



Chemisch en fysisch zuivere stoffen nikkelsulfide

<https://hdl.handle.net/1874/294319>

CHEMISCH EN PHYSISCH
ZUIVERE STOFFEN
NIKKELSULFIDE

J. C. RÖHNER

Diss.
Utrecht
1929

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

CHEMISCH EN PHYSISCH
ZUIVERE STOFFEN
NIKKELSULFIDE

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT



3969 4454

CHEMISCH EN PHYSISCH ZUIVERE STOFFEN NIKKELSULFIDE

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
Dr. A. A. PULLE, HOOGLEERAAR IN DE FA-
CULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG
4 NOVEMBER 1929, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JOHANN CARL RÖHNER

GEBOREN TE ZWOLLE

FIRMA P. HARTE — BERGEN OP ZOOM — 1929

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Aan de nagedachtenis van mijn Vader
Aan mijn Moeder

Gaarne maak ik van de gelegenheid, die mij het voltooiën van mijn proefschrift biedt, gebruik om U, Hooggeleerden en Oud-Hooggeleerden in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde te danken voor al hetgeen ik van U heb mogen leeren.

Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte Promotor, in de aller-eerste plaats gaat mijn dank uit naar U.

Toen ik met promotieplannen bij U kwam, hebt Gij mij gewezen op de vele moeilijkheden, die ik daarbij zou hebben te overwinnen; dat ik daarin geslaagd ben, dank ik voor een belangrijk deel aan Uw leiding.

Gij hebt mij geleerd, hoe de onderzoeker de stof moet regeeren, lettende op de kleinste bijzonderheid in haar gedragingen, haar tenslotte door zijn volharding dwingende tot gehoorzaamheid.

Steeds waart Gij bereid Uw tijd en Uw aandacht aan mijn onderzoek te geven. Altijd had dit Uw volle belangstelling.

Uw leiding heeft mij de jaren, die ik aan dit proefschrift werkte, tot de aangenaamste van mijn studietijd gemaakt.

Hooggeleerde KRUYT, Uw boeiende colleges over Kolloïd-chemie zijn van veel belang geweest voor mijn wetenschappelijke vorming. Ik zeg U daarvoor hartelijk dank.

Hooggeleerde van ROMBURGH, op buitengewone wijze wist Gij belangstelling te wekken voor de Organische Chemie. Aan de prettige wijze waarop Gij leiding geeft aan Uw studenten bewaar ik een aangename herinnering.

Hooggeleerde RUZICKA, ook U breng ik dank voor hetgeen ik onder Uw leiding heb mogen leeren.

Zeergeleerde KOLKMEIJER, zeer veel ben ik U verschuldigd. Gij zijt het geweest, die dit onderzoek over het doode punt hebt heengeholpen.

Gij hebt hiermee een bewijs te meer geleverd, hoeveel belang de röntgenografie voor het onderzoek naar de fysische zuiverheid van stoffen heeft.

Zeergeleerde MOESVELD, de geest van collegialiteit, die het VAN 'T HOFF-Laboratorium kenmerkt en die het werken daar zoo aangenaam maakt, is zeker voor een groot deel aan U te danken.

Steeds waart Gij bereid mij met raad en daad te helpen. Ik breng U hiervoor mijn oprechten dank.

Tenslotte een woord van dank aan U, mijn Vrienden uit den achter mij liggenden studententijd. Veel heb ik van U geleerd, dat mij later van nut zal zijn.

I N H O U D.

	blz.
Inleiding	1
HOOFDSTUK I.	
De gebruikte stoffen	5
HOOFDSTUK II.	
De dichtheids-bepalingen	6
HOOFDSTUK III.	
Bereiding van Nikkelsulfide III	9
Bepaling der dichtheid en analyse van NiS III	11
HOOFDSTUK IV.	
Bereiding van Nikkelsulfide II	23
Bepaling der dichtheid en analyse van mengsels van NiS II en NiS III	23
HOOFDSTUK V.	
Bereiding van Nikkelsulfide I	34
HOOFDSTUK VI.	
De langs röntgenografischen weg gevonden dichtheden van NiS	36
A. Dichtheid van NiS III	36
B. Dichtheid van NiS II	40
HOOFDSTUK VII.	
A. Het verband tusschen de pyknometrisch en de rönt- genografisch gevonden dichtheid van NiS III	44
B. Omzetting van NiS II in NiS III	49
HOOFDSTUK VIII.	
De proeven van BAUBIGNY	50
HOOFDSTUK IX.	
De Nikkelbepaling met dimethylglyoxim volgens TSCHUGAEFF	56
Samenvatting	58

INLEIDING.

Een ieder, die met den gewonen gang van de kwalitatieve analyse bekend is, kent het merkwaardig gedrag van NiS ten opzichte van verdunde zuren. Immers, deze verbinding slaat uit een verdund zure oplossing niet neer, terwijl een zuur van een concentratie, die de precipitatie zeker verhindert, de éénmaal neergeslagen stof niet in oplossing vermag te brengen.

Uit de literatuur blijkt, dat deze merkwaardige eigenschap nog niet langer dan vijftig jaar geleden voor het eerst een onderwerp van studie heeft uitgemaakt.

Wel mogen we aannemen, dat reeds BERZELIUS met de beide feiten bekend was. Hij legde er echter nog geen verband tusschen.

Dat hij reeds had waargenomen, dat NiS uit zure oplossingen niet neerslaat, mogen wij wel afleiden uit zijn woorden ¹⁾: „Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelnickel, wenn eine Auflösung von einem neutralen Nickelsalze einem Strom von Schwefelwasserstoff-Gas ausgesetzt wird, wodurch das Nickel ausgefällt wird, bis die Auflösung einen gewissen Ueberschuss von Säure bekommt."

Nu deelt hij verder mede, dat nikkelsulfide, door samensmelten van Ni en S verkregen, oplosbaar is in salpeterzuur en koningswater.

Hierbij spreekt hij niet over zoutzuur en zwavelzuur, maar we mogen wel aannemen, dat hij ook zal beproefd hebben, het NiS in deze twee zuren op te lossen, zoodat hij waarschijnlijk met de onoplosbaarheid in niet-oxydeerende zuren bekend is geweest.

¹⁾ *Lehrbuch der Chemie*, Bd. II; S. 530, Dresden 1824.

Van het langs den natten weg bereide NiS vermeldt hij, dat het oplosbaar is in zoutzuur, onder zwavelwaterstof-ontwikkeling.

In den loop van ons onderzoek zal blijken, dat dit slechts onder bepaalde voorwaarden het geval is.

Ook GMELIN ¹⁾ constateert deze, voor ons onwaarschijnlijke oplosbaarheid. Later ²⁾ verklaart hij echter, dat de oplosbaarheid in zoutzuur toch maar zeer gering is.

Ook hij neemt aan, dat het, langs den natten weg verkregen, nikkelsulfide een waterhoudende stof is, die door gloeien in „Haarkies” overgaat.

GMELIN spreekt het eerst duidelijk uit, dat het nikkelsulfide, door verschillende onderzoekers (langs drogen weg) bereid en overeenkomende met „Haarkies”, niet in zoutzuur en zwavelzuur oplost.

Eerst dertig jaar later publiceerde BAUBIGNY ³⁾ een onderzoek, waarin hij tot de conclusie komt, dat nikkelsulfide uit een zure oplossing niet neerslaat, maar dat het uit een neutrale oplossing, die tijdens de precipitatie dus langzamerhand zuur wordt, onder invloed van het reeds geprecipiteerde nikkel-sulfide volledig neerslaat.

Dit is dus in tegenspraak met de zoojuist genoemde resultaten van BERZELIUS.

BAUBIGNY neemt het ontstaan van een sulfhydraat van nikkelsulfide aan en wil daarmee het precipiteeren in zure oplossing, onder invloed van den „Bodenkörper”, verklaren.

Hij houdt zich echter nog niet bezig met de tegenstrijdigheden van oplosbaarheid en precipitatie.

Hiervan spreekt VILLIERS ⁴⁾ het eerst. Hij neemt aan, dat het nikkelsulfide onmiddellijk na zijn vorming, waarbij het in

¹⁾ *Handbuch der Theoretischen Chemie*, S. 1224, 1827.

²⁾ *Handbuch der Anorganischen Chemie* 3. S. 346, 1853.

³⁾ C. R. **94**, 961, 1183, 1251, 1417, 1473, 1595, 1715 (1882).

C. R. **95**, 34 (1882).

C. R. **105**, 751, 806 (1887).

⁴⁾ C. R. **119**, 1208, 1263 (1894); **120**, 97 (1895).

zuren oplosbaar zou zijn, overgaat in een daarin onoplosbaren vorm.

Hij gaat hier echter niet verder op in.

Eerst THIEL ¹⁾ met zijn medewerkers heeft oplossing van dit laatste probleem als doel van een onderzoek gekozen, waarbij hij zich de volgende vragen stelt:

- „1. Bestaat er werkelijk een in zuren gemakkelijk oplosbare verbinding NiS?
2. Kan deze zich in een moeilijker oplosbaren vorm omzetten en onder welke omstandigheden geschiedt dat?
3. In welke verhouding staat het daarbij ontstaande product tot de zich, met vertraging (?) uit waterige oplossingen afscheidende verbinding?”

Deze vragen beantwoordt hij door het bepalen van de oplosbaarheid in 2 n. zoutzuur van op verschillende manieren bereid NiS.

Om zuiver nikkelsulfide te verkrijgen, sloeg hij de stof steeds in een stikstofatmosfeer neer.

Op grond van zijn resultaten komt hij ertoe het bestaan van drie vormen van nikkelsulfide aan te nemen, die zich in hun oplosbaarheid in zoutzuur onderscheiden als volgt:

NiS I, oplosbaar in koud 2 n. HCl.

NiS II, oplosbaar in kokend 2 n. HCl.

NiS III, onoplosbaar in kokend 2 n. HCl.

Het NiS I of NiS II zou volgens THIEL c.s. het eerst ontstaan, wanneer NiS uit een neutrale oplossing wordt neergeslagen; onder invloed van de lucht zou het in NiS III overgaan.

Dit laatste is dus, volgens THIEL c.s., het nikkelsulfide, waarmee we in de analyse te doen hebben.

Het was THIEL en GESSNER op geen manier mogelijk de vormen NiS I en NiS II afzonderlijk te verkrijgen. Steeds was I met II en III en II met III gemengd.

¹⁾ A. THIEL und H. OHL. *Z. Anorg. Chem.* 61, 396 (1909).

A. THIEL und H. GESSNER, *Z. Anorg. Chem.* 86, 1 (1914).

Wel meenden zij III in fysisch zuiveren toestand te kunnen bereiden.

Doel van de studies, in de volgende bladzijden beschreven, was, het onderzoek van THIEL c.s. uit te breiden in aansluiting aan de onderzoekingen over de metastabiliteit der materie, die in de laatste jaren in het VAN 'T HOFF-Laboratorium op den voorgrond waren getreden, terwijl het tevens ons doel was, zoo mogelijk, ook door röntgenonderzoek, een inzicht in de hier optredende verschijnsels te verkrijgen.

HOOFDSTUK I.

De gebruikte stoffen.

De nikkelzouten, die ons ter bereiding van het nikkelsulfide dienden, waren:

Nikkelsulfaat, cobaltvrij en Nikkelchloride, eveneens cobaltvrij, beide van KAHLBAUM te Berlijn.

We onderzochten beide stoffen op de aanwezigheid van ijzer en cobalt ¹⁾, zoomede op die van zink ²⁾ en vonden, dat geen dezer drie stoffen als verontreiniging aanwezig was.

Bij de later te beschrijven dichtheidsbepalingen gebruikten wij Xylol als pyknometervloeistof. Xylol uit den handel droogden wij gedurende een nacht op P_2O_5 en destilleerden het daarna van het droogmiddel af.

Wij gebruikten het gedeelte, dat bij 759 m.m. tusschen $137.7^\circ C.$ en $140.1^\circ C.$ overdestilleerde.

De dichtheid hiervan vonden we uit twee bepalingen:

$$d_4^{30} = 0.85557$$

$$,, = 0.85559$$

Na afloop van ons onderzoek controleerden wij deze waarde, waarbij ons bleek, dat zij niet veranderd was.

¹⁾ F. P. TREADWELL, *Anal. Chemie* I, 7e. Aufl., S. 157, Leipzig 1911.

²⁾ F. P. TREADWELL, *Anal. Chemie* II, 6e. Aufl., S. 123, Leipzig 1913.

HOOFDSTUK II.

De dichtheidsbepalingen.

Om de dichtheid, (d_4^{30}), van de xylol en later die van het nikkelsulfide te bepalen, maakten wij gebruik van een thermostaat, die op 30.00°C . constant gehouden werd. Dit geschiedde door middel van een regulator met een reservoir van $\pm 300 \text{ cc.}$, gevuld met tetrachlooraethaan.

De temperatuurschommelingen bedroegen ten hoogste 0.01°C .

De temperatuur van 30.00°C . controleerden we met een, door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin geijkt, normaalthermometer. Op een, eveneens in den thermostaat geplaatst, Beckmann-thermometer lazen wij den met 30.00°C . overeenkomenden stand af en gebruikten dezen laatsten thermometer om gedurende ons onderzoek de temperatuur af te lezen. Enkele malen controleerden wij den Beckmann-thermometer met den P.T.R.-thermometer en vonden steeds, dat de eerste niet veranderd was.

Voor de dichtheidsbepalingen ijkten wij eerst twee pyknometers met uitgekookt gedestilleerd water.

Wij vulden ze daartoe geheel en hingen ze in den thermostaat.

Na ongeveer 15 minuten zogen wij ze tot de merkstreep leeg en lieten ze dan nog 5 minuten in den thermostaat hangen om na te gaan of geen verandering van den stand van den meniscus meer intrad.

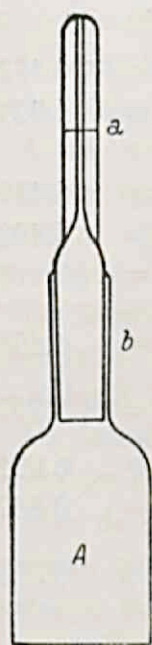
Was dit het geval, dan namen we ze uit den thermostaat, droogden ze af en zetten ze in een weegglas, een hoog cylindrisch glas met ingeslepen stop.

Wanneer ze 20 minuten in het weegglas in de balanskast hadden gestaan, wogen wij ze.

Alle wegingen werden op het luchtledig gereduceerd.

Met elken pyknometer voerden we drie wegingen met water uit. Deze gaven onderling geen grooter verschillen dan 0.6 m.gr.

Ter bepaling van de dichtheid van onze preparaten nikkelsulfide en van de xylol, die ons als pyknometervloeistof diende, maakten wij gebruik van pyknometers van ongeveer 6 cc. inhoud.



Deze bestaan uit een fleschje (A) met een langen ingeslepen stop (b), zie Fig. 1, die eindigt in een buis met capillair, waarvan de middellijn ± 1 m.m. bedraagt.

Op de buis staat een merkstreef (a).

Wij ijkten deze pyknometers op de boven beschreven wijze met water. De gebruikte weegglazen, die een vlakken bodem hadden, waarop een prop watten lag om het stukstooten van het glas te voorkomen, dienden om gewichtsverliezen tengevolge van het, door de capillair en langs de ingeslepen stop, verdampende water (xylol) tegen te gaan.

Wij merken op, dat we steeds voor elke weging het te wegen voorwerp 20 minuten in de balanskast lieten staan.

Fig. 1. De bepaling der dichtheid van nikkelsulfide verliep als volgt :

Men weegt eerst den pyknometer leeg, vult hem daarna met nikkelsulfide, tot niet meer dan $\frac{3}{4}$ van de hoogte van het fleschje en weegt het geheel.

Daarna vult men het fleschje tot boven het NiS met xylol, waarna men, door middel van de luchtpomp, de tusschen het NiS vastgehouden lucht uitpompt.

Wanneer de lucht geheel verwijderd is en men dus geen bellen meer door de xylol ziet borrelen, vult men den pyknometer geheel aan met xylol en hangt hem weer in den ther-

mostaat. Is de pyknometerinhoud op temperatuur gekomen en verplaatst dus de meniscus zich niet meer, dan zet men hem weer in het eerst leeg gewogen weegglas.

Wanneer men daarna het weegglas met zijn inhoud gewogen heeft, kan men de dichtheid van het NiS berekenen.

We laten hier een voorbeeld volgen:

Gew. pyknometer leeg	=	12.6001
id. + NiS	=	17.0723
ongecorrigeerd gew. NiS	=	4.4722
correctie	=	4
gecorrigeerd gew. NiS	=	4.4726
gew. weegglas leeg	=	74.9246
gew. weegglas + pykn. + NiS + xylol		
(bij 30.00° C.)	=	96.4894
ongecorrigeerd gew. xylol	=	4.4925
correctie	=	57
gecorrigeerd gew. xylol	=	4.4982
volume hiervan =	$\frac{4.4982}{0.85557}$	= 5.2575
volume pyknometer		= 6.0952
volume NiS = 6.0952 — 5.2575		= 0.8377
Sp. gew. NiS	$= d_4^{30} = \frac{4.4726}{0.8377}$	= 5.339

HOOFDSTUK III.

BEREIDING VAN NIKKELSULFIDE III.

Het was onze bedoeling een nikkelsulfide III te bereiden, dat chemisch zuiver was en bovendien uit één enkelen physisch zuiveren vorm bestond.

Om dit te bereiken, volgden we in hoofdzaak de methoden door THIEL en GESSNER ¹⁾ aangegeven.

Deze onderscheiden, zooals reeds boven is opgemerkt drie vormen van nikkelsulfide, al naar gelang van hun, wat zij noemen, oplosbaarheid; wij spreken hier liever van reactievermogen.

De eerste vorm is goed oplosbaar in koud 2 n. HCl, de tweede in kokend 2 n. HCl, de derde slechts zeer weinig in kokend 2 n. HCl.

De laatste is de stabiele vorm, waarmee we in de analyse te maken hebben.

Van de eerste twee vormen vermelden de genoemde onderzoekers, dat beide onder invloed van de lucht overgaan in den laatsten, stabielen vorm, terwijl zij ook, meer dan de derde, door de lucht geoxydeerd worden.

Daar de mededeelingen van THIEL en GESSNER den indruk wekken, dat de vorm III van de lucht geen nadeeligen invloed ondervindt, begonnen wij de bereiding van dit preparaat zonder al te groote voorzorgen om de lucht uit te sluiten.

De bereiding verliep dan als volgt:

In een hermetisch afsluitbare melkflesch brachten we 600 cc. eener uitgekookte oplossing, bevattende 42 gr. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{aq.}$ en 1.7 cc. sterk H_2SO_4 .

¹⁾ Z. Anorg. Chem. 86, 1 (1914).

Deze oplossing werd op 0° C. gekoeld, waarna we er een stroom H_2S doorleidden, ontwikkeld uit CaS en $MgCl_2$.

Deze methode levert, wel is waar, zuiver H_2S , (afgezien van de aanwezige lucht), maar heeft zooveel bezwaren, dat wij bij latere proeven het gas met behulp van een apparaat volgens KIPP bereidden uit zwavelijzer en verdund zoutzuur.

Na anderhalf uur doorleiden van H_2S namen we aan, dat de oplossing daarmee verzadigd was. De flesch werd dan met een beugel gesloten en langzaam verwarmd in een waterbad tot 100° C.

We hielden daarna de flesch drie uren op deze temperatuur en lieten haar afkoelen.

Omdat er een onderdruk in de flesch heerschte, wat aanleiding geeft tot de veronderstelling, dat alle H_2S weggenomen was, verzadigden we nogmaals met H_2S bij 0° C. en verhitten daarna weder gedurende twee uur op 100° C.

Deze bewerking herhaalden we nog eens, waarna we een opbrengst van 5 gr. NiS verkregen.

Met het ontstane preparaat voerden we de volgende proef uit, om te onderzoeken of THIEL gelijk heeft, wanneer hij zegt, dat het NiS III niet sterk door de lucht wordt geoxydeerd.

De helft van het verkregen NiS , ($2\frac{1}{2}$ gr.), waschten we in een Jena-filterkroes uit met gedestilleerd water, tot geen SO_4 -ionen meer konden worden aangetoond. Daarna lieten we het vochtige preparaat gedurende één uur aan de lucht liggen, gieten er eenig water over, schudden het er in om en zogen het water daarna af.

In het filtraat konden we daarna geen SO_4 -reactie constateren, hetgeen in overeenstemming met THIEL's bevinding is.

Dat deze oxydatie toch sterker is, dan men uit deze waarneming zonder meer afleidt, zal later blijken.

Bepaling der Dichtheid en Analyse van NiS III.

Nadat we op dezelfde wijze als voor dit eerste aangegeven, een nieuw preparaat, (A), bereid en uitgewasschen hadden, (tot de SO_4 -reactie negatief bleek te zijn) droogden we dit met alcohol en daarna met aether, waarna we het, om den aetherdamp te verwijderen, gedurende één uur in een droogstoof op 50°C . verwarmden.

We stonden toen voor een moeilijkheid in verband met de dichtheidsbepaling.

Waar we n.l. per flesch slechts een opbrengst van ± 5 gr. kregen, dus, door met 3 flesschen tegelijk te werken, ± 15 gr., (veel later eerst kregen we een opbrengst van ruim 30 gr.), konden we de dichtheidsbepalingen niet in pyknometers van de gebruikelijke grootte (25 cc.) uitvoeren.

Daarom namen we onze toevlucht tot kleinere pyknometers, die een inhoud van slechts ongeveer 6 cc. hadden, omdat we anders geen nauwkeurige waarden voor de dichtheid, die we in de meeste gevallen als een zeer geschikt criterium voor de physische zuiverheid van een modificatie hebben leeren kennen, zouden krijgen.

Voor de dichtheid van dit praeparaat, (A), dat dus volgens THIEL en GESSNER de zuivere vorm III moet zijn — de vraag blijft natuurlijk of hun onderscheiding van verschillende vormen parallel gaat met onze opvatting over physisch zuivere stoffen — vonden we:

$$d_4^{30} = 5.31^5.$$

Waar de totale hoeveelheid stof onvoldoende was om met verschillende deelen ervan dichtheidsbepalingen uit te voeren, bepaalden we een aantal malen die van hetzelfde preparaat, nadat we telkens de xylol door verdamping hadden verwijderd.

Zoo werd in achteréenvolgende bepalingen gevonden:

$$d_4^{30} = 5.30^7$$

$$,, = 5.30^6$$

$$,, = 5.30^3$$

$$,, = 5.30^8$$

Bij deze bepalingen gebruikten wij telkens omstreeks 5 gram stof.

Wanneer in de volgende bladzijden niet het tegendeel vermeld wordt, hebben wij de dichtheden steeds bepaald met 3.5 — 5 gr. stof. Uit twee bepalingen, gelijktijdig uitgevoerd, elk met 3 gr. stof, bleek ons, dat met deze hoeveelheid nog juiste waarden verkregen kunnen worden.

Nadat we deze serie bepalingen met het preparaat A uitgevoerd hadden, behandelden we het, om zeker te zijn, dat we de vormen I en II kwijt waren, met kokend 2 n. HCl, waarin I en II oplossen en waardoor III bijna niet aangetast wordt. Er trad een zwakke groenkleuring van het zoutzuur op, die na eenige malen ververschen van het zoutzuur steeds een vrijwel constante sterkte bereikte.

Nadat we het preparaat op de bovenomschreven methode uitgewasschen en gedroogd hadden, vonden we voor de dichtheid:

$$d_4^{30} = 5.30^6$$

Omdat we natuurlijk niet uit de, voor slechts één preparaat bepaalde, dichtheidswaarden mogen besluiten, de dichtheid van den fysisch zuiveren vorm III gevonden te hebben — voorloopig aannemende, dat THIEL's onderscheidingen in de vormen I, II en III overeenkomen met onze opvatting omtrent modificatie's in fysisch zuiveren toestand — hebben we op dezelfde wijze een nieuw preparaat (B) bereid. Dit leverde voor de dichtheid de waarden:

$$d_4^{30} = 5.33^9$$

$$,, = 5.33^6$$

die dus met de waarden van het vorige preparaat niet overeenkomen. Een verschil van 3 eenheden in de tweede decimaal kan aan proeffouten niet worden toegeschreven.

Door koken met 2 n. HCl veranderde de dichtheid ook hier niet. Wél moeten we als bijzonderheid van dit preparaat vermelden, dat bij het koken met 2 n. HCl in het geheel geen

groenkleuring optrad, wat we bij andere preparaten nooit meer hebben waargenomen.

De waarde, die we na de behandeling met zoutzuur vonden, was:

$$d_4^{30} = 5.33^9$$

Nog eenige malen verschaften we ons op dezelfde manier preparaten van NiS III om na te gaan of constante waarden voor de dichtheid bereikt konden worden. Deze waarden waren tamelijk sterk wisselend, maar boven de dichtheid:

$$d_4^{30} = 5.34$$

stegen ze toch niet.

De vraag rijst nu allereerst of de bereide objecten inderdaad de samenstelling NiS hadden.

Om ons hiervan op de hoogte te stellen, deden wij van een preparaat C, waarvoor we de dichtheidswaarden:

$$d_4^{30} = 5.31^2$$

$$,, = 5.30^9$$

$$,, = 5.30^7$$

vonden, drie bepalingen van het nikkelgehalte langs electrolytischen weg.

Wij gebruikten hiertoe telkens ± 0.5 gr. NiS en vonden:

$$\% \text{ Ni} = 64.1$$

$$,, = 64.3$$

$$,, = 64.3$$

De bepalingen voerden we uit volgens de door TREADWELL ¹⁾ aangegeven methode:

We losten hiertoe 0.5 gr. NiS op in sterk salpeterzuur, verbrandden de achterblijvende zwavel en losten het daarin vastgehouden Ni-zout op met een weinig zoutzuur. Daarna rookten wij de salpeterzure Ni-oplossing af met sterk zwavelzuur en verdunden de oplossing met ± 200 cc. gedestilleerd water.

¹⁾ F. P. TREADWELL, *Anal. Chemie* II, 6e Aufl. S. 113, Leipzig 1913.

Deze maakten we met ammoniak alkalisch, voegden een overmaat van 30 cc. ammoniak toe en electrolyseerden met een stroom van 1 Amp. en 3 Volt.

Nadat wij den stroom gedurende $2\frac{1}{2}$ uur hadden doen doorgaan, reageerden we in een klein gedeelte der oplossing (± 5 cc.) met dimethylglyoxim op de aanwezigheid van nikkel.

Steeds was het resultaat een negatieve reactie op nikkel.

De drie gevonden waarden zijn lager dan het theoretische nikkelgehalte van NiS, dat 64.66% bedraagt.

We moeten dus aannemen, dat het preparaat niet volkomen chemisch zuiver was, maar ongeveer 0.5% verontreiniging bevatte.

Deze verontreiniging kan dus de dichtheidsverlaging op haar geweten hebben.

Natuurlijk is het niet noodzakelijk, dat deze alleen de oorzaak van de dichtheidsverlaging is. Zooals we later (blz. 44) zullen zien, kan hier wel degelijk de physische onzuiverheid een rol gespeeld hebben.

De chemische verontreiniging zou kunnen zijn water; het is n.l. zeer wel denkbaar, dat men door wasschen met alkohol en aether en daarna drogen op 50° C. het preparaat niet volkomen droog krijgt. Ook zou zij kunnen worden toegeschreven aan de aanwezigheid van zwavel, bij de bereiding ontstaan.

Wij hebben, bij een preparaat, dat ook een dichtheid lager dan

$$d_4^{30} = 5.33$$

had, een poging gedaan, deze veronderstelde zwavel met CS₂ te extraheeren. Wanneer dit ons gelukt was, zou de dichtheid van het NiS gestegen moeten zijn. Na de extractie was deze echter niet gestegen en evenmin bleef bij het indampen van de CS₂ zwavel achter.

De verontreiniging kan dus geen vrije zwavel geweest zijn. Wel is het mogelijk, dat S op de één of andere wijze aan het NiS gebonden als verontreiniging optreedt.

Teneinde een dusdanige verontreiniging te voorkomen, beproefden wij een preparaat in een stikstofatmosfeer te bereiden, zooals THIEL ook in het algemeen aangeeft, dat hij bij de bereiding van de verschillende vormen gedaan heeft. Hoewel III volgens hem weinig invloed van de lucht ondervindt, schijnt deze bij de bereiding toch schadelijk te zijn.

De stikstof voerden we toe uit een bom. Daarna leidden we haar door twee waschflesschen, gevuld met geconcentreerd zwavelzuur en daarop door een buis van moeilijk smeltbaar glas gevuld met stukjes Cu, door reductie bereid uit CuO, die in een verbrandingsoven roodgloeiend werd verhit.

Dit koper diende, om sporen zuurstof, die zich altijd nog in technische stikstof bevinden, weg te nemen.

Voor het ontwikkelen van de zwavelwaterstof, gebruikten we van nu af een KIPP'S-apparaat, gevuld met zwavelijzer en zoutzuur.

Wij gingen verder bij de bereiding van dit nieuwe preparaat op dezelfde wijze te werk als bij de vorige, alleen leidden wij nu, bij het koelen in ijs, tegelijkertijd stikstof en zwavelwaterstof in, na vooraf alleen den stikstofstroom ± 15 minuten door de vloeistof te hebben doen borrelen. Na de vorming waschten we het NiS uit en droogden het (na behandeling met alcohol en aether) gedurende 3 uur in een droogstoof op 100° C., dus in tegenstelling met de vorige preparaten *niet* op 50° C.

Dit drogen geschiedde om de zoojuist opgegeven reden, n.l. de bewering van THIEL, dat NiS III weinig invloed van de lucht ondervindt, niet in stikstofatmosfeer.

De dichtheid van dit preparaat (D) bleek te zijn:

$$\begin{aligned}d_4^{30} &= 5.32^9 \\&,, = 5.33^4 \\&,, = 5.32^9\end{aligned}$$

Deze waarden komen dus overeen met die, welke wij voor het preparaat B hadden gevonden.

Een nikkelanalyse (electrolytisch, als boven) leverde de waarde:

64.42% Ni (theoretisch 64.66)

Het maakt dus den indruk, dat dit preparaat iets minder verontreiniging bevat dan het vorige.

Koken met 2 n. HCl gaf bij dit preparaat (D), waarvan we, volgens THIEL, onderstelden, dat het de zuivere vorm III was, een duidelijke groenkleuring. Dit hadden wij niet verwacht, omdat het vorige preparaat (B), dat een dichtheid van 5.33 had gegeven, met zoutzuur geen groenkleuring had vertoond. In verband met deze groenkleuring wijzen wij hier even op de veronderstelling, die wij aan het einde van dit onderzoek maakten. Het leek ons n.l. waarschijnlijk, dat de preparaten III, die wij steeds op een, van deze bereidingswijze weinig verschillende methode maakten, niet één fysisch zuivere vorm zouden zijn, maar dat b.v. de in zoutzuur oplosbare vormen door den onoplosbaren omhuld zouden worden. Hiermee in overeenstemming is het steeds blijven optreden van groenkleuring, hoe lang men ook met telkens versch zoutzuur kookt.

Nadat we preparaat (D) vier uur met zoutzuur gekookt en daarna uitgewasschen en weer op 100° C. gedroogd hadden, vonden we voor de dichtheid:

$$d_4^{30} = 5.32^6$$

$$,, = 5.32^7$$

$$,, = 5.32^8$$

Langer koken met 2 n. HCl gaf geen verandering in de dichtheid, want na 7 uur koken daarmee was deze:

$$d_4^{30} = 5.32^6$$

$$,, = 5.32^4$$

Wel schijnt de waarde in beide gevallen iets lager te zijn dan voor de behandeling met HCl.

Daar de mogelijkheid bestond, dat de dichtheid zou stijgen, wanneer wij met een fijngepoederd preparaat werkten en zodoende eventueel bestaande vacuolen geopend zouden kunnen zijn, onderzochten wij een preparaat, dat drie weken in drogen toestand aan de lucht bewaard was.

We poeierden het daarom in een agaten mortier zeer fijn. Daarna vonden we voor de dichtheid de waarden:

$$d_4^{30} = 5.31^6$$

$$,, = 5.31^2$$

en nadat we de xylol, de pyknometervloeistof, verwijderd en het preparaat daarop gedurende 2 uur op 100° C. gedroogd hadden:

$$d_4^{30} = 5.31^8$$

$$,, = 5.31^6$$

Deze waarden zijn, in tegenstelling met hetgeen we verwachtten, dus lager dan de oorspronkelijke.

Voor de verklaring van dit verschijnsel dachten we aan twee mogelijkheden:

- 1e. Het NiS is omgezet in een anderen vorm.
- 2e. Nikkelsulfide oxydeert aan de lucht.

Wanneer de eerste veronderstelling juist was, en we aannamen, dat deze omzetting nog niet volledig had plaats gehad, zouden wij, wanneer wij het preparaat in den pyknometer een nacht lieten staan, misschien een kleine volumeverandering kunnen waarnemen.

Nadat wij dus den met NiS en xylol bij 30.00° C. gewogen pyknometer een nacht hadden laten staan, stelden wij den meniscus weer op de merkstreep in. Het gewicht van den nu weer bij 30.00° C. gevulden pyknometer verschilde met dat van den vorigen dag slechts 0.2 — 0.3 m.gr.

De juistheid van onze onderstelling 1 wordt dus door deze proef niet gesteund.

Het preparaat B, dat 7 weken droog aan de lucht had gestaan, gebruikten wij om de juistheid van de veronderstelling 2 te onderzoeken.

Dit preparaat, dat eerst een dichtheid

$$d_4^{30} = 5.33^8$$

had bezeten, gaf na 7 weken de waarden:

$$d_4^{30} = 5.29^4$$

$$,, = 5.31^1$$

$$,, = 5.30^7.$$

Wij droogden na deze dichtheidsbepalingen het preparaat en schudden een gedeelte ervan met gedestilleerd water.

Daarop filtreerden wij het en constateerden in het filtraat een zeer belangrijke sulfaatreactie. Op den duur heeft er dus toch in tegenstelling met de ervaringen van THIEL c.s. (pag. 9) en de onze (pag. 10) een tamelijk sterke oxydatie van het NiS, ook in den vorm, die THIEL III noemt, plaats.

Nadat we het preparaat B zoolang met gedestilleerd water hadden uitgewasschen, dat het filtraat geen sulfaatreactie meer gaf, droogden we het weer op 100° C. en vonden weer ongeveer de oude dichtheid terug n.l.:

$$d_4^{30} = 5.33^2$$

$$,, = 5.33^4.$$

Deze resultaten waren aanleiding, dat wij er nauwkeurig op gingen letten, of er misschien reeds door het 1 uur lang drogen op 100° C. merkbare oxydatie plaats had.

Wanneer dit het geval was, zou het sulfaat bij de hierboven genoemde verontreinigingen (zie prep. C.) een plaats kunnen krijgen.

Bij het fijngepoeierde preparaat D bleek dit inderdaad het geval te zijn. Bij de niet gepoeierde preparaten was de oxydatie zeer gering. Ook de dichtheidsbepalingen wezen hierop, want door uitwasschen van het sulfaat konden wij de niet gepoeierde preparaten weer op de oorspronkelijke dichtheid terugbrengen, terwijl dit bij het gepoeierde preparaat D niet mogelijk was.

Hierbij heeft dus reeds tijdens de verhitting op 100° C. een sterke oxydatie plaats, die wij toeschrijven aan het grootere oppervlak.

Twee preparaten, die wij reeds bereid hadden voordat wij deze eigenschap van het NiS III ontdekten, de preparaten E

en F, gebruikten wij om ons een oordeel te vormen omtrent de snelheid van de oxydatie aan de lucht.

Het preparaat E, dat in een stikstofatmosfeer volgens de, ook voor de vorige preparaten toegepaste methode bereid was, hadden we gedurende 2 uur op 100° C. aan de lucht gedroogd na het eerst de gebruikelijke behandeling met alkohol en aether te hebben doen ondergaan.

We vonden voor de dichtheid daarna de waarden:

$$d_4^{30} = 5.33^8$$

$$,, = 5.34^1.$$

Ook dit preparaat kookten wij, om ev. aanwezig NiS II te verwijderen met 2 n. zoutzuur.

Na deze bewerking waschten wij het weer uit tot het filtraat geen Cl-reactie meer vertoonde en vonden, na op de boven ook aangegeven wijze gedroogd te hebben, voor de dichtheid:

$$d_4^{30} = 5.33^3$$

$$,, = 5.34^3.$$

Toen wij, na deze cijfers verkregen te hebben, het intreden van oxydatie aan een ander preparaat ontdekten, besloten wij, om uit te maken, of aan de gevonden dichtheid eenige waarde kon worden toegekend, of dat ook in den korten tijd van het verhitten op 100° C. het preparaat dusdanig door de lucht zou worden aangetast, dat de hoeveelheid sulfaat de dichtheid merkbaar zou verlagen, dit preparaat uit te wasschen en daarna als boven gedurende 2 uur op 100° C. te drogen, en het daarna op de aanwezigheid van het sulfaat te onderzoeken.

Bovendien wilden wij nagaan, of de oxydatie alleen plaats heeft gedurende de verhitting of, dat ook oxydatie optreedt wanneer men het NiS eenigen tijd bij kamertemperatuur aan de lucht laat staan.

Na 1 uur op 100° C. drogen en elf dagen bij kamertemperatuur staan, was de dichtheid:

$$d_4^{30} = 5.33^1$$

$$,, = 5.33^2.$$

Een geringe daling dus.

Nadat daarna weer 2 uur op 100° C. gedroogd was, was de sulfaatreactie in eenig water, waarmee we het preparaat schud-den, tamelijk sterk.

Hierop waschten we het NiS weer uit en behandelden het weer met alcohol en aether, waarna wij het gedurende den nacht aan de lucht lieten drogen. Het werd nu dus niet ver-warmd.

De reactie op sulfaat gaf nu een practisch negatief resul-taat, waaruit we dus besluiten mogen, dat de oxydatie van het droge preparaat bij kamertemperatuur zeer langzaam verloopt, hoewel zij niet geheel stilstaat.

Hierna bepaalden we de dichtheid:

$$d_4^{30} = 5.33^2.$$

Verhitten we een gedeelte van het preparaat gedurende 1 uur op 100° C., dan konden wij daarna weer een duidelijke sulfaatreactie waarnemen. De oxydatie heeft dus pas in waar-neembaren graad plaats, wanneer het NiS verhit wordt of wanneer het zeer lang, b.v. één week bij kamertemperatuur aan de lucht blootgesteld is.

We besloten nu ook het uitwasschen en drogen van de vol-gende preparaten onder stikstofatmosfeer te doen plaats heb-ben.

Hiervoor hebben wij een afzonderlijk toestel geconstrueerd, dat, nadat wij er verschillende verbeteringen aan hadden aan-gebracht, tenslotte den volgenden vorm aannam. (Fig. 2).

Het nikkelsulfide bevond zich op een Jena glas-filter, dat in een glazen trechter, A, bevestigd was. Om de buis van den trechter was een cylindrische buis met bodem, B, gesmolten, die van onderen van een kraan voorzien was om het water, waarmee het preparaat gewasschen werd, af te tappen, en die een zijbuis, C, droeg, waardoor de boven het preparaat toe-gevoerde stikstof afgevoerd kon worden.

Op den bovenkant van den trechter was een buis, D, inge-slepen, die zich van boven vernauwt en overgaat in een buis met kraan, E, waardoor het waschwater wordt toegelaten.

Bovendien wordt door een T stuk F in deze buis de stikstof toegelaten. Om geen water in de buis, die de stikstof toevoert, te laten komen, is in de genoemde verticale buis E

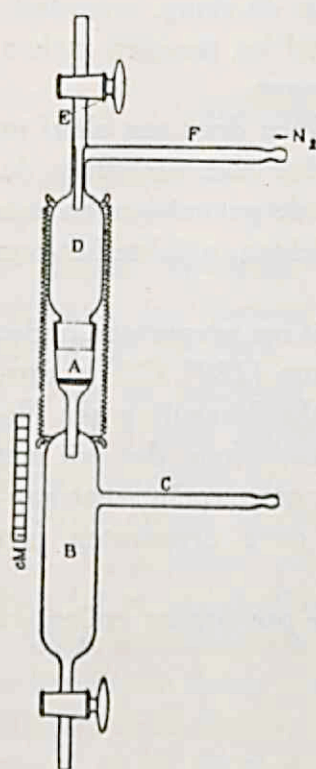


Fig. 2.

even boven de zijbuis een smaller buisje ingesmolten, waardoor het water stroomt. Bovenaan de buis is weer een kraan aangebracht. De ingeslepen stop tusschen A en D kon door spiraalveeren goed gesloten worden gehouden.

Dit geheele toestel konden wij in een groote droogstoof plaatsen om het zoo noodig op 100—110°C. te houden.

Een bezwaar van dit toestel is, dat de waterdamp steeds naar beneden, door het preparaat weggezogen moet worden. Het gevaar is niet denkbeeldig, dat daardoor het drogen heel slecht plaats heeft, zoodat eenige uren drogen niet voldoende is, om allen aanwezigen waterdamp te verwijderen.

Bij het preparaat E en bij het volgende, F, vonden wij na het drogen in dit toestel, gedurende verschillende tijden, steeds waarden voor de dichtheid die nabij 5.33 lagen of, wanneer wij meerdere malen droogden zonder daartusschen het preparaat uit te wasschen, lagere waarden, terwijl wij er reeds een geringe hoeveelheid sulfaat in konden aantoonen.

De apparatuur voldeed dus nog niet geheel aan de eischen. Of de ingeslepen stoppen of de gummislangen sloten niet goed af, of de stikstof was niet geheel zuurstofvrij.

Dat in dit laatste de fout niet school, toonden wij aan, door den stroom te doen borrelen door een indigo-wit oplossing, die we op de door STRENGERS¹⁾ beschreven methode bereidden.

¹⁾ TH. STRENGERS, Diss. Utrecht 1907, pag. 114.

Deze oplossing vertoonde geen spoor van blauwkleuring.

Wij meenden nu, dat de oorzaak van de aanwezigheid van zuurstof daarin gelegen kon zijn, dat wij, voordat wij het toestel op 100° C. gingen brengen, even de slang, waardoor wij de stikstof toevoerden, van het toestel los moesten maken om het in de droogstoof te kunnen brengen.

Nadat we dit overbodig gemaakt hadden door een sleuf in de droogstof te maken en bovendien vóór elke verhitting de ingeslepen stoppen en de plaatsen, waar de gummislangen aan het toestel vastzaten, met collodium bedekten, gelukte het ons sulfaatvrije preparaten te verkrijgen.

Toch werkten wij later een methode uit om preparaten onder stikstofatmosfeer op hogere temperatuur (180° C.) te drogen, waarbij wij ons, door bij elke dichtheidsbepaling een Ni-analyse uit te voeren, de zekerheid verschaften, dat wij met zuiver NiS te doen hadden, waarin ook geen vocht meer aanwezig was, een zekerheid, die wij bij deze preparaten niet hadden.

Over de bereiding en droging van die preparaten zullen wij in Hoofdstuk VII nader spreken.

HOOFDSTUK IV.

BEREIDING VAN NIKKELSULFIDE II.

Bepaling der dichtheid en analyse van mengsels van NiS II en NiS III.

Zooals wij reeds vermeldden, onderscheiden THIEL en GESSNER drie vormen van NiS al naar zijn gedrag ten opzichte van 2 n. HCl.

Voor de bereiding van den vorm NiS II, den in kokend 2 n. HCl goed oplosbaren vorm dus, geven zij verschillende bereidingswijzen op.

Geen enkele hiervan stelde hen echter in staat zich het NiS II physisch zuiver, zonder een geringe hoeveelheid NiS III te verschaffen.

Onze bedoeling was dan ook niet, hun pogingen herhalende, te beproeven dezen vorm in physisch zuiveren toestand te verkrijgen, doch slechts, door dichtheidsbepalingen aan mengsels van II en III uit te voeren, er ons een oordeel over te vormen of II een hoogere dan wel een lagere dichtheid bezit dan III, terwijl wij ons voorstelden later langs röntgenografischen weg nog tot nauwkeuriger cijfers voor deze dichtheid te komen.

Wij hebben op verschillende van de door THIEL en GESSNER opgegeven methoden gepoogd een chemisch zuiver NiS te verkrijgen, dat hoofdzakelijk uit NiS II bestond, doch werkelijk goede resultaten hebben wij daarmee niet verkregen.

Wij begonnen met de door THIEL en GESSNER aanbevolen bereidingsmethode, waarop men eerst het nikkelsulfide in den vorm I neerslaat en dit door de inwerking van een zwak zuur (0.2 n. azijnzuur) in II omzet.

Daartoe verzadigt men 200 cc. 1 n. NaOH met zwavelwaterstof en voegt dit bij 1250 cc. uitgekookt, gedestilleerd

water, dat men zooveel mogelijk onder uitsluiting van de lucht heeft laten afkoelen.

Daarna voegt men toe een op dezelfde manier afgekoelde, uitgekookte oplossing van 32.5 gr. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{aq.}$ in 625 cc. gedestilleerd water.

Om de lucht zooveel mogelijk uit te sluiten, gebruikten wij een stikstofstroom. (blz. 15).

Het ontstane neerslag wordt uitgewasschen door decantieren met uitgekookt gedestilleerd water.

Daarop wordt het gevormde NiS I een week lang in 0.2 n. azijnzuur bewaard, waarbij I overgaat in II.

Op deze wijze bereidden wij 10 gr. NiS II (G), dat wij daarna in het beschreven toestel (Fig. 2) op 110°C. droogden gedurende 9 uur, na het eerst met alcohol en aether gewasschen te hebben.

Het preparaat op deze wijze verkregen, (G), was buitengewoon fijn verdeeld.

Doordat wij de op blz. 22 vermelde verbeteringen aan het toestel nog niet hadden aangebracht, constateerden wij na het drogen een sterke sulfaatreactie.

De waarden voor de dichtheid, die daardoor weinig belang meer hebben, waren:

$$d_4^{30} = 4.98^1$$

$$,, = 4.98^8.$$

Nadat we deze verbeteringen hadden aangebracht en het preparaat weer hadden uitgewasschen, bepaalden we na 8 uur op 110°C. gedroogd te hebben, weer de dichtheid en vonden:

$$d_4^{30} = 4.37^2$$

$$,, = 4.37^4.$$

Sulfaat was toen niet meer aanwezig.

Waar we geconstateerd hadden, dat een preparaat, na 4 uur op 110°C. gedroogd te zijn, nog sterk naar alcohol rook, waardoor dus bleek, dat het drogen buitengewoon moeilijk gaat, onderstelden we de mogelijkheid, dat ook na 8 uur nog niet alle water verdreven is.

Daarom bepaalden wij het nikkelgehalte volgens de dimethylglyoxim methode, die het volgende resultaat gaf:

$$\begin{aligned} \% \text{ Ni} &= 59.05 \\ \text{,,} \text{ ,,} &= 58.98 \text{ (theor. 64.66)} \\ \text{,,} \text{ ,,} &= 59.00 \end{aligned}$$

Zelfs wanneer wij in aanmerking nemen, dat deze methode niet volkomen nauwkeurig is, hetgeen we later nog zullen bevestigen, wijst dit resultaat op een sterke verontreiniging van het preparaat. Dat wij in het algemeen veel slechter resultaten met dezen vorm kregen, wat de chemische zuiverheid aangaat, dan met vorm III, zal gedeeltelijk wel zijn oorzaak vinden in de buitengewone fijnheid van deze preparaten, waardoor zij gemakkelijk water zullen vasthouden.

Twee volgende preparaten (H en I), op dezelfde wijze bereid, leverden resp. de waarden:

$$\begin{array}{rcl} & 60.19 \% \text{ Ni} & \\ & 60.23 \text{ ,,} & \\ \text{en} & & \\ & 62.78 \text{ ,,} & \\ & 62.92 \text{ ,,} & \end{array}$$

Om na te gaan of na eenige uren verhitten op 110° C. een preparaat nog water afgaf, bevestigden wij, nadat wij een preparaat K. gedurende $3\frac{1}{2}$ uur op die temperatuur gedroogd hadden, achter het toestel een CaCl_2 -buisje, dat, nadat de stikstofstroom, die door het toestel gevoerd werd, gedurende 1 uur daarna daardoor ging, niet in gewicht toenam.

Toch gaf de analyse weer een onbevredigend resultaat; met de dimethylglyoximmethode vonden we:

$$\begin{aligned} \% \text{ Ni} &= 60.77 \\ \text{,,} &= 60.57 \end{aligned}$$

Daarom stapten wij van deze bereidingswijze af en kozen één van de andere, door THIEL en GESSNER beschreven methoden om ons NiS II te verschaffen, omdat wij meenden

door de proef met het CaCl_2 -buisje waarschijnlijk te hebben gemaakt, dat andere verontreinigingen dan water hier een rol speelden.

Wij kozen daarvoor die, welke zij op pag. 22 in Tabel 18, Nos. 16 en 17 van hun publicatie aangeven.

Wij gingen, op hun voorbeeld, uit van een oplossing van 15 gr. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{aq.}$ in 3 L. gedistilleerd water, waaraan, om de vloeistof tijdens de precipitatie neutraal te houden, 60 gr. natriumacetaat was toegevoegd.

De precipitatie deden wij in de kokende oplossing geschieden door er een stroom zwavelwaterstof in te leiden. Hierbij merkten wij een onaangename bijkomstigheid op, die door de genoemde onderzoekers niet vermeld wordt.

Wanneer wij n.l. de oplossing aan den kook brachten, ontstond er een tamelijk sterk neerslag van nikkeldihydroxyde. Als waarschijnlijk mag men aannemen, dat dit door de zwavelwaterstof in nikkelsulfide wordt omgezet, maar het is toch beter, de vorming van dit neerslag te voorkomen, hetgeen wij bij latere bereiding dan ook deden.

Eerst voegden wij een weinig azijnzuur toe, later gebruikten wij inplaats van natriumacetaat ammoniumacetaat; beide stoffen beletten de vorming van het hydroxyde.

Wij namen bij de bereiding van het eerste preparaat (L.) aan, dat wij door het koken der oplossing de lucht genoeg uitsloten, zoodat wij tijdens de precipitatie niet van een stikstofstroom gebruik maakten.

Nadat wij gedurende één uur zwavelwaterstof door de kokende oplossing hadden doen borrelen, kookten wij het gevormde NiS nog gedurende $6\frac{1}{2}$ uur met de moederloog.

Hierna behandelden wij het met koud 2 n. HCl om ev. aanwezig NiS I te verwijderen.

Het zoutzuur kleurde zich tamelijk sterk groen en wij namen een duidelijken H_2S -geur waar.

Verder behandelden wij dit preparaat geheel als de vorige. Wij waschten het in het beschreven toestel onder een stikstof-atmosfeer weer uit, tot chloride en sulfaatreactie negatief wa-

ren, behandelden het met alcohol en aether en droogden het gedurende 3 uren op 110° C., waarna wij weer vaststelden, dat een CaCl_2 -buisje in een half uur geen vocht meer opnam.

Toch bespeurden wij, na dien tijd, aan het preparaat nog een zwakken alkoholgeur. De opbrengst was ± 2.5 gr.

Met een geringe hoeveelheid (1.5 gr.) bepaalden wij de dichtheid en vonden:

$$d_4^{30} = 5.08^8.$$

De nikkelanalyse, volgens de glyoximmethode uitgevoerd, leverde ons:

$$\begin{aligned} \% \text{ Ni} &= 62.62 \\ „ &= 62.84. \end{aligned}$$

Wel sterk kregen wij hierdoor den indruk dat, niettegenstaande geen vocht meer uit het preparaat ontwijkt, dit toch nog lang niet droog is.

Nog éénmaal deden wij een poging, op deze wijze tot ons doel — het verkrijgen van chemisch zuiver NiS II — te geraken.

Daartoe bereidden wij weer op geheel dezelfde manier, als boven beschreven, een preparaat (M), dat wij daarna langer dan het preparaat L, n.l. gedurende 9 uur op 110° C. droogden.

Voor nikkelgehalte en dichtheid vonden wij daarna de cijfers:

$$\begin{aligned} \% \text{ Ni} &= 63.47 \\ „ &= 63.34. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d_4^{30} &= 5.22^6 \\ „ &= 5.22^1. \end{aligned}$$

De Ni-bepaling had wederom volgens de glyoximmethode plaats.

Na deze bepalingen uitgevoerd te hebben, waschten wij het preparaat opnieuw uit en droogden het daarna weder gedurende 9 uur op 110° C.

We vonden hierna voor de dichtheid en het nikkelgehalte de waarden:

$$\begin{aligned}
 d_4^{30} &= 5.14^0 \\
 &,, = 5.14^4 \\
 \% \text{ Ni} &= 63.24 \\
 &,, = 63.15
 \end{aligned}$$

Beide waarden zijn dus een weinig lager dan na de eerste droging.

Het is niet aan te nemen, dat er een verontreiniging in het NiS gekomen zou zijn tijdens het aan de lucht staan, of in het algemeen tusschen de twee opvolgende bepalingen. Wel blijkt hier o.i. uit, dat door het NiS hardnekkig water vastgehouden wordt.

Om de juistheid dezer onderstelling te toetsen, brachten wij een gedeelte van het preparaat in een stikstofstroom in een buis van moeilijk smeltbaar glas op 500° C. gedurende $\frac{3}{4}$ uur. Wij analyseerden daarna dit verhitte gedeelte en vonden hiervoor de waarden:

$$\begin{aligned}
 \% \text{ Ni} &= 64.42 \\
 & \qquad \qquad \qquad (\text{theor. } 64.66) \\
 &,, = 64.41
 \end{aligned}$$

Hieruit blijkt wel duidelijk, dat inderdaad deze vorm NiS niettegenstaande het drogen, ook gedurende ettelijke uren, op 110° C. tamelijk veel water blijft vasthouden.

Wij meenden daarom, dat wij, wanneer wij aan de hierbij toegepaste methode van drogen vasthielden, nooit een chemisch zuiver NiS II zouden verkrijgen.

Daarom veranderden wij de wijze van bereiding zoo, dat de preparaten bij 180° C. gedroogd konden worden.

Het essentieële verschil tusschen de methode, die we nu gingen toepassen en die, welke wij voor de bereiding van de preparaten L en M gebruikt hadden, lag dan ook hoofdzakelijk in het toestel, dat wij speciaal hiervoor construeerden.

Dit toestel bestond uit een rondbodem kolf van 3 L. inhoud, (A), gesloten met een gummistop, waarin zich 3 doorboringen bevonden (Fig. 3).

Door de eerste doorboring was een kort buisje gestoken, dat verbonden kon worden aan de buis, die de stikstof toevoerde. De tweede doorboring liet een scheitrechter (X) door, terwijl door de derde boring een tweemaal rechthoekig omgebogen buis (Y) was gebracht, die tot op den bodem van de kolf doorliep.

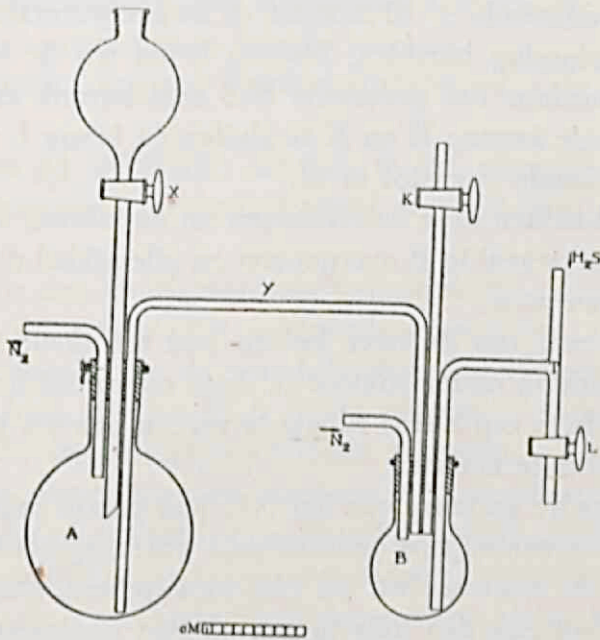


Fig. 3.

Het andere einde van de laatstgenoemde buis stak in de gummistop van een rondbodem kolf van 300 cc. inhoud (B). Deze stop had vier doorboringen. Behalve de juistgenoemde één, waardoor een rechte glazen buis met kraan K, die ook onmiddellijk onder de stop eindigde en een andere, met een buis waaraan de stikstoftoevoer verbonden kon worden. Ook deze eindigde kort onder de stop. De vierde buis reikte tot ongeveer 2 c.m. van den bodem en was van boven rechthoekig omgebogen. Het horizontale deel droeg een T stuk (T) een verticale buis dragende. Deze was aan den onderkant voorzien van een kraan (L). De bovenzijde kon verbonden worden aan het zwavelwaterstofapparaat.

In de kolf A brachten wij de nikkeloplossing aan den kook.

Deze werd overgeperst in kolf B, door het sluiten van de kraan van den scheitrechter (X). Daar kolf B in een oliebad geplaatst was — om het stooten van den inhoud tegen te gaan, gebruikten wij niet de vrije vlam — dat op ruim 100° C. verhit werd, bleef de vloeistof koken.

Dan openden wij de kraan van het zwaverwaterstofoestel en deden gedurende ± 10 minuten de zwavelwaterstof door de kokende oplossing borrelen. Daarna lieten wij de kolf B afkoelen, waardoor het gevormde NiS snel bezonk en persten, door de beide kranen K en X te sluiten en kraan L te openen de bovenstaande vloeistof er af.

Wij herhaalden deze bewerkingen tot de inhoud van kolf A in gedeelten geheel in B overgeperst en alle nikkel dus als NiS neergeslagen was.

Het gebruik van de twee kolven had ten doel: 1e. de geheele bewerking onder stikstof te doen plaats hebben, 2e. het nikkelsulfide in een kleine ruimte te verzamelen om het drogen gemakkelijker te maken.

Wanneer de vorming van het NiS had plaats gehad, brachten wij achtereenvolgens gedestilleerd water, alcohol en aether in de kolf A, waarmee wij het NiS uitwaschten. Daarna werd de kolf B tot aan den hals in een oliebad geplaatst en gedurende een nacht op 180° C. gedroogd.

Ook volgens deze methode verkregen wij preparaten, waarin wij met de dimethylglyoximmethode niet het juiste percentage Ni vonden.

Wij meenden nu echter, dat dit aan de methode van analyse zou liggen, want bij bijna elke bepaling was het filtraat van het nikkeldimethylglyoxim rood gekleurd, wat er dus op wijst, dat nog sporen nikkeldimethylglyoxim opgelost in het filtraat aanwezig waren. Door koken of indampen konden wij de roode stof niet doen precipiteeren.

Een onderzoek naar de betrouwbaarheid van de glyoximmethode beschrijven wij later.

De hierna volgende Ni-bepalingen voerden wij weer electrolytisch uit volgens de op blz. 13 beschreven wijze.

Ook bepaalden wij het zwavelgehalte van deze preparaten op de door FRESENIUS ¹⁾ aangegeven methode, waarbij het NiS met soda en salpeter omgesmolten wordt.

Dit deden wij, om te onderzoeken of er als verontreiniging zwavel optreedt.

De sulfaatbepaling was echter niet nauwkeurig genoeg om hieromtrent conclusies te kunnen trekken.

Wij voerden nog een kleine verbetering van de bereidingswijze in.

Het was n.l. denkbaar, dat zich in het zwavelijzer, waaruit wij de benodigde zwavelwaterstof ontwikkelden arseen zou bevinden.

Hierdoor zou de H₂S-stroom verontreinigd zijn met AsH₃. Wanneer dit laatste niet voldoende opgenomen zou worden door den inhoud van de waschfleschjes, gevuld met water en verdunde loog, die het H₂S moest passeeren, zou ook in het NiS een As-verontreiniging kunnen optreden.

Voor de waschfleschjes brachten wij daarom een buis, gevuld met J₂ en glaswol aan. Hierdoor wordt AsH₃ ontleed. Het gevormde HJ wordt dan weer in loog opgenomen.

Volgens deze methode bereidden wij een kleine hoeveelheid NiS, (prep. N), die diende om de electrolytische en de glyoximethode te vergelijken.

De resultaten hiervan beschrijven wij later.

Verder konden wij aan dit preparaat N vaststellen, dat het bij hogere temperatuur (180° C.) drogen invloed heeft op zijn oplosbaarheid in 2 n. HCl.

De op dezelfde wijze bereide preparaten, die niet op zoo'n hoge temperatuur gedroogd waren, gaven n.l. steeds een sterke groenkleuring van 2 n. HCl, wanneer zij daarmee gekookt werden.

Dit op 180° C. gedroogde preparaat gaf daarmee echter slechts een zeer zwakke kleur. Wij moeten dit o.i. toeschrijven

¹⁾ F. P. TREADWELL, *Anal. Chemie* II, 6e Aufl. S. 302, Leipzig 1913.

aan een verandering van de buitenlaag van de deeltjes, misschien zelfs aan een stabilisatie ook van meer naar binnen gelegen lagen.

De groenkleuring van het 2 n. HCl door niet gedroogde preparaten constateerden wij nogeens ten overvloede aan een overgens geheel op de zelfde wijze bereid preparaat O.

Ook namen wij waar, dat bij deze bereidingsmethode de zuurstof van de lucht geheel uitgesloten is. Immers, een preparaat P, dat gedurende één nacht op 135° C. gedroogd was, bevatte geen spoor sulfaat.

De Ni-bepalingen hiervan bewezen, dat het preparaat niet zeer sterk meer verontreinigd was. Wij vonden n.l. voor het Ni-gehalte:

$$\begin{aligned} \% \text{ Ni} &= 64.16 \\ &(\text{theor. } 64.66) \\ „ &= 64.23 \end{aligned}$$

Een preparaat Q droogden wij gedurende één nacht op 140° C. Hiervan deden wij enkele analyses en vonden:

$$\begin{aligned} \% \text{ Ni} &= 64.24 & \% \text{ S} &= 35.86 \\ „ &= 64.03 & „ &= 35.74 \text{ (theor. } 35.34 \% \text{)} \\ & & „ &= 35.23 \\ & & „ &= 35.25 \end{aligned}$$

De overeenstemming van de zwavelbepalingen is zoo slecht, dat wij er niet uit besluiten kunnen of de verontreiniging, die het NiS, volgens de Ni-analyse bevatten moet, water of zwavel is.

Een preparaat R droogden wij 48 uur op 170—180° C.

Voor de dichtheid vonden wij daarna:

$$\begin{aligned} d_4^{30} &= 5.23^5 \\ „ &= 5.23^8 \end{aligned}$$

en voor de samenstelling:

$$\begin{aligned} \% \text{ Ni} &= 64.17 & \% \text{ S} &= 35.48 \\ „ &= 64.17 & „ &= 35.62 \end{aligned}$$

Wij zien dus, dat de analyse nooit de theoretische hoeveelheid Ni en S leverde.

Wij deden hierna op dezelfde wijze nog een poging.

Wij droogden een preparaat (S) wederom een nacht op 180° C. De opbrengst was gering, waardoor wij de dichtheidsbepaling slechts met 1.5 gr. konden uitvoeren.

Deze gaf tot resultaat:

$$d_4^{30} = 5.26^5$$

De analyse leverde ons de volgende uitkomsten:

% Ni = 64.28	% S = 35.45
„ = 64.31	„ = 35.54
„ = 64.44	

Een niet veel beter resultaat dus.

Wij besluiten hieruit, dat wij moeten aannemen, dat het bereiden van chemisch zuiver NiS II, niet mogelijk is volgens de beide door ons toegepaste methoden.

Wij kunnen o.i. uit de gevonden waarden voor de dichtheid van deze verschillende preparaten alleen afleiden, dat de vorm NiS II een lagere dichtheid bezit dan de vorm NiS III.

HOOFDSTUK V.

Bereiding van Nikkelsulfide I.

De vorm NiS I wordt door THIEL en GESSNER als zóó gevoelig voor de inwerking van de lucht beschreven, dat wij het niet voor mogelijk hielden, dezen vorm in drogen toestand af te zonderen en er de dichtheid van te bepalen.

Wij bepaalden er ons toe, hem te bereiden op de door THIEL en GESSNER aangegeven wijze en na te gaan, of hij inderdaad in koud 2 n. HCl sterk oplosbaar is.

Wij verschaften ons NiS I op de wijze, als wij reeds op blz. 23 beschreven hebben.

De bereiding voerden wij uit in een rondbodem kolf van 3 L., gesloten met een gummistop met 3 doorboringen.

Door de eene leidden wij een stikstofstroom; de tweede doorboring, waardoor een glazen buis tot op den bodem reikte, diende om de bovenstaande vloeistof af te persen. De derde liet een buisje door, dat eindigde in de stop en met een gummislang aan een trechter verbonden kon worden. Hierdoor deden wij de vloeistoffen naar binnen stroomen.

Na de precipitatie en na het uitwasschen van het neerslag met uitgekookt, gedestilleerd water, zetten wij op het laatstgenoemde buisje een dilatometer, gevuld met water. Door het omkeeren van het toestel was deze dilatometer tamelijk gemakkelijk te vullen met NiS. Het preparaat was buitengewoon volumineus, zoodat wij slechts 3 gram in den dilatometer konden brengen.

Wij brachten hem, nadat er een capillair (0.8 m.m. doorsnede) aangesmolten was, in een thermostaat op 30.00° C. en lieten hem daarin eenige dagen staan.

Wanneer de vorm I zich in II of III zou omzetten, zouden wij waarschijnlijk een volumeverandering kunnen waarnemen.

Er trad inderdaad een zeer geringe volumeverandering op.

De vloeistof in de capillair liep n.l. ± 1 c.M. terug. Dit is echter zoo weinig, dat het een gevolg zou kunnen zijn van nawerking van het glas. Wij mogen hieruit dan ook niets besluiten.

Bij de rest van het preparaat, die zich nog in den rondbodem bevond, brachten wij een hoeveelheid koud 2 n. HCl, na er de bovenstaande vloeistof zooveel mogelijk afgeperst te hebben. Inderdaad loste het NiS onder duidelijk waarneembare gasontwikkeling op.

Vijf maanden na de bereiding van dit preparaat brachten wij het gedeelte, dat gedurende dien tijd bij kamertemperatuur in een pyknometer onder water bewaard was, in 2 n. zoutzuur, waarbij ons bleek, dat het zoutzuur sterk groen gekleurd werd en een duidelijke zwavelwaterstof-ontwikkeling plaats had.

De vorm NiS I is dus in den loop van vijf maanden onder de genoemde omstandigheden, ten hoogste voor een gering gedeelte in een der andere vormen overgegaan.

HOOFDSTUK VI.

De langs röntgenografischen weg gevonden dichtheden van NiS.

A. Dichtheid van NiS III.

Daar ons in den loop van de in de vorige hoofdstukken beschreven onderzoeken gebleken was, dat wij langs pyknometrischen weg ons doel — het verkrijgen van de juiste waarden voor de dichtheid van NiS in zijn verschillende modificaties — niet zouden kunnen bereiken, besloten wij te beproeven of ons dit langs röntgenografischen weg misschien zou gelukken.

Wij maakten gebruik van een gedeelte van preparaat E (blz.18) dat in hoofdzaak uit NiS III bestaat. Het NiS III bleek, volgens door ons gemaakte röntgenfotogrammen, zooals ook ALSÈN ¹⁾ aangeeft, rhomboëdrische structuur te bezitten.

De pyknometrisch gevonden dichtheid hiervan was :

$$d_4^{30} = 5.33^8.$$

Hoewel wij meenden van deze waarde vrij zeker te mogen zijn, ook in verband met het feit, dat ALSÈN ¹⁾ uit zijn röntgenografische metingen voor NiS in den rhomboëdrischen vorm de dichtheid = 5.34 vindt en omdat wijzelf pyknometrisch na het bereiden van verschillende preparaten nooit hogere waarden hadden gevonden, geloofden wij toch, dat een contrôle door middel van het onderzoek met röntgenstralen van belang was.

Hierbij is het noodig op te merken, dat uit de onder-

¹⁾ Geol. Fören i. Stockholm, Förh'. 47, 19 (1929).

zoekingen van Dr. N. H. KOLKMEIJER ¹⁾ gebleken is, dat een preparaat, dat twee modificaties van een stof bevat, waarvan er één in groote overmaat aanwezig is, (b.v. 90 %) een röntgenogram levert, waarop meestal alleen lijnen van de in overmaat aanwezige modificatie voorkomen, zoodat men daaruit dus de dichtheid van één physisch zuivere modificatie berekenen kan.

Drie röntgenfoto's van dit preparaat E werden gemaakt onder leiding van Dr. N. H. KOLKMEIJER, door doctorandi: J. V. D. KAMP, H. GOEDHART en H. J. EDELMAN, wie hiervoor een woord van hartelijken dank toekomt.

Wij volgden de methode van DEBYE en SCHERRER en maakten gebruik van Cu K α stralen.

De uit deze foto's opgemeten $\frac{1}{2} \theta$ -waarden (onder θ verstaan wij den hoek tusschen den afgebogen straal en de doorgaande richting van den opvallenden straal), gecorrigeerd voor de dikte van het preparaat, zijn vermeld in de kolommen 2, 3 en 4 van Tabel I.

Kolom 5 geeft het gemiddelde der aldus gevonden $\frac{1}{2} \theta$ -waarden.

Bij het nemen van dit gemiddelde kenden wij aan de eerste foto, die de best geslaagde was, een waarde 3 toe. Aan elk der beide andere een waarde 2.

Kolom 6 geeft de waarde van $\text{Sin}^2 \frac{1}{2} \theta$. Met behulp van de gegevens, vermeld door ALSÈN, konden wij aan elke lijn de indices toekennen. Deze staan vermeld in kolom 7.

Door Dr. A. L. TH. MOESVELD werd uit de aldus gevonden $\text{Sin}^2 \frac{1}{2} \theta$ -waarden met behulp der methode van de kleinste quadraten berekend:

$$\text{Sin}^2 \frac{1}{2} \theta = \frac{1}{14.559} (\Sigma h^2 + 1.6219 \Sigma kl)$$

$$\text{Hierin is: } \frac{1}{14.559} = \frac{\lambda^2 (1 + \cos \alpha)}{a^2 (1 + \cos \alpha - 2 \cos^2 \alpha)}$$

$$\text{en } 1.6219 = \frac{2 \cos \alpha}{1 + \cos \alpha}.$$

¹⁾ Z. Physik. Chem. 136, 45 (1928).

TABEL I.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	
zz	9 ⁰ .17'.4			9 ⁰ .17'.4	0.02606	1	1 0
m	15 ⁰ .24'.8	15 ⁰ .11'.7	15 ⁰ .24'.7	15 ⁰ .21'.—	0.07031	1	0 0
s-zs	16 ⁰ .15'.—	16 ⁰ .12'.9	16 ⁰ .25'.3	16 ⁰ .17'.3	0.07869	2	1 1
s-zs	17 ⁰ .59'.9	17 ⁰ .55'.3	18 ⁰ . 6'.1	18 ⁰ . 0'.4	0.09557	1	1 1
zz	18 ⁰ .48'.6		19 ⁰ . 3'.8	18 ⁰ .52'.4	0.10464	2	2 0
s	20 ⁰ .24'.1	20 ⁰ .18'.2	20 ⁰ .30'.—	20 ⁰ .24'.1	0.12152	2	1 0
zs	24 ⁰ .34'.4	24 ⁰ .32'.—	24 ⁰ .42'.8	24 ⁰ .36'.1	0.17332	2	2 1
m	25 ⁰ .17'.2	25 ⁰ .11'.2	25 ⁰ .24'.3	25 ⁰ .17'.5	0.18252	3	2 1
s	26 ⁰ .30'.1	26 ⁰ .30'.2	26 ⁰ .36'.7	26 ⁰ .32'.—	0.19954	3	1 1
z	28 ⁰ .21'.3	28 ⁰ .14'.2		28 ⁰ .19'.5	0.22513	3	2 0
m-s	28 ⁰ .56'.2	28 ⁰ .53'.2	28 ⁰ .58'.6	28 ⁰ .56'.—	0.23407	3	3 0
s	30 ⁰ . 1'.2	29 ⁰ .55'.3		29 ⁰ .58'.6	0.24971	1	1 0
zz	33 ⁰ .14'.—	33 ⁰ .36'.6	33 ⁰ .37'.3	33 ⁰ .23'.2	0.30281	3	3 1 }
z	33 ⁰ .50'.5		34 ⁰ . 1'.7	33 ⁰ .55'.—	0.31135	4	2 2
zz	35 ⁰ .32'.3			35 ⁰ .32'.3	0.33785	4	3 1
m	36 ⁰ .27'.5	36 ⁰ .36'.9	36 ⁰ .44'.—	36 ⁰ .33'.4	0.35476	3	1 0
m	38 ⁰ . 0'.9	38 ⁰ . 2'.2	38 ⁰ .11'.3	38 ⁰ . 3'.1	0.37990	2	2 2 }
zz	39 ⁰ .21'.7			39 ⁰ .21'.7	0.40224	4	3 0 }
zz	40 ⁰ .10'.1			40 ⁰ .10'.1	0.41608	3	2 1
z	41 ⁰ . 8'.2	41 ⁰ . 2'.3	41 ⁰ .16'.7	41 ⁰ . 8'.7	0.43299	4	4 0
z	42 ⁰ .36'.5	42 ⁰ .35'.6	42 ⁰ .42'.2	42 ⁰ .37'.9	0.45870	4	3 2
s-zs	44 ⁰ . 4'.5	44 ⁰ . 0'.8	44 ⁰ .12'.8	44 ⁰ . 5'.8	0.48424	4	1 1 }
zz	44 ⁰ .45'.1			44 ⁰ .45'.1	0.49566	5	2 2 }
z	45 ⁰ .33'.1	45 ⁰ .27'.3		45 ⁰ .31'.6	0.50919	5	3 2 }
zz	47 ⁰ .32'.3			47 ⁰ .32'.3	0.54425	1	3 1 }
s	48 ⁰ .31'.7	48 ⁰ .26'.2	48 ⁰ .35'.5	48 ⁰ .30'.9	0.56129	5	4 1 }
m	50 ⁰ . 3'.4	49 ⁰ .53'.6	50 ⁰ . 6'.3	50 ⁰ . 1'.4	0.58732	4	3 0 }
s	51 ⁰ .48'.3	51 ⁰ .37'.1	51 ⁰ .50'.—	51 ⁰ .45'.6	0.61688	2	1 0 }
zz	53 ⁰ .12'.5			53 ⁰ .12'.5	0.64133	5	4 0
zz-z	54 ⁰ .35'.9	54 ⁰ .29'.1	54 ⁰ .32'.6	54 ⁰ .33'.9	0.66386	521	221 }
m	56 ⁰ . 6'.2	55 ⁰ .58'.1	56 ⁰ . 5'.9	56 ⁰ . 3'.8	0.68832	533	300 }
m	57 ⁰ .59'.9	57 ⁰ .46'.1	58 ⁰ . 0'.7	57 ⁰ .56'.2	0.71818	542	311 5 50 }
						4	3 3 }
						5	3 0 }
						4	4 2
						5	5 1 }
						3	2 2 }
						4	1 0 }

zz = zeer zwak; z = zwak; m = matig; s = sterk; zs = zeer sterk.

α is de hoek tusschen twee ribben van den rhomboëder in een hoekpunt, waar drie stompe hoeken samenkomen en a de ribbe van den rhomboëder. Men vindt uit deze vergelijkingen :

$$a = 5.612$$

$$\alpha = 116^{\circ}.36'.2$$

Ter vergelijking worden hier opgegeven de waarden, gevonden door ALSÈN en OTT ¹⁾:

$$\text{ALSÈN: } a = 5.64$$

$$\alpha = 116^{\circ}.36'$$

$$\text{OTT : } a = 5.647$$

$$\alpha = 116^{\circ}.38'$$

Met deze waarden van α en a leidden wij een dichtheid af :
 $= 5.43^3$

Daaruit blijkt dus, dat de door ons langs pyknometrischen weg gevonden waarden (± 5.34) waarschijnlijk bepaald zijn aan preparaten, die niet uit één physisch zuivere modificatie bestaan. Aan den anderen kant bestond de mogelijkheid, dat er bij het maken der röntgenfoto's een systematische fout werd begaan, die oorzaak zou zijn van de hoogere waarde.

Daarom zijn wij begonnen, deze laatste te controleeren.

Om volkomen zeker te zijn, dat de gebruikte waarde voor de netconstante van NaCl, die samenhangt met de dichtheid, juist was, bepaalden wij deze laatste nog eens bij twee temperaturen en wel bij 18° C. en 30° C. met behulp van een preparaat NaCl, KAHLBAUM, geschmolzen, p. a., dat wij fijn poierden. Wij gebruikten per bepaling ± 27 gr. NaCl.

Het resultaat was:

$$d_4^{18} = 2.164^3$$

$$,, = 2.164^1$$

$$d_4^{30} = 2.160^8$$

$$,, = 2.160^9$$

¹⁾ Z. *Kryst.* 63, 222 (1926).

In de literatuur ¹⁾ vonden wij de cijfers :

$$d_4^0 = 2.168^5 \pm 0.000^4$$

$$d_4^{20} = 2.163^2 \pm 0.000^4$$

De door ons gevonden waarden voor d en die uit de literatuur stemmen dus goed met elkaar overeen, zoodat hier de oorzaak van een fout niet kan liggen.

Een tweede bron van fouten zou o.i. kunnen zijn, het rekken van de film, waarop de foto werd opgenomen, bij het ontwikkelen en drogen.

Dat er bij die behandeling geen rekking of krimpings plaats had, bewezen wij, door op stukjes film een in centimeters verdeelde schaal te fotografeeren.

Na het ontwikkelen en drogen bleek bij geen der films een lengteverandering te zijn opgetreden.

Tenslotte controleerden wij de waarde voor den straal van de camera, waarin wij de foto's maakten, door daarin een foto op te nemen van keukenzout, waarvan de plaats van de lijnen bekend is.

Daar ook dit geen aanwijzing gaf, dat deze waarde niet juist zou zijn, namen wij de juistheid van de door ons röntgenografisch gevonden waarde 5.43 voor de dichtheid van NiS III aan.

De pogingen, die wij daarna hebben gedaan om onze pyknometrische waarden daarmee in overeenstemming te brengen, met andere woorden, om de preparaten NiS om te zetten in den physisch zuiveren vorm NiS III beschrijven wij in Hoofdstuk VII.

B. Dichtheid van NiS II.

Om de dichtheid van den vorm NiS II langs röntgenografischen weg te kunnen bepalen, moesten wij een preparaat bereiden, dat hiervan een groot percentage bezat (in verband met de onderzoekingen van KOLKMEIJER ²⁾).

¹⁾ *Phys. Rev.* (2) 25, 618 (1925).

²⁾ *Z. Physik. Chem.* 136, 45 (1928).

Dit geschiedde volgens de methode op blz. 31 beschreven.

- Een gedeelte werd onder water in het nauwe glazen preparaatbuisje (DEBYE en SCHERRER) gebracht, terwijl we aan het overblijvende gedeelte onderzochten, of het preparaat in zoutzuur goed oploste, hetgeen een criterium is voor de aanwezigheid van NiS II. Dit bleek het geval te zijn, zoodat wij mochten aannemen, dat het voor een groot gedeelte uit NiS II bestond.

De lijnen in deze foto waren echter moeilijk te onderscheiden tengevolge van het feit, dat door de aanwezigheid van het water in het belichtingsbuisje de ondergrond van de foto sterk gezwart was.

Wij hebben daarom beproefd het water te vervangen door een veel lichtere stof, waarvoor wij benzine kozen.

De twee foto's, die wij achtereenvolgens van dit preparaat maakten, vertoonden veel minder sterk gezwarten ondergrond.

In kolom 2 van Tabel II hebben wij het gemiddelde van de $\frac{1}{2}\theta$ -waarden der drie foto's opgenomen.

Kolom 3 geeft de voor de rhomboëdrische modificatie berekende $\frac{1}{2}\theta$ -waarden, terwijl in kolom 4 de $\frac{1}{2}\theta$ -waarden, met de door ALSÈN opgegeven waarden voor a en c berekend, voor de hexagonale structuur zijn opgegeven.

Een grafische voorstelling van de waarden in kolommen 2, 3 en 4 vermeld, ziet men in Fig. 4. Daaruit ziet men, dat men

die lijnen uit kolom 2, welke aangegeven zijn in kolom 5, kan identificeeren als afkomstig van de rhomboëdrische modifica-



tie (NiS III), waarbij het echter mogelijk is, dat sommige daarvan ook behoren tot de hexagonale modificatie (NiS II).

De in kolom 2 overblijvende lijnen passen dan echter zeer goed bij de hexagonale modificatie. Ook wat de intensiteiten betreft, stemmen de lijnen goed met de berekening overeen, indien men aanneemt, dat van de hexagonale modificatie (NiS II) slechts een vrij gering percentage aanwezig was.

Waar wij nu juist getracht hadden, preparaten met hoog percentage NiS II te maken, waarin wij volgens de oplosbaarheid in kokend 2 n. HCl, wel geslaagd waren, is het waarschijnlijk, dat gedurende den vrij langen tijd van belichting, misschien zelfs onder den invloed van de röntgenstralen, de modificatie II is overgegaan, misschien zelfs alleen oppervlakkig, in modificatie III.

Uit de foto's blijkt in elk geval, dat de hexagonale modificatie steeds in een te gering percentage aanwezig is, dan dat wij met eenig vertrouwen uit het gering aantal, zeker tot die modificatie behorende lijnen, een dichtheid van de bedoelde modificatie kunnen afleiden.

Wel mogen wij aannemen, dat een mengsel van beide modificaties aanwezig was, dat weinig van den hexagonalen vorm bevatte.

TABEL II.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
		9 ⁰ .16'.7			
s-m	15 ⁰ . 6'.—	15 ⁰ .11'.7	15 ⁰ . 3'.5	r	
m	16 ⁰ . 6'.—	16 ⁰ .12'.4		r	
			16 ⁰ .52'.8		
z	17 ⁰ .24'.—		17 ⁰ .18'.9		h
zz	17 ⁰ .45'.—	17 ⁰ .55'.1		r	
		18 ⁰ .48'.3			
z	20 ⁰ .12'.—	20 ⁰ .19'.2		r	
zs	22 ⁰ .54'.—		22 ⁰ .55'.9		h
s	24 ⁰ .30'.—	24 ⁰ .32'.6		r	
z	25 ⁰ . 6'.—	25 ⁰ .14'.3		r	
s	26 ⁰ .36'.—	26 ⁰ .27'.7	26 ⁰ .44'.6	r	
		28 ⁰ .17'.—			
m	28 ⁰ .30'.—	28 ⁰ .54'.8		r	
z	29 ⁰ .54'.—	29 ⁰ .55'.2		r	
			30 ⁰ .28'.5		
z	31 ⁰ .12'.—	31 ⁰ .36'.—	31 ⁰ .18'.4	r	
		31 ⁰ .44'.—			
			32 ⁰ .39'.—		
z	33 ⁰ .12'.—	33 ⁰ .15'.3		r	
		33 ⁰ .21'.6			
		33 ⁰ .56'.1			
z	35 ⁰ .12'.—	35 ⁰ .31'.4	35 ⁰ .30'.2	r	
m-s	36 ⁰ .30'.—	36 ⁰ .26'.—	36 ⁰ .31'.8	r	
z-m	37 ⁰ .48'.—	37 ⁰ .58'.4		r	
		38 ⁰ . 4'.5			
z	39 ⁰ .24'.—	39 ⁰ .30'.—	39 ⁰ .30'.6	r	
z	40 ⁰ .—'.—	40 ⁰ . 8'.3		r	
z	41 ⁰ .—'.—	41 ⁰ . 6'.6		r	
zz	42 ⁰ .12'.—	42 ⁰ .30'.5	42 ⁰ .41'.3	r	
			43 ⁰ .25'.4		
m	43 ⁰ .54'.—	43 ⁰ .59'.8		r	
		44 ⁰ . 5'.7			
		44 ⁰ .37'.5	44 ⁰ .37'.9		
		45 ⁰ .29'.2			
m	47 ⁰ .12'.—	47 ⁰ .18'.7	47 ⁰ .16'.9	r	
		47 ⁰ .36'.3			
s	48 ⁰ .18'.—	48 ⁰ .28'.2	48 ⁰ .15'.8	r	
		48 ⁰ .48'.4			
z	49 ⁰ .42'.—	50 ⁰ . 4'.4	50 ⁰ .26'.8	r	
m	51 ⁰ .18'.—	51 ⁰ .29'.8	51 ⁰ .11'.6	r	
		51 ⁰ .35'.7	51 ⁰ .12'.4		
		51 ⁰ .50'.2			
zz	52 ⁰ .42'.—	53 ⁰ . 7'.8		r	
		53 ⁰ .22'.9			
		53 ⁰ .41'.2			
z	54 ⁰ .18'.—	54 ⁰ .35'.4	54 ⁰ .27'.8	r	
z	56 ⁰ . 6'.—	56 ⁰ .14'.8		r	
z	57 ⁰ .42'.—	57 ⁰ .55'.4		r	

HOOFDSTUK VII.

A. Het verband tusschen de pyknometrisch en de röntgenografisch gevonden dichtheid van NiS III.

Wanneer wij op de door THIEL en GESSNER¹⁾ beschreven wijze NiS III bereidden, vonden wij bij verschillende preparaten tenslotte steeds dezelfde waarde voor de dichtheid, pyknometrisch bepaald.

Wanneer wij hier alleen noemen de preparaten, die wij onder stikstof-atmosfeer bereidden en droogden (gedurende één nacht op 180° C.) en dus de waarden van preparaat E buiten beschouwing laten, vinden wij de waarden:

prep. V	$d_4^{30} = 5.33^9$	% Ni = 64.64
	= 5.34 ⁴	= 64.64
na koken met 2n HCl	= 5.33 ⁵	= 64.53 theor. 64.66
	= 5.33 ⁴	= 64.64
prep. W	$d_4^{30} = 5.34^2$	% Ni = 64.73
	= 5.34 ⁴	= 64.58

Deze preparaten bereidden wij in melkflesschen volgens de in Hoofdstuk III bladz. 15 beschreven methode.

Wij droogden ze dan gedurende den nacht op 180° C., na ze met water uitgewasschen en met alkohol en aether gedroogd te hebben, in het toestel beschreven op blz. 29.

¹⁾ Z. Anorg. Chem. 86, 41 (1914).

De Ni-analyses van deze preparaten voerden wij uit op de wijze als in Hoofdstuk VIII beschreven. De sulfaatbepalingen geschieden in de oplossing, waaruit door electrolyse het Ni verwijderd was.

De preparaten D en E, die slechts op 110° C. gedroogd werden en waarvan wij slechts één Ni-analyse uitvoerden, gaven dichtheidswaarden, die zeer weinig van de zoo juist genoemde verschillen, nl. :

$$\begin{array}{l} \text{prep. D} \quad d_4^{30} = 5.33^1 \text{ \% Ni} = 64.4 \\ \text{,, E} \quad \text{,,} = 5.34^0 \end{array}$$

Het preparaat W (blz. 44) was bereid uit een oplossing, die slechts de helft van de H_2SO_4 -concentratie bezat, welke THIEL en GESSNER voorschrijven. Daardoor had bij een lagere temperatuur reeds NiS-precipitatie plaats.

Bij dit preparaat lieten wij het koken met 2 n. HCl - om eventueel aanwezig NiS II te verwijderen - achterwege, omdat ons bij de andere preparaten gebleken was, dat dit geen noemenswaardige verandering in de dichtheid ten gevolge had.

Omdat er een zeer belangrijk verschil bestond tusschen de röntgenografisch gevonden dichtheid van NiS III en die langs pyknometrischen weg bepaald, terwijl de eerste de dichtheid van een physisch zuiveren vorm is en de laatste, wanneer men niet geheel zeker is één physisch zuiveren vorm in handen te hebben, steeds een gemiddelde waarde tusschen de dichtheden van twee of meer vormen zal geven, hebben wij pogingen in het werk gesteld, beide waarden tot overeenstemming te brengen.

Hierbij moesten wij wel beginnen aan te nemen, dat de pyknometrisch gevonden waarde onjuist was, omdat men bijna nooit met volkomen zekerheid kan zeggen, een physisch zuiver preparaat in handen te hebben.

Wij zijn daarom begonnen met het preparaat V in een verbrandingsbuis op 400-500° C. in een stikstofatmosfeer te verhitten gedurende 5 uur.

Wij verwachtten, dat door deze bewerking de omzetting van den vorm II in vorm III bevorderd zou worden, doch het resultaat was juist tegengesteld aan de verwachting, want de dichtheid bleek na verhitting te zijn:

$$d_4^{30} = 5.32^2$$

$$,, = 5.32^4$$

Een ander gedeelte van ditzelfde preparaat verhitten wij nu nog langer (7 uur) op 550° C. op dezelfde wijze; ook hier was een verlaging van de dichtheid het resultaat:

$$d_4^{30} = 5.29^8$$

$$,, = 5.31^2$$

Dat deze waarden slecht overeenkomen, kan aan inhomogeniteit van het preparaat te wijten zijn.

Wij constateerden dus, dat wij door verhitting op 550° C. ons doel, de verhooging van de dichtheid, niet zouden bereiken.

Daarom namen wij, om een nog hoogere temperatuur te bereiken, een electrischen oven in gebruik, waarmee temperaturen tot 1100° C. bereikt konden worden. In den electrischen oven bevond zich een kwartsbuis.

Wij verhitten, wederom in een stikstofatmosfeer, het preparaat V gedurende 10 minuten op 800° C., waarbij het sinterde.

Hierbij verloor het geen zwavel.

Voor de dichtheid vonden wij daarna:

$$d_4^{30} = 5.28^5$$

$$,, = 5.29^7$$

De Ni-analyse bewees, dat de samenstelling inderdaad NiS gebleven was:

$$\left. \begin{array}{l} \%Ni = 64.88 \\ ,, = 64.70 \end{array} \right\} \text{ theor. } 64.66$$

Wij hadden het preparaat tamelijk snel afgekoeld, door het met het schuitje, waarin het zich bevond, na het verhitten in het koude deel van de kwartsbuis te trekken.

Om niet de kans te loopen, door dit snelle afkoelen een metastabielen toestand te fixeeren (abschrecken), herhaalden wij de bewerking, waarbij wij ditmaal het preparaat 15 minuten op 800° C. hielden en het daarna *langzaam*, met den oven zelf lieten afkoelen.

Wij vonden daarna de volgende cijfers :

$$\begin{aligned} d_4^{30} &= 5.29^6 & \%Ni &= 64.75 \\ „ &= 5.29^8 & „ &= 64.87 \end{aligned}$$

Wij beproefden daarna nog of afkoeling op -70° C. de dichtheid van dit preparaat zou beïnvloeden.

Hiertoe hielden wij het drie dagen op genoemde temperatuur, echter zonder resultaat.

Nadat wij dus met dit preparaat (V) niet het gewilde resultaat verkregen hadden, bereidden wij het preparaat W, dat, zooals we hierboven reeds opgaven, voor dichtheid en analyse de volgende waarden had geleverd:

$$\begin{aligned} d_4^{30} &= 5.34^2 \\ „ &= 5.34^4 \\ \%Ni &= 64.73 \\ „ &= 64.68 \end{aligned}$$

Een gedeelte hiervan sinterden wij gedurende drie minuten op 800° C., waarna wij de volgende cijfers vonden:

$$\begin{aligned} d_4^{30} &= 5.35^4 \\ „ &= 5.36^4 \\ \%Ni &= 64.71 \\ „ &= 64.71 \end{aligned}$$

De dichtheid is dus iets gestegen.

Daarop brachten wij het preparaat gedurende 15 minuten op 820° C., waardoor het smolt en merkbaar zwavel verloor.

Voor dichtheid en analyse vonden wij na afloop van deze bewerking de volgende cijfers:

$$\begin{aligned}d_4^{30} &= 5.41^9 \\,, &= 5.42^2 \\ \% \text{Ni} &= 64.94 \\,, &= 64.88\end{aligned}$$

De hoogere waarde voor de dichtheid komt dus gedeeltelijk op rekening van zwavelverlies.

Wij berekenden echter, dat, wanneer wij de dichtheidsverhoging door aanwezig Ni in aanmerking nemen, de dichtheid van ons NiS-preparaat

$$d_4^{30} = 5.39^6$$

geworden moet zijn.

Een ander gedeelte van dit preparaat, dat dus nog de oorspronkelijke dichtheid 5.34 had, brachten we eveneens gedurende 15 minuten op 820°C ., waarna wij voor de dichtheid de waarde:

$$\begin{aligned}d_4^{30} &= 5.42^7 \\,, &= 5.43^0\end{aligned}$$

vonden, terwijl de analyse ons de volgende uitkomsten leverde:

$$\begin{aligned}\% \text{Ni} &= 64.93 \\,, &= 64.81\end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned}\% \text{Ni} &= 64.93 \\,, &= 64.81\end{aligned}} \right\} \text{theor. } 64.66$$

$$\begin{aligned}\% \text{S} &= 35.35 \\,, &= 35.47\end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned}\% \text{S} &= 35.35 \\,, &= 35.47\end{aligned}} \right\} \text{theor. } 35.34$$

Hieruit bleek dus weer, dat ook dit gedeelte van het preparaat slechts weinig ontleed is.

Wij mogen dus concludeeren, dat wij door het smelten van het NiS de dichtheid ervan verhoogd hebben.

Al zijn wij dan nog niet volkomen op de röntgenografisch gevonden waarde (5.43) gekomen, wij hebben aangetoond, dat 5.34 niet de juiste dichtheid van NiS III is en daarmee

eveneens, dat men op de door THIEL en GESSNER beschreven wijze geen physisch zuiver NiS kan bereiden.

B. Omzetting van NiS II in NiS III.

Daar NiS III de stabiele vorm van nikkelsulfide is, leek het ons waarschijnlijk, dat wij door smelten van een preparaat, dat veel van NiS II bevatte, dezen vorm in NiS III zouden kunnen omzetten.

Wij namen om deze omzetting uit te voeren, een onder stikstof bewaard preparaat II + III.

De dichtheid hiervan was:

$$d_4^{30} = 5.23^5$$

$$,, = 5.23^8$$

en de analyses gaven de cijfers :

$$\begin{array}{l} \% \text{ Ni} = 64.17 \\ \quad \quad = 64.17 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \% \text{ Ni} \\ \quad \quad \end{array}} \right\} \text{ theor. } 64.66$$

$$\begin{array}{l} \% \text{ S} = 35.48 \\ \quad \quad = 35.62 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \% \text{ S} \\ \quad \quad \end{array}} \right\} \text{ theor. } 35.34$$

Ook dit preparaat brachten wij gedurende 15 minuten op 820° C. waardoor het smolt en tamelijk veel zwavel verloor.

Hierna koelden wij het in het koude gedeelte der kwartsbuis af, en vonden, na fijnpoeieren, voor dichtheid en analyse:

$$d_4^{30} = 5.43^6$$

$$\begin{array}{l} \% \text{ Ni} = 65.26 \\ \quad \quad = 65.23 \end{array}$$

Wij berekenden uit deze cijfers, dat het preparaat na deze bewerking 1.5 % vrij Ni moest bevatten en dat de dichtheid van het NiS zou zijn:

$$d_4^{30} = 5.38^6$$

Wij mogen hieruit dus besluiten, dat wanneer de vorm II gesmolten wordt, uit de smelt de vorm III kristalliseert.

HOOFDSTUK VIII.

De proeven van BAUBIGNY.

Omstreeks 1882¹⁾ heeft BAUBIGNY pogingen in het werk gesteld, een verklaring te vinden voor de eigenschap van nikkelsulfide, uit een zure oplossing niet neer te slaan. Hoewel dit onderzoek eigenlijk weinig verband hield met de vraag, die wij ons bij ons onderzoek gesteld hadden, n.l. waaraan het te danken is, dat NiS in een zuur van een concentratie, die precipitatie zeker verhinderen zou, niet oplost, hebben wij toch deze proeven nagewerkt, waarbij wij tot de conclusie kwamen, dat de resultaten van BAUBIGNY in hoofdzaak juist zijn, hoewel hij uit een proef wel eens een algemeener conclusie trekt, dan waartoe deze hem in staat stelt.

BAUBIGNY toonde z.i. aan, dat uit een neutrale oplossing van een bepaalde nikkelzoutconcentratie het nikkel totaal als nikkelsulfide kan worden neergeslagen.

Hieraan knoopt hij nu de algemeene conclusie vast, dat uit een neutrale oplossing nikkelsulfide totaal neerslaat. Dit mag hij op grond van deze eene waarneming niet doen.

BAUBIGNY verzadigde bij 0° C. een neutrale oplossing van 2.0 gr. NiSO₄.7aq. in 140 gr. H₂O met zwavelwaterstof.

Daarna smolt hij de buis, waarin zich de vloeistof bevond, dicht en liet haar eenige uren bij kamertemperatuur staan. Er scheidde zich dan NiS af.

Dit filtreerde hij af en bracht het, na het uitgewasschen te hebben, in een klein dunwandig buisje, dat eveneens dichtgesmolten werd. Hij verzadigde de heldere vloeistof opnieuw

¹⁾ Zie noot blz. 2.

bij 0° C. met zwavelwaterstof en bracht het buisje met het neerslag in de vloeistof.

Hij vond, dat er zich in 24 uur geen NiS meer afscheidt, maar dat, zoodra het neerslag, door stukstooten van het buisje, met de vloeistof in aanraking gebracht wordt, de precipitatie van NiS voortgaat.

Wij herhaalden deze proef.

Bij vier bepalingen konden wij zijn resultaat echter niet terugkrijgen.

Wanneer wij gedurende drie uur de met zwavelwaterstof verzadigde nikkeloplossing bij kamertemperatuur lieten staan en daarna het gevormde neerslag affiltreerden, zagen wij steeds, dat ook wanneer wij het buisje waarin wij dit neerslag brachten niet in de heldere vloeistof stukstootten, na 24 uur zich een hoeveelheid nikkelsulfide afgescheiden had.

Hetzelfde hadden wij bij vorige proeven met een verdunde oplossing ook reeds waargenomen. Natuurlijk is het mogelijk, dat de tijd gedurende welken wij de met zwavelwaterstof verzadigde nikkeloplossing bij kamertemperatuur lieten staan, (3 uur) niet voldoende is, om de oplossing een zuurgraad te doen bereiken, die de verdere precipitatie van NiS, na het verwijderen van het reeds gevormde neerslag, zal tegenhouden.

Daarom lieten wij bij een volgende proef de oplossing 16 uur bij kamertemperatuur staan, waardoor de hoeveelheid gevormd zwavelzuur dus grooter wordt.

Deze proef leverde een ander resultaat dan de voorgaande, want ook na 2×24 uur bleef neerslagvorming uit.

Dit zou dus met BAUBIGNY's resultaten overeenkomen.

Maar ook wanneer we na 2×24 uur het buisje waarin het neerslag zich bevond, braken, dus volgens BAUBIGNY de precipitatie weer in gang zou moeten komen, bleek ons, dat er geen NiS-afscheiding meer optrad.

We merken bij deze proeven op, dat we het gevormde NiS steeds zeer zorgvuldig filtreerden, door twee filters boven elkaar te plaatsen, waarvan het onderste niet donker gekleurd werd door ev. door het eerste filter heen loopend NiS.

Nadat gedurende 16 uur nikkelsulfide was neergeslagen, schijnen we dus den zuurgraad bereikt te hebben, die precipitatie tegenhoudt.

Toch scheen, wanneer we de buisjes met het neerslag gebroken hadden, een verandering op te treden. Na een week meenden we n.l. de kleur van de oplossing te zien verminderen.

Daarom moesten we nagaan of deze kleursvermindering alleen plaats heeft, wanneer NiS aanwezig is, of ook wanneer we het NiS verwijderd hebben.

We lieten weer gedurende 16 uur in twee buizen NiS afscheiden en filtreerden daarna het neerslag af. Na één week scheidde zich in één der buizen, de sterkst gekleurde, enig NiS af, dat langzamerhand aangroeide, maar ten slotte vormde zich toch niet zooveel, dat de oplossing ontkleurd werd. Ook na 4 maanden was de hoeveelheid NiS niet meer aangegroeid.

Dan braken we het buisje met het neerslag stuk; volgens BAUBIGNY zou zich thans weer NiS hebben moeten afscheiden.

Na twee dagen was de oplossing sterk in kleur verminderd, waaruit dus volgt, dat BAUBIGNY's mededeeling inderdaad juist is.

Wanneer wij tenslotte een neutrale oplossing van nikkelsulfaat, van de door BAUBIGNY aangegeven concentratie met zwavelwaterstof verzadigen en het na eenige uren gevormde neerslag *niet* affiltreren, hetgeen wij in navolging van BAUBIGNY eerst wél gedaan hebben, is zij na 2 weken geheel ontkleurd.

Wanneer wij na $3\frac{1}{2}$ maand de kleurloze oplossing op de aanwezigheid van nikkel onderzoeken, blijkt ons, dat het Ni niet totaal is neergeslagen, maar dat met ammoniak nog een bruinkleuring ontstaat terwijl dimethylglyoxim nog een rood precipitaat geeft. Dat er eenig Ni in oplossing gebleven is, is in overeenstemming met BAUBIGNY's waarneming. Hij neemt echter zonder eenigen grond aan, dat na verloop van tijd ook dit laatste restje wel neer zal slaan.

Ook eenige andere resultaten van BAUBIGNY ¹⁾ hebben wij gecontroleerd.

Hij wil n.l. aantoonen, dat het oorspronkelijk ontstaande neerslag, uit een Ni-oplossing, die met H_2S verzadigd is, niet NiS is, maar een sulfhydraat daarvan. Wat hiervan de formule zou moeten zijn, geeft hij niet aan, maar hij besluit slechts, uit analyses van dit neerslag + de bovenstaande H_2S -houdende vloeistof, die steeds een overmaat zwavel geven, dat het moet bestaan.

De inrichting van zijn proef is heel ingenieus gevonden.

Hij gebruikte een kolf van ± 300 cc. met een langen hals. De hals heeft twee zijbuisjes, die naar beneden omgebogen zijn en elk aan het einde een bolletje van ± 5 cc. dragen. Deze laatste worden geijkt. BAUBIGNY maakte ze van geheel denzelfden inhoud.

Wanneer hij dan in de kolf een neerslag heeft doen ontstaan, door een neutrale nikkelsulfaatoplossing, van dezelfde concentratie als bij zijn vorige proef, bij $0^\circ C.$ te verzadigen met H_2S en daarna bij kamertemperatuur te laten staan, brengt hij door draaien van het toestel in het eene bolletje dit neerslag, waarboven de nog H_2S - en Ni -houdende vloeistof en in het andere de vloeistof alleen. Hij analyseert den inhoud van beide, door dezen op te lossen in rookend salpeterzuur en dan de oplossing te electrolyseeren en daarna de zwavel als sulfaat te bepalen. Voor de electrolyse moet de salpeterzure oplossing drooggedampt en een paar maal met zoutzuur afgerookt worden.

Wij herhaalden deze proeven, maar gebruikten later een toestel met 3 kleine bolletjes om dadelijk de nauwkeurigheid van een bepaling door een duplicaatbepaling te kunnen controleren.

Deze methode heeft wel veel tegen, want er zijn veel bronnen van fouten in aan te wijzen. We zullen hier de belangrijkste noemen.

¹⁾ Zie noot blz. 2.

We brengen in de bolletjes ± 0.5 gr. nikkelsulfide, wat dus ongeveer 0.16 gr. zwavel geeft.

In 5 cc. van de bovenstaande oplossing vinden we ± 0.02 gr. S zoodat meer dan 12% van de zwavel afkomstig is uit de oplossing.

Wanneer door kleine temperatuursverschillen het H_2S daarin niet volkomen gelijkmatig verdeeld is, komen we al spoedig tot groote afwijkingen.

Ook is een bezwaar hierbij, dat we de gevonden hoeveelheid Ni en S niet op een ingewogen hoeveelheid stof kunnen betrekken, maar alleen iets over de verhouding kunnen zeggen, zoodat een kleine fout in een analyse een grooten invloed heeft.

We herhaalden BAUBIGNY's proeven eerst geheel op dezelfde manier, verzadigden de oplossing dus zonder verdere voorzorgen van stikstofatmosfeer e.d. met H_2S .

Ook smolten we hierbij den hals van de kolf dicht, zooals BAUBIGNY dat beschrijft. Hierbij merken we op, dat het bijna onmogelijk was, dit te doen zonder op de plaats van het afsmelten zwavelafscheiding te krijgen.

Waar het hier juist gaat om enkele milligrammen zwavel, zou dit een bron van fouten kunnen zijn.

Bij onze bepalingen vonden wij, evenals BAUBIGNY steeds te veel zwavel. Bij een bepaling met 3 bolletjes waarvan de bolletjes A en B gevuld waren met nikkelsulfide en zwavelwaterstofhoudende oplossing en het bolletje C alleen met deze oplossing, leerde de berekening van de analyses ons, dat in de beide neerslaghoudende bolletjes meer zwavel aanwezig was, dan met de gevonden hoeveelheid nikkel overeen zou komen en wel was deze overmaat voor

bolletje A = 3.0 % van de vereischte hoeveelheid
 voor bolletje B = 3.6 % " " " " "

Om de juist genoemde fout van zwavelafscheiding door het dichtsmelten te ontgaan en ook ev. S-afscheiding door aanwezigheid van zuurstof te vermijden, voerden we de proef nog eens in een stikstofatmosfeer uit (we pompten eenige

malen uit en vulden met N_2) en sloten het toestel na verzadiging met H_2S met een gummistop.

Wij vonden in de 3 bolletjes de volgende hoeveelheden zwavel en nikkel.

1. bevat alleen vloeistof: (6.291 cc.)
0.0248 gr. S en 0.030 gr. Ni
2. bevat nikkelsulfide en vloeistof: (5.888 cc.)
0.1589 gr. S en 0.2409 gr. Ni
3. bevat nikkelsulfide en vloeistof: (6.020 cc.)
0.1903 gr. S en 0.2988 gr. Ni

Uit 1. volgt, dat zich in de oplossing in 2 en 3 resp.

2.8 m.gr. Ni en 22.9 m.gr. S

en 2.8 m.gr. Ni en 23.4 m.gr. S

bevinden. Hierbij is in rekening gebracht het volume, dat de vaste stof inneemt.

Op rekening van het NiS komt dus in 2 en 3 resp.

0.2381 gr. Ni en 0.1355 gr. S

en 0.2960 gr. Ni en 0.1669 gr. S

d.w.z. In 2 en 3 is dus de verhouding van Ni en S

2. 63.73% Ni en 36.27% S

3. 63.94% Ni en 36.06% S

of in 2. 4% S te veel

in 3. 3% S te veel.

Uit een volgende proef vonden wij:

2. 64.43% Ni en 35.57% S

3. 64.18% Ni en 35.82% S

of 2. 1% S te veel

3. 2% S te veel.

Onze resultaten wijzen dus, in overeenstemming met die van BAUBIGNY in de richting, dat er in het NiS meer zwavel aanwezig is dan nikkel. Waaraan dit toe te schrijven is, is natuurlijk niet zonder meer te zeggen; op grond hiervan tot de aanwezigheid van een sulfhydraat te besluiten lijkt ons niet gerechtvaardigd.

HOOFDSTUK IX

De Nikkelbepaling met Dimethylglyoxim volgens TSCHUGAEFF¹⁾.

De nikkelanalyses onzer NiS-preparaten, voerden wij volgens verschillende methoden uit.

In het begin van ons onderzoek gebruikten wij n.l. gewoonlijk de dimethylglyoximmethode, omdat wij het NiS oplosten in salpeterzuur, en het nikkeldimethylglyoxim uit salpeterzure oplossing neergeslagen kan worden (waarna men met ammoniak de vloeistof alkalisch maakt). Later maakten wij gebruik van de electrolytische methode, die het nadeel heeft, dat het salpeterzuur met zwavelzuur of zoutzuur afgerookt moet worden, wat veel tijd kost.

Daar wij in den loop van ons onderzoek reden hadden om aan de nauwkeurigheid van de glyoximmethode te twijfelen, besloten wij te onderzoeken of zij voor stoffen met een zoo hoog Ni-gehalte als NiS wel bruikbaar was.

Daartoe voerden wij de volgende proef uit.

We losten een hoeveelheid NiS op in salpeterzuur en analyseerden een gedeelte van de oplossing met gebruikmaking van dimethylglyoxim.

Daarna rookten wij een ander gedeelte van de oplossing af met zwavelzuur en analyseerden dit electrolytisch.

Voor de twee glyoximbepalingen vonden wij:

per 100 gr. opl.	0.4407 gr. Ni
per 100 gr. opl.	0.4406 gr. Ni
voor de twee electrolyses vonden wij:	
per 100 gr. opl.	0.4442 gr. Ni
per 100 gr. opl.	0.4439 gr. Ni

¹⁾ B. B. 38, 2520 (1905).

Wanneer wij aannemen, dat de waarde in de eerste electrolytische bepaling gevonden met 64.66% Ni correspondeert, dan vinden wij:

electrolytische	{	64.66 % Ni
methode	{	64.62 „
glyoxim-	{	64.15 „
methode	{	64.13 „

Wij mogen hieruit dus afleiden, dat de glyoximmethode niet betrouwbaar is bij hoge Ni-percentages.

Met zuiver Ni voerden wij eveneens contrôlebepalingen uit, waarbij wij tot eenzelfde resultaat kwamen n.l.

electrolytische methode 99.8 % Ni

glyoximmethode 99.4 % Ni

Daarom analyseerden wij later onze preparaten NiS langs electrolytischen weg.

SAMENVATTING.

Wij hebben gepoogd, uitgaande van de gegevens van THIEL en GESSNER, physisch zuivere modificaties van NiS te bereiden en daarvan de dichtheden te bepalen.

Wij slaagden er niet in één der vormen in physisch zuiveren toestand te verkrijgen, hoewel wij, blijkens de overeenstemming van röntgenografisch en pyknometrisch bepaalde dichtheidswaarden voor de stabiele (rhomboëdrische) modificatie dezen toestand tamelijk dicht genaderd zijn.

Langs röntgenografischen weg slaagden wij er in, aan te toonen, dat de pyknometrisch bepaalde waarde voor de dichtheid van NiS (rhomboëdrisch), die wij

$$d_4^{30} = 5.34$$

vonden, onjuist is, terwijl de door ALSÈN röntgenografisch gevonden waarde 5.34, die daarmee dus zeer fraai in overeenstemming is, eveneens onjuist gebleken is.

Voor den stabielen vorm vonden wij voor de dichtheid langs röntgenografischen weg de waarde 5.43³.

Wij bereidden volgens THIEL en GESSNER de vormen NiS II en NiS I. Van NiS I toonden wij aan, dat het zeer gemakkelijk in 2 n. HCl oplosbaar is, zooals ook THIEL en GESSNER opgeven.

Bij kamertemperatuur onder water bewaard, vertoont het zelfs na vijf maanden nog een sterke oplosbaarheid.

Van NiS II was het ons niet mogelijk de dichtheid te bepalen. Zelfs was het ons niet mogelijk preparaten te bereiden, die chemisch zuiver waren.

Dat na smelten van den vorm II uit de smelt de vorm III kristalliseert, konden wij door het bepalen van de dichtheid na deze bewerking bewijzen.

Ook bleek ons, dat de vorm NiS II door verhitting op 160° C. gedurende 16 uur reeds voor het grootste gedeelte in NiS III is omgezet.

Wij vonden, dat de methode van TSCHUGAEFF met dimethylglyoxim, ter bepaling van nikkel, in ons geval uitkomsten geeft, die niet nauwkeurig zijn, zoodat de bepaling niet betrouwbaar is, wanneer hooge percentages Ni aanwezig zijn.

Wat betreft de proeven van BAUBIGNY, komen wij tot de conclusie, dat de feiten, die hij constateert, waarschijnlijk juist zijn. De conclusies, die BAUBIGNY daaruit trekt, zijn veelal niet gerechtvaardigd.

STELLINGEN.

I.

Het is in het algemeen niet mogelijk alleen met behulp van fysisch-chemische methoden vast te stellen, of men een fysisch zuiveren vorm van een stof in handen heeft.

II.

THIESSEN en KOERNER zijn er niet in geslaagd, electrolytvrij ijzeroxyde-sol te bereiden.

Z. Anorg. Chem. 180, 65, 115 (1929).

III.

De theorie inzake de ringneiging bij anthraceen van SCHLENK rust op zwakke gronden.

Ann. 463, 146 (1928).

IV.

In verband met de opvattingen van de coördinatieleer is het houden van beschouwingen omtrent

„de vierde, zooveel zwakkere valentie” van koolstof in grafiet, gelijk Miss K. LONSDALE doet, verwerpelijk.

Trans. Faraday Soc. 25, 364 (1929).

V.

De bepaling van de parachoor is als contrôle op die van de refractie van belang voor het vaststellen van de structuur van organische verbindingen.

VI.

Het is onjuist de precipitatie van NaCl uit zijn verzadigde oplossing door middel van HCl, zonder meer aan de werking van het gelijknamige ion toe te schrijven.

VII.

Het is wenschelijk, dat bij het Scheikunde-onderwijs aan H. B. S. en Gymnasium meer tijd beschikbaar wordt gesteld voor practische oefening.



