zoo broomzure ammonia (RAMMELSBERG²). Schietkatoen vertoont hetzelfde verschijnsel in hoogere temperatuur, zoo als SCHÖNBEIN en BÖTTGER³) hebben aangewezen. Bij 130° explodeert schietkatoen nooit, bij 150° na 12 minuten, bij 175° na 30 seconden, bij 200° na 12 seconden, bij

1) Phil. Mag. 23, p. 75. Jahresb. BERZ. 24, p. 199.

2) Jahresb. BERZ. 21, p. 58.

3) Pol. Journ. 103, p. 217.

230° oogenblikkelijk. Genoemde ligchamen (vooral is het duidelijk bij chloras ammonii) beginnen zich dus te ontle- den zonder explosie, en eindigen met te exploderen in dezelfde temperatuur. Dus onder schijnbaar gelijke om- standigheden een langzame scheikundige verandering, ge- volgd door een op buitengewone wijze versnelde; voorzeker een vreemd verschijnsel, dat even als zoo menig andere explosieve ontleding op eene verklaring wacht ¹⁾.

Verbindingen, die exploderen op hetzelfde oogenblik, dat de warmte, daaraan medegedeeld, voor het eerst scheikundig werkt, chloorstikstof, onderchlorigzuur, enz.; verbindin- gen, die bij hare ontledings-temperatuur niet exploderen, wel in een hoogere, zoo als schietkatoen, overchlorzuur- hydraat, waterstof-peroxyde, en bindingen, wier ont- leding begint zonder, en eindigt in eene explosie bij de- zelfde temperatuur, chloras, bromas ammonii, enz., ziedaar de drie groepen, waartoe onze beschouwing de bij ver- warming exploderende stoffen heeft teruggebracht.

b. *In verband tot de samenstelling.*

Kenmerken zich de exploderende stoffen door een ze- kere overeenkomst in samenstelling, die in een waarschijn- lijk verband te brengen is tot de nog onbekende oorzaak harer explosieve ontleding? In antwoord op deze vraag merken wij op:

1°. Er bestaan exploderende bindingen, die onder- ling zooveel mogelijk afwijken in samenstelling. In onder-

1) WONFOR neemt aan, waar het geldt chloras ammonii, eene vorming van chloorstikstof (hierin bestaat de *langzame* ontleding van het zout), hetgeen na zijn ontstaan zich onder explosie ontleedt.

chlorigzuur, ClO , en zwavelstikstof, NS_2 , bestaat verschil in de samenstellende elementen.

2°. Verreweg de meeste lichamen, die bij verwarming ontploffen, zijn *stikstofhoudend*. De verbindingen van N met Cl, Br, Jd, S, knalzilver, -platina, -goud, enz., de zoogenaamde nitro-lichamen (schietkatoen, nitromanniet, nitroglycerine, enz.) zijn bekende voorbeelden.

3°. Alle stikstofvrije exploderende stoffen zijn nagenoeg uitsluitend *zuurstofhoudend*: HO_2 , AgO_2 , de verbindingen van chloor met zuurstof, AgO.ClO_5 , AgO.BrO_5 , enz.

Derhalve lichamen zoowel in samenstelling als in scheikundige geaardheid zeer uiteenlopende. Hun abnormale ontledingswijze is het eenige kenmerk, aan allen gemeenschappelijk; te vergeefs zoekt men naar een bestanddeel, element of zamengestelde groep, dat in *allen* voorkomt, en in noodzakelijk verband te brengen is tot de oorzaak der explosie zelve.

Indien dus het explosie-verschijnsel gebonden is aan het aanwezen van een bepaald element in de verbinding, dan is men verplicht aan meer dan één element de eigenschap toe te kennen, om tot de explosie bij te dragen. Meer valt hierover met zekerheid niet te zeggen; wil men verder gaan, en aangeven welke elementen een rol vervullen bij de explosieve ontleding en op welke wijze, dan betreedt men het gebied der hypothese. In de verklaring der nog zoo weinig gekende explosie-verschijnselen kan men zich alleen door waarschijnlijkheids-gronden laten leiden. Tot dusverre heeft men zich weinig met het geven eener gezonde verklaring bemoeid; eene poging daartoe is echter onlangs door DEVILLE aangewend, die wij in 't kort willen vermelden. DEVILLE ¹⁾ neemt aan,

1) Leçons de chimie 1861, p. 235.

dat in alle stikstofverbindingen, die bij verwarming exploderen, de stikstof bijdraagt tot de explosie. Dit element is voorhanden in de verbinding in een anderen toestand (à l'état trempé), dan vrije stikstof; de *plotselinge* overgang van de allotropische stikstof in de gewone onder warmte-ontwikkeling, bij een bepaalde temperatuur, bewerkt de explosie. Deze hypothese, gegrond op de bewezen allotropie van zuurstof, zwavel en phosphorus, en op den eensklapschen overgang van zwavel bij 92° in een nieuwen toestand onder warmte-ontwikkeling (de temperatuur stijgt in eens tot 110°), wint aan waarschijnlijkheid door het jongste onderzoek van PLÜCKER ¹⁾, die op spectraal-analytische gronden eveneens tot eene allotropie der stikstof besluit. Zij omvat in hare verklaring echter alleen een bepaalde groep van ontploffende lichamen; de stikstof-vrije zijn er door uitgesloten. Moet men aannemen, dat de explosieve ontleding der laatstgenoemde, die nagenoeg alle zuurstofhoudend zijn, in verband staat tot de allotropie der zuurstof, welke na de onderzoekingen van SCHÖNBEIN, MEISSNER en anderen niet meer kan worden betwijfeld? Het is duidelijk, dat men tot deze hypothese evenveel regt heeft als DEVILLE tot de zijne, waar het geldt stikstof-verbindingen; beide zijn in staat van de waargenomen verschijnselen eenigermate rekenschap te geven. Ze aan de werkelijkheid te toetsen, blijft aan de toekomst voorbehouden.

Het antwoord derhalve op de door ons in den aanvang gedane vraag, ontkenkend in den algemeenen zin, waarin zij is opgeworpen, kan bevestigend heeten voor bepaalde

1) Verhandlungen des naturhistor. Vereins der Preuss. Rheinlande und Westphalen. Jahrg. 20, p. 38—42 (1863).

groepen van exploderende verbindingen (stikstofhoudende, zuurstofhoudende, enz.) Elke groep schijnt gekenmerkt door een zekere overeenkomst in samenstelling, die in verband staat tot haar abnormale ontleding.

c. *In verband tot de daarmee gepaarde ontwikkeling van warmte en licht.*

Elke explosieve ontleding geschiedt onder warmte-ontwikkeling. Het licht, dat tevens wordt waargenomen, mag men toeschrijven aan dat optreden van warmte; deze brengt de gevormde ontledings-producten tot gloeiing, maakt ze derhalve zelflichtend.

Toen wij handelden over de absorptie van warmte bij de ontleding in het algemeen (p. 93), is gebleken, dat warmte-absorptie alleen te verwachten is bij die verbindingen, wier bestanddeelen direct of langs een omweg onder warmte-ontwikkeling tot het oorspronkelijke ligchaam verbindbaar zijn; in elk ander geval kan even goed warmte ontstaan. Zoo ook bij de exploderende stoffen. Schietkatoen van de samenstelling $C_{24}H_{17}N_5O_{38}$, ontleed door KAROLYI¹⁾ in het vacuum van TORRICELLI, geeft als bestanddeelen: HO, CO₂, CO, C₂H₄, NO₂, N en C, derhalve producten, waaruit schietkatoen niet meer is op te bouwen. De verbinding van acetylene met koper en zuurstof (acétylure cuivreux van BERTHELOT²⁾, $C_4Cu_2H + nCu_2O$, detoneert bij 120° onder vorming van HO, CO₂, een weinig CO, C en Cu, eveneens ontledings-producten voor hereeniging tot het oorspronkelijke ligchaam onvatbaar. De warmte-

1) Pogg. Ann. 118, p. 544.

2) Ann. Chim. et Phys. [3] 67, p. 52.

ontwikkeling, die bij de explosie van genoemde en dergelijke verbindingen optreedt, behoeft niet te bevreemden. Zij kan geheel veroorzaakt zijn door het zamentreden der elementen van het oorspronkelijke ligchaam tot nieuwe verbindingen, zijne zamengestelde ontledings-producten. De som der verbindings-warmten, hier in het spel, kan de overhand hebben boven de hoeveelheid warmte geabsorbeerd op het oogenblik, dat het scheikundig evenwigt der elementen in de oorspronkelijke verbinding wordt verbroken. Eene warmte-ontwikkeling bij de ontleding was derhalve noodzakelijk.

Bij andere exploderende lichamen daarentegen is die warmte-ontwikkeling abnormaal; reeds vroeger noemden wij chloorstikstof, maar ook HO_2 , ClO , ClO_3 , enz. behooren hiertoe. Deze verbindingen kunnen wederom uit hare bestanddeelen worden opgebouwd, en men heeft dus het regt, hier warmte-absorptie en geene warmte-ontwikkeling te verwachten. Het ontstaan van warmte onder de hier genoemde omstandigheden is dus geheel onverklaard, zijn ware oorzaak volkomen verborgen; zij kan alleen worden gegist. DEVILLE brengt die warmte-ontwikkeling in verband tot de door hem aangenomen allotropie der stikstof; de plotselinge overgang van de gebonden in vrije stikstof geschiedt onder hevige warmte-ontwikkeling, even als zwavel van 92° zich eensklaps tot 110° verwarmt, en tevens in een anderen toestand geraakt. Ook deze hypothese van DEVILLE wacht hare bevestiging.

Een abnormale warmte-ontwikkeling wordt niet uitsluitend aangetroffen bij exploderende verbindingen; ook enkele lichamen, die zich op gewone wijze ontleden, doen warmte bij hunne ontleding ontstaan. Stikstof-protoxyde is hiervan het merkwaardige en bekende voorbeeld. Het enkele feit

der abnormale warmte-ontwikkeling staat dus niet in verband tot de oorzaak der explosieve ontleding zelve. Is zij echter geheel zonder invloed op het explosie-verschijnsel? Dit is niet waarschijnlijk, op grond, dat eene verbinding die warmte ontwikkelt, wanneer zij in bestanddeelen uiteenvalt, veel sneller wordt ontleed, dan elke andere die warmte absorbeert. Het ontstaan van warmte bij de ontleding zal bijdragen tot hare versnelling, absorptie van warmte daarentegen tot hare vertraging. De explosie eener verbinding wordt dus stellig bevorderd door de warmte-ontwikkeling, die altijd daarmee gepaard gaat. Ook zullen de hoeveelheden warmte in aanmerking moeten genomen worden, die in een bepaald tijdsverloop door de ontleding worden ontwikkeld. Waar zoo veel warmte optreedt, als bij de ontleding van NO gevormd wordt, bespoedigt zij alleen de ontleding, zonder explosie te doen intreden; waar meer warmte ontstaat, zoo als bij vele exploderende stoffen, bewerkt zij misschien de explosie.

3°. Electrothermische ontleding.

Dat electriciteit warmte kan doen ontstaan, behoeft geene herinnering. De metalen sluitboog, waarmee men een Leidsche flesch ontlaaft, wordt warm, even zoo de koperdraad, die de polen eener galvanische batterij verbindt. Het is bekend, hoe men geleiders, b. v. een dunnen platinadraad, door een galvanischen stroom tot de gloeihitte kan brengen; hier wordt met warmte tevens licht ontwikkeld. De electricische vonk, de galvanische lichtboog bezitten een hooge temperatuur, en zelfs wordt men

door de onderzoekingen van den lateren tijd geleid tot de stelling: *Elk zoogenaamd electrisch lichtverschijnsel is eene warmtebron*. Electriciteit verhit stofdeeltjes, en maakt ze door die verhitting zelflichtend. Vooral op het gebied der spectraal-analyse zijn in de laatste jaren feiten bekend geworden, die voor de groote waarschijnlijkheid dezer uitspraak pleiten. Men is ze verschuldigd aan de waarnemingen van MASSON, VAN DER WILLIGEN, ANGSTRÖM, PLÜCKER, KIRCHHOFF en anderen. Het is echter hier de plaats niet, om over deze zaak uit te wijden. Men vindt ze helder uiteengezet bij DIBBITS, „*de spectraal-analyse*”, p. 9 sqq. en p. 170.

De electrische lichtverschijnselen, die, met het oog op ons onderwerp, vooral aandacht verdienen, zijn 1° de *vonk*, in ruimen zin opgevat, 2° het *electrische licht* opgewekt in de bekende *Geisslersche buizen*.

Tot de vonk, *sensu latiori*, brengen wij de gewone electrische vonk, opgewekt door wrijvings-electriciteit, de inductie-vonk (de openings-vonk der galvanische batterij, en de vonk der inductie-machines) en den galvanischen lichtboog, die niets anders is dan een uiterst snelle opvolging van eene reeks van vonken. De vonk ontstaat door de gloeiing van stofdeeltjes, afkomstig 1° van de electroden, waartusschen, en 2° van de middenstof, waarin de vonk overspringt.

In de Geisslersche buizen, waarin gassen of dampen in uiterst verdunnen staat aanwezig zijn, gloeijen door electriciteit alleen de gas- of dampdeeltjes daarin voorhanden; de materie der electroden neemt geen deel aan het lichtverschijnsel. Dit leeren VAN DER WILLIGEN en PLÜCKER. Deze spreekt het uit in de volgende merkwaardige woorden ¹⁾:

1) Pogg. Ann. 107, p. 505.

„Was ist es was leuchtet, wenn durch den engen Kanal
 „einer Geisslerschen Röhre, die in möglichst evacuirten
 „Zustande Gas oder Dampf enthält, die electriche Ent-
 „ladung hindurch geht?

„Es giebt kein elektrisches Licht ohne ponderablen
 „Träger der leuchtet, es giebt daher überhaupt kein elek-
 „trisches Licht im abstracten Sinne des Worts. In dieser
 „Ueberzeugung bin ich durch alle bisherigen Beobachtun-
 „gen bestärkt geworden. Wie wirkt aber hierbei die
 „Elektricität auf das Gastheilchen? Ich denke bloss Wärme
 „erregend. Die Gastheilchen werden glühend. Die dicke
 „Glasmasse des engeren Theiles der Geisslerschen Röhren
 „erwärmt sich sehr merklich, wenn der Entladungsstrom
 „des Ruhmkorffschen Apparates durch das Gas in dem-
 „selben hindurch geht. Wenn hierbei die Wärme von den
 „zerstreuten Theilchen des Gases, dessen Spannung oft
 „nur durch Bruchtheile eines Millimeters gemessen wird,
 „auf die Masse des Glases sich uebertragen und diese
 „merklich erwärmen soll, wie ungemein stark muss dann
 „nicht die Erwärmung dieser Theilchen seyn.“

Wanneer men in een zamengestelde middenstof (water-
 damp, ammoniak, of dergelijke) een metaaldraad door
 electriciteit tot gloeiing brengt, een electriche vonk doet
 overspringen, of een ander electriche lichtverschijnsel op-
 wekt (volgens de methode van GEISSLER b.v.), en men
 neemt dien ten gevolge ontleding waar van het genoemde
 medium, dan rijst de vraag op: Waaraan is de ontleding
 toe te schrijven, aan de ontwikkelde warmte, aan de
 electriciteit in het spel, aan de materie die gloeit, of aan
 een complexe oorzaak?

Deze vraag is voor ons van gewigt om twee redenen:

1°. Ingeval de volbragte scheikundige werking geheel

of ten deele veroorzaakt is door de ontwikkelde warmte *alleen*, dan verschilt zij niet van elk ander ontledings-verschijnsel, bij *gewone* verwarming verkregen; zij behoort derhalve tot ons onderwerp.

2°. Van menig zeer bestendige verbinding is de electrothermische ontleding verkregen, die tot dusverre bij gewone verwarming ontleed is gebleven. Reeds vroeger (p. 46) noemden wij enkele voorbeelden: HCl , SnCl_2 , TiCl_2 , NO_2 , NO_4 , enz. Heeft de warmte die ontleding bewerkt, dan is het bewijs geleverd van hare onbestendigheid bij de aangewende temperatuur; het getal der tot dusverre ontleede lichamen is er door vergroot.

In sommige gevallen is het niet twijfelachtig, waaraan de waargenomen ontleding is toe te schrijven. Een ijzeren spiraal draad, door den galvanischen stroom tot de gloei-hitte gebragt, ontleedt, volgens het onderzoek van BUFF en HOEMANN ¹⁾, C_2N onder de vorming van gietijzer; NO en CO_2 onder de vorming van ijzeroxyde; CS_2 en HS onder de vorming van zwavelijzer, enz. Een platinadraad, eveneens door electriciteit gloeiende, ontleedt PH_3 onder de vorming van phosphor-platina, daarentegen niet of uiterst traag C_2N , CS_2 en de andere reeds genoemde verbindingen. Hier is de scheikundige geaardheid der materie van den draad, haar vermogen, om bij de ontwikkelde temperatuur zich met een van de bestanddeelen der ontleede gasen te verbinden, de oorzaak der ontleding.

Wanneer echter de vonk, de galvanische lichtboog, die tusschen platina polen overspringt, of het electriche licht in een Geisslersche buis opgewekt, een zamengesteld gas scheikundig verandert, dan is het niet zoo gemakkelijk

1) Ann. Chem. u. Pharm. 113, p. 129.

met juistheid aan te geven, waardoor de volbrachte ontleding is bewerkt. De electrothermische ontleding van *water*, de verbinding in dat opzigt hot meeste onderzocht, levert hiervoor een duidelijk bewijs; zij is eene type, waartoe de ontleding van elk andere verbinding, op gelijke wijze verkregen, is terug te brengen. Daarom achten wij een kort overzicht der verschillende omstandigheden, waaronder men water bij electriche verwarming heeft ontleed, uitermate geschikt om een beeld te geven der electrothermische ontleding in het algemeen.

Op verschillende wijzen is water electrothermisch ontleed; zij laten zich echter alle terugbrengen tot drie methoden, die wij elk afzonderlijk bespreken.

a) *Ontleding door gloeiend platina*. De proef werd het eerst genomen door GROVE ¹⁾. Hij bragt een platinadraad, ingesmolten in het gesloten uiteinde van een omgebogen glazen buis, waarin zuiver en lucht vrij water, door den galvanischen stroom tot de witte gloeihitte. Het den draad omgevende water ging in damp over, en werd voor een deel ontleed; het gevormde knalgas verzamelde zich boven in de buis tot een tamelijk groote gasbel, die bij nadering eener vlam ontplofte. Eenige jaren later heeft ook A. PERROT ²⁾ water door galvanisch gloeiend platina ontleed; hij verkreeg echter minder knalgas dan GROVE, slechts 0.5 CC in drie uren tijds. PERROT bragt een platinadraad tot gloeiing in een snellen stroom waterdamp, GROVE daarentegen in een afgesloten volumen damp; dit geeft rekenschap van het gevonden verschil.

Van waar nu die ontleding? Wanneer men bedenkt:

1) Phil. Mag. 30, p. 58. Ann. Chim. et Phys. [3] 21, p. 129.

2) Ann. Chim. et Phys. [3] 61, p. 173.

1° dat platina, tot smeltens verhit *zonder* electriciteit, water vermag te ontleden; dit bewijzen andere proeven van GROVE en die van DEVILLE en DEBRAY, waarover wij vroeger hebben gehandeld; 2° dat water reeds bij 1100° — 1300° onbestendig is, temperaturen derhalve lager, dan die van een platinadraad, door den galvanischen stroom tot de witte gloeihitte gebragt, dan is het duidelijk, dat de hitte, in de beschreven proeven van GROVE en PERROT ontwikkeld, op zich zelve in staat is water te ontleden. Hieruit volgt echter niet, dat de electriciteit, die den draad doorloopt, niet tot de ontleding heeft bijgedragen; hot is dus wel mogelijk, dat het gevormde knalgas ten deele is ontstaan door den ontledenden invloed der ontwikkelde warmte, de rest door electrolyse. Men mag echter met GROVE op goede gronden aannemen, dat de electriciteit voor zich geen water ontleedt. Heeft er werkelijk electrolyse plaats, dan had GROVE eene water-ontleding moeten waarnemen in het oogenblik, voordat de galvanische stroom, die den platinadraad doorloopt, hem tot de gloeihitte heeft gebragt. Dit was echter niet het geval; de ontleding begint, wanneer het platina gloeit. Hierbij komt nog het groote verschil tusschen het ontledingsverschijnsel door GROVE waargenomen, en de gewone electrolyse. „Niemand,” zegt hij, „die mijne proef herhaalt, zal „een oogenblik denken aan de gewone water-ontleding door „den galvanischen stroom.” Nog een derde invloed zou hier werkzaam kunnen zijn, namelijk de katalytische kracht, die algemeen aan platina wordt toegekend. Draagt deze bij tot de ontleding? Het is inderdaad moeijelijk te beslissen, of de katalyse van platina al of niet water vermag te ontleden bij temperaturen, waarin deze verbinding op zich zelve volkomen bestendig is. Ter verklaring van de

proef van GROVE behoeft men haar echter niet, daar de ontwikkelde warmte reeds voldoende is, om water zonder platina te ontleden.

Wanneer dus, dit is de slotsom onzer beschouwing, een witgloeiende platinadraad, die door een galvanischen stroom doorloopen wordt, water ontleedt, dan is een deel van het gevormde knalgas zonder twijfel ontstaan ten gevolge der bloote verwarming, die de waterdamp ondergaat. Of echter de geheele ontleding op rekening der ontwikkelde warmte te stellen is, durven wij niet beslissen; zoo niet de electriciteit, althans de katalyse van platina kan daartoe hebben bijgedragen.

b) *Ontleding door de vonk.* Reeds vroeg heeft men water door de elektrische vonk ontleed. PAETS VAN TROOSTWIJCK EN DELMAN ¹⁾ deden het in 1789 door de vonk, die overspringt bij het ontladen eener Leidsche flesch. Door 600 vonken werd eene eudiometer-buis tot op eene lengte van $1\frac{1}{2}$ duim met knalgas gevuld. CUTHBERTSON EN PEARSON ²⁾ in 1797 ontledden water door de gewone vonk der electriseermachine. Na 10200 ontladingen werd $\frac{1}{4}$ CC knalgas verzameld in 12 uren tijds. Vooral merkwaardig is de proef van WOLLASTON ³⁾, die een vrij aanzienlijke waterontleding verkreeg door de vonk der electriseermachine, overgaande tusschen twee zoogenaamde Wollastonsche pooldraden. Aan elk der beide polen ontwikkelt zich knalgas, een bewijs, dat de ontleding niet door enkel electrolyse

1) A. DE LA RIVE, *Traité d'électricité théorique et appliqué* II. p. 381, sqq. (1856). RIESS, *Die Lehre von der Reibungselectricität* II. p. 37, sqq. (1853).

2) RIESS, l. 1.

3) MASSON, *Ann. Chim. et Phys.* [3] 45, p. 385. JAMIN, *Cours de Physique* III. p. 57.

is bewerkt, want ware alleen electriciteit in het spel, dan had haar gewoon *polair* effect moeten te voorschijn treden, d. i. aan de eene pool had zich alleen waterstof, aan de andere alleen zuurstof moeten ontwikkelen. FARADAY ¹⁾ heeft deze proef herhaald en volkomen bevestigd gevonden. Hij verving de eene Wollastonsche pool door een vrijen platinadraad; het gevolg was, dat alleen aan de andere pool knalgas optrad. Het was om het even, of de ontledende pooldraad + E of —E aanvoerde.

Ook de inductie-vonk ontleedt water, en wel met meer kracht dan de gewone. Hierover zijn proeven genomen door GROVE ²⁾ en MASSON ³⁾; maar vooral het jongste onderzoek van PERROT ⁴⁾ is voor ons van gewigt. Deze heeft getracht een antwoord te vinden op de vraag: speelt de electriciteit, zoo ruimschoots voorhanden, wanneer een krachtige inductie-vonk in waterdamp overspringt, eene rol in de volbragte ontleding, m. a. w. heeft er onder genoemde omstandigheden eene electrolyse van waterdamp plaats, of is al het opgevangen knalgas ontstaan ten gevolge der verwarming, die de waterdamp zonder twijfel bij het doorslaan van inductie-vonken ondergaat? GROVE had reeds vroeger eene proef genomen, die eene electrolyse van waterdamp door de inductie-vonk waarschijnlijk maakt. Hij verzamelde het gas, dat aan elk der polen, waartuschen de vonk oversprong, werd ontwikkeld, en vond aan de eene: knalgas + eene overmaat van waterstof, aan de

1) DE LA RIVE, I. I.

2) MASSON, Ann. Chim. et Phys. [3] 45, p. 385, sqq.

3) I. I.

4) Ann. Chim. et Phys. [3] 61, p. 173, sqq.

andere: knalgas + eene overmaat van zuurstof. Dit moet natuurlijk het gevolg zijn, indien waterdamp ontleed wordt èn door hitte èn door electriciteit op hetzelfde oogenblik. De proeven van PERROT bevestigen ten volle de waarneming van GROVE, en bewijzen 1° eene ontleding van waterdamp door de hitte, ontwikkeld door de inductie-vonk, 2° een gelijktijdige electrolyse van waterdamp door dezelfde vonk. Het verzamelde knalgas heeft voor verreweg het grootste gedeelte zijn ontstaan te danken aan de bloote verwarming, voor de rest aan den ontledenden invloed der electriciteit, agentia beide in het spel, wanneer eene inductie-vonk overspringt. Het uitnemende der methode van PERROT bestaat hierin, dat hij een *stroom* waterdamp aan den invloed van inductie-vonken onderwerpt, zoodat het gevormde knalgas onmiddellijk wordt onttrokken aan de hooge temperatuur der vonk, en met de rest van den waterdamp moêgevoerd. Daarenboven komt de vonk telkens met nieuwe waterdeeltjes in aanraking, die zij dus kan ontleden; vandaar de aanmerkelijke hoeveelheden knalgas, die worden verzameld. Elke proef duurde in den regel twee uren; 15.20—20.40 CC knalgas werden telkens opgevangen. Om de electrolyse van waterdamp aan te toonen, bediende zich PERROT van een eigenaardige inrigting, waardoor hij in staat was de overmaat van waterstof of zuurstof, aan een der beide polen optredende, te bewijzen, en in volumen te bepalen. Twee der verkregen uitkomsten mogen hier worden vermeld.

I. De proef duurde 4 uren. In den voltameter, op den weg van den inductie-stroom geplaatst, waren gevormd 3.18 CC knalgas:

totale water-ontleding: 56.70 CC
 door electrolyse: . . . 2.50 „
 door verwarming: 54.20 CC.

II. De proef duurde 3 uren. In den voltameter
 2.91 CC knalgas:

totale water-ontleding: 52.8 CC
 door electrolyse: . . . 2.65 „
 door verwarming: 50.15 CC.

Hieruit blijkt dus 1° de tweeledige oorzaak der waargenomen ontleding, 2° de voorname rol, die de warmte bij de ontleding vervult; nagenoeg 95% van het gevormde knalgas is toe te schrijven aan de ontwikkelde hitte.

De electrothermische ontleding van water door de inductie-vonk is dus een complex ontledings-verschijnsel; zowel warmte als electriciteit zijn scheikundig werkzaam, het eerste agens met veel grootere intensiteit, dan het tweede.

Of echter de gewone vonk, door wrijvings-electriciteit opgewekt, eveneens electrolytisch te werk gaat, is uit de bestaande onderzoekingen niet met zekerheid af te leiden. Een geringere scheikundige werkzaamheid wordt er alleen door aangetoond.

c) *Ontleding in een Geisslersche buis.* Waterdamp in een toestand van aanmerkelijke verdunning, in een gesloten glazen buis aan den invloed van een inductie-stroom blootgesteld, wordt zelflichtend, welk licht, gelijk algemeen wordt aangenomen, afkomstig is van gloeiende

stofdeeltjes in de buis bevat ¹⁾. Dit electrisch lichtverschijnsel gaat gepaard met eene scheiding van water in zijne bestanddeelen H en O. Zoo als wij reeds p. 46 hebben vermeld, was de spectraal-analyse het middel, waardoor PLÜCKER de ontleding onbetwistbaar heeft aangetoond.

Bij het opsporen nu van de oorzaak dier volbragte scheikundige werking komen drie zaken in aanmerking: de ontwikkelde hitte, de doorgevoerde electriciteit en het metaal der electroden; dit laatste verbindt zich gewoonlijk met een der bestanddeelen van het zamengestelde gas, in de Geisslersche buis bevat, met de zuurstof van water, met het chloor eener chloorverbinding, enz. - Derhalve drie agentia, die elk voor zich tot de waargenomen ontleding kunnen hebben bijgedragen. Algemeen wordt aangenomen, dat het uiteenvallen der gasvormige verbinding in hare bestanddeelen voorafgaat aan de scheikundige werking van het metaal der polen. Dit wordt ook door de waarneming bevestigd, want, wanneer men het gas in de buis spectraal-analytisch onderzoekt, neemt men het spectrum waar van het element in *vrijen* toestand, dat zich ten slotte met het metaal der electroden verbindt. Vooral springt dit in het oog bij chloorverbindingen. SnCl_2 , TiCl_2 , SbCl_3 , HCl , enz., door PLÜCKER in een Geisslersche buis tot gloeiing gebragt, vertoonen een duidelijk chloorspectrum. In geval nu de ontleding zelve door het metaal ware bewerkt, had geen chloor in ongebonden toestand kunnen optreden; zijn spectrum had derhalve moeten ontbreken. Het vastleggen van het chloor door het metaal der electroden is derhalve een secun-

1) Vergelijk p. 189.

daire werking. Even zoo waar het geldt waterdamp en zuurstofhoudende gassen; hunne ontleding in zuurstof en een ander bestanddeel gaat vooraf aan de oxydatie der polen. De ontleding van waterdamp in een Geisslersche buis is dus toe te schrijven aan de ontwikkelde hitte, aan de electrolytische werking van den inductie-stroom, of aan beide agentia gezamenlijk. Dat de aangewende temperatuur voor zich alleen meer dan voldoende is, om HO in zijne bestanddeelen te scheiden, mag boven allen twijfel worden gesteld; maar omtrent de rol der electriciteit blijft men in het onzekere. Na het onderzoek van FERROT is het echter waarschijnlijk, dat inderdaad een geringe electrolyse heeft plaats gevonden. Dus ook in een Geisslersche buis, door een inductie-stroom doorloopen, een complexe oorzaak, die de ontleding bewerkt.

Hiermede zijn wij aan het einde gekomen onzer beschouwing der electrothermische ontleding van water, en der ontledende agentia daarbij in het spel. Hetgeen daaromtrent is in het midden gebragt, achten wij toepasselijk op de ontleding van elk andere zamengestelde middenstof, op een der genoemde wijzen bij electricische verwarming ontleed. Wendt men aan metaaldraden, wier metaal zich scheikundig indifferent verhoudt bij elke temperatuur ten opzichte van het medium, waarin het gloeit, dan mag men aannemen, dat de ontwikkelde hitte *alleen* de ontleding bewerkt. Volbrengt een electricische vonk of een inductie-stroom, die de verbinding tot de gloeihitte brengt (in een Geisslersche buis b. v.), de waargenomen ontleding, dan heeft men waarschijnlijk te doen met een complex verschijnsel; zoowel warmte als electriciteit dragen bij tot de ontleding. Alleen mag men dit aannemen, dat de warmte, onder die omstan-

digheden ontwikkeld, de voornaamste rol bij de ontleding vervult. Meestal zal zij op zich zelve de daaraan blootgestelde verbinding kunnen ontleden, te meer daar alle onderzoekingen van de latere jaren leiden tot de bevestiging der reeds meermalen uitgesproken meening, dat elk electricch lichtverschijnsel een ontzaggelijk hooge temperatuur bezit, waarschijnlijk zoo hoog, dat geen scheikundige verbinding daaraan weerstaat.



HOOFDSTUK III.

DE OMZETTING IN ISOMERE LICHAMEN.

1°. Polymerie.

Behalve tot ontleding, ten gevolge waarvan ten minste twee nieuwe lichamen uit eene verbinding ontstaan, is de warmte nog tot een andere soort van scheikundige verandering in staat, die niet gepaard gaat met het uiteenvallen in twee of meer bestanddeelen. Die andere scheikundige werking der warmte, waarop wij hier 't oog hebben, bestaat in het overbrengen van eene verbinding in haar *isomere* modificatie. *Isomerie* is hier genomen in den meest algemeenen zin; zoowel *polymerie*, *metamerie*, als *isomerie* in engeren zin zijn er onder begrepen.

Twee verbindingen, die onderling *isomeer* zijn, komen alleen overeen in haar procentische samenstelling, voor de rest verschillen zij in natuur- en scheikundige eigenschappen; het zijn twee in scheikundigen zin zelfstandige lichamen. Gaat dus de eene in de andere over, dan kan dit niet anders geschieden dan ten gevolge eener scheikundige verandering, die de eerste ondergaat; bewerkt de

warmte dien overgang, dan is zij op scheikundige wijze werkzaam, even goed als in het geval, dat zij eene verbinding ontleedt.

In enkele gevallen *polymerie* tusschen het oorspronkelijke ligchaam en de verbinding daaruit bij verwarming geworden, in vele andere *isomerie* in engeren zin tusschen verbinding en product, ziedaar, op grond der bestaande waarnemingen, de scheikundige werking der warmte, die wij in dit hoofdstuk nader wenschen uiteen te zetten, in twee deelen gesplitst. Het polymere verband nemen wij het eerst in onze beschouwing op.

Warmte is in staat lichamen in isomeren over te brengen, waaraan men op goede scheikundige gronden verplicht is andere formules toe te kennen, dan aan de oorspronkelijke verbindingen zelve; tusschen beide bestaat *polymerie*.

Twee gevallen doen zich voor.

1°. *Het product is de polymere verbinding.*

Cyanamid ¹⁾, $C_2N_2H_2$, verwarmd tot 158° , wordt onder hevige warmte-ontwikkeling omgezet in melamine, $C_6N_6H_6$; cyanzuur, C_2NHO_2 , in cyamelid, $C_{2n}N_nH_nO_{2n}$ ²⁾, na verloop van eenigen tijd bij de gewone temperatuur; *gasvormig* chloorecyan, C_2NCl , in een toegesmolten buis als vloeistof bewaard, na eenigen tijd in *vast* chloorecyan, $C_6N_3Cl_3$, insgelijks bij de gewone temperatuur.

2°. *Het oorspronkelijke ligchaam is de polymere verbinding.*

Cyanuurzuur, $C_6N_3H_3O_6$, in de donker roode gloeihitte ge-

1) Over *polymerie* der cyanverbindingen zie KÉKULÉ, Lehrbuch der Org. Chemie I. p. 188.

2) Het witte porceleinachtige ligchaam, waarin cyanzuur overgaat, bezit dezelfde samenstelling als cyanzuur; de formule van cyamelid is echter niet vastgesteld; algemeen neemt men aan, dat het een *polymere* modificatie is.

destilleerd, levert cyanzuur, C_2NHO_2 ; cyamelid, $C_{2n}N_nH_nO_{2n}$, door zachte verwarming gaat over in cyanzuur, C_2NHO_2 .

Bij andere anorganische lichamen schijnt een polymere overgang bij verwarming tot dusverre niet voor te komen; ons is althans geen duidelijk geconstateerd geval bekend. Op het gebied der organische scheikunde daarentegen treft men er vele aan. Wij herinneren slechts aan het groote aantal polymere koolwaterstoffen, $C_{2n}H_{2n}$, $C_{2n}H_{2n+2}$, $n(C_3H_4)$, waaronder enkele, die bij verhitting polymeren geven; b. v. amyleno, $C_{10}H_{16}$, volgens BERTHELOT ¹⁾, in $C_{20}H_{30}$ en $C_{40}H_{60}$, terpentijnolie ²⁾, verwarmd bij 250° in een gesloten buis, eveneens in polymeren, enz. Daar wij ons echter bepalen tot de anorganische lichamen, waartoe cyan en zijne verbindingen kunnen worden teruggebracht, blijven de organische polymeren buiten onze beschouwing.

In een dubbel opzigt zijn de scheikundige veranderingen, die de besproken cyanligchamen bij verwarming ondergaan, merkwaardig.

1^o. Temperatuurs-verhooging bewerkt bij de eene verbinding juist het omgekeerde van hetgeen zij bij de andere te weeg brengt. Cyanamid, $C_2N_2H_2$, wordt melamine, $C_3N_3H_3$; drie moleculen van het eerste worden, als het ware, zamengevat tot één in de laatstgenoemde verbinding. Cyanuurzuur, $C_6N_3H_3O_6$, zet zich om in cyanzuur, C_2NHO_2 ; één molecuul van het eerste wordt, om zoo te zeggen, gescheiden in drie andere, waardoor cyanzuur wordt gevormd. Vooral springt die dubbele werking in tegengestelden zin in het oog bij het cyanzuur, hetwelk, aan zich

1) Compt. rend. 56, p. 1243.

2) BERTHELOT, Compt. rend. 34, p. 799 en 36, p. 429.

zelf overgelaten, overgaat in het polymere cyamelid; dit laatste zet zich bij verwarming weer om in cyanzuur. Cyanzuur gaat, door cyamelid heen, weer over in cyanzuur.

2°. Een aan zich zelf overlaten der verbinding in de gewone temperatuur is soms voldoende, om de isomere modificatie te doen ontstaan. Een voorbeeld hiervan zagen wij in *gasvormig* chloorcyan, dat in *vast* chloorcyan, en in cyanzuur, dat in vast cyamelid overgaat, nadat beide eenigen tijd aan de gewone temperatuur zijn blootgesteld. Het is waarschijnlijk, dat ook hier de verwarming, die chloorcyan of cyanzuur bij de gewone temperatuur ondervindt, de oorzaak is hunner scheikundige verandering; alleen geschiedt die omzetting minder snel dan bij cyanuurzuur b. v. in hoogere temperatuur. Dat inderdaad de warmte die verandering bewerkt, is alleen te bewijzen door de volkomen bestendigheid van gasvormig chloorcyan of van cyanzuur bij een bepaalde temperatuur, lager dan de gewone.

2°. Isomerie.

Ten einde het bewijs te leveren, dat warmte anorganische verbindingen in andere lichamen vermag over te voeren, met de oorspronkelijke overeenkomende en in procentische zamenstelling en in formule, derhalve in isomere verbindingen, in de meer beperkte opvatting van dat begrip, staan wij stil bij vijf verbindingen, waarbij die omzetting duidelijk is aangetoond: ijzeroxyde, aluin-aarde, arsenigzuur, salpeterzure strontiaan, en koolzure potasch.

1°. Watervrij ijzeroxyde, Fe_2O_3 , door voorzigtige verhitting van ijzeroxyde-hydraat gevormd, is oplosbaar in zuren; sterk gegloeid gaat het onder lichtontwikkeling over ¹⁾ in een gewijzigd ijzeroxyde van dezelfde zamenstelling en formule, Fe_2O_3 , dat nu bedeed is met andere natuur- en scheikundige eigenschappen; het is onoplosbaar in salpeterzuur, heeft een roode kleur, bezit een andere soortelijke warmte.

PÉAN DE SAINT-GILLES ²⁾ heeft genoemde modificatie van ijzeroxyde langs den natten weg bereid, door versch neergeslagen ijzeroxyde-hydraat gedurende 7 à 8 uren bij 100° in water te verhitten. Ten gevolge dier aanhoudende koking verkrijgt men een hydraat (met 7%—8% water), waarin het ijzeroxyde overgegaan is in het daarmede isomere. Dit bewijst *a.* de kleursverandering, van *geel* is het nicuwe hydraat *rood* geworden; *b.* de uiterst moeilijke oplosbaarheid in salpeterzuur; *c.* de oplosbaarheid in sterk zoutzuur na lange digestie; *d.* het niet ontstaan van Pruisisch blaauw, wanneer men de oplossing van genoemd hydraat vermengt met azijnzuur en ferrocyankalium; *e.* het uitblijven der incandescentic, wanneer het wordt gegloeid. Dit laatste kenmerk vooral bewijst de identiteit van gewoon gecalcineerd ijzeroxyde met het oxyde in het hydraat, door PÉAN DE SAINT-GILLES bereid.

Ijzeroxyde gaat dus door verhitting over in een nieuw ligchaam, dat zich *scheikundig* in allerlei opzigt anders verhoudt, dan het eerstgenoemde. Beide zijn onderling isomeer.

2°. Aluinaarde, Al_2O_3 , verkregen door zwakke gloeiing

1) BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie II. p. 358 en Ann. Chim. et Phys. [1] 15, p. 251. Zie ook REGNAULT, Ann. Chim. et Phys. [3] 1, p. 189.

2) Ann. Chim. et Phys. [3] 46, p. 47.

van aluinaarde-hydraat, is oplosbaar in zuren en alcali; na sterke gloeiing wordt het daarin onoplosbaar ¹⁾. Ook hier heeft men te doen met twee *isomere* ligchamen, die alleen overeenkomen in den aard en de gewichtshouding hunner elementen, voor de rest niets gemeen hebben. Ook het hydraat van gewone aluinaarde is, volgens PÉAN DE SAINT-GILLES, om te zetten in de onoplosbare modificatie, wanneer men het gedurende 20 uren met water kookt. Er ontstaat een hydraat, met 26.9% water, dat onoplosbaar is in zuren en alkali, even als het gegloeide.

3°. Arsenigzuur, AsO_3 , kent men in twee toestanden, als *amorph* en als *kristallijn* ligchaam. Het glasachtige (amorphe) AsO_3 gaat door den tijd over in het ondoorzigtige, dat kristallijn is. Kristallijn arsenigzuur, gesublimeerd in een vat met sterk verhitte wanden, zet zich om in de glasachtige modificatie. Geschiedt de sublimatie bij lagere temperatuur onder invloed van een luchtstroom, dan blijft de verbinding, volgens WACKENRODER ²⁾, kristallijn; zij zet zich in schoone octaëders tegen de wanden der buis aan. De overgang van het eene AsO_3 in het andere geschiedt dus bij een bepaalde temperatuur, ten gevolge der verwarming daaraan meegedeeld; zij is niet gebonden aan het feit der vervluchtiging zelve. De dimorphie van arsenigzuur is op zich zelve echter niet voldoende, om de isomerie der beide modificatiën te bewijzen; een verschil in scheikundige hoedanigheden dient nog te worden aangetoond. Dit wordt reeds op genoegzame wijze bewezen door hun verschil in oplosbaarheid;

1) BERZELIUS, Lehrbuch I. p. 827. GRAHAM-OTTO II. [2] p. 551, 3e Auflage.

2) GRAHAM-OTTO II. [3] p. 549, 4e Auflage.

bij 12° is het amorphe AsO_3 , volgens BUSSY 1), driemaal meer oplosbaar dan het kristallijne. Daarenboven kunnen beide modificatiën elk voor zich in oplossing voorhanden zijn. Het glasachtige arsenigzuur kristalliseert uit een zoutzure oplossing onder lichtontwikkeling, niet de oplossing van het kristallijne AsO_3 . In de eerstgenoemde oplossing is derhalve AsO_3 een ander ligchaam dan in de tweede.

4°. Salpeterzure strontiaan 2), $\text{SrO} \cdot \text{NO}_3$. Deze uiterst merkwaardige verbinding wordt reeds bij 31°.3 in een isomere modificatie overgebracht. Dit bewijst de omkeering zijner oplosbaarheid in water bij die temperatuur. „Bij nitras strontianae” zegt Hoogl. MULDER 3), „heeft men boven en onder 31°.3 met twee zouten te doen, met twee anhydrische zouten, elk met eene eigene oplosbaarheid; *a* van 0° tot 31°.3 zeer in oplosbaarheid toenemende en *b* van 31°.3 tot het kookpunt nog minder klimmende in oplosbaarheid dan sulphas potassae.”

5°. Koolzure potasch, $\text{KO} \cdot \text{CO}_2 + 2 \text{ aq.}$ Ook dit zout gaat over in de isomere verbinding door eene verwarming tot 14°, zijne oplosbaarheid in water wordt een geheel andere in hogere temperaturen. „Onder en boven 14°” aldus zijn de woorden van Hoogl. MULDER 4), „is carbonas potassae een ander zout, een *ander*, hetwelk daarom nog niet behoeft te spreken door verschil in water „($\text{KO} \cdot \text{CO}_2 + 2 \text{ aq.}$ verliest eerst water bij 104°), hetwelk „scheikundig met het zout gebonden worden kan.”

Een dergelijk verschil in scheikundige natuur tusschen

1) Ann. Chem. u. Pharm. 64, p. 286.

2) Vergelijk p. 51.

3) Bijdragen tot de gesch. v. h. scheik. geb. water, p. 115.

4) Ibidem, p. 98.

de oorspronkelijke verbinding en het product daaruit bij verwarming geworden, zoo duidelijk in de vijf genoemde voorbeelden ¹⁾, is in vele andere gevallen, waarin de warmte den toestand van een ligchaam wijzigt, minder sprekend of in het geheel niet waargenomen. Het blijft dus twijfelachtig, of die verandering, door de warmte bewerkt, in werkelijkheid ten gevolge eener scheikundige werking is ontstaan; scheikundige werking toch *alleen* is in staat eene omzetting in isomeren te bewerken. Deze zekerheid mist men b. v. bij kwikjodid. HgJd is dimorph; de quadratische kristallen zijn *rood*, de rhombische *geel* van kleur. Voorzigtige sublimatie in betrekkelijk lage temperaturen van rood HgJd, volgens FRANKENHEIM ²⁾, geeft weer aanleiding tot het ontstaan der roode modificatie; door sublimatie bij hoogere warmte-graden vormt zich onmiddellijk geel HgJd. Een bewijs ^{1°} dat de temperatuur, waarin rood HgJd overgaat in de gele modificatie hooger is dan die, waarbij HgJd voor sublimatie vatbaar wordt; ^{2°} dat het opheffen van den kristalvorm door de vervluchtiging geen invloed heeft op den toestand der verbinding. De oorzaak, ten gevolge waarvan HgJd nu eens in de roode, dan weder in de gele modificatie voorkomt, blijft in dampvorm voortbestaan; het quadratische en het rhombische HgJd verschillen dus in nog iets anders, dan in den kristalvorm. HgJd in oplossing (in wijngeest, aether, joodkalium) is altijd voorhanden in zijn gele modificatie; hiervoor pleit de kleurloosheid der oplossing, en de con-

1) Gemakkelijk zou het vallen hun aantal te vermeerderen. Wij herinneren slechts aan de oxyden van chromium, zirconium, tantalium, niobium en titanium, die, even als ijzeroxyde, onder lichtontwikkeling in onoplosbare modificaties overgaan.

2) Jahresb. BERZ. 20, p. 79.

stante afscheiding van geel HgJd , wanneer men *snel* laat kristalliseren. Dit laatste wordt echter weldra rood (door contact), zoodat een *langzame* kristallisatie dadelijk de roode modificatie doet ontstaan. Heeft men hier te doen met isomerie, of verschillen rood en geel HgJd slechts in physischen zin? Op grond der bestaande waarnemingen is het moeilijk tusschen beide te beslissen. Een duidelijk aan te wijzen verschil in scheikundige eigenschappen bestaat er niet, gelijk bij ijzeroxyde, arsenigzuur en aluin-aarde. De eenige grond, waarop FRANKENHEIM isomerie tusschen quadratisch en rhombisch kwikjodid aanneemt, is de bestaanbaarheid in dampvorm der twee modificatiën, een bewijs, dat het verschil in kristalvorm niet de eenige oorzaak is hunner verschillende natuur.

Een ander voorbeeld is arragoniet. Verhit in een glazen buis, vervalt een arragoniet-kristal tot poeder; de korrels hebben den vorm van kalkspath. Deze omzetting geschiedt, volgens FAVRE EN SILBERMANN ¹⁾, onder warmte-ontwikkeling. Is hier, ten gevolge der verwarming, een nieuw ligchaam in scheikundigen zin ontstaan, of verschillen beide vormen van koolzuren kalk alleen in physische hoedanigheden? Tot nu heeft men bij kalkspath en arragoniet alleen verschil in physischen zin waargenomen, men heeft dus geen regt tot eene isomerie van beide te besluiten. Kende men een solvens, waarin CaO.CO_2 oplosbaar ware, dan zou een mogelijk verschil in oplosbaarheid tusschen beide modificatiën hunne afwijking in scheikundig opzigt kunnen bewijzen.

Sluiten wij dus kwikjodid, koolzuren kalk, en enkele andere polymorphe verbindingen, die bij verwarming in

1) Ann. Chim. et Phys. [3] 36, p. 26.

een anderen toestand overgaan, zonder dat een verschil in scheikundige hoedanigheden tusschen verbinding en product gebleken is, van onze beschouwing uit, dan blijven er genoeg over, die het bewijs leveren, dat de warmte in staat is lichamen scheikundig te veranderen, zonder den samenhang der samenstellende elementen te verbreken. Hunne rangschikking in het molecuul der verbinding is gewijzigd geworden; zij hebben een nieuwen evenwichts-toestand aangenomen, die het karakter der nieuwe verbinding geheel bepaalt. Niet alleen bij temperaturen veel hooger dan de gewone is de warmte tot die omzetting in staat, gelijk bij ijzeroxyde, aluinaarde, enz., maar reeds bij 14° waar het geldt carbonas potassac, bij $31^{\circ}.3$ voor nitras strontianae, bij de gewone temperatuur voor amorph arsenigzuur. Vooral bij laatstgenoemde verbinding is de invloed van verschillende warmte-hoeveelheden merkwaardig. Amorph AsO_3 gaat in de gewone temperatuur over in het kristallyne, daarentegen wederom in het amorphe bij aanvoer van meer warmte; de laatstgenoemde omzetting geschiedt sneller. Deze dubbele overgang van het eene ligchaam in het andere en omgekeerd, naarmate de temperatuur, waarin het geschiedt, een andere is, komt niet voor bij ijzeroxyde, aluinaarde, enz. Deze, eenmaal in hun onoplosbare modificatie overgebracht, behouden dien toestand bij elke temperatuur.

De meest diep ingrijpende scheikundige verandering, die eene verbinding bij verwarming kan ondergaan, is ongetwijfeld hare ontleding, het verbreken van den band die hare elementen vereenigd houdt. Een minder krachtige scheikundige werking, die toch ook voor duidelijke waarneming vatbaar is, is hare omzetting in een isomeer ligchaam; deze gaat aan de ontleding vooraf. Voordat *a*

ijzeroxyde, *a* arsenigzuur, *a* nitras strontianae, zich voortdurend in temperatuur verhoogende, in bestanddeelen uiteenvallen, ontstaan eerst *b* ijzeroxyde, *b* arsenigzuur, *b* nitras strontianae, enz. Van deze ligchamen *b* wordt eigenlijk de ontleding waargenomen, niet van de eerstgenoemde *a*. De primitieve groep der zamenstellende elementen heeft een dubbele omzetting ondergaan bij de temperatuur, waarin nieuwe ligchamen daaruit ontstaan.

Bij vele andere verbindingen is tot dusverre eene omzetbaarheid in isomere modificatien bij verwarming niet gebleken; is men nu op grond hiervan verpligt aan te nemen, dat zij door alle temperaturen heen, lager dan hare ontledings-temperatuur, in scheikundigen zin onveranderd blijven? Bij deze vraag wonschen wij ten slotte enkele oogenblikken te verwijlen. Uit al hetgeen door ons omtrent de tweede soort van scheikundige werking, waartoe de warmte in staat is, werd in het midden gebragt, is het duidelijk, dat men althans geen regt heeft om de gestelde vraag in bevestigenden zin te beantwoorden. Het komt ons zelfs hoogst waarschijnlijk voor, dat de meeste, zoo niet alle ligchamen, bij verwarming in isomere verbindingen overgaan, voordat zij worden ontleed. Met andere woorden: men moet elke verbinding beschouwen in verband tot de hoeveelheid warmte, die daaraan is medegedeeld; haar karakter, de scheikundige hoedanigheden, daaraan toegekend, gelden alleen voor de verbinding bij de temperatuur, waarin zij zijn waargenomen. Stellen wij als voorbeeld water, en nemen wij aan, dat bij 1000° waterdamp zich begint te ontleden, daarentegen bij 999° nog volkomen bestendig is. Mag men nu aannemen, dat water van 10°, van 100° en 999° een en dezelfde scheikundige verbinding is, dat de scheikundige kracht die H en O in

water vereenigd houdt, dezelfde intensiteit bezit in water bij elke temperatuur lager dan 1000° ? Dit te beweren is niet geoorloofd. Waterdamp bij 1000° en daarboven valt uiteen in zijne bestanddeelen, een bepaalde gewichtshoeveelheid in meer of minder tijd. Bij 999° en daaronder is hij voorbereid ter ontleding, want een of weinige graden daarboven treedt deze in; die voorbereiding bestaat niet in water van 10° of 100° ; vandaar reeds verschillende toestanden, waarin water bij 10° , 100° , 999° of 1000° voorkomt. Water is iets anders bij 999° dan bij 10° ; men spreekt in beide gevallen van *water* en zijne bestendigheid, maar het verbonden blijven der elementen H en O bij 999° is geen bewijs, dat deze bij 10° niet op een andere wijze zijn gerangschikt, en door andere scheikundige krachten beheerscht. Wel mag men instemmen met de ware uitspraak van Hoogl. MULDER ¹⁾. „*Warmte is een factor van de lichamen, zooals wij die kennen, dat is: een ligchaam, aan eene andere temperatuur blootgesteld, wordt (soms eensklaps) een ander ligchaam.*”

1) Bijdragen tot de gesch. v. h. scheik. geb. water, p. 29.

HOOFDSTUK IV.

VERKLARING VAN DE SCHEIKUNDIGE WERKING DER WARMTE.

1°. Zonder warmte-theorie.

Men heeft meermalen getracht te verklaren, waarom eene verbinding, tot een zekere mate verwarmd, scheikundig wordt veranderd. Dat, hetgeen men warmte noemt, de oorzaak is dier scheikundige verandering, lijdt geen twijfel; want eene verbinding, waaraan minder van het genoemde agens is medegedeeld, dan noodig is tot het doen intreden der gewenschte wijziging, wordt *niet* veranderd. Waarin echter die werking der warmte bestaat, waardoor zij in staat is scheikundig te werken, niet alleen ontledend, maar ook in isomeren omzettend, wordt hiermede niet aangegeven.

De natuur- en scheikundigen, die zich met eene verklaring dier verschijnselen hebben ingelaten, vallen onder twee cathegorien. Tot de eene behooren zij, die een bepaalde meening koesteren omtrent het wezen en de natuur der warmte, en op dien grondslag eene verklaring op-

bouwen. Tot de tweede cathegorie zijn de andere geleerden terug te brengen, die, zonder zich met eene warmte-theorie bezig te houden, uit de bekende en vooral op physisch gebied gebleken eigenschappen van het agens, warmte genoemd, haar scheikundige werking trachten op te helderen. Van beide cathegorien wenschen wij in dit vierde hoofdstuk een kort overzicht te geven, en vangen aan met met de vermelding van vier wijzen, waarop men, zonder warmte-hypothese, de scheikundige werking der warmte, met name de ontleding, heeft verklaard.

I. Het agens, warmte genoemd, bewerkt de ontleding eener verbinding ten gevolge zijner *uitzettende, afstootende kracht*. Even als de warmte het volumen van een ligchaam vergroot, zijne moleculen, door een aantrokkende kracht zamengehouden, van elkander verwijdert, vergroot zij ook den onderlingen afstand tusschen de bestanddeelen van het zamengestelde molecuul eener verbinding. Eenmaal, door hun onderlinge afstooting, aan den invloed onttrokken der scheikundige kracht, die ze tot dusverre aan elkander verbond, treden zij vrij, als zelfstandige ligchamen op, de ontledings-producten der verbinding. THÉNARD ¹⁾, CHEVREUL ²⁾, DEVILLE ³⁾.

II. De *vlugtigheid*, d. i. het vermogen om den gasvorm aan te nemen, van een of meer bestanddeelen, waarin de verbinding ten gevolge van verwarming uiteen valt, is de oorzaak der bewerkte scheikundige verandering. Het streven van koolzuur, in koolzuren kalk vastgelegd, om gasvormig te zijn, is in de roode gloeihitte

1) *Traité de chimie* I. p. 27, 6^e édition.

2) Bij PELOUZE en FREMY, *Traité de chimie* I. p. 134, 2^e édition.

3) Vergelijk p. 110.

zoo groot, dat het de overhand neemt boven de scheikundige kracht, die het aan den kalk gebonden houdt. BERTHOLLET ¹⁾, HALL ²⁾, THOMSON ³⁾.

III. In een scheikundige verbinding wordt bij een bepaalde temperatuur, door den invloed der meegedeelde warmte, een der zamenstellende elementen in een *allotropischen* toestand overgebracht, waarin het ongeschikt is, om met de overige in verbinding te blijven; het gewijzigde element scheidt zich af, vandaar de volbragte ontleding, door SCHÖNBEIN ⁴⁾, die haar aldus verklaart, *thermolyse* genoemd. Volgens genoemden scheikundige is de groote meerderheid der door warmte ontleedbare anorganische verbindingen zuurstofhoudend: de oxyden van goud, zilver en platina, de superoxyden, chloor-, broom-, salpeterzuur, enz. Daarin is de zuurstof geheel of gedeeltelijk voorhanden als *ozon*; die geozoniseerde zuurstof wordt bij een bepaalde temperatuur, verschillende voor elke verbinding, omgezet in gewone zuurstof, en kan nu niet gebonden blijven. De ontleding der zuurstofverbinding is het gevolg. In organische lichamen is de koolstof in een anderen toestand dan gewone *zwarte* kool; hunne ontleding, waarbij steeds koolstof in haar *zwarte* modificatie als ontledings-product optreedt, wordt bewerkt door den overgang der koolstof bij een bepaalde temperatuur in een *allotropischen* toestand, waarin verbinding onmogelijk blijft.

1) Essai de statique chimique I. p. 268 en 319 (1803).

2) Description d'une suite d'expériences qui montrent comment la compression peut modifier l'action de la chaleur, traduit de l'Anglais par M. A. PICTET, p. 13 en 14 (1807).

3) Système de chimie, traduit de l'Anglais par BIEFAUT II. p. 207 (1809).

4) ERDM. Journ. 65, p. 154.

IV. De scheikundige verandering, die eene verbinding bij verwarming ondergaat, is voor te stellen door een gewone *dubbele ontleding*. Er heeft wisselwerking plaats tusschen de gelijksoortige scheikundige moleculen van de verbinding. Wanneer cyankwik zich bij een bepaalde temperatuur scheidt in cyan en kwik, dan heeft er reactie plaats gevonden tusschen deeltjes cyankwik onderling, waarvan het gevolg is ontleding:



De warmte, tot die dubbele ontleding benoodigd, brengt cyankwik in een toestand, waarin de bedoelde reactie der bestanddeelen onderling mogelijk wordt. De scheikundigen, zoo als GERHARDT ¹⁾, KÉKULÉ ²⁾ en anderen, die elke scheikundige werking opvatten als een dubbele ontleding, brengen dus ook daartoe elke scheikundige verandering, ten gevolge van verwarming ontstaan.

Na deze uiteenzetting van vier verschillende meeningen, die men, zonder een bepaalde voorstelling omtrent het wezen der warmte voorop te stellen, ter verklaring van haar scheikundige werking heeft bijgebracht, zal het weinig moeite kosten, aan te toonen, dat geen der gegeven verklaringen aanspraak maken kan op volledigheid. Elk hunner is slechts toepasselijk op een bepaalde groep van scheikundige veranderingen, door de warmte in verbindingen te weeg gebracht, niet op alle. Een algemeene voorstelling, die rekenschap geven kan van *elke* scheikundige werking, onder genoemde omstandigheden volbragt, wordt hier gemist en wel op de volgende gronden:

1) *Traité de chimie organique* IV. p. 575.

2) *Lehrbuch der Org. Chemie* I. p. 134, sqq.

1°. De omzetting in isomere lichamen blijft geheel onverklaard; men had alleen het oog op die scheikundige werking der warmte, welke *ontleding* wordt genoemd.

2°. Volgens I (uitzettend vermogen) en II (vlugtigheid) is men verplicht aan te nemen de praëxistentie der ontledings-producten in de oorspronkelijke verbinding, eene veronderstelling, die slechts in één geval is te regtvaardigen, namelijk, waar het geldt die ontleding, welke als een eenvoudige *scheiding* kan worden opgevat. Voor elk andere ontleding is zij op afdoende gronden te bestrijden.

De ontleding van verbindingen, zoo als water, kwik-oxyde, chloorammonium, zwavelzuur koperoxyde, die uit hare bestanddeelen, direct of langs een omweg, wederom kunnen worden opgebouwd, beschouwt men gewoonlijk als een eenvoudige scheiding, en wel juist om dat vermogen van hereeniging. Bij verwarming wordt gescheiden, wat weer kan worden verbonden. Hiertoe heeft men dan ook het regt voor die lichamen, welke uiteenvallen uitsluitend ¹⁾ in elementen (water, ammoniak, kwikoxyde, enz.); waar echter een of meer verbindingen als ontledings-producten optreden is het niet bewezen, dat inderdaad een dergelijke scheiding plaats vindt. Dat koolzure kalk uiteenvalt in CO_2 en CaO , is een bewijs, niet, dat de nadere bestanddeelen van genoemde verbinding eenvoudig worden gescheiden; want op welke wijze C, O en Ca onderling verbonden zijn, is onbekend; maar wel, dat bij een bepaalde temperatuur de band dier elementen wordt verbroken, welke zich nu op hunne beurt, ten gevolge dier storing in hun onderlinge rangschikking,

1) Vergelijk p. 172.

twee aan twee tot CO_2 en CaO zamenstellen. Vandaar het ontwijken van CO_2 bij verhitting.

Het denkbeeld aan eene scheiding, dat voor de hand ligt, waar het geldt de zoo even besproken verbindingen, vervalt gheel bij elk andere ontleding, ten gevolge waarvan ontledings-producten optreden, die onder geenerlei omstandigheden tot de oorspronkelijke verbinding hereenigbaar zijn ¹⁾. Wanneer carbonas ferrosus uiteenvalt in CO_2 , CO en Fe_2O_3 , sulfis potassae in KO.SO_3 en KS , phosphoroxjde in PO_5 en P , enz., dan levert die ontleding het duidelijke bewijs, dat de elementen dezer verbindingen, nadat hun evenwigt door warmte is verbroken, gehoorzamen aan nieuwe scheikundige krachten, ten gevolge van de wijziging hunner rangschikking in de oorspronkelijke verbinding, in het leven geroepen. Uit eene reactie der zamenstellende elementen onderling ontstaan de waargenomen ontledings-producten.

3°. Een groot aantal zamengestelde lichamen vallen uiteen in bestanddeelen, waaronder geen gasvormig bij de temperatuur der ontleding ²⁾, zooals kwiksuboxyde, zwaveligzure alcalien, complexe silicaten, enz. Omgekeerd ontleden zich vele gasvormige verbindingen als waterdamp, koolzuur, ammoniak, enz. in bestanddeelen, die onderling niet verschillen in vlugtigheid. Het vermogen, om den gasvorm aan te nemen (II), kan dus niet de hoofdrol vervullen bij de ontleding ³⁾.

4°. De verklaring van SCHÖNBEIN (III) omvat alleen die ontledings-verschijnselen, waarbij een *element* als ontle-

1) Vergelijk p. 34.

2) Vergelijk p. 54, sqq.

3) Vergelijk p. 57.

dings-product optreedt, zuurstof, koolstof of een ander, dat verschillende allotropische toestanden kan aannemen. Derhalve blijft elke ontleding buitengesloten, ten gevolge waarvan uitsluitend *verbindingen*¹⁾ tot bestanddeelen worden gevormd, koolzure kalk, chloorammonium, enz.

5°. Wanneer men elke ontleding, door warmte ontstaan, opvat als een gewone dubbele ontleding (IV), dan moet men alle verbindingen *niet* ontleedbaar achten, waarbij geen dubbele ontleding tusschen de gelijksoortige deeltjes aanneembaar is. Waar het geldt cyankwik, heeft de voorstelling eener dubbele ontleding, volgens GERHARDT²⁾ slechts „une simple image, une interprétation de rapports,” niets ongerijmds, want ook op andere gronden is het waarschijnlijk, dat de elementen en cyan in vrijen toestand verbindingen zijn van twee atomen in één molecuul: chloor, ClCl; waterstof, HH; kwik, HgHg; cyan, CyCy, enz. Maar bij vele andere verbindingen, chloorammonium en analogen, zouten die kristalwater bevatten, carbonaten, enz. die toch voor ontleding vatbaar zijn, kan er van dubbele ontleding moeilijk sprake zijn.

2°. Uit de warmte-theorie.

De onderzoekingen der latere jaren op het gebied der *thermodynamica* hebben, zoo als bekend is, het onhoudbare eener *warmtestof* op afdoende wijze aangetoond. De pogingen derhalve om, uitgaande van de hypothese eener

1) Vergelijk p. 173.

2) *Traité de chimie organique* IV. p. 576.

onweegbare warmtestof, door een materiële warmte-theorie de scheikundige werking der warmte op zamengestelde lichamen te verklaren, hebben slechts een historische waarde; wij behoeven er niet lang bij stil te staan. Op drie wijzen vooral heeft men in vroeger en later tijd de ontledings-verschijnselen, bij verwarming ontstaan, door eene warmtestof trachten toe te lichten.

I. Warmte is eene verbinding van vuurlucht (zuurstof) en phlogiston. Zamengestelde lichamen, zoo als bruinsteen, salpeterzuur, enz., zich bij verwarming scheikundig veranderende, ontleden die verbinding, vereenigen zich met het phlogiston; dien ten gevolge komt het andere bestanddeel der warmte, de vuurlucht of zuurstof vrij. SCHEELE ¹⁾.

II. Warmte is een enkelvoudige en onweegbare stof, die, even als elke weegbare, in staat is scheikundige verbindingen aan te gaan. Uit een zamengestelde groep $A + B$, bedeed met een quantum warmtestof C tot een bepaald bedrag, ontstaat $A + C$ en B . Zilveroxyde scheidt zich in zilver en gasvormige zuurstof; laatstgenoemd ontledings-product is een scheikundige verbinding van zuurstof met de warmtestof, vandaar haar gasvormige toestand. FOURCROY ²⁾, GMELIN ³⁾, BERZELIUS ⁴⁾.

III. Warmte is eene verbinding der twee electriche vloestoffen $+E$ en $-E$. Waar warmte ontstaat, is $+E$ met $-E$ verbonden geworden; waar $+E$ of $-E$ in vrijen toestand optreedt, heeft ontleding van warmte plaats gehad. Elke scheikundige werking, dus ook die bij ver-

1) Abhandlung von Luft und Feuer, p. 53.

2) Système des connaissances chimiques I. p. 136.

3) Handbuch der Chemie I. p. 49 (1827), 3^e Auflage.

4) Leerboek der scheikunde I. p. 32.

warming ingetreden, is een electricch verschijnsel, hetwelk op de electriche polariteit der deeltjes is gegrond. Het ontnemen aan de warmte van een harer bestanddeelen, $+E$ of $-E$, verklaart haar ontledend vermogen. GMEELIN in de 5^e uitgave van zijn leerboek ¹⁾.

Warmte is een *bewegings-toestand*. De theorie, op deze voorstelling gegrond, en door de algemeene erkenning van het beginsel van het behoud van arbeidsvermogen in de natuur, op hechte grondslagen gevestigd, moge reenschap geven van vele verschijnselen, waarin de mechanische kracht der warmte de hoofdrol vervult, juist op het gebied der scheikundige werkingen laat zij nog menig verschijnsel onverklaard. De voorstanders dier warmtheorie hebben haar tot dusverre niet of slechts weinig toegepast op het onderwerp, dat ons tot hiertoe bezighield. Het *ontledend vermogen* der warmte zelf en de *absorptie* van warmte bij de ontleding, ziedaar de twee zaken, die men, de warmte als beweging opgevat, nader heeft toegelicht.

1^o. *Het ontledend vermogen der warmte.*

De Hoogl. BUYS BALLOT ²⁾, die warmte houdt voor een toestand der lichamen, en wel een toestand van trilling ³⁾, neemt aan, dat in een scheikundige verbinding, zooals kwik- of osmiumoxyde, de metaal- en zuurstofmoleculen slingeren om een evenwichts-toestand, de zuur-

1) I. p. 147 (1852).

2) Schets eener physiologie van het onbewerktuigde rijk der natuur, p. 28 (1849). Verslagen der Koninklijke Academie V. p. 88. Pogg. Ann. 103, p. 240.

3) Physiologie § 50.

stof met een grootere amplitude dan het metaal, wegens hun verschil in atoomgewicht. Temperatuurs-verhooging vergroot de amplitude der slingerende atomen. Eindelijk is het verschil in amplitude van trilling tusschen metaal en zuurstof (daar de verbinding nog niet vlugtig is) zoo groot, dat het zuurstof-atoom uit zijn evenwichts-toestand wordt weggeslingerd en de verbinding verlaat; ontleding is het gevolg. Uit deze beschouwing leidt de Hoogl. BUYS BALLOT af, dat alle metaaloxiden en in het algemeen alle verbindingen, bij voorkeur zij, die tusschen zeer ongelijk zware atomen zijn tot stand gekomen, door warmte ontleedbaar zijn.

CLAUSIUS in zijne verhandeling ¹⁾ „*Ueber die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit,*” gaat niet uit van een bepaalde voorstelling omtrent den aard der beweging, die hij warmte noemt, maar brengt het ontledend vermogen der warmte terug tot hetgeen in de mechanische warmte-theorie algemeen bekend is onder den naam van *inwendigen arbeid*. Wanneer inwendige weerstanden, moleculaire of scheikundige krachten, in het binnenste der lichamen gehuisvest, bij verwarming worden overwonnen, dan verrigt de warmte inwendigen arbeid. Dat vermogen om inwendigen arbeid te verrigten bestempelt CLAUSIUS met den naam van *disgregatie-kracht*. *Disgregatie* noemt hij den graad van verdeling van een ligchaam. Van een ligchaam, door warmte uitgezet, is de disgregatie grooter, dan vóór die uitzetting. De disgregatie is grooter in den vloeibaren dan in den vasten, in den gasvormigen grooter dan in den

1) Pogg. Ann 116, p. 73.

vloeibaren toestand ¹⁾). Wanneer van een bepaalde gewichtshoeveelheid van een ligchaam het eene deel vast, de rest vloeibaar is, dan is zijne disgregatie des te grooter, naarmate meer van de geheele massa vloeibaar is, enz. Evenzoo, waar het geldt de ontleding ²⁾ eener verbinding; deze is ook eene vermeerdering der disgregatie; hoe meer van de verbinding is ontleed, des te grooter hare disgregatie.

De warmte nu vermeerdert de disgregatie der ligchamen, en die vermeerdering is bij een gegeven temperatuur evenredig aan den arbeid, dien de warmte daarbij doen kan. In deze laatste stelling ³⁾ van CLAUSIUS, waarvan hij echter zelf erkent ⁴⁾, dat het bewijs alleen te leveren is door de volledige kennis der moleculaire krachten, ligt noodwendig de ontleedbaarheid van elke verbinding bij verwarming opgesloten.

2°. De absorptie van warmte bij de ontleding.

Wanneer de warmte iets doet, weerstanden overwint, in een woord arbeid verrigt, dan gaat er een zekere hoeveelheid der beweging, die men warmte noemt, verloren; tusschen de verdwonen warmte en den verrigten arbeid bestaat een standvastige verhouding. Dit hoofdbeginsel der mechanische warmte-theorie heeft geleid tot de verklaring, waarom bij de ontleding van vele verbindingen warmte latent wordt of verdwijnt. Wanneer de warmte eene verbinding in bestanddeelen doet uiteenvallen, dan overwint zij een weerstand, geboden door de scheikun-

1) Ibidem, p. 86.

2) Ibidem, p. 100.

3) Ibidem, p. 87.

4) Ibidem, p. 81.

dige krachten in de verbinding gehuisvest. De arbeid, die hierbij wordt verrigt, kost warmte; de hoeveelheid warmte, die verloren gaat, is gegeven door de grootte van den weerstand die wordt overwonnen.

De ontleding eener verbinding absorbeert evenveel warmte, als de hereeniging der bestanddeelen ontwikkelt ¹⁾. Dit is ook noodzakelijk volgens de theorie ²⁾. Het als warmte verdwenen arbeidsvermogen bij de ontleding treedt onder een anderen vorm op, als scheikundig arbeidsvermogen der bestanddeelen. Daaraan is, ten gevolge der ontleding, de scheikundige verwantschap teruggeven. Onder gunstige omstandigheden zullen zij zich weer tot de oorspronkelijke verbinding vereenigen. Hun scheikundig arbeidsvermogen gaat daarbij te niet, een daaraan aequivalente warmte-hoeveelheid wordt bij de verbinding ontwikkeld.

Uit het aangevoerde is het duidelijk, hoe weinig de warmte-theorie gegrondvest op het beginsel: warmte is een bewegings-toestand, en die als de eenig ware mag worden aangenomen, tot dusverre de scheikundige werking der warmte heeft toegelicht. Zondert men de twee genoemde gevallen uit, dan wacht nog eene menigte scheikundige verschijnselen, bij verwarming ontstaan, hare verklaring. Onder vele noemen wij slechts het overbrengen van verbindingen in isomere lichamen. De groote mate van onvolledigheid, die op dit gebied nog heerscht, be-

1) Vergelijk p. 95.

2) Vergelijk BOSSCHA, het behoud van arbeidsvermogen in den galvanischen stroom, p. 35 (1858); VERDET, Exposé de la théorie mécanique de la chaleur, in Leçons de chimie et de Physique 1863, p. 97; CLAUSIUS, Pogg. Ann. 116, p. 80; TYNDALL, Heat considered as a mode of motion, p. 141.

hoeft echter niet te bevreemden, wanneer men bedenkt, dat het hier geldt de geheimzinnige krachten, die in het binnenste der lichamen zijn gehuisvest, wier natuur en intensiteit volslagen onbekend zijn. Uitbreiding van kennis in dit opzigt, een dieper doordringen in de ware constitutie der lichamen en een nader inzicht in het wezen der beweging, die warmte is, zijn alleen in staat den geheimzinnigen sluijer eenigermate op te heffen, die den waren grond der natuurverschijnselen, door de scheikundige werking der warmte te weeg gebragt, aan het menschelijk oog onttrekt. Dit worde aan de toekomst voorbehouden.



STELLINGEN.

I.

Een scheikundig ligchaam is bij verschillende temperaturen een ander.

II.

De dissociatie-theorie van H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE is door zijne proeven niet geregtvaardigd.

III.

Onjuist is de meening van AL. MITSCHERLICH (Pogg. Ann. 116, p. 506), dat het optreden van vrij natriummetaal in de zon-atmosfeer daarin de afwezigheid van ongebonden zuurstof en zwavel bewijst.

IV.

Ten onregte acht FREMY de constitutie van het staal door zijne proeven beslist.

V.

De hoeveelheid warmte, ontwikkeld bij de scheikundige verbinding van twee stoffen, is geen juiste maat harer affiniteit.

VI.

Onwaarschijnlijk is de stelling van CLAUSIUS (Pogg. Ann. 116, p. 95): „Die Menge der in einem Körper wirklich „vorhandenen Wärme ist nur von seiner Temperatur und „nicht von der Anordnung seiner Bestandtheile abhängig.”

VII.

Vloeibare verbindingen geleiden den galvanischen stroom uitsluitend electrolytisch.

VIII.

De verdeling van alle scheikundige verbindingen in twee klassen, volgens H. KOPP (Theoret. Chemie p. 21), gegrond op de al- of niet-standvastige gewichtsverhouding der bestanddeelen, is gevallen.

IX.

De wet van BERTHOLLET (vier zouten van twee in oplossing) kan niet meer worden gehandhaafd.

X.

Koolzuur is niet de eenige bron van koolstof voor vele planten.

XI.

Les affinités chimiques, la chaleur, la lumière, l'électricité suffisent pour déterminer les éléments à s'assembler en composés organiques. (BERTHELOT, Leçons de Chimie I, p. 202).

XII.

Isomorphe verbindingen zijn het alleen binnen bepaalde grenzen van warmte.

XIII.

Zwaveligzuurgas of ammoniakgas, in water opgelost, zijn daarin voorhanden gecondenseerd tot eene vloeistof.

XIV.

Noch op astronomische, noch op geologische gronden is men verplicht een zoogenaamd centraal-vuur aan te nemen.

XV.

De groote uitgebreidheid, die de gletschers in vroegere perioden schijnen gehad te hebben, is geen bewijs, dat de aarde voorheen kouder is geweest.

XVI.

De Dodo (*Didus ineptus* L.) behoort tot de orde der Cursores.

XVII.

De wijze, waarop de dieren thans geographisch verspreid voorkomen, leidt tot het aannemen van verschillende midelpunten van schepping.

XVIII.

Ter verklaring van het opstijgen van sappen in de planten behoeft men niet de osmose.

XIX.

Volkomen waar is de uitspraak van Hoogl. MULDER (Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water, p. 235): „Erkennen wij, dat wij *niets* weten „van den eigenlijken aard der elementen in verbindingen.”

XX.

Phosphorescentie door bestraling en fluorescentie zijn verschijnselen van dezelfde orde.

XXI.

Wij stemmen niet in met RENAN (Revue des deux Mondes 47, p. 768, 15 Oct. 1863): „Les mathématiques seraient vraies, quand même rien n'existerait.”

XXII.

Het regelatie-vermogen van ijs speelt een voorname rol bij de gletscher-beweging.

XXIII.

Zeer waarschijnlijk is de meening van W. THOMSON (bij TYNDALL, Heat considered as a mode of motion, p. 427): „The store of energy for future sunlight is at present „partly dynamical — that of the motions of bodies „round the sun; and partly potential — that of their „gravitation towards the sun.”



