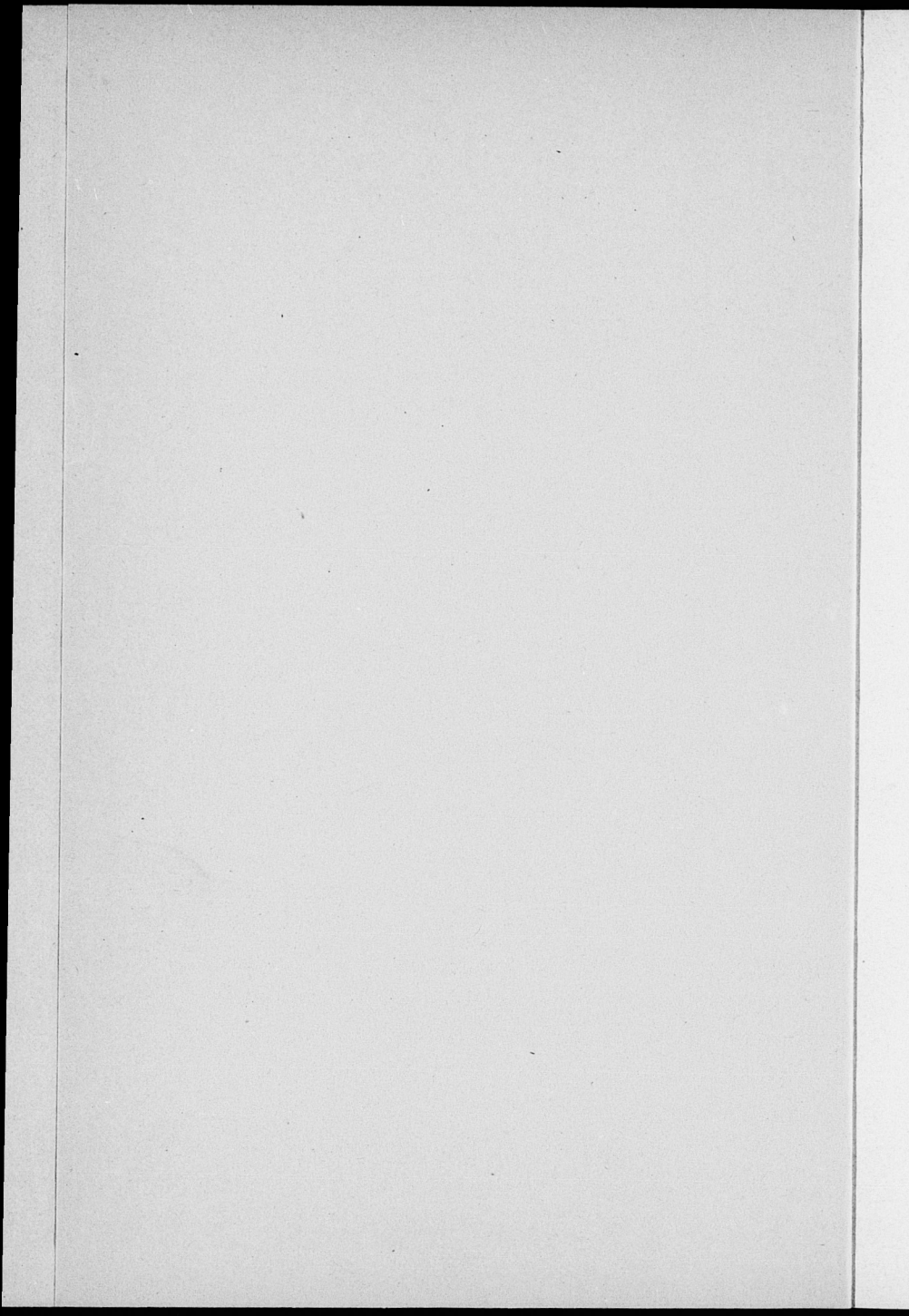


OVER KALIUM-ANTIMONYLTARTRAAAT

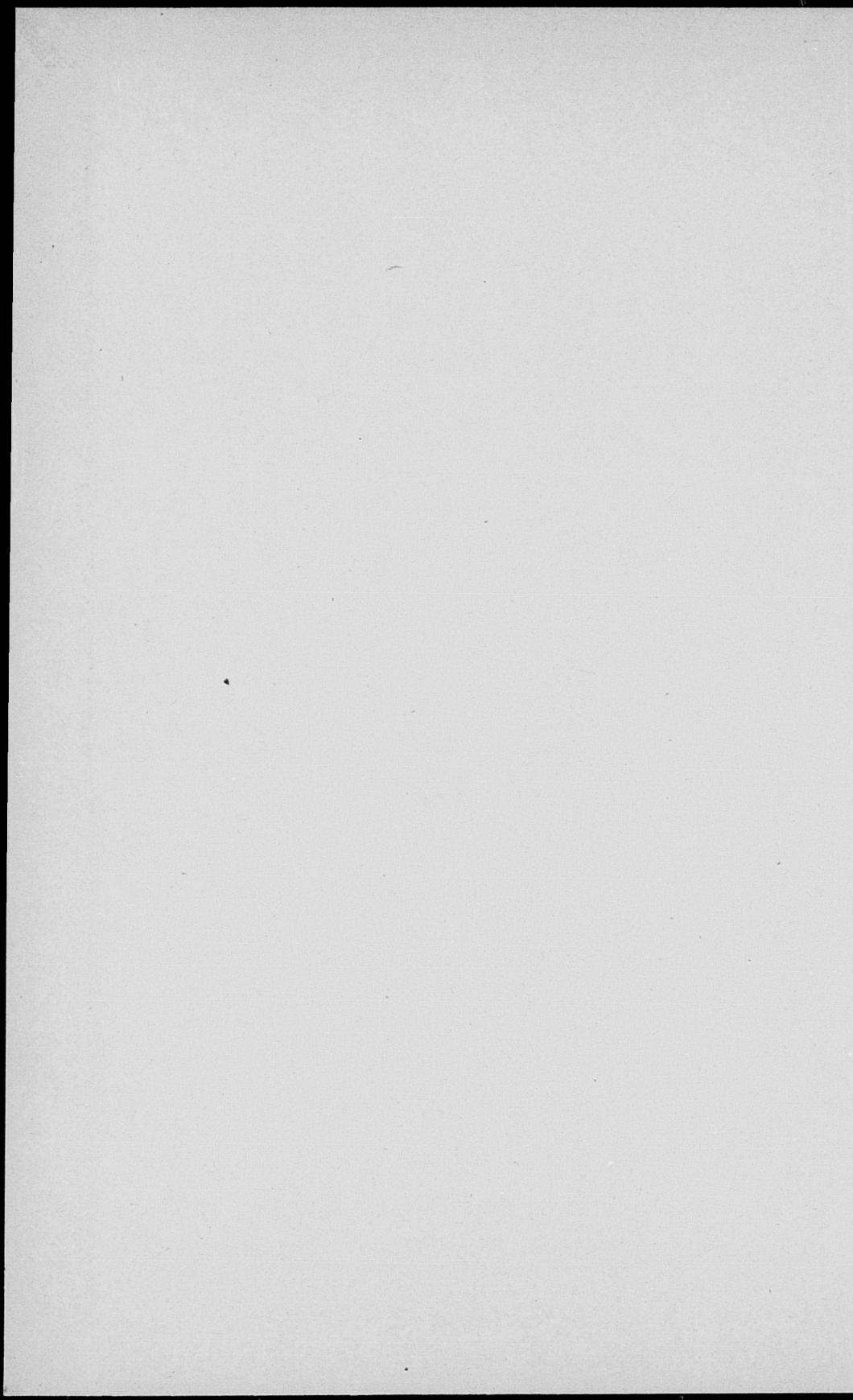
EN

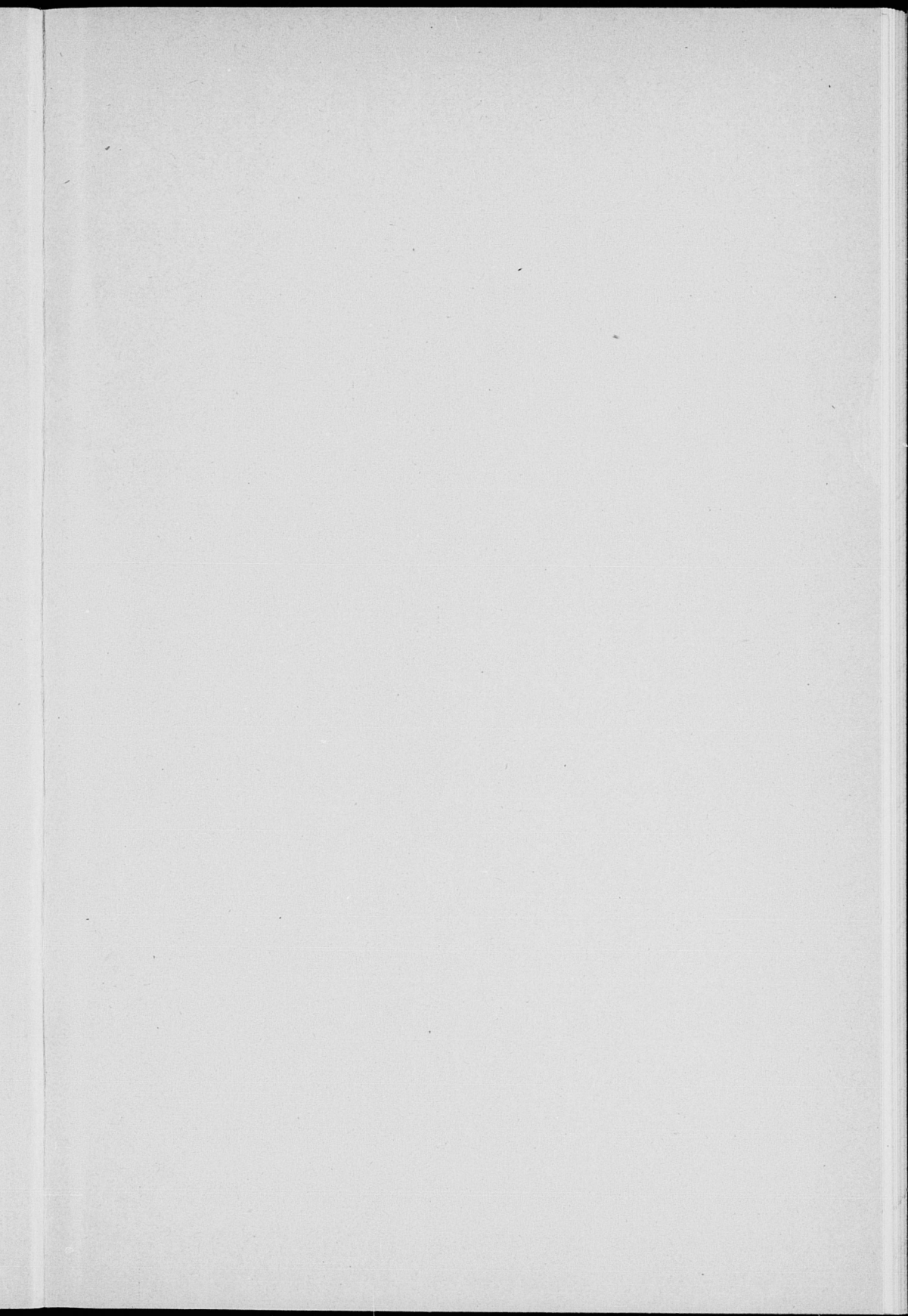
analoge verbindingen.

gen



Over kalium-antimonyl-tartraat en analoge verbindingen.





BIBLIOTHEEK UNIVERSITEIT UTRECHT



2823 457 7

**Over kalium-antimonyltartraat
en analoge verbindingen.**

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN DE

RIJKS-UNIVERSITEIT TE GRONINGEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. D. HUIZINGA,

Hoogleraar in de Faculteit der Geneeskunde,



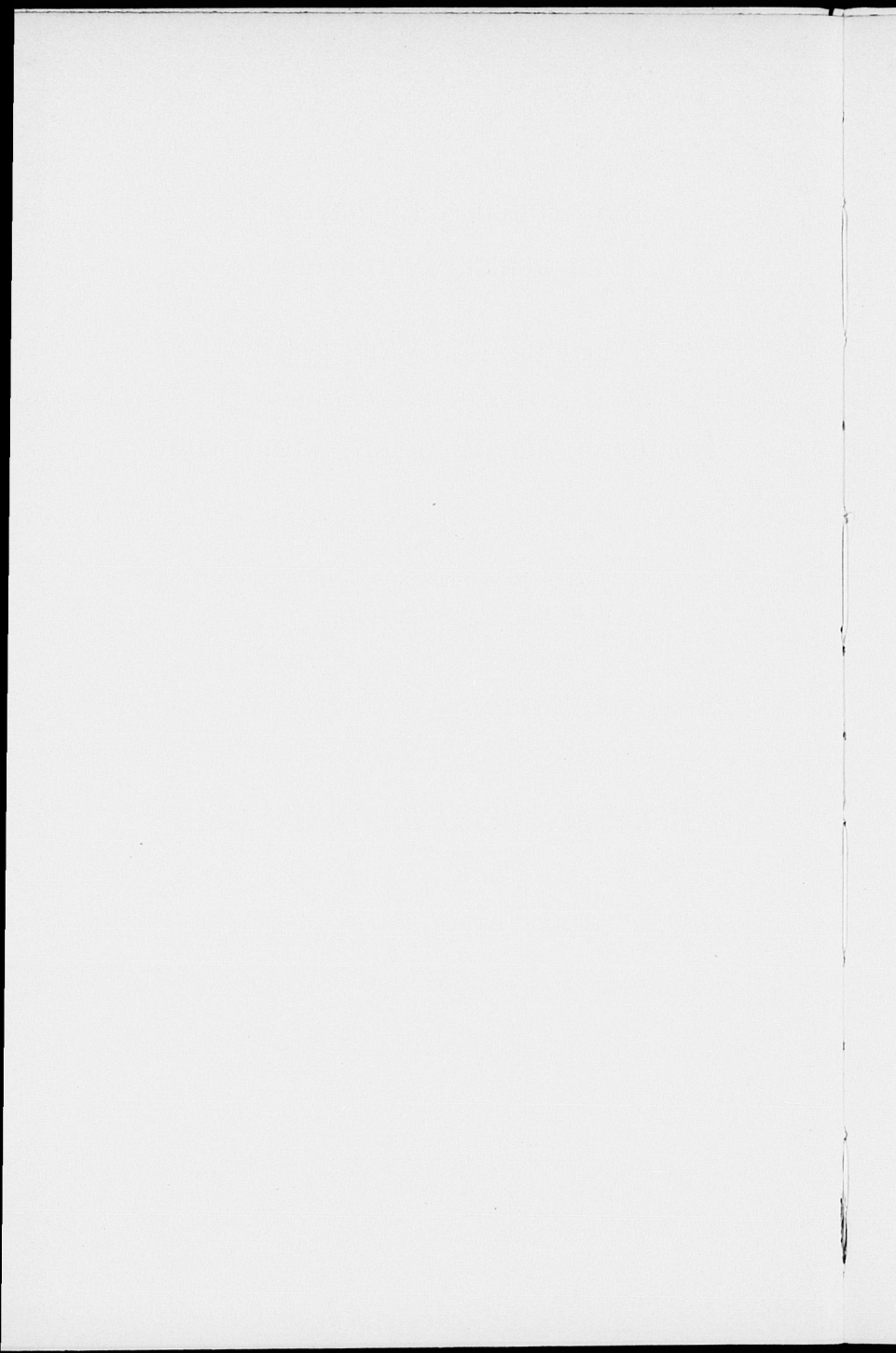
TEGEN DE BEDENKINGEN DER FACULTEIT IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

DOOR

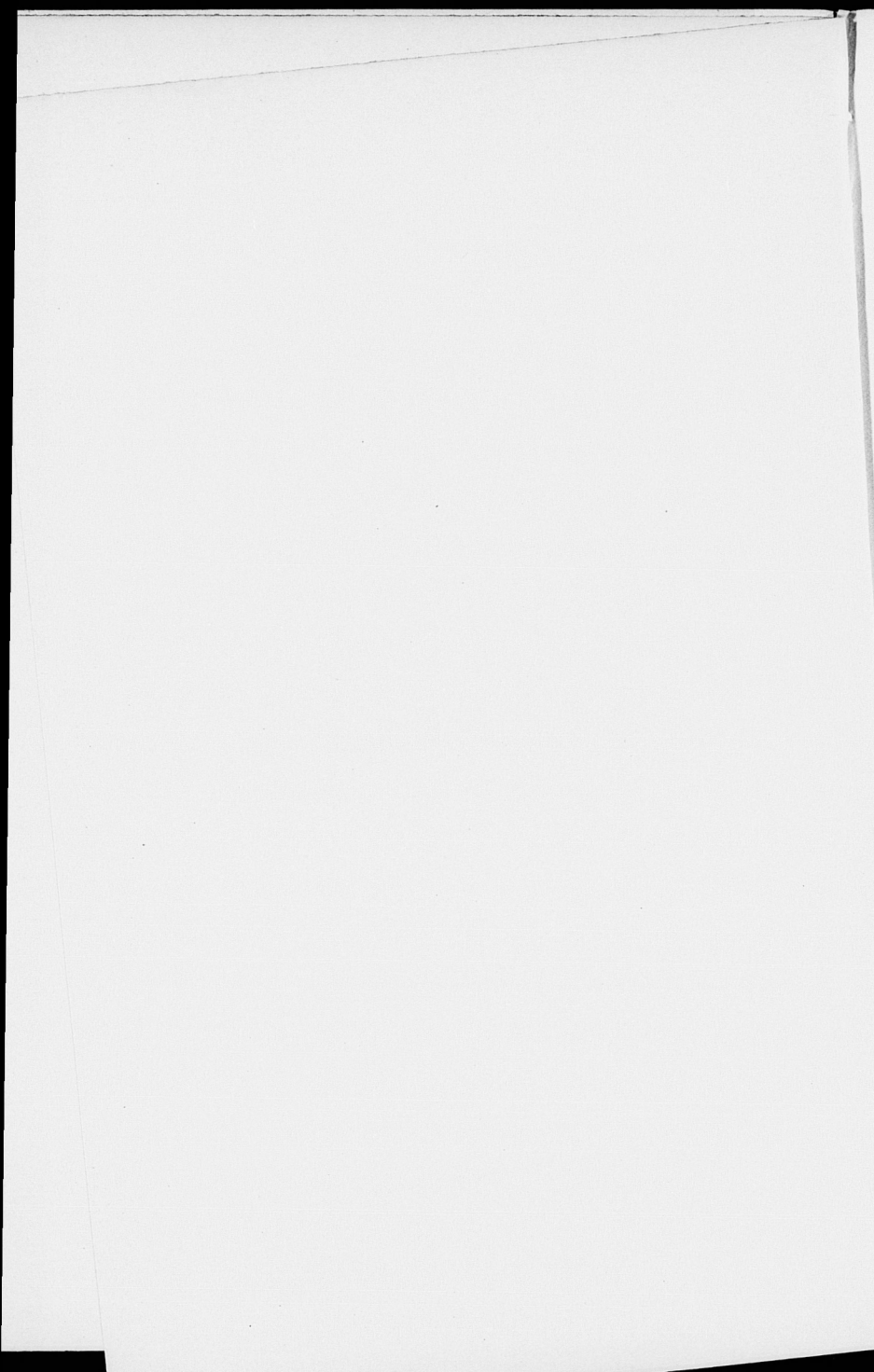
HERMAN ANEAS JOHANNES MEIJER,

GEBOREN TE BRIELLE.

Op MAANDAG den 29 September 1879, des voormiddags te 10 uren.



Zan myn Ouders.

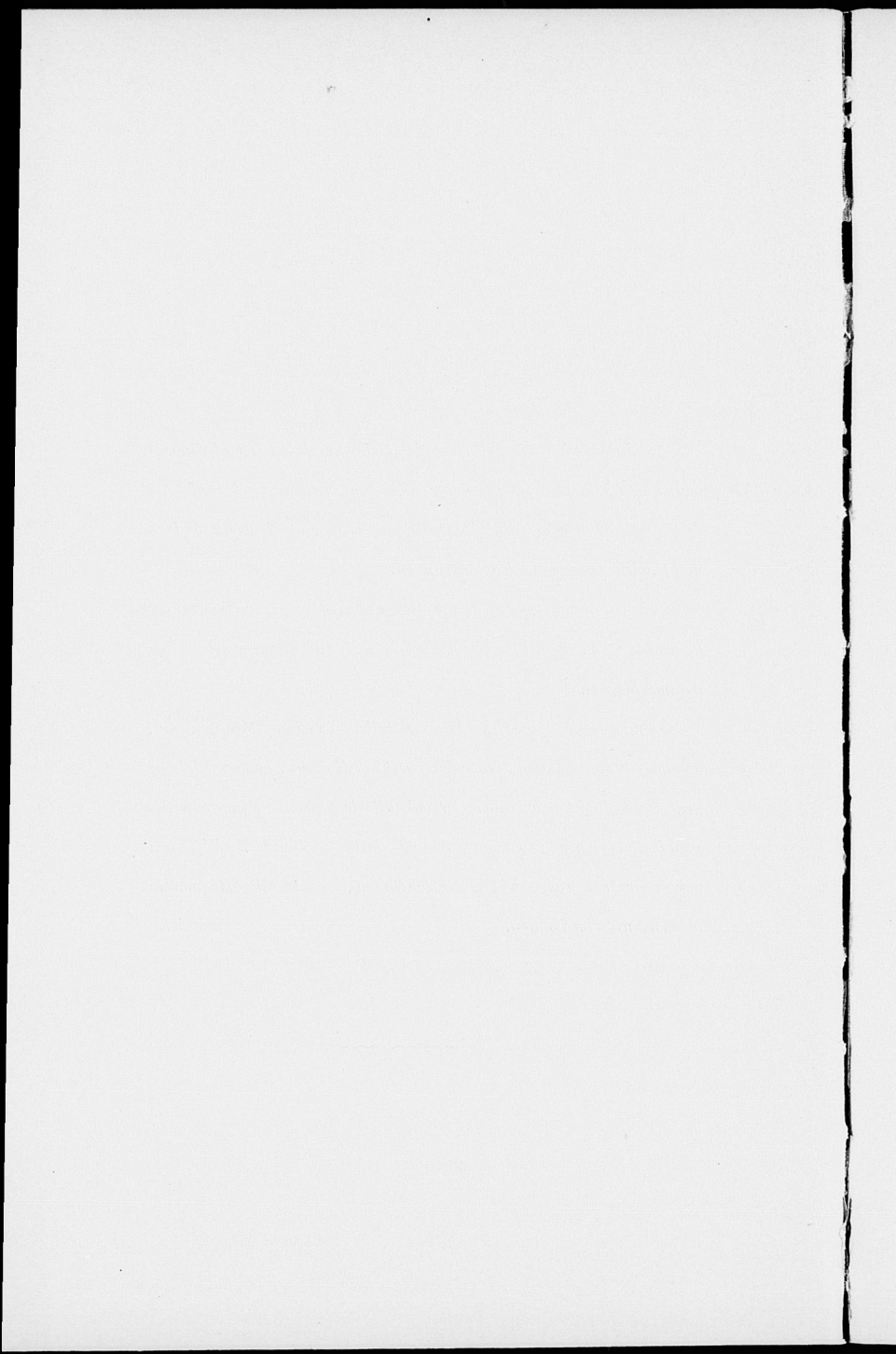


Aan het einde van mijn academische loopbaan gevoel ik mij gedrongen U, Hoogleraren der Wis- en Natuurkundige faculteit, openlijk mijn dank te betuigen voor het degelijk onderwijs, dat ik van U heb ontleend.

Slechts één jaar mocht ik de lessen van Professor SALVERDA bijwonen; steeds zullen die lessen bij mij in aangename herinnering blijven.

Bovenal dank ik U, Hooggeleerde TJADEN MODDERMAN, hooggeachte Promotor, voor de bereidwilligheid, waarmede Gij mij steeds bij mijn studie en ook bij de samenstelling van dit proefschrift Uw zeer gewaardeerde hulp verleendet. Wil mij ook voor het vervolg Uw inlichtingen, mocht ik die noodig hebben, niet onthouden.

~~~~~

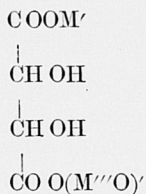


## HOOFDSTUK I.

### Algemeene Beschouwingen.

---

De naam „emetici” is in de chemie gebruikelijk voor de leden van een groep van tartraten bevattende een uni- of bivalent metaal en een univalent radicaal ( $M''O$ ). De algemeene formule, voor het geval van een univalent metaal, dat het meest voorkomt, is dus:



Nauw hiermede verwant zijn tartraten, waarin de groep ( $M''O$ ) door de eveneens univalente groep ( $M''O_2$ ) is vervangen.

Onder deze tartraten is het langst en best bekend het kalium-antimonyltartraat, gewoonlijk *tartarus emeticus* genoemd. De eerste bereiding van deze belangrijke verbinding wordt toegeschreven aan Adrian von Mij n-

sicht, geneesheer te Schwerin (1631). Volgens sommigen zou Basilius Valentinus op het eind der 15<sup>de</sup> eeuw reeds melding gemaakt hebben van deze verbinding. H. Kopp beweert echter in zijn *Geschichte der Chemie* (1) dat deze laatste meening berust op een verkeerde uitlegging der woorden *sal tartari* en *licivium tartari*, die kaliumcarbonaat aanduiden, en geen betrekking hebben op een wijnsteen-zout. Thans duidt het woord *tartarus* bepaaldelijk een wijnsteen-zout aan; voorheen werden daardoor de meest verschillende lichamen aangeduid. *Tartarus* of *tartarum* komt van het arabische *tartar*, en beteekent in die taal den aanslag, die zich in de wijnvaten tijdens de gisting tegen den wand afzet. Daar kaliumcarbonaat uit wijnsteen kan bereid worden en daaruit langen tijd verkregen werd, paste men den naam *tartarus* ook op deze verbinding toe en zelfs op zouten, die men door middel van kaliumcarbonaat kan bereiden, zooals *tartarus vitriolatus* (kaliumsulfaat), *tartarus regeneratus* (kaliumacetaat) etc.

Mynsicht heeft een voorschrift gegeven voor de bereiding van *tartarus emeticus*, dat thans echter niet meer gevolgd wordt. Men bereidt het zout tegenwoordig naar de opgaven van Lossone (1786) en Buchholz (1806), die weinig verschillen van de methode door Glauber reeds in 1648 bekend gemaakt.

De samenstelling is lang onbekend geweest; Wallquist heeft haar het eerst gevonden. De moeielijkheid bestond hierin, dat men het antimoniumgehalte niet met

---

(1) Th. IV, S. 351.

de noodige nauwkeurigheid bepalen kon. W. vond, dat de afscheiding van dit element volledig plaats had door metalliek ijzer onder bijvoeging van zoutzuur.

W. geeft op: *oxyd. antim.* 42,99%, uit de tegenwoordige formule volgt theoretisch 42,66%, wanneer men voor het atoomgew. van stibium 122 neemt. (1)

Dat ook in *tartarus emetic.*, zooals in alle antimoniumpraeparaten, arsenicum kan voorkomen, is door Serullas het eerst aangewezen.

Bergman toonde in 1773 aan, dat het een dubbelzout was van wijnsteen zuur, door Scheele (1770) 't eerst bereid en dus lang nadat daarvan reeds zouten bekend waren, terwijl Pélignot, in een stuk „*sur la composition des sels d'antimoine*” (2) het eerst de hypothese van het antimonyl stelde.

Die hypothese was een poging om de constitutie der antimoonzouten in overeenstemming te brengen met de wet van Berzelius. Deze had namelijk uit de theorie der chemische proporties, vastgesteld door de onderzoekingen van Wentzel en Richter, een wet afgeleid, die de verhouding uitdrukte tusschen de zuurstof van het zuur en die van de basis van een zout. Volgens deze wet is de hoeveelheid zuurstof van het zuur een eenvoudig veelvoud van de zuurstof van de basis. De getallen, die de

---

(1) Sommigen nemen 120 aan, waaruit volgen zou 42,31% antimoonoxyde. Volgens de laatste verhandeling over dit onderwerp van Dr. Kessler (*Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.* XII, S. 1044) is 122 zeer waarschijnlijk het juiste atoomgewicht.

(2) *Ann. de Chimie et de Phys.* (3) T. XX, pag. 283.

verhouding uitdrukken, geven gewoonlijk tevens het aantal atomen O van zuur en basis aan.

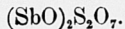
Zal bijv. zwavelzuur met een basis een neutraal zout vormen, dan moet de verhouding zijn als 3 : 1, bijv.  $\text{SO}_3$ , KO. (1) Met de hoeveelheid zwavelzuur, uitgedrukt door  $\text{SO}_3$ , verbindt zich steeds een hoeveelheid basis, waarin 1 O voorkomt, tot een neutraal zout.

Bij de zure en basische zouten heeft men wel dezelfde bestanddeelen als bij de neutrale, maar de verhouding tusschen de hoeveelheden zuurstof is een andere. Zoo vindt men voor de dubbelzwavelzure kali opgegeven:  $\text{KO}, \text{SO}_3$  +  $\text{HO}, \text{SO}_3$  (waterhoudend) en  $\text{KO}, 2\text{SO}_3$  (watervrij).

De antimoniumzouten vond P é l i g o t in tegenspraak met deze wet (2). Uit zijn analyses leidde hij o. a. voor het bisulfaat van antimoonoxyd de formule



af. Hij beschouwde nu  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  als  $(\text{Sb}_2\text{O}_3)\text{O}$ , „antimonyl oxyde”, en kende dus aan het sesquioxyde een bepaalde constitutie toe, door het aannemen van een zuurstofhoudend radicaal. Thans moet dit antimonyloxyd geschreven worden:  $(\text{SbO})_2\text{O}$  en schrijft men de formule van het bisulfaat :



analoog met de watervrije dubbelzwavelzure kali (kaliumpyrosulfaat) :

---

(1) Oude atoomgewichten, O = 8 enz.

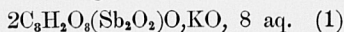
(2) Evenals de gele uraanzouten, waarover hij verschillende *mémoires* heeft geschreven.



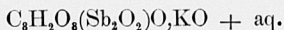


welke analogie P é l i g o t door zijn gewijzigde formule ook juist wilde uitdrukken.

Het zure tartraat van antimonium en kalium — een verbinding bereid door K n a p p door vermenging van oplossingen van wijnsteenzuur en *tartarus emeticus* — moest tot samenstelling hebben :



Van het eigenlijke braakwijnsteen heeft P é l i g o t zelf geen analyses gemaakt. Dit was het eenige zout, waarvan reeds vóór P., toen de antimoniumzouten nog zeer weinig bestudeerd waren, de samenstelling met juistheid bekend was. Alleen de door hem opgestelde formule :



drukte uit, dat dit zout geen basische eigenschappen heeft, hetgeen in overeenstemming is met de ervaring.

Hoewel P é l i g o t hier een concessie doet aan de wet van Berzelius, kon deze, zooals van zelf spreekt, een dergelijke verdeling van de zuurstof *in* en *buiten* het radicaal niet aannemen. P é l i g o t beroept zich op de ontdekkingen van D u m a s en R e g n a u l t, die aangetoond hadden, dat chloor wel degelijk een verschillende rol, in en buiten het radicaal, kon vervullen. Het is bekend, dat deze ontdekkingen minder in den smaak van Berzelius vielen, daar zij de grondslagen van zijn systeem aantastten.

De nieuwere beschouwingen, die, hoezeer ook verschil-

---

(1) Oude atoomgewichten.

lende van de oudere dualistische opvattingen, zich daaruit toch tragsgewijze ontwikkeld hebben, nemen eveneens het bestaan van het radicaal (Sb''O) aan.

Berzelius zegt in zijn leerboek, dat braakwijnsteen ook te bereiden is door *bitartras potassae* te koken met het oxyde, dat men verkrijgt, door antimonium met salpeterzuur te behandelen. Wanneer men echter gelijke moleculaire hoeveelheden antimoonzuur en kalium-bitartraat met water langdurig kookt, krijgt men, na filtratie en indamping, volstrekt geen kristallen, maar een stroperige vloeistof, die ten laatste, onder opdroging, in een amorphe vaste massa verandert.

Geiger en Reimann (1) spreken het eerst uitvoeriger over deze verbinding, die zij verkregen bij gelegenheid van hun onderzoekingen naar de natuur der verbindingen zwavelantimonium en chloorantimonium, die vóór hen naar verschillende voorschriften bereid werden. Zij behandelden o. a. 60 grein antimonium met  $\frac{1}{2}$  once zoutzuur (Spec. gew. = 1,20) en 1 drachme salpeterzuur (Spec. gew. = 1,46). Er ontstond oplossing tot een gele vloeistof, die evenwel bij indamping geen chloorantimonium ontwikkelde. Bij verdunning met water ontstond een praecipitaat van een fijn wit poeder, dat gewasschen en gedroogd werd. Bij verhitting ontweek water en werd de stof geel. Het praeparat, dat zij verkregen hadden, was dus antimoonzuur. Met  $\frac{1}{3}$  van zijn gewicht aan

---

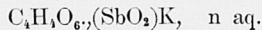
(1) *Magazin f. Pharm.* Bd. XVII, S. 128.

water en wijnsteen een tijdlang verhit, loste het volkomen op; de vloeistof was geel, en leverde bij verdamping een gele onkristalliseerbare massa, die luchtbestendig en gemakkelijk oplosbaar in water was, en een zoutachtig zoeten smaak bezat. De oplossing werd door zwavelwaterstofwater niet veranderd; toevoeging van zout- of azijnzuur vormde geen neerslag van weer gevormden wijnsteen of van antimoonoxyde. De vrij zuur bevattende vloeistof gaf evenwel met zwavelwaterstof een helder oranjekeurig neerslag.

Geiger en Reimann noemden dit zout een verbinding van wijnzuur-antimoonzuur en antimoonzuur-kali.

Mitscherlich (1) spreekt ook nog even over deze verbinding. Hij zegt dat antimoonzuur met wijnsteen een oplosbare verbinding geeft, die opdroogt aan de lucht zonder te kristalliseeren.

In Wurtz' *Dictionnaire de Chimie* (2) wordt gezegd, dat deze verbinding waarschijnlijk tot formule zal hebben:

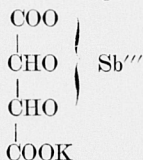


Op 100° verhit verliest *tartarus emeticus* zijn  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O, verhit op 200° gaat er nog eens H<sub>2</sub>O uit, en ontstaat het basisch antimonium-kaliumtartraat. Het radicaal antimonyl is uiteen gevallen en er is een ware antimonium-verbinding ontstaan, behoorende dus tot een groep van tartraten, vallende buiten het bestek van dit proefschrift. Ter loops echter vermeld ik deze verbinding wegens het

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.* t. LXXIII, p. 396.

(2) T. III, pag. 211.

eigenaardige harer constitutie. Volgens de onderzoekingen van Schiff (1) n. l. heeft zij tot formule:



zodat Sb de plaats inneemt van 2 at. waterstof van alcoholische hydroxyl-groepen en van 1 at. H uit carboxyl.

De plaats, die de K in braakwijnsteen inneemt kan verder door vele andere uni- of bivalente metalen worden ingenomen.

Bij de groote overeenkomst in chemische eigenschappen tusschen de elementen antimonium en arsenicum liet het zich verwachten dat er emetici met het radicaal (As''' O)' te bereiden zouden zijn. Men heeft getracht deze te maken; de litteratuur over dit onderwerp is echter zeer schraal. Mitscherlich heeft het eerst een verbinding van arsenigzuur met wijnsteen bekend gemaakt (2). Werther (3) spreekt van de ammonium- en natrium-verbinding, terwijl Marignac kristallographische bepalingen en Landolt bepalingen omtrent het draaiingsvermogen gedaan heeft.

In het tweede gedeelte van dit proefschrift kom ik hierop uitvoeriger terug.

(1) *Compt. rend.* t. LV, p. 511.

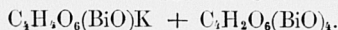
(2) *Lehrb. der Chem.* II, 2e Aufl. S. 491.

(3) *Journal f. pract. Chem.* 32, S. 385.

Pelouze (1) beschrijft een verbinding verkregen door de werking van  $\text{As}_2\text{O}_5$  op wijnsteen. Deze zou bevatten de groep  $(\text{As}'''\text{O}_2)'$ , en in dit geval dus te vergelijken zijn met de door Geiger en Reimann gevonden antimoniumverbinding.

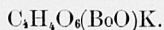
Daar ik mij bij mijn onderzoekingen bepaald heb bij de stibium- en arsenicumverbindingen, (terwijl ik buitendien de werking van de oxyden van phosphorus op wijnsteen heb trachten na te gaan) zal ik hier bij de bismuthyl-, boryl- en uranylverbindingen slechts kort stilstaan.

Wordt bismuthtrioxyde met wijnsteen en water gekookt, dan zet zich na filtreren en sterk indampen van de moederloog een verbinding af, die in samenstelling analoog is met den op  $200^\circ$  verhitten *tartarus emeticus*. Deze verbinding, in zuiver water opgelost, gaat daarin over in:

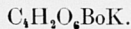


Reeds in 1754 heeft Lussone gevonden dat door een oplossing van wijnsteen te koken met boorzuur een verbinding ontstaat, die gemakkelijk in water oplost en hieruit door alcohol kan worden neergeslagen (*cremor tartari solubilis* der Fransche Pharmacop.)

Bij  $100^\circ$  gedroogd is de formule:



Op  $180^\circ$  verhit verliest de verbinding 1  $\text{H}_2\text{O}$  en verandert (analoog met braakwijnsteen bij  $200^\circ$ ) in



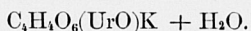

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.* (3) t. VI, p. 63.

Behalve de kaliumverbinding bestaat er nog een calcium- en natriumverbinding.

Verscheidene onderzoekers hebben zich met de studie dier verbindingen bezig gehouden.

Wijnsteenroom met water en versch gepraecipiteerd uranyl-hydraat gekookt, levert een verbinding, die, bij 100° gedroogd, tot formule heeft:



Het kristalwater gaat er bij 200° uit.

Zooals uit het bovenstaande blijkt, worden de verschillende emetici op overeenkomstige wijze bereid, hetgeen er toe leidt om een overeenkomstige samenstelling aan te nemen. Dit geldt ook van de stibium- en arsenicum-verbindingen met het radicaal ( $M''O_2$ ). De bereiding gaat echter soms met bezwaren gepaard, die vooral hun grond hierin vinden, dat de verbindingen moeilijk of niet kristalliseeren. Ook vindt men bij velen een geringe stabiliteit in waterige oplossing. Van de bovengenoemde Sb- en As-verbindingen is zeker alleen braakwijnsteen nauwkeurig bekend, dat in flinke kristallen aanschiet, terwijl de moerloog, een weinig ingedampt, telkens tot bijna op het laatste restje toe, op nieuw kristallen levert. Dit geldt niet van de As-verbindingen, noch van de verbinding van Geiger en Reimann. Het kwam mij voor dat het de moeite loonen zou, deze wat nader te bestudeeren.

In 1868 verscheen van de hand van Fleury (1) een

---

(1) *Compt. rend.* LXVII, pag. 957.

stukje met den veelbelovenden titel: „*Exposé d'une méthode propre à la formation des émétiques et autres tartrates doubles*”. De methode van Fleury is deze: Men brengt bij elkaar in een (zure (1) of) alkalische vloeistof het wijnsteenzuur, een zout van het sesquioxyde, dat men wil combineeren, en een zout van 't protoxyde. Bijv.: Een wijnsteenzuuroplossing wordt oververzadigd met bijtenden natron. Onder schudden lost men daarin bismuthnitraat op; men verkrijgt nu een vloeistof, die, sterk verdund met water, een praecipitaat geeft met de zouten van kalk, baryt, magnesia enz. Deze praecipitaten zijn echter door Fleury niet quantitatief onderzocht. Appelzuur en citroenzuur geven onder dezelfde voorwaarden eveneens zouten analoog met de „émétiques.” Hij vermeldt nu een twaalfstal verbindingen die hij kwalitatief onderzocht heeft en zegt aan het eind: „*Il est évident que le nombre des combinaisons que l'on peut obtenir de cette façon doit être extrêmement considérable.*”

In een uitvoerige *mémoire* zal hij de *détails* over dit onderwerp blootleggen. Ik heb deze *mémoire* echter nergens kunnen vinden, zoodat ik van de „*méthode*” van Fleury bij mijn werk weinig dienst heb gehad.

Een enkel woord vinde hier zijn plaats over het radicaal der emetici. Het bestaan van antimonyl is het eerst *aangenomen* door P é l i g o t om de bovenvermelde redenen. De tegenwoordige beschouwingen hebben het behouden. Toch is het nog zuiver hypothetisch. Is een radicaal niet te isoleeren, dan dient het toch de eigenschap te hebben,

---

(1) Dit geldt voor de bereiding der „tartrates doubles.”

om, even als een element, van de eene verbinding in de andere te kunnen worden overgevoerd, een eigenschap, die, evenmin als de isoleerbaarheid, voor antimonyl en de analoge radicalen der emetici is aangetoond. Het zou van belang wezen, ook voor de kennis der antimonium-, arsenicum- enz. verbindingen in 't algemeen, in deze richting onderzoekingen in 't werk te stellen.

De oorzaak van de afwijkende samenstelling van verscheidene stibium- en van de gele uraanzouten, welke genoopt heeft tot de aannahme der radicalen antimonyl en uranyl, is nog niet opgehelderd. Kende men die oorzaak, gelegen in het karakter der elementen Sb en Ur, dan zou het mogelijk zijn langs deductieven weg te bepalen, welke andere elementen analoog geconstitueerde verbindingen zouden kunnen leveren. Voorloopig kan men alleen beproeven of zulke elementen, die in andere opzichten met de bovengenoemde overeenkomst vertoonen, ook verbindingen met het radicaal (M''O) kunnen leveren. Met stibium behooren stikstof, phosphorus, arsenicum en bismuth tot dezelfde natuurlijke groep; volgens het periodiek systeem, waarin de natuurlijke verwantschap der elementen uitkomt, moet men bij uranium chroom, molybdeen en wolfraam voegen.


Nu schijnen van arsenicum en bismuth bedoelde verbindingen mogelijk te zijn, van stikstof en phosphorus zijn zij niet gemaakt. Men kan echter niet *a priori* zeggen, dat zij hiervan onbestaanbaar zijn. In de samenstelling hunner verbindingen vertoonen zij de grootst



mogelijke overeenkomst met de drie overige leden der groep. Nu is het waar, dat bismuth geheel metaal is, phosphorus en stikstof metalloïden zijn, terwijl stibium en arsenicum op de grens staan. Het metalloïde karakter kan echter geen bezwaar zijn: borium is evenmin een metaal, het heeft in zijn zuurstofverbindingen volstrekt geen basische eigenschappen en toch is boorwijnsteen, met het radicaal boryl, vrij goed bekend.

Verder dient men in aanmerking te nemen, dat men hier met geen zouten in den gewonen zin te doen heeft, die ontstaan zijn door substitutie van een metaal voor een aequivalente hoeveelheid waterstof van het zuur. Hetzij men een radicaal aanneemt of niet, gewone zouten zijn het niet, zoodat dus ook de beschouwingen, die daarvoor gelden, niet van toepassing zijn.

Het experiment dient hier te beslissen, en het kwam mij van belang voor eenige proeven te nemen om de mogelijkheid na te gaan van het bestaan van een phosphorusverbinding, analoog met die van antimonyl.



## HOOFDSTUK II.

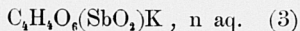
### Eigene onderzoekingen.

---

#### Werking van antimoonzuur op kaliumhydrotartraat.

---

De bovenvermelde verbinding van Geiger en Reimann is door hen in 1827 bekend gemaakt. (1) Mitscherlich spreekt er van in een stuk (2) in 1840 gepubliceerd. Na dien tijd schijnt er niets meer aan gedaan te zijn. Er is mij geen enkele analyse bekend, waaruit blijkt, dat men deze verbinding heeft op te vatten als:



Ik heb deze verbinding op de volgende wijze bereid. Zeer fijn gewreven antimonium werd bij zachte verwarming gedigereerd met koningswater, waarin veel salpeterzuur. Van het daardoor gevormd antimoonzuur werden 10 gr. afgewogen, welke met een gelijke gewichtshoeveelheid

---

(1) *loc. cit.*

(2) *loc. cit.*

(3) Wurtz, *Diction.*

kaliunabitartraat en water langdurig gekookt werden. Men dient een ruime hoeveelheid water te nemen, en het verdampende telkens door nieuw te vervangen. Ten laatste werd tot op ongeveer de helft ingedampt. Na bekoeling kristalliseerde eerst een weinig wijnsteen uit, dat in overmaat aanwezig was. Oogenschijnlijk is het beter een overmaat van antimoonzuur te nemen, zooals ook bij een voorloopig proefje door mij gedaan is. De wijnsteen zou dan in zijn geheel aan de reactie deelnemen, en de overmaat van het onoplosbare antimoonzuur door filtratie gemakkelijk te verwijderen zijn. Dit antimoonzuur is echter zoo uiterst fijn verdeeld, dat het door de poriën van het filter heen loopt, en men op geenerlei wijze een helder filtraat kan verkrijgen. Neemt men nu een overmaat van wijnsteen, dan is deze door zijn geringe oplosbaarheid in koud water toch gemakkelijk door kristallisatie te verwijderen, te meer daar het reactieproduct, zooals mij ook reeds voorloopig gebleken was, zich door zeer groote oplosbaarheid onderscheidt. Buitendien biedt dit nog een tweede voordeel aan. Zelfs bij lang voortgezet koken wordt de vloeistof niet geheel helder. Steeds blijft daarin een weinig fijn verdeeld antimoonzuur zweven. Kristalliseert nu de wijnsteen uit, dan wordt deze verontreiniging mee op den bodem neergeslagen. Schenkt men nu zeer voorzichtig op een filter af, dan verkrijgt men een heldere oplossing. Bij indamping wordt deze stroperig, maar levert geen kristallen, ook niet wanneer men de verdamping langzaam in den exsiccator laat plaats grijpen. Bij lang staan gaat zij over in een gomachtige massa, die eindelijk geheel droog wordt, en dan aan de lucht verder geen

verandering ondergaat. Zij lost zeer gemakkelijk op in water; de oplossing reageert neutraal. Zwavelwaterstof geeft in de zuurgemaakte oplossing een oranjekleurig praecipitaat.

Tot zoover werd dit onderzoek gedaan naar aanleiding van de bovengenoemde opgave van Berzelius (1), waarbij, volgens hem, ook braakwijnsteen zou ontstaan. Eerst later las ik het stuk van Geiger en Reiman en vond dat hun waarnemingen met de mijne volmaakt overeenkwamen. De reactie met ijzerchloride op braakwijnsteen, die door Claus (2) opgegeven wordt vond ik op deze verbinding ook van toepassing. (In het voorbijgaan zij hier opgemerkt, dat ik niet gevonden heb, dat de reactie in een geconcentreerde oplossing van braakwijnsteen uitblijft. Het praecipitaat lost in een *grootte* overmaat van het toegevoegde reagens op.) Het praecipitaat komt echter eerst na eenig staan, sneller bij verwarming. In zeer verdunde oplossingen blijft het uit.

Zoutzuur geeft geen neerslag; ammoniak wel na eenigen tijd. Alcohol slaat de stof uit de oplossing in water neer.

Analyse. De verbinding werd fijn gewreven en gedroogd bij 100°, totdat zij niet meer aan gewicht afnam. 2,1478 gr. werden in een kolfje gebracht en in water opgelost. Met een weinig verdund zoutzuur en wijnsteenzuur werd zuur gemaakt.

Onder verwarming, ten laatste tot koken (3), werd zwavelwaterstof doorgeleid, daarna gedurende eenigen tijd

(1) *loc. cit.*

(2) *Jahresbericht Lieb. u. K.* '63 S. 684.

(3) *Sharples, Zeitschr. f. Anal. Chem.* S. 343.

koolzuur. Na filtreren, (in het filtraat gaf zwavelwaterstof, nadat het een half uur onder verwarming doorgeleid was, geen neerslag meer) waarbij de geringe hoeveelheden praecipitaat, die aan den kolfwand bleven vastzitten in verdunde kaliloog opgelost en met verdund zoutzuur weer werden neergeslagen, en uitwasschen, werd het praecipitaat bij 100° C gedroogd en daarna gewogen.

Neerslag + filter 1,5893 gr. (1e weging.)

1,5506 gr. (2e „ )

Daarna nam het neerslag niet meer aan gewicht af. Na aftrek van 't gewicht van het filter, vond ik 1,0137 gr.  $Sb_2S_3$ ,

waaruit volgt . . . . . 47,2 %  $Sb_2S_3$ .

Na aftrek van het verlies bij verhit-  
ting in een  $CO_2$  stroom. . . . =  $\frac{0,9\%}{46,3\%}$  (1)

De bovenstaande formule minus aq. eischt 49,82 %  $Sb_2S_3$ .

Daar het mogelijk kon zijn, dat de ammoniumverbinding beter kristalliseerbaar was, werd beproefd deze te bereiden. 20 gr. ammonium-hydratartraat — bereid door een geconcentreerde oplossing van ammoniumcarbonaat met een overmaat van een eveneens sterke oplossing van wijnsteen zuur neer te slaan — werden aanhoudend ge-

(1) Fresenius geeft op dat het neerslag bij 100° gedroogd en daarna in een koolzuurstroom verhit, totdat het zwart wordt, nog 2 % verliest. Daar ik verzuimd had te verhitten en later niet meer over het neerslag kon beschikken, heb ik van deze opgave gebruik gemaakt. Het neerslag loste in sterk zoutzuur volkomen op.

kookt met 20 gr. antimoonzuur en veel water. Ten laatste werd ingedampt; bij bekoeling kristalliseerde een gedeelte ammonium-hydratartraat uit. De oplossing was geheel troebel door fijn verdeeld antimoonzuur. Het gelukte mij niet dit helder af te filtreren. Bij verdere indamping en bekoeling had werkelijk kristallisatie plaats. De kristallen werden nu afgespoeld zoolang totdat het water helder afliep; dit waschwater werd bij de moerloog gevoegd. De kristallen werden nu onderzocht; zij gaven de reacties op wijnsteenzuur, antimonium en ammonium.

Voor het verrichten eener quantitative antimoniumbepaling werd afgewogen 1,5740 gr. Het gewicht van het gepraecipiteerde stibiumsulfuur bedroeg 0,0319 gr., hetgeen overeenkomt met 2,02 %  $Sb_2S_3$ . Een zoo geringe hoeveelheid kan gerust als verontreiniging beschouwd worden, te meer daar de kristallen er troebel uitzagen, zeer waarschijnlijk ten gevolge van ingesloten moerloog, waarin fijn antimoonzuur gesuspendeerd was. De moerloog leverde verder geen kristallen meer. Daar een heldere oplossing niet kon verkregen worden, heb ik verder onderzoek achterwege gelaten.

---

**Werking van Arsenigzuuranhydriede op  
kaliumhydrotartraat.**

---

Mitscherlich (1) heeft het eerst arsenigzuur op wijnsteen laten werken, en gevonden dat deze beide stoffen een verbinding met elkaar aangaan. Hij geeft echter geen nauwkeurige opgaven, noch van de bereiding, noch van de eigenschappen der nieuwe verbinding.

Fresenius (2) zegt, bij gelegenheid zijner onderzoekingen omtrent de samenstelling der druivenzure zouten, dat het bekend is, dat wanneer men zuren wijnsteenzuren ammoniak met fijn gewreven arsenigzuur en water een tijdlang digereert bij een temperatuur beneden het kookpunt van water, men bij indamping van de oplossing tot siroopdikte kristallen verkrijgt van een verbinding, in samenstelling met braakwijnsteen overeenkomende. In het voorbijgaan zij vermeld dat het hem niet gelukt is, dezelfde verbinding van druivenzuur te maken, zoodat hij het bestaan daarvan ontkent.

---

(1) *Lehrbuch der Chemie* II, 2e Aufl., S. 491.

(2) *Ann. der Chemie u. Pharm.* Bd. XLI, S. 5.

Een paar jaar later beschrijft Werther niettemin de verbindingen druivenzuurkali-arsenigzuur; druivenzuur, natron-arsenigzuur en druivenzuurammoniak-arsenigzuur. Werther's doel was, op raad van Mitscherlich, de analogie van wijnsteenzure en druivenzure zouten na te gaan met betrekking tot de eigenschap om dubbelverbindingen te vormen.

Werther (1) beproefde nu de wijnsteenzure dubbelzouten der alkaliën met arsenigzuur te maken. Het gelukte hem echter alleen voor ammoniak, waarvan hij de bereiding uitvoerig beschrijft, omdat Mitscherlich, zooals hij zegt, in zijn leerboek geen nauwkeurige opgaven geeft. Men verkrijgt de ammoniumverbinding zeer moeielijk. Lang aanhoudend koken van ammoniumhydrotartraat met arsenigzuur en water is noodig voor dat er oplossing plaats heeft. Damp men tot kristallisatie in, dan vormt zich eerst een korst op de vloeistof van zuren wijnsteenzuren ammoniak, met wat arsenigzuur gemengd. Verwijdert men deze en damp men verder in, dan vormt zich een nieuwe korst en dit herhaalt zich drie- tot viermaal, tot dat men uit een kleine rest van de geconcentreerde moerloog zeer groote en goed gevormde kristallen verkrijgt van levendigen glasglans, die gemakkelijk verweeren.

Aan het einde van het vrij lange stuk van Werther, zegt hij nog, dat hij bezig is met proeven met de natron- en kaliverbinding, en zegt, dat de eerste vooral goed kristalliseert. Hij deelt er echter niet de minste bijzonder-

---

(1) *Journ. f. pract. Chem.* 32, S. 404.



heden van mee; ook later komt hij er niet meer op terug.

M a r i g n a c (1) deelt mede, dat hij het kali-arsenig-zuurzout verkregen heeft in rhombische prisma's, van welke hij een kristallographische beschrijving geeft. De hoeveelheid, die M a r i g n a c verkreeg, was echter niet voldoende voor analyse.

Uit dit alles volgt, dat de arsenylverbindingen nog niet zeer nauwkeurig bekend zijn, als een gevolg van bezwaren, die zich bij de bereiding voordoen. Vooral de kaliumverbinding is uiterst moeilijk zuiver te bereiden, zooals ook mij de ondervinding geleerd heeft. De kristallisatie gaat zeer lastig. Daar ik opgegeven vond, dat L a n d o l t het draaiingsvermogen dezer verbinding bepaald heeft, en hij daarvoor de verbinding wel zeer zuiver moet gehad hebben, verzocht ik hem per brief om inlichtingen omtrent de methode die hij bij de bereiding gevolgd had. Daar zijn antwoord als een bijdrage tot de literatuur der bedoelde verbindingen kan aangemerkt worden, laat ik het hier in zijn geheel volgen.

„Was die Verbindung  $\text{AsOK}, \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , sowie das entsprechende Natrium und Ammoniumsalsz betrifft, so habe ich von diesen dreien nur das letzte in kristallisirtem Zustand erhalten können. Für die Untersuchung des Drehungsvermögens war es indess nicht nöthig, diese Substanzen erst in fester Form darzustellen. Ich habe zur Bereitung der Lösung von  $\text{AsOKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  1 Mol.  $\text{As}_2\text{O}_3$  auf 2 Mol.  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  abgewogen, und beide in einer bestimmten

(1) *Jahresbericht Lieb. u. K. f.* 1859, S. 288.

Quantität Wasser gelöst. Diese Flüssigkeit wird dieselbe Constitution haben wie eine Solche, welche man sich durch auflösen des krystallisirten Salzes in der nämlichen Wassermenge bereitet.

„Bei der Ammoniumverbindung habe ich mich überzeugt, dasz sich dieselben Drehungswinkel ergeben, gleichgültig auf welchen von diesen beiden Wegen man die Lösung herstellt.

„Das Kalium und Natriumsalz ist jedenfalls sehr schwer zum krystallisiren zu bringen, beim Ammoniumsals gelingt diesz dagegen ziemlich leicht. Ich habe zwar auch keine einzelnen Krystalle, sondern nur krystallinische Krusten erhalten.”

Ik heb de kalium-arsenylverbinding op de volgende wijze trachten te bereiden. 100 gr. kaliumhydrotartraat en 53 gr. arseentrioxjde werden met water in een schaal verhit onder vernieuwing van het verdampende water. De verhitting moest lang worden voortgezet om alles in oplossing te brengen. Bij bekoeling ontstonden kristallen; de moerloog hiervan werd op nieuw een weinig ingedampt en leverde toen ten tweede male kristallen, die bij de eerste gevoegd en gezamenlijk onderzocht werden. Het kwalitatief onderzoek toonde arsenicum, wijnsteenzuur en kalium aan.

Een quantitative arsenicumbepaling werd toen gedaan. 10 gr. werden afgewogen, en in een tamelijk ruim kolfje gebracht. Vervolgens werd water bijgevoegd en goed zuur gemaakt met zoutzuur. Er werd nu geruimen tijd zwavelwaterstof doorgeleid en daarna koolzuur. Het praecipitaat

werd op een gewogen filter gebracht. Wat aan den kolfwand bleef kleven, werd in ammoniak opgelost en weer neergeslagen met zoutzuur. In het filtraat was geen arsenicum meer aan te toonen. Het gewicht van 't neerslag na droging bij 100° bedroeg 0,179 gr., waaruit volgt 1,08 % As. Daar de kristallen moeielijk in water oplostten, was het dus duidelijk, dat men hier te doen had met weer uitgekristalliseerde wijnsteen met een weinig arseentrioxjde verontreinigd. De verbinding  $\text{AsOK}, \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  eischt 26,9 % As. De nog overblijvende moerloog werd vrij sterk ingedampt. Eerst vormde zich bij bekoeling een massa, die volkomen amorph was, en na afwassing en droging zoo volmaakt op arseentrioxjde geleeke en ook alle eigenschappen daarvan vertoonde, dat ik het niet noodig oordeelde hiervan een quantitative bepaling te maken. Bij verhitting in een droog buisje sublimceerde nagenoeg alles; een geringe verkoling had plaats.

De afgeschonken vloeistof werd nu ten laatste nog een weinig ter kristallisatie ingedampt. Er vormde zich nu een min of meer kristallijne massa, bevattende kalium, wijnsteenzuur en arsenicum. Een quantitative arseenbepaling werd gedaan.

Afgewogen 3 gr.

Gewicht neerslag + filter = 2,90 gr.

" " " = 1,12 "

Gewicht neerslag = 1,78 gr.  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Waaruit volgt: 36 % As.

Het was dus wel waarschijnlijk, dat de laatste kristallisatie in hoofdzaak de verlangde verbinding bevatte, echter verontreinigd met arseentrioxjde. Dit werd ook reeds

verondersteld bij de oplossing. Een gedeelte bleef als een fijn vliesje op de vloeistof drijven, zooals men dat bij een oplossing van arsenigzuur waarneemt.

Het overblijvende gedeelte werd daarom op nieuw in water opgelost onder zwakke verwarming, de oplossing gefiltreerd en op nieuw ter kristallisatie een weinig ingedampt. Evenals boven ontstond ook nu weer een eenigszins kristallijne massa, waarin ook onder het mikroskoop geen kristallen te herkennen waren. Zelfs in een klein gedeelte, dat in den exsiccator rustig had staan verdampen, was geen enkel goed gevormd kristal waar te nemen.

Op nieuw werd nu een analyse gemaakt.

Afgewogen 2 gr.

|                        |                |           |     |                                  |
|------------------------|----------------|-----------|-----|----------------------------------|
| Gew. neerslag + filter | =              | 2,339     | gr. |                                  |
| " "                    | =              | 1,064     | "   |                                  |
| " "                    | =              | 1,275     | "   | As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . |
|                        | dus:           | 0,497     | "   | As.                              |
|                        | waaruit volgt: | 24,8% As. |     |                                  |

Bij al deze analyses werd een gedeelte van het neerslag in een porceleinen kroesje verhit. Telkens vervluchtigde het geheel.  $(AsO)KC_4H_4O_6 + 1\frac{1}{2} H_2O$  zou bevatten 24,6% As.

Om te zien of de stof werkelijk deze formule toekomt, diende een kristalwaterbepaling verricht te worden. Voor de bovenstaande analyses, die vóór deze kristalwaterbepaling verricht werden, was de stof eenvoudig op een warme plaats of in den exsiccator gedroogd. Dit was ook het geval met het gedeelte, dat voor de nu volgende bepaling gebruikt werd.

Een weinig van de verbinding werd gebracht in een U-vormig buisje, waarvan het eene been nauwer was dan het andere. Dit laatste werd met een kurk gesloten, voorzien van een doorboring, waardoor een rechthoekig omgebogen buisje ging, dat even onder de kurk uitstak. Dit buisje werd in verband gebracht met een aspirator, terwijl aan de andere zijde lucht kon binnenstroomen, die door sterk zwavelzuur en daarna door chloorcalcium gedroogd was. Het toestelletje hing met het onderende in water, dat aan de kook werd gebracht. Het spreekt van zelf, dat het doorvoeren van droge lucht en verwarming op 100° eerst gedaan werd met het ledige buisje om het volkomen te drogen. Van de stof werd er zoo veel ingebracht, dat een ruim kanaal voor de lucht overbleef. De beide openingen werden gesloten door caoutchoubuisjes, waarin aan de eene zijde een glazen staafje gestoken was, waarna het toestelletje werd gewogen.

Gewicht buisje + stof 52,137 gr.

Na verhitting 1e weging 52,137 „

2e „ 52,137 „

Aanslag van water werd dan ook niet waargenomen.

Het waterbad werd nu door een oliebad vervangen, waarin een thermometer werd geplaatst. Op nieuw werd langzaam lucht doorgevoerd. Nauwkeurig werd nu waargenomen of er ook aanslag van water ontstond, terwijl de temperatuur langzaam opgevoerd werd. Er ontstond geen aanslag, voor dat de thermometer 260° aanwees. Bij die temperatuur echter begon de stof zich te ontleden, en veranderde weldra in een sponsachtige sterk opgeblazen zwarte massa die den bekenden reuk naar gebrande suiker verspreidde.

Deze proeven bewijzen dus, in de eerste plaats, dat de verbinding geen kristalwater bevatte, en ten tweede dat zij bij bovengenoemde analyses voldoende gedroogd was. Het te gering gehalte aan As is dus uit een onvoldoende droging niet te verklaren. Reeds herhaaldelijk meende ik echter opgemerkt te hebben, dat de nieuwe verbinding, met water behandeld, een gedeeltelijke ontleding onderging. Daar voor omkristalliseeren oplossing in water noodig is, liep men telkens gevaar na indamping en bekoeling de verbinding verontreinigd te krijgen met mede uitgekristalliseerden wijnsteen of met op nieuw neergeslagen arsenigzuur.

Steeds vond ik dan ook, bij oplossing van een bepaalde hoeveelheid voor analyse, dat een klein gedeelte wat moeilijker dan het andere in oplossing was te brengen. Bij de laatste bepaling waarvan het resultaat nog het beste met de theorie overeenkomt, zal waarschijnlijk de verbinding nog door aanhangenden wijnsteen verontreinigd zijn geweest; van daar het te laag gehalte aan As. (24,8 % in plaats van 26,9 %.)

Dat werkelijk bij behandeling met water regeneratie der oorspronkelijke bestanddeelen plaats heeft, werd op de volgende wijze aangetoond. Een vrij groot deel van de stof, waarvan de laatste analyse 2,1 % As te weinig aantoonde, werd in water opgelost onder koken. Daarna werd een weinig ingedampt, en bleef de oplossing eenige dagen staan. Er had een vrij rijkelijke kristallisatie plaats; de kristallen waren zeer goed gevormd. Van deze kristallen, afgewasschen, fijngemaakt en gedroogd op 100°, werden afgewogen 1,189 gr. Deze werden opgelost, en door de oplossing, zuur gemaakt door zoutzuur, werd on-

der verwarming bijna 2 uur lang zwavelwaterstof geleid. Er kwam een gering neerslag, maar zoo weinig, dat het niet noodig was af te filtreren en te wegen. Het kon gerust beschouwd worden als een gevolg van een geringe verontreiniging der kristallen, die dus uit niets anders dan wijnsteen bestonden. De moerloog werd nu bijna tot droog ingedampt. Wat bij bekoeling daaruit neersloeg, werd gedroogd en aan een analyse onderworpen. Het was te verwachten, dat men nu een te hoog gehalte aan arsenicum zou vinden.

Afgewogen 1,596 gr.

|                           |   |                                     |
|---------------------------|---|-------------------------------------|
| Gewicht neerslag + filter | = | 1,958. gr.                          |
| " "                       | = | 1,162. "                            |
| " "                       | = | 0,796 gr. $\text{As}_2\text{S}_3$ . |

Waaruit volgt 30,44 % As.

Bij al deze analyses werd het neerslag zoolang op 100° verhit totdat het niet meer in gewicht afnam, hetgeen door eenige wegingen onderzocht werd.

Uit al het voorafgaande zijn dus de volgende gevolgtrekkingen te maken.

Door koken van arseentrioxijde met wijnsteen en water heeft vorming plaats van kaliumarsenyltartraat, analoog met kaliumantimonyltartraat. Deze verbinding is niet gekristalliseerd te verkrijgen, maar slechts in min of meer kristallijnen toestand, zonder kristalwater. In water lost zij vrij gemakkelijk op; in oplossing echter ondergaat zij ontleding, in dier voege, dat er regeneratie plaats heeft van de bestanddeelen die voor de bereiding gediend hebben. Bij 160° valt zij uiteen.

Met een enkel woord dien ik nog even terug te komen op de bovengenoemde verbinding van Pelouze. In 1842 verscheen van dezen scheikundige een „*mémoire sur l'émétique arsénique*”. (1) Hij deelt in zijn inleiding mede, dat Mitscherlich antimoonoxyde door arsenigzuur vervangen heeft, Soubeiran en Capitaine een *emeticus ferricus* (2) verkregen hebben en Hagen de kali in braakwijnsteen vervangen heeft door ammoniak. De *émétique arsénique* behoort echter niet tot deze klasse. Hij verkreeg haar door arsenikzuur in 5 à 6 maal zijn gewicht aan water op te lossen en bij deze oplossing fijn gewreven cremor tartari te brengen. De werking heeft dadelijk plaats, men bevordert haar door koken. Het is het beste de heldere oplossing, die een overmaat van arsenikzuur bevat, met alcohol te praecipiteeren en snel met diezelfde vloeistof af te wasschen. Het praecipitaat met alcohol is nu eens amorph, dan weer kristallijn. De oplossing in water is zeer instabiel. Er praecipiteert weldra cremor tartari uit, terwijl vrij arsenikzuur in oplossing blijft. Pelouze heeft overigens geen verdere studie gemaakt van zijn „*émétique arsénique*.”

---

(1) *Loc. cit.*

(2) Deze verbinding, die in de geneeskunde de oudere praeparaten *Tartarus Chalybeatus*, *Mars Solubilis* enz., vervangen heeft, kan niet onder de emetici gerekend worden.



**Werking van Phosphortrioxjde  
op kaliumhydrotartraat.**

---

Daar de bereiding van eenigszins groote hoeveelheden phosphortrioxjde moeielijk is, en dit oxyde met water toch in  $H_3PO_3$  overgaat, ging ik van dit laatste uit.

Het phosphorigzuur werd bereid door ontleding van phosphorchloruur door water onder afkoeling. Het gevormde zoutzuur werd afgedistilleerd. Er bleef ten laatste een geconcentreerde stroopachtige oplossing van phosphorigzuur achter, welke geen reactie op zoutzuur meer vertoonde. Het op deze wijze bereide phosphorigzuur is vrij van phosphorzuur. *D r o g u e t* (1) geeft op, dat men zoo lang verhitten moet tot dat er phosphorwaterstof begint te ontwikkelen. Het blijkt echter, dat dit voor het volledig verdrijven van het zoutzuur niet noodig is, terwijl men, door minder sterk te verhitten, het ontstaan van phosphorzuur voorkomt.

De wijnsteen, waarvan ik uitging, gaf met ammonia en ammoniumoxalaat de reactie op kalk. Andere verontreinigingen waren niet aanwezig. Ten einde den wijnsteen van kalk

---

(1) *Journ. Chim. med.* t. IV, p. 220.

te bevrijden, werd hij tot een fijn poeder gewreven, en met zijn gewicht aan water en  $\frac{1}{10}$  van zijn gewicht aan sterk zoutzuur in een ruime kolf gedurende een paar uur op een zandbad verhit, en dan 24 uur aan zich zelf overgelaten. Daarna werd alles op een filter gebracht en zoolang afgewasschen tot dat het waschwater niet meer op zoutzuur reageerde. (1) Na droging tusschen filtreerpapier deed de wijnsteen zich voor als een zuiver wit kristallijn poeder. De kalk was daaruit volkomen verwijderd.

25 gr. phosphorchloruur waren verbruikt; hieruit was de hoeveelheid phosphorigzuur te berekenen. Van den wijnsteen werd een hoeveelheid afgewogen, die tot de hoeveelheid phosphorigzuur stond in reden van de moleculairgewichten.

De stoffen werden gedurende eenigen tijd in een schaal met water tot koken verhit. Na bekoeling ontstonden kristallen, die afgewasschen en gedroogd werden. Zij deden zich volmaakt als onveranderde wijnsteen voor. Zij losten in koud water bijna niet op, wel in kokend. De oplossing gaf geen reactie op phosphorigzuur, noch op phosphorzuur. Om zeker te zijn, dat de phosphorus ook niet in eenigen anderen vorm aanwezig kon zijn, werd een deel geoxydeerd door watervrijen koolzuren natron en salpeter. Na afloop der oxidatie was ook geen spoor van phosphorzuur aan te wijzen.

De moerloog leverde na indamping en bekoeling op nieuw een kristallisatie van wijnsteen. Daarna had er bij

---

(1) Wittstein, *Darstellung u. Prüfung. chem. u. pharm. Praeparate*, 4te Aufl. S. 506.

verdere indamping geen kristallisatie meer plaats, ook niet in een gedeelte dat verscheidene dagen in den exsiccator had gestaan. De vloeistof werd stroperig. Het scheen echter, dat niet alle wijnsteen terugverkregen was. Dat een gedeelte in oplossing bleef, werd ook aangetoond door een klein proefje, waarbij betrekkelijk veel phosphorigzuur en weinig wijnsteen werd genomen. Na bekoeling en indamping kristalliseerde geen wijnsteen uit.

De zure rest is dus niet alleen phosphorigzuur. Daar er geen kristallen uit te verkrijgen waren, werd er absolute alcohol bijgevoegd. Er ontstond een vlokkig praecipitaat, dat langzaam bezonk.

Dit praecipitaat werd afgefiltreerd, afgewasschen met alcohol, tot dat deze geen reactie meer gaf op phosphorigzuur en daarna gedroogd.

Het praecipitaat is vrij gemakkelijk oplosbaar in koud water; bij geringe verwarming verdwijnt het zeer snel.

De oplossing geeft de reacties op phosphorigzuur.

Laat men haar eenigen tijd staan, dan ontstaat een kristallijn neerslag, dat bij onderzoek wijnsteen blijkt te zijn. Kookt men de oplossing en laat men daarna bekoelen, dan ontstaat dadelijk een neerslag van wijnsteen.

Daar het praecipitaat verbruikt was, werd een nieuwe hoeveelheid gemaakt; verwarming, althans koken, werd nu vermeden. In een phosphorigzuuroplossing, op gelijke wijze als boven bereid, werd zooveel fijn gewreven kaliumbitartraat opgelost, als in de kou zonder veel moeite daarin oplossen wilde. Alleen ten laatste werd zacht verwarmd. Na bekoeling, waarbij nu niets uitkristalliseerde, werd

dadelijk met absoluten alcohol neergeslagen. Het praecipitaat werd verder op gelijke wijze als boven behandeld en vertoonde ook gelijke eigenschappen.

Er werd een phosphorusbepaling gemaakt berustende op oxydatie, waarbij de phosphorus in alle gevallen in phosphorzuur moest overgaan en als zoodanig bepaald kon worden.

Voor de oxydatie werd de methode van Kolbe gevolgd, en daarbij gebruik gemaakt van watervrijen koolzuren natron en chloorzure kali. (1)

De inhoud van de buis werd na afloop der bewerking in een bekersglas gespoeld, en de oplossing op een bepaald volumen gebracht. In een bepaald gedeelte hiervan werd het phosphorzuur gepraecipiteerd door middel van magnesia-mixtuur, en als magnesiumpyrophosphaat gewogen. In een ander deel werd het phosphorzuur bepaald door middel van uraanoplossing, volgens Leconte, Arendt en Knop. (2)

Oorspronkelijk waren van de stof afgewogen 2,075 gr.; de buisinhoud was, na oplossing, gebracht op 500 C.C. De eerste bepaling had in 200 C.C., de laatste in 50 C.C. plaats.

1°. Gew. neerslag magnesiumpyrophosph. 0,144 gr. waarin 0,0405 gr. P in 0,830 gr. stof;  
 dus: 4,88 % P.

2°. Gew. neerslag uraanphosph. 0,103 gr. waarin 0,0089 gr. P in 0,2075 gr. stof;  
 dus: 4,32 % P.

(1) Fresenius, *Quant. Anal.* § 188, 1, 2 en § 189.

(2) *Ibid.* § 134 e.

Wanneer wijnsteen en phosphorigzuur bijeengebracht worden kunnen zich m. i. drie gevallen voordoen.

1<sup>o</sup>. Er heeft geen inwerking plaats.

Alsdan moest de wijnsteen bij bekoeling geheel uitkristalliseeren, of indien hij, wat niet onmogelijk is, in de sterk zure oplossing teruggehouden wordt, zou hij door alcohol niet als een vlokkig volumineus praecipitaat worden neergeslagen, maar kristallijn en zwaar. Verder zou dit praecipitaat niet gemakkelijk oplosbaar zijn in water, en na afwassing ook geen reactie op phosphorigzuur geven. Dit eerste geval kan dus niet hebben plaats gehad.

2<sup>o</sup>. Er heeft een gedeeltelijke omzetting plaats, waarbij een phosphiet ontstaat. Daar de phosphieten der alkaliën in water oplosbaar, maar in alcohol onoplosbaar zijn, kan dit door alcohol worden neergeslagen. Dit praecipitaat, nauwkeurig afgewasschen, zou wel de phosphorigzuurreacties vertoonen, maar na oplossing, indamping en bekoeling geen wijnsteen kunnen leveren. (Zie boven.)

3<sup>o</sup>. Er ontstaat een verbinding van wijnsteen met phosphorigzuur (misschien analoog in constitutie met braakwijnsteen.) Het tweede geval zou hiermee al of niet gepaard kunnen gaan.

Neemt men de feiten in aanmerking, dan is het derde geval het meest waarschijnlijke. De sub 3 bedoelde verbinding is dan gemakkelijk oplosbaar in water en wordt daaruit door alcohol, waarin zij onoplosbaar is, neergeslagen. In water opgelost valt zij uiteen, terwijl op nieuw phosphorigzuur en wijnsteen gevormd worden. Dit geschiedt langzamer in de kou, sneller bij verhitting.

**Werking van phosphorpenoxyde op  
kaliumhydrotartraat.**

---

Daar volgens de onderzoekingen van Pelouze een emeticus met het radicaal ( $AsO_2$ ) bestaat, zich aansluitende bij de stibiumverbinding van Geiger en Reimann, was het niet van belang ontbloot na te gaan of ook een analoge verbinding van phosphorus mogelijk was. Daar Pelouze  $As_2O_5$  liet inwerken, zou men hier moeten gebruik maken van  $P_2O_5$ .

Phosphorpenoxyde werd bereid door verbranding van phosphorus onder een glazen klok. Een groote hoeveelheid kan op deze wijze echter niet verkregen worden.

Het oxyde werd gebracht bij een oplossing van wijnsteen, en daarmee eenigen tijd gekookt. Na indamping en bekoeling kristalliseerde kaliumhydrotartraat uit. Uit de moerloog werd nog eens een kristallisatie van wijnsteen verkregen. De nu overblijvende moerloog werd in den exsiccator geplaatst. Na eenigen tijd veranderde zij in een dikke, geleachtige, sterk zuur reageerende vloeistof, die volkomen gelek op sterk ingedamppte phosphorzuuroplossing, en natuurlijk ook de reacties daarop gaf. Daar de hoeveelheid te gering was voor verdere proeven, werd

hetzelfde nog eens herhaald, maar nu met phosphorzuur, daar phosphorpenoxyde, na eenigen tijd met water gekookt te zijn, daarin toch overgaat.

Ter bereiding van het phosphorzuur werden afgewogen 35 gr. phosphorus, 280 gr. salpeterzuur (Spec. gew. 1,3) en ruim 200 gr. water. Deze stoffen werden in een ruime retort gebracht en zacht verwarmd, tot dat de phosphorus opgelost was. Het destillaat werd nu en dan in den ontvanger teruggebracht. De inhoud van de retort werd daarna in een porseleinen schaal gebracht, en zoolang ingedampt, tot dat geen salpeterzure dampen meer ontweken. De vloeistof was toen volkomen kleurloos en stroopachtig. Bij deze geconcentreerde oplossing werd nog een weinig salpeterzuur gevoegd om te zien of nog bruine dampen zouden ontwijken (salpeterigzuur.) Dit had niet plaats. Het toegevoegde salpeterzuur werd weer afgedampt, de vloeistof met water verdund, waarna er gedurende geruimen tijd zwavelwaterstof doorgeleid werd. Er ontstond een sterk praecipitaat van arseensulfuur. Na eenigen tijd staan werd gekookt ter verdrijving van het zwavelwaterstofgas. De aldus verkregen phosphorzuuroplossing, waarvan de sterkte nog moest bepaald worden, was vrij van salpeterigzuur en salpeterzuur, gaf met zwavelwaterstof geen neerslag, evenmin als met ammoniak en zwavelammonium. Chloorbaryum veroorzaakte ook geen praecipitaat.

De bepaling der sterkte geschiedde door middel van een uraanoplossing, die vooraf bereid werd, en waarvan het titre bepaald werd door middel van natriumphosphaat (10,087 gr. uitgezochte, niet verweerde kristallen werden

gedroogd en in een liter water opgelost.) De uraan-oplossing werd eerst te sterk gemaakt, en daarna door bijvoeging van de berekende hoeveelheid water op het vereischte gehalte gebracht. (1 C.C. uraanoplossing beantwoordt aan 0,005 gr.  $P_2O_5$ .)

De phosphorzuuroplossing werd nu gebracht op 250 C.C. Daarvan werden 10 C.C. genomen, en de resteerende 240 C.C. ter zijde gesteld. Deze 10 C.C. werden verdund op 150. Daar het echter bleek, dat deze oplossing voor de bepaling nog veel te sterk was, werden 50 C.C. hiervan gebracht op 500. Voor 25 C.C. hiervan waren noodig aan uraan-oplossing :

$$\left. \begin{array}{l} 1) 5,3 \\ 2) 5,2 \\ 3) 5,3 \end{array} \right\} \text{ C.C.}$$

dus: 5,3. C.C.

In de oorspronkelijke 10 C.C. bevinden zich volgens deze bepaling 1,59 gr.  $P_2O_5$ , derhalve in 240 C.C. 38,16 gr.  $P_2O_5$ .

De phosphorzuuroplossing werd nu bij een warme oplossing van 90 gr. wijnsteen gevoegd en dit mengsel gedurende eenige uren gekookt. Bij bekoeling had kristallisatie plaats. De kristallen werden afgewasschen en het waschwater zorgvuldig verzameld en bij de afgeschonken moerloog gevoegd. Het gewicht der kristallen, na droging, bedroeg 70 gr. ongeveer. Uit de moerloog kristalliseerde later nog een weinig uit. De oplossing der kristallen vertoonde zure reactie, bij verhitting had verkoling plaats en de eigenaardige reuk hierbij toonde wijnsteen zuur aan. De verkolde massa, met water uitgetrokken, gaf met platin-



chloriede de reactie op kalium. De reacties op phosphorzuur bleven uit. Een weinig van de stof werd daarna met natriumcarbonaat en salpeter geoxydeerd. Na oxydatie gaf het waterig uittreksel evenmin de phosphorzuurreacties.

De moerloog, die zoo nauwkeurig mogelijk verzameld en met het waschwater der kristallen vereenigd was, werd nu op haar gehalte aan phosphorzuur onderzocht, met dezelfde uraanoplossing, die vóór de proef gebruikt was. Daartoe werd zij gebracht op 250 C.C. Hiervan werden 10 C.C. genomen en verdund op 1000. Voor 20 hiervan waren noodig:

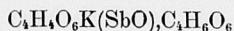
$$\left. \begin{array}{l} 1) 6,1 \\ 2) 6 \\ 3) 6 \end{array} \right\} \text{C.C. uraan-oploss.}$$

In 20 C.C. bevinden zich dus  $6 \times 0,005 = 0,030$  gr.  $P_2O_5$ ; dus in 1000 1,500 gr.

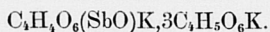
Derhalve in de geheele oorspronkelijke moerloog  $1,5 \times 25 = 37,50$  gr.

Oorspronkelijk waren genomen 38,16 gr.

Dit geeft dus slechts een verschil van 0,66 gr. Neemt men echter bij de aflezing een gemiddelde waarnemingsfout aan van 0,05 C.C., dan geeft dit een verschil in het resultaat van 0,36 gr. Nu kan men dit in positieven of negatieven zin rekenen, zoodat het verschil kan worden tusschen de beide hoeveelheden  $P_2O_5$  0,3 gr. of 1,02 gr. Neemt men dit laatste aan, dan zou dit phosphorus kunnen leveren voor 3,5 gr. eener mogelijke verbinding van de samenstelling  $C_4H_4O_4K(PO_2)$ , en natuurlijk voor een veel grootere hoeveelheid wanneer men een verbinding onderstelt analoog met de bestaande verbinding:



of:



Verder is het niet onmogelijk, dat in de uraanoplossing de  $(\text{PO}_2)$  van de hypothetische verbinding zich regenerereerde tot phosphorzuur.

Het was dus de moeite waard het filtraat nog eens te onderzoeken. Ik dien er bij te voegen, dat dit filtraat in een gesloten stopflesch verscheidene weken gestaan had. Op den bodem had zich een gering kristallijn neerslag gevormd, waarschijnlijk nog van uitgekristalliseerden wijnsteen. De vloeistof werd hiervan afgeschonken. Absolute alcohol gaf een rijkelijk wit amorph neerslag, dat met alcohol werd afgewasschen tot het filtraat geen reactie op phosphorzuur meer gaf. Op een warme plaats werd het neerslag gedroogd, en voor volgende proeven in den exsiccator geplaatst. De verschijnselen, die zich bij dit neerslag vertoonden, kwamen voor een deel vrij wel overeen met hetgeen waargenomen was bij de verbinding, door de inwerking van phosphorigzuur op wijnsteen ontstaan. Ook hier had vrij gemakkelijke oplossing in water plaats. De oplossing had een zwak zure reactie. Verder gaf zij de reacties op phosphorzuur, eveneens die op wijnsteenzuur en kalium. Stond de oplossing eenigen tijd, dan kristalliseerde er wijnsteen uit; de moerloog gaf dan bij onderzoek de phosphorzuurreacties veel sterker dan in de versch bereide oplossing. Om zeker te zijn dat de phosphorzuurreacties niet door verontreiniging konden worden te weeg gebracht, werd nog eens langdurig afgewasschen met absoluten alcohol; molybdas ammonicus gaf geen spoor van praecipitaat.

Er werd nu een quantitative analyse verricht. De stof werd geoxydeerd op de wijze als bij de phosphorig-zuurverbinding is opgegeven. 0,855 gr. van de in den exsiccator gedroogde stof werd afgewogen. 't Gewicht van het magnesium-pyrophosphaat bedroeg 0,369 gr. Hieraan beantwoorden 0,103 gr. phosphorus, hetgeen als resultaat voor de oorspronkelijk genomen hoeveelheid stof geeft:

$$12,05 \%$$

Berekend op  $C_4H_4O_4(PO_2)_2 K$ , vindt men:

$$12,39 \%$$

Daar de bovengenoemde moerloog altijd nog een geringe hoeveelheid wijnsteen kon bevatten, die mee neergeslagen werd, is hieruit het een weinig te geringe procentgehalte te verklaren.

Hoewel hier de uitkomst goed aan de theorie beantwoordt, was dit niet het geval met een nieuwe hoeveelheid, die ik geruimen tijd later maakte. De verschijnse-len waren trouwens ook anders, hetgeen aan de eenigszins gewijzigde omstandigheden, waaronder de proef genomen werd, moet worden toegeschreven.

De beide stoffen werden niet met water gekookt maar op een waterbad verwarmd. Dit werd langen tijd voortgezet, waarbij maar een gedeelte van den wijnsteen in oplossing kwam. De moerloog werd met absoluten alcohol neergeslagen, maar in plaats van volmaakt amorph, zooals in het eerste geval, was het praecipitaat min of meer kristallijn en vertoonde zelfs enkele fijne naaldjes. De wijnsteen scheen dus niet voldoende uitgekristalliseerd te zijn. Ik had deze proef kunnen verwerpen, maar daar ik ook de mogelijkheid kon aannemen, dat de verlangde

stof zelf in dit geval zich kristallijn afscheidde, werd besloten een analyse te maken. Hierbij werd gevolgd de methode van Carius (1). Het gebruikte salpeterzuur had tot spec. gew. 1,5. 2 C.C. daarvan leverden zuurstof genoeg voor de oxydatie van 1 gr. van de stof, (gerekend op  $C_4H_4O_6(PO_2)K$ .)

0,5690 gr. werden in de buis gebracht met 2 C.C. salpeterzuur, waarna de buis werd dichtgesmolten. De lengte bedroeg 45 c.M., de inwendige diameter 1,3 c.M. In een luchtbad, ingericht volgens de opgaven van Carius, werd de buis verhit. Na  $\frac{1}{2}$  uur was de temperatuur gestegen op 150°. Gedurende bijna twee uur werd zij constant gehouden; daarna werden de lampen verwijderd. Na bekoeling was de vloeistof in de buis blauwachtig groen gekleurd. De geheele verdere ruimte was met bruine dampen gevuld. De punt van de buis werd nu zacht verwarmd en daarna gegloeid; met een kleine knal ontweken de gassen. De vloeistof werd nu uit de buis gespoeld, geneutraliseerd met ammoniumcarbonaat en gepraecipiteerd met magnesiamextuur. Na gloeiing was het gewicht van het neerslag 0,11486 gr., beantwoordende aan 0,03198 gr. phosphorus, zoodat de oorspronkelijke stof bevatte 5,62 % phosphorus.

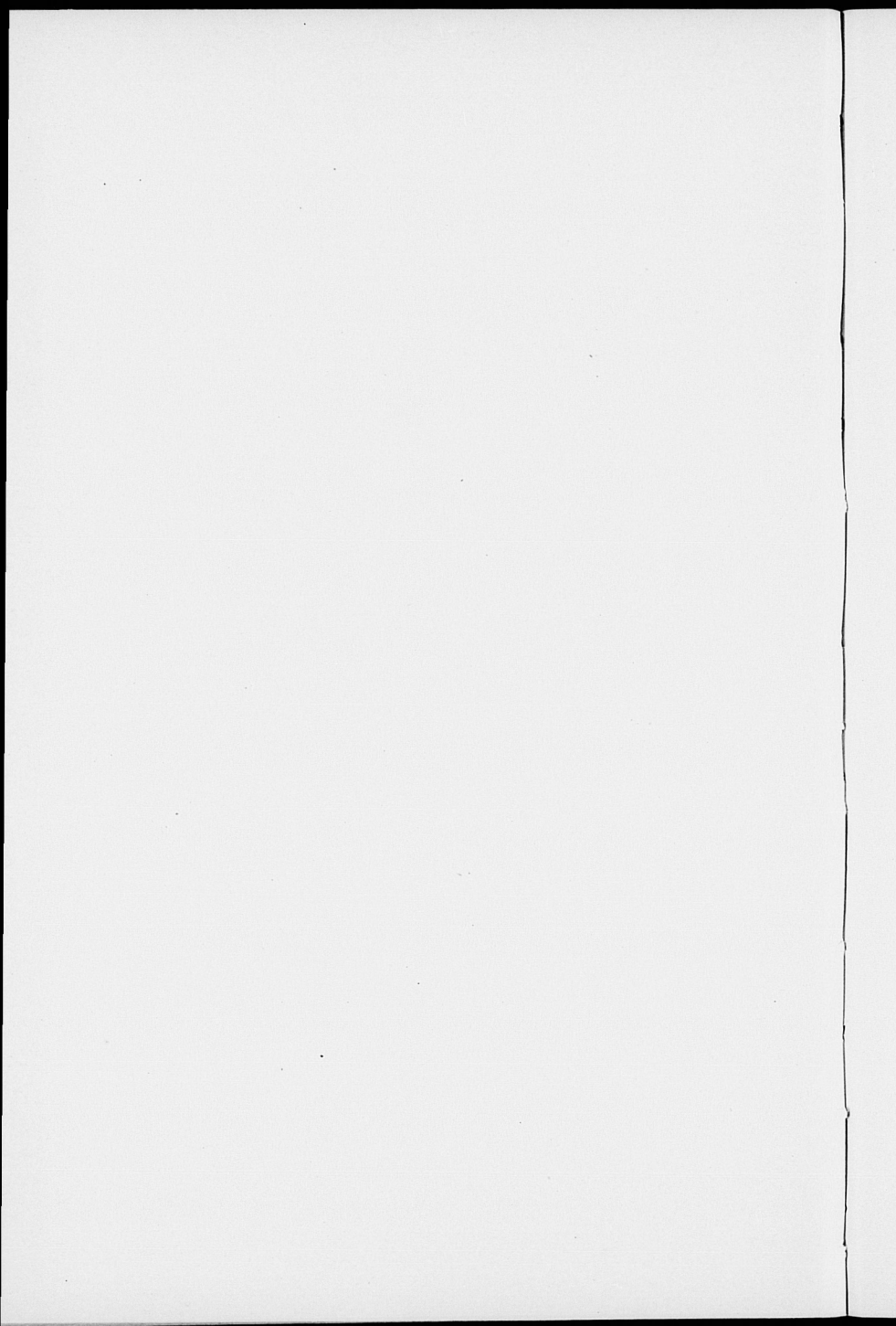
Ik hoop het onderzoek dezer verbinding later te hervatten.

Gaarne had ik aan mijn onderzoekingen op sommige punten een grootere uitbreiding gegeven; beperkte tijd heeft mij dit echter onmogelijk gemaakt.

---

(1) *Zeitschrift f. Anal. Chem.* 10, S. 184.

STELLINGEN.



## STELLINGEN.

---

### I.

Het bestaan van een reeks van tartraten, bevattende een univalent metaal en een univalent radicaal  $(M'''O_2)'$ , is niet bewezen.

### II.

De resultaten van een onderzoek, hoe zij ook uitvallen, dienen vermeld te worden; negatieve resultaten bestaan niet.

### III.

De hypothese van *Prout*, gewijzigd door *Dumas*, heeft nog steeds recht van bestaan.

## IV.

Ten onrechte beweert Lothar Meijer (*Die modernen Theorien der Chemie*) dat chemische reacties niet tot vaststelling der moleculairgrootte kunnen dienen.

## V.

De proeven van Aronheim maken het bestaan van het azijnzuurchloor van Schützenberger zeer twijfelachtig.

## VI.

Het is noodig bij gerechtelijk chemische onderzoekingen het zwavelwaterstofgas uit arseenrijke materialen te bereiden. Vele auteurs (o. a. Fresenius in zijn „*Anleit. z. qual. chem. Anal.*”, hoofdst. „*Ueber Auffindung anorganischer Gifte in Speisen, Leichnamen u. s. w.*”) laten dit punt, zeer ten onrechte, buiten beschouwing.

## VII.

De zuivering van kwikzilver door chroomzuuroplossing volgens Brühl (*Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.* XII, S. 576) is te verkiezen boven die van Lothar Meijer.

## VIII.

Chloor is geen element.



## IX.

Les molécules cristallines sont polymères des molécules de vapeur et un degré de polymérisation différent est la cause des phénomènes de dimorphisme et d'allotropie.

J. A. Roorda Smit (*Arch. Neerland.* T. X. p. 7).

## X.

De geologisch-chemische onderzoeken van Dieula-fait (*Ann. Chim Phys.* (5) T. XII, p. 318) bewijzen niet dat het boorzuur in de fumarolen van Toscane van sedimentairen oorsprong is.

## XI.

De levende kracht gelegen in een aantal stoffelijke punten onder de omstandigheden door v. d. Waals (*Over de continuïteit van den gas- en vloeïstoftoestand*) aangenomen, vindt in de formule

$$\Sigma \frac{1}{2}mv^2 = - \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz)$$

(l. c. p. 6) niet haar mathematische uitdrukking.

## XII.

De theorie van Stockbridge over de dauwvorming verdient afkeuring.

## XIII.

Wenn man glaubt, wie es heut die vorherrschende Meinung ist, für die geometrischen Deutung des Negativen noch eines besonderen Begriffs, nämlich desjenigen des Richtungsgegensatzes zu bedürfen, so liegt hierin eben das Unlogische und die empirische Zufälligkeit der Ansicht.

Dühring „*Krit. Gesch. der Mech.*“, 2te Aufl. S. 515.

## XIV.

De theorie, o. a. door Thomson verdedigd, waarbij de stof wordt opgevat als een fluidum, dat de wereldruimte continu vult, is in tegenspraak met de meest gangbare voorstelling der physische verschijnselen.

## XV.

De uitvinding der slingeruurwerken moet niet aan Christiaan Huygens worden toegeschreven.

## XVI.

De meening dat de Lichenen te beschouwen zijn als fungi, parasiteerende op algen, is onjuist.

## XVII.

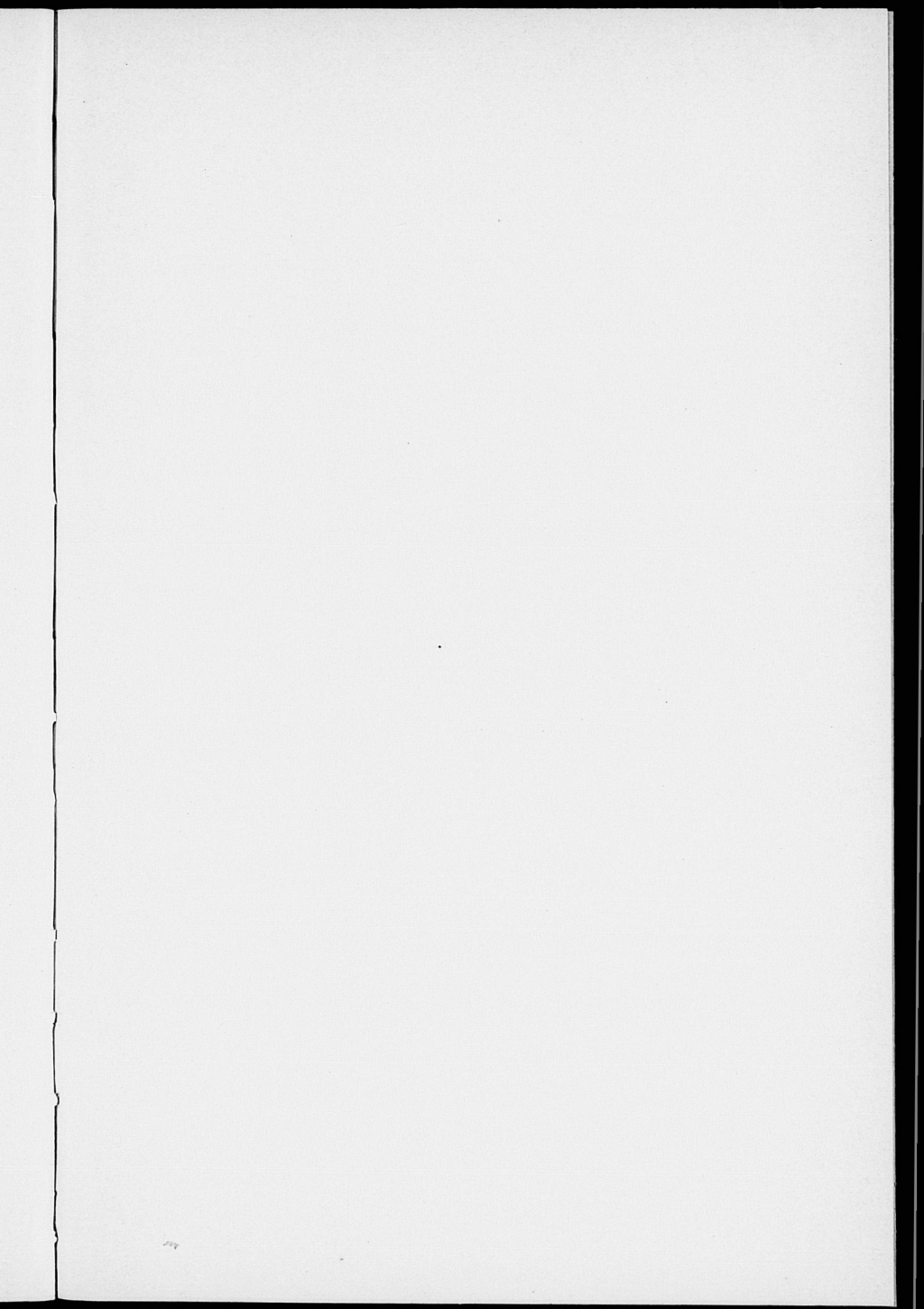
Gedurende de Laurentische periode heeft geen organisch leven op aarde bestaan.

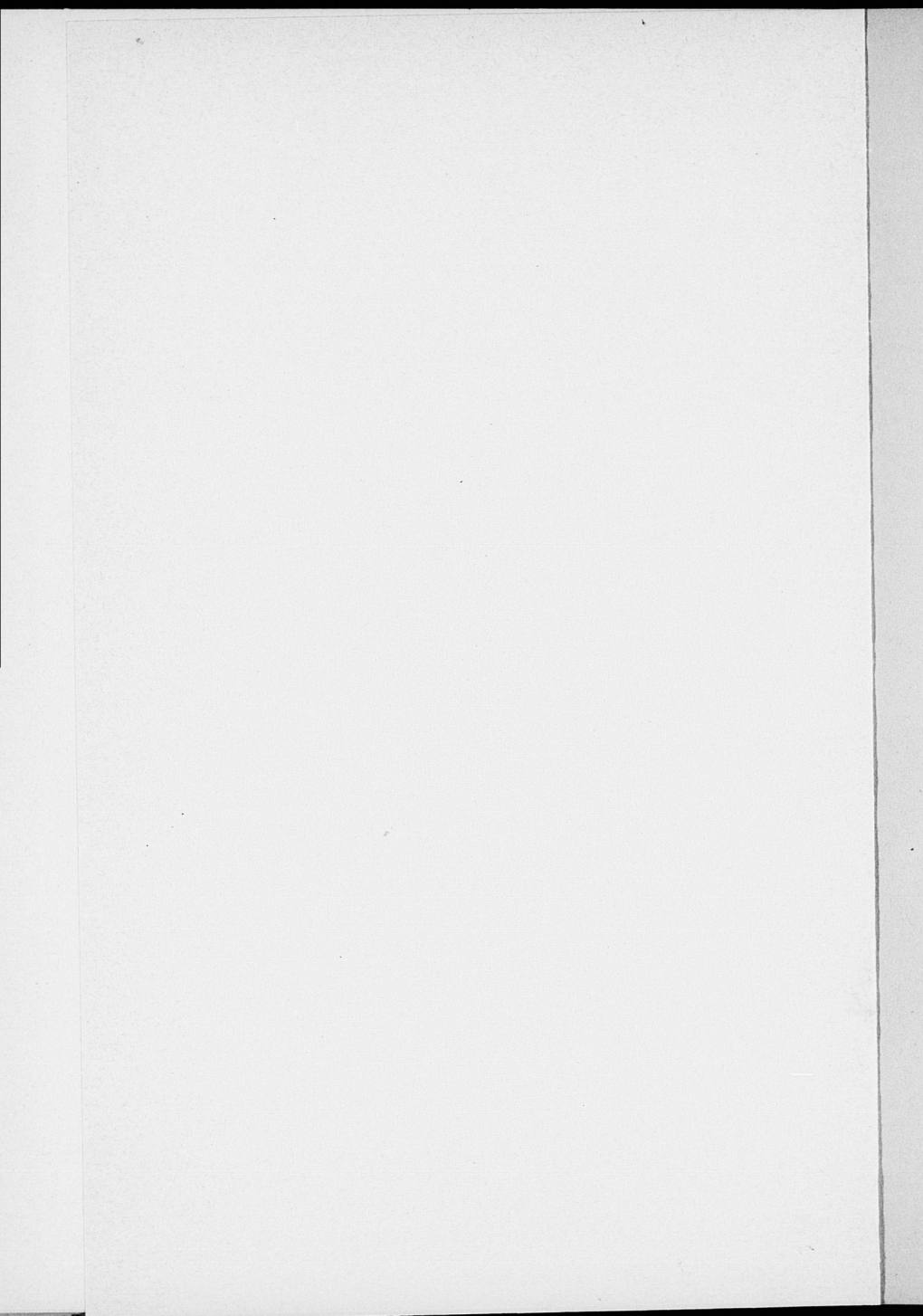
## XVIII.

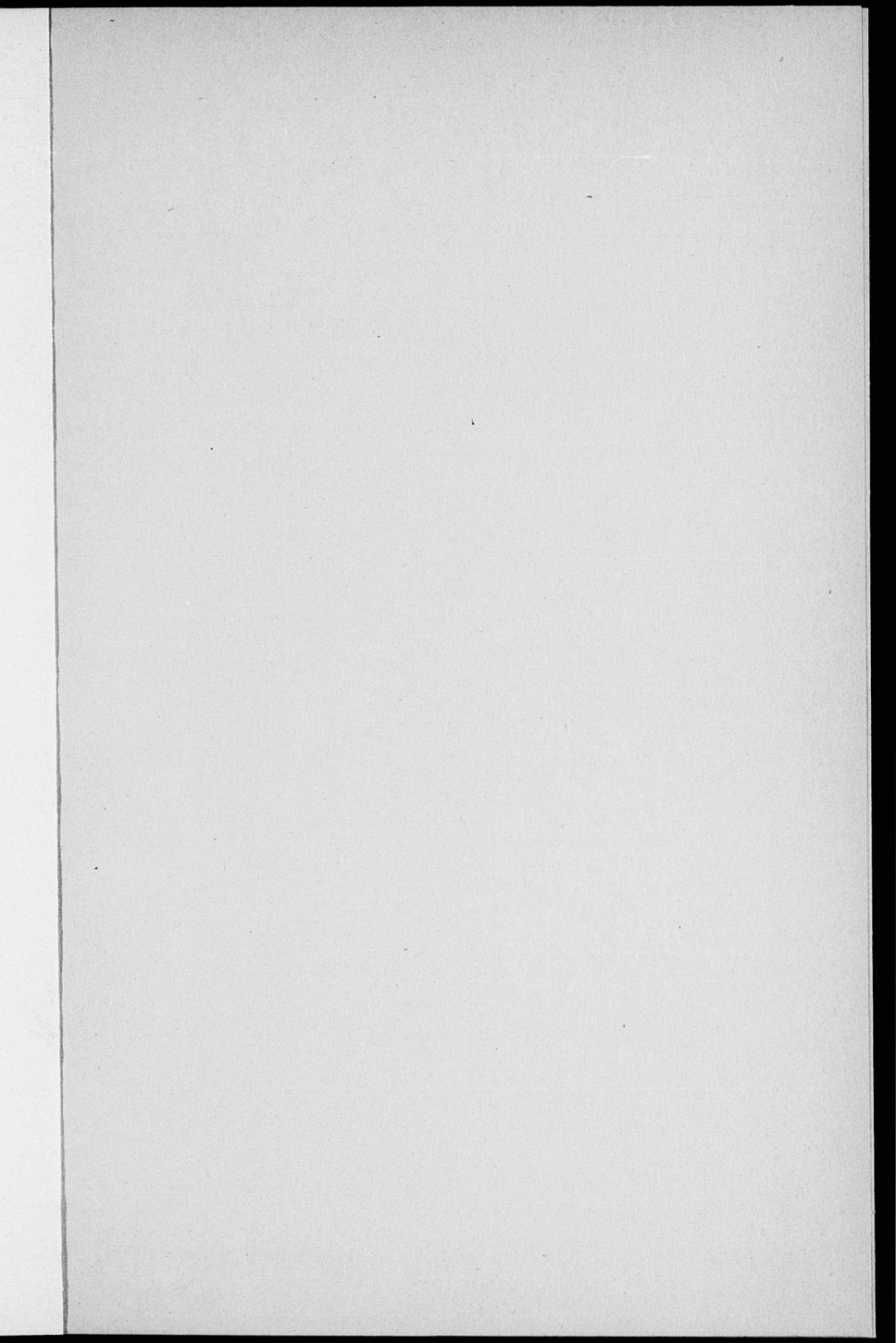
Bij het onderwijs in de beginselen der natuurwetenschappen verdienen de woorden van Comenius behartiging:

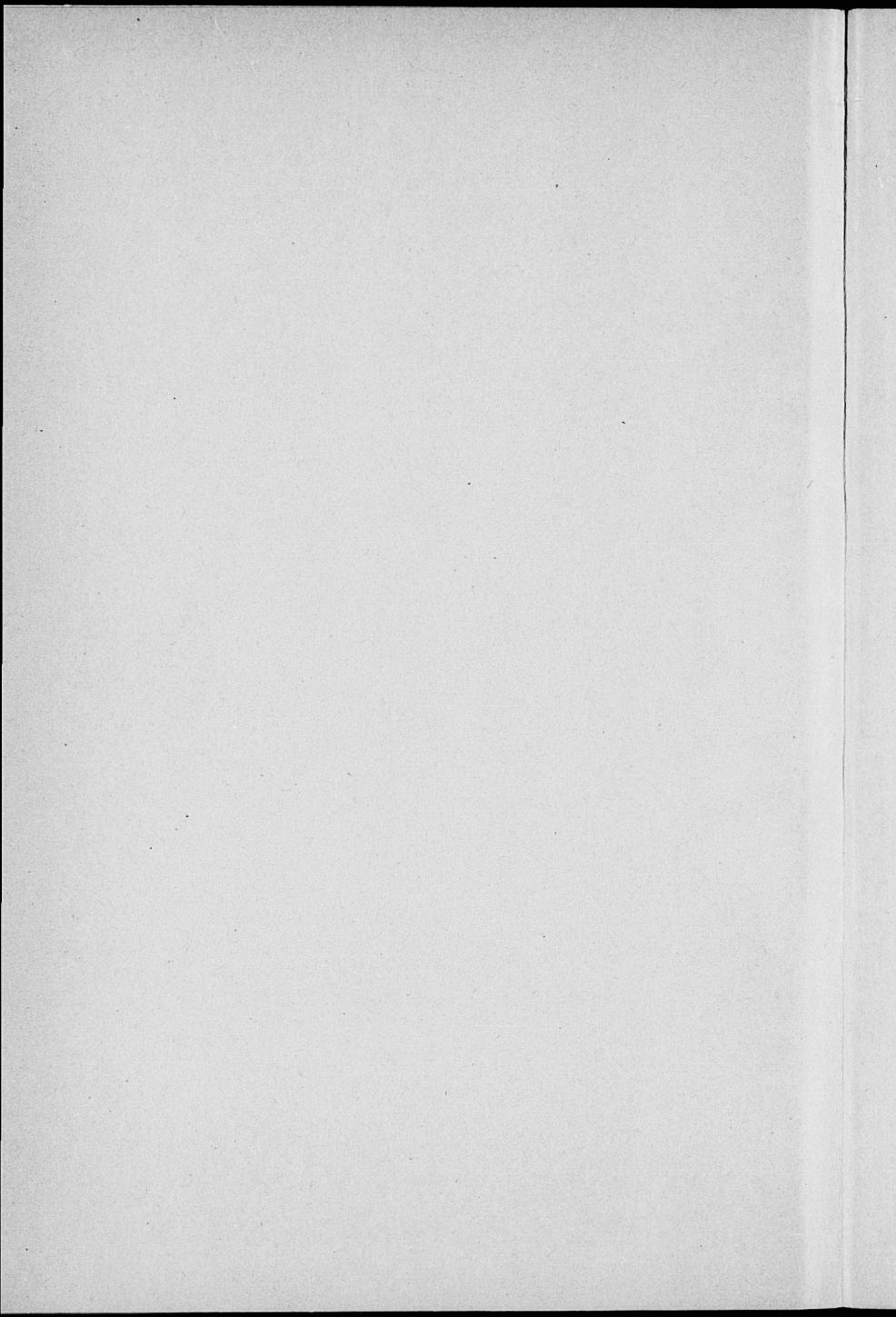
„Wat met de zintuigen wordt gevat, wordt beter door het geheugen vastgehouden dan honderdmaal herhaalde beschrijvingen en verhalen.”

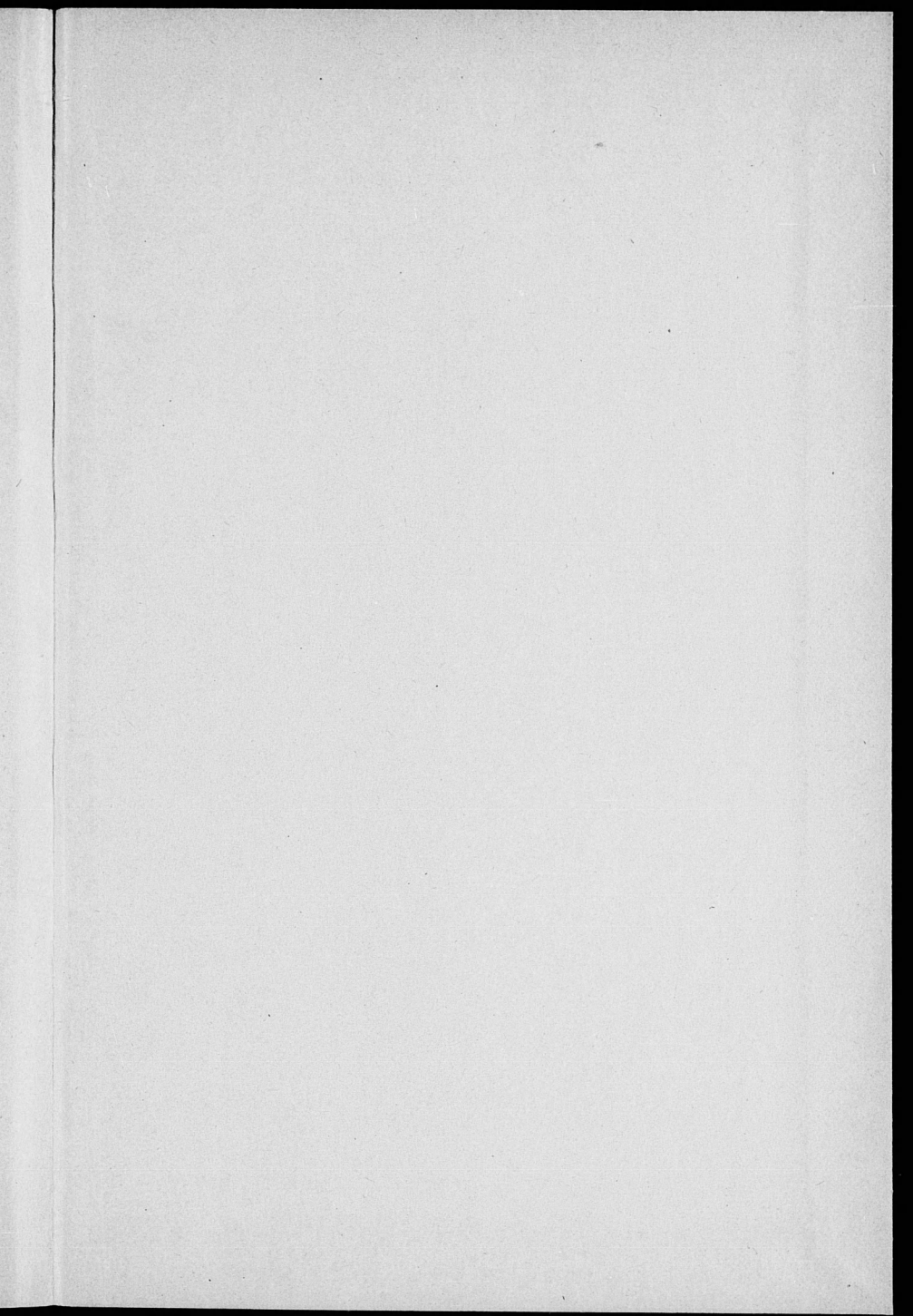
---











Di  
Gron

18