



Historisch-kritisch overzicht van de bepalingen der aequivalentgewigten van 24 metalen

<https://hdl.handle.net/1874/315149>

cc. 2.
DISQUISITIO HISTORICO-CRITICA

DE

XXIV METALLORUM PONDERE CHEMICO,

QUAM,

ANNUENTE SUMMO NUMINE

EX AUCTORITATE RECTORIS MAGNIFICI

GERARDI JOHANNIS MULDER

MATH. MAG., PHIL. NAT. ET MED. DOCT. ET PROF. ORD.,

NEC NON

AMPLISSIMI SENATUS ACADEMICI CONSENSU

ET

NOBILISSIMAE FACULTATIS MATHESIOS ET PHILOSOPHIAE NATURALIS DECRETO,

Pro Gradu Doctoratus

SUBMISQUE IN

MATHESI ET PHILOSOPHIA NATURALI HONORIBUS AC PRIVILEGIIS,

IN ACADEMIA RHENO-TRAJECTINA

RITE AC LEGITIME CONSEQUENDIS,

ERUDITORUM EXAMINI SUBMITTIT

LUDOVICUS MULDER.

Roterodamensis.

AD DIEM VIII M. SEPTEMBRIS, A. MDCCCLIII, HORA II.



TRAJECTI AD RHENUM,

W. G. J. BOLLAAN.

MDCCCLIII.

HISTORISCH-KRITISCH

OVERZIGT

VAN DE

BEPALINGEN DER AEQUIVALENT-GEWIGTEN

VAN

24 METALEN.

HISTORISCH-KRITISCH

O V E R Z I G T

VAN DE

BEPALINGEN DER AEQUIVALENT-GEWIGTEN

VAN

24 METALEN :

(CADMIUM, LOOD, KOPER, URANIUM, BISMUTH, KWIK, GOUD, PLATINUM, IRIDIUM,
PALLADIUM, RHODIUM, OSMIUM, RUTHENIUM, TITANIUM, TANTALUM (COLUMBIUM),
PELOPIUM, ILMENIUM, NIOBIUM, WOLFRAMIUM (TUNGSTENUM), MOLYBDAE-
NUM, VANADIUM, CHROMIUM, ANTIMONIUM EN TIN).

VERHANDELING

TER VERKRIJGING

VAN DEN GRAAD VAN

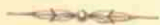
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN DE

UTRECHTSCHЕ HOOGESCHOOL.

DOOR

L. MULDER.



UTRECHT.

W. C. J. BOLLAAN.

1853.

Z. J. B. B. B. B. B.

1	1000	1000
2	2000	2000
3	3000	3000
4	4000	4000
5	5000	5000
6	6000	6000
7	7000	7000
8	8000	8000
9	9000	9000
10	10000	10000
11	11000	11000
12	12000	12000
13	13000	13000
14	14000	14000
15	15000	15000
16	16000	16000
17	17000	17000
18	18000	18000
19	19000	19000
20	20000	20000
21	21000	21000
22	22000	22000
23	23000	23000
24	24000	24000
25	25000	25000
26	26000	26000
27	27000	27000
28	28000	28000
29	29000	29000
30	30000	30000
31	31000	31000
32	32000	32000
33	33000	33000
34	34000	34000
35	35000	35000
36	36000	36000
37	37000	37000
38	38000	38000
39	39000	39000
40	40000	40000
41	41000	41000
42	42000	42000
43	43000	43000
44	44000	44000
45	45000	45000
46	46000	46000
47	47000	47000
48	48000	48000
49	49000	49000
50	50000	50000

VERBETERINGEN.



- Bl. 42 r. 16 v. b. *staat zeker als lees zeker niet als.*
- " 42 r. 14 v. o. " 132,92 *lees* 135,92.
- " 43 r. 9 v. b. " evenwel duidelijk *lees* duidelijk.
- " 50 r. 10 v. o. " opgelost en gedroogd *lees* opgelost in salpeterzuur en gegloeid.
- " 50 r. 8 v. o. " 25% *lees* 20%.
- " 55 r. 10 v. b. " na *lees* naar.
- " 58 r. 14 v. o. " inderdaad *lees* deze inderdaad.
- " 62 r. 9 v. b. " het *lees* het oxyde.
- " 71 r. 3 v. o. " 108,3 *lees* 108,4.
- " 72 r. 12 v. b. " van *lees* voor.
- " 82 r. 3 v. b. " 64,617 *lees* 64,017.
- " 86 r. 7 v. o. " na *lees* naar.
- " 86 r. 6 v. o. " deels den *lees* deels naar den.
- " 86 r. 3 v. o. " welke *lees* welk verlies.
- " 88 r. 17 v. o. " 0,88 *lees* 60,88.
- " 90 r. 11 v. o. " Zij werden enz. *Door foutieve opgaven in de verhandeling van RAMMELSBURG zijn hier fouten ingeslopen; men leze als volgt:* Zij werden nu boven eene lamp met dubbele luchttrekking zoo sterk mogelijk gegloeid, en spoedig afgekoeld, waarbij men een verlies in gewigt van 0,007 gr. verkreeg. (*De noot, die hierbi staat vervalt.*) Toen het praeparat daarop op nieuw in eenen windoven sterk gegloeid en het vat nog gloeiend er uitgenomen en snel afgekoeld werd, was het gewigt in het geheel niet veranderd. Nu maken de genoemde 0,007 gr. (RAMMELSBURG geeft verkeerdelijk 0,07 gr. op) een verlies van 0,09% uit, terwijl het volgens RÉLIGOR 1^o d. i. meer dan het lövoudige, meer dan 0,07 gr. had moeten bedragen.
- " 92 r. 8 v. o. " plaatsen, dan *lees* plaatsen (wij hebben de cijfers, die RAMMELSBURG hier opgeeft, niet in RÉLIGOR's Verhandelingen gevonden), dan.
- " 93 r. 8 v. b. " hydaat *lees* hydraat.
- " 93 r. 18 v. o. " 736,2 *lees* 767,6.
- " 93 r. 12 v. o. " 747,5 *lees* 767,6.
- " 95 r. 6 v. b. " 742,8 *lees* 742,9.
- " 95 r. 7 v. o. " 737,95 *lees* 735,95.
- " 96 r. 8 v. b. " neutraal zoutzuur *lees* neutraal zoutzuur (?).
- " 96 r. 7 en 8 v. b. " proef 6 en proef 7 *lees* proef 7 en proef 8.
- " 96 r. 13 v. o. " 32,5397 *lees* 32,5397 azijnzuur.
- " 104 r. 2 v. b. " uraniil *lees* uraniil verkregen.
- " 110 r. 16 v. o. " cyankalium *lees* cyankallium (ijzercyankalium).
- " 112 r. 3 en 4 v. b. " salpeterzuur *lees* salpeterzuur (en zwavelzuur?).
- " 135 r. 19 v. b. " 7,28 *lees* 7,82.
- " 172 r. 5 v. o. " LEVAL *lees* LÉVOL.
- " 177 r. 9 v. o. " 28,23 *lees* 48,23.
- Op sommige plaatsen *staat* BERGMANN voor BERGMAN.

G. C. C. B. L.

I N H O U D.

	INLEIDING	Bl. 1.
I.	CADMIUM	» 16.
II.	LOOD	» 19.
III.	KOPER	» 50.
IV.	URANIUM	» 61.
V.	BISMUTH	» 108.
VI.	KWIK	» 131.
VII.	ZILVER	» 155.
VIII.	GOUD	» 155.
IX.	PLATINUM	» 176.
X.	IRIDIUM	» 185.
XI.	PALLADIUM	» 188.
XII.	RHODIUM	» 194.
XIII.	OSMIUM	» 202.
XIV.	RUTHENIUM	» 205.
XV.	TITANIUM	» 210.
XVI.	TANTALUM (COLUMBIUM)	» 232.
XVII.	PELOPIUM	» 238.
XVIII.	ILMENIUM	» 238.
XIX.	NIوبيUM	» 241.
XX.	WOLFRAMIUM (TURGSTENUM)	» 243.
XXI.	MOLYBDAENUM	» 267.
XXII.	VANADIUM	» 279.
XXIII.	CHROMIUM	» 290.
XXIV.	ANTIMONIUM	» 321.
XXV.	TIN	» 332.
	BESLUIT	» 335.

INLEIDING.

Het is onloochenbaar, dat de juiste kennis van de equivalentgewigten der enkelvoudige lichamen van zeer groot belang is voor de scheikunde. Om de waarde dier thans gebruikelijke gewigten juist te beoordeelen, is het noodig een juist en volledig overzicht te hebben van de verschillende wijzen, door middel waarvan men tot hunne bepaling is opgeklommen.

Die wijzen zijn nergens bijeenverzameld. Wel vindt men somtijds, en vooral in verhandelingen van latere tijden, historische overzichten van hetgeen er ten opzichte van het een of ander equivalent-gewigt door scheikundigen vóór dien tijd verrigt is, maar er bestaat geen zooveel mogelijk volledig geheel, waarin al de onderzoekingen, met de analytische resultaten daarnevens, zijn zamengevat.

Daar het hooge gewigt van zulk een geheel onmogelijk kan ontkend worden, kwam er op aansporen van mijnen beminden Vader, Prof. G. J. MULDER, een plan tot stand, waaraan het volgende zijn ontstaan te danken heeft.

Al wat tot de methoden omtrent het vinden van de equivalentgetallen der elementen behoorde, zou door de HH. W. A. J. VAN GEUNS, J. W. GUNNING, N. MOUTHAN, E. MULDER, A. C. OUDEMANS JR., N. W. P. RAUWENHOFF en mij verzameld worden.

In eene wekelijksche bijeenkomst werd onder leiding van mijnen beminden Vader het verzamelde voorgedragen en daarna onderling dienaangaande van gedachten gewisseld.

Toen de reeks der voornaamste elementen was afgehandeld, werd het plan opgevat, om het verzamelde en wat daarover mondeling medegedeeld was, schriftelijk bij een te brengen en bleek het alras, dat gevoegelijk naar aanleiding daarvan een of meerdere academische proefschriften over dit onderwerp zouden kunnen geschreven worden.

Zoo namen dan de HH. VAN GEUNS, E. MULDER, OUDEMANS en ik elk een gedeelte daarvan op zich, en wel de Hr. VAN GEUNS *het algemeene geschiedkundige overzicht van de equivalent bepalingen van vroegeren en lateren tijd, de bepalingen van de soortelijke gewigten der elementen in gas- en dampvorm, benevens de equivalent-gewigten van zuurstof, waterstof, koolstof en stikstof*; de Hr. E. MULDER *de overige metalloïden, met het arsenicum en het tellurium, benevens het kalium en zilver, die beide bij de bepaling van het equivalent-gewigt van chloor behooren, terwijl de metalen door den heer OUDEMANS en mij onderling werden verdeeld. De Hr. OUDEMANS zal een overzicht leveren van hetgeen verrigt is omtrent de equivalent-gewigten van natrium, lithium, baryum, strontium, calcium, magnesium, aluminium, beryllium, zirconium, norium, thorium, yttrium, erbium, terbium, cerium, lanthanum, didymium, manganesium, ijzer, nikkel, cobalt en zink*; terwijl ik in het volgende behandelen zal, al wat verrigt is ten opzichte van de equivalent-gewigten van cadmium, lood, koper, uranium, bismuth, kwik, goud, platinum, iridium, palladium, rhodium, osmium, ruthenium, titanium, tantalum (columbium), pelopium, ilmenium, niobium, wolframium, molybdaenum, vanadium, chromium, antimonium en tin; de Hr. OUDEMANS dus 22, ik 24 metalen.

Hetgeen in het volgende geleverd is, vormt derhalve een vierde gedeelte van een historisch-kritisch overzicht van de verschillende methoden ter bepaling van de equivalent-gewigten van alle tot nu bekende elementen, door verschillende scheikundigen in het werk gesteld. De drie overige stukken van de HH. VAN GEUNS, OUDEMANS en van mijnen broeder volgen weldra.

Een eerste vereischte van een historisch-kritisch overzicht van eenige zaak is zonder twijfel, dat het zooveel mogelijk volledig zij en dat hij, die zulk een geheel levert, geene moeite spare,

om naar zijn vermogen alles te verzamelen, wat slechts eenigermate tot zijn onderwerp behoort.

Ten bewijze van de zorg aan het bijeenbrengen der literatuur besteed, moge hier een overzicht volgen van al de geraadpleegde tijdschriften. Aan een streven naar volledigheid heeft het ons niet ontbroken.

TIJDSCHRIFTEN.

a: HOOGDUITSCH.

I. Journal der Physik von GREN, (1790—1794), B. (1—8).

Neues Journal der Physik von GREN, (1794—1797), B. (1—4).

II. Annalen der Physik. Anfangen von Dr. A. C. GREN, fortgesetzt von L. W. GILBERT, B. (1—30), (1799—1808).

Dito, dito, Neue Folge, B. (1—30). Der ganzen Folge (31—60), (1808—1818).

Dito, dito, Neueste Folge. B. (1—16). Der ganzen Folge B. (61—76), (1818—1824).

Hierop is een: Vollständiges und systematisch geordnetes Sach- und Namen-Register, zu den 76 Bänden der vom Dr. GILBERT von 1799—1824 herausgegebenen Annalen der Physik und der Physikalischen Chemie. Angefertigt von HENRICH MÜLLER. Leipzig, 1826.

III. Annalen der Physik und Chemie von J. C. POGGENDORFF, B. (1—88), (1824—1853 Junij).

Hierop is een: Namen- und Sach-Register zu den Bänden (1—60). Bearbeitet von W. BARENTIN. Leipzig, 1845.

IV. Journal für Chemie und Physik, von J. S. C. SCHWEIGGER, B. (1—30), (1811—1820).

Dito, dito, von J. S. C. SCHWEIGGER und J. L. G. MEINECKE, B. (1—30), der ganzen Folge (31—60), (1821—1830).

Jahrbuch der Chemie und Physik, von F. W. SCHWEIGGER-SEIDEL, B. (1—9), der ganzen Folge B. (61—69), (1831—1833).

Hierop is een: Auctoren- und Sachs-Register zu sämtlichen neun und sechzig Bänden des Schweigger'schen Journals für Chemie und Physik. Jahrgänge (1811—1833). Bearbeitet von Dr. G. C. WITTSTEIN. München, 1848.

V. Journal für praktische Chemie von Dr. O. L. ERDMANN und F. W. SCHWEIGGER-SEIDEL, B. (1—9), (1834—1836).

Dito, dito, von Dr. O. L. ERDMANN, B. (10—12), 1837.

Dito, dito, von Dr. O. L. ERDMANN und Dr. R. F. MARCHAND, B. (13—50), (1838—1850).

Dito, dito, von Dr. O. L. ERDMANN, B. (51—57), (1851—1852).

Dito, dito, von Dr. O. L. ERDMANN und GUSTAV WERTHER, B. 58, (1853 Junij).

Hierop is een: Sachs- und Namen-Register zu Band (1—30). Leipzig 1844.

VI. Magazin für Pharmacie von HÄNLE, (1823—1824), B. (1—8).

Magazin für Pharmacie von GEIGER, (1825—1831), B. (9—36).

VII. *Annalen der Pharmacie* von BRANDES, GEIGER und LIEBIG, 1832, 1833; von GEIGER und LIEBIG, 1834; von TROMMSDORFF, LIEBIG und MERCK, 1835, 1836, 1837; von LIEBIG, 1838; von WÖHLER und LIEBIG, 1839.

Annalen der Chemie und Pharmacie von WÖHLER und LIEBIG, 1840—1851.

Dito, dito, von WÖHLER, LIEBIG und KOPP, 1852—1853 Junij, Neue Reihe. *Van dit journal zijn te zamen 84 deelen.*

Hierop bestaat een: Register zu Band (1—40). Heidelberg, 1843.

VIII. *Pharmaceutisches Centralblatt*, 1830—1849. Chemisch-Pharm. Centralblatt (1850—1853 Junij). Leipzig. B. (1—22).

b. FRANSCHÉ.

I. *Annales de chimie, ou recueil de mémoires concernant la chimie et les arts, qui en dépendent.* Paris T. (1—96), 1789—1815 (1^e Serie).

Annales de chimie et de physique, par MM. GAY-LUSSAC et ARAGO. (1—75), (1816—1840) (2^e Serie).

Dito dito GAY-LUSSAC, ARAGO etc. (1—38), (1841—1853 Junij). (3^e Serie).

Hierop bestaan :

1. Table générale raisonnée des matières contenues dans les 30 premiers volumes des *Ann. de chim. etc.* Paris, 1801.

2. Dito dito, contenues dans les vol. (31—60) des *Ann. de chim.* 1807.

3. Dito dito, contenues dans les 36 derniers volumes des *Ann. de chimie.* Paris, 1821.

4. Dito dito, contenues dans les 30 premiers volumes des *Ann. de chim. et de phys.* Paris, 1831.

5. Dito dito, contenues dans les vol. (31—60) des *Ann. de chim. et de phys.* Paris, 1840.

6. Dito dito, contenues dans les vol. (61—75) des *Ann. de chim. et de phys.* Paris, 1841.

II. *Mémoires de physique et de chimie*, de la Société d'Arcueil. T. 1, 2, 3. Paris, 1807, 1809, 1817.

III. *Journal de chimie et de pharmacie* etc. 1843—1853 Junij, 3^e Serie. Paris. Vol. (1—23).

IV. *Bibliothèque universelle de Genève.*

Nouvelle Serie. T. 49—60. 1844, 1845.

Dito dito, 4^e Serie (1846—1849). Supplément (1—12).

V. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, publiés par MM. les secrétaires perpétuels. Paris, 1835—1853 Junij. Vol. (1—36).

VI. *Comptes rendus des travaux de chimie*, par MM. AUG. LAURENT et CH. GERHARDT. Paris, 1849, 1850.

(Verschijnen ook in de *Revue Scientifique et industrielle*, par le docteur QUESNEVILLE te Parijs, welke ons niet in handen gekomen is).

c. ENGELSCHÉ.

I. *Annals of Philosophy*; or, magazine of chemistry, mineralogy, mechanics,

natural history, agriculture and the arts. By THOMAS THOMSON. Vol. (1—16) (1813—1820).

The annals of Philosophy. New series, vol. (1—12), (1821—1826).

II. The Edinburgh Philosophical Journal. Conducted by Dr. BREWSTER and Professor JAMESON. Vol. (1—11), 1819—1824.

Dito dito, conducted by Professor JAMESON (12—14) (1824—1826).

III. The Edinburgh new Philosophical Journal etc. Conducted by ROBERT JAMESON. Vol. (1—6), (1826—1829).

Dito dito. Vol. (7—23) (1829—1837).

IV. The Edinburgh Journal of Science. Conducted by DAVID BREWSTER. Vol. (1—10), (1824—1828).

Dito dito. New Series. Vol. (1—6), (1829—1832).

V. The Philosophical magazine, or Annals of chemistry, mat. astr., nat. hist. and gen. science. By R. TAYLOR and R. PHILLIPS. New and united series of the phil. mag. and annals of philosophy. Vol. (1—11), (1827—1832).

VI. The Lond. and Edinb. phil. mag. and Journ. of Sc. Conducted by Sir D. BREWSTER, R. TAYLOR, R. PHILLIPS. New and united (third) series of the phil. mag. and Journ. of Science. Vol. (1—36), (1832—1850).

Dito dito. Fourth Series (1—4) (1851—1853 n^o. 3).

VII. A Journal of natural philosophy, chemistry and the arts by WILLIAM NICHOLSON. Vol. (1—11), (1802—1805).

VIII. Philosophical transactions of the Royal Society of London. Geraadpleegd Vol. (90—135), (1800—1845).

d. HOLLANDSCHE.

Scheikundige onderzoekingen, gedaan in het Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool. Uitgegeven door G. J. MULDER, D. (1—6, 1^e afl.) (1842—1851).

JAARLIJKSCHE BERIGTEN.

a. DUTSCHE.

I. Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften von JACOB BERZELIUS. Aus dem Schwedischen übersetzt von C. G. GMELIN und WÖHLER, (1822—1841), B. (1—20). Tübingen.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie von JACOB BERZELIUS, B. (21—27), (1842—1848).

Hierop is een

Vollständiges Sach- und Namen-Register etc. B. (1—25) Jahrgang. 1847. Tübingen.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie; nach BERZELIUS' Tode fortgesetzt van L. SVANBERG. (1844—1852), B. (28—30).

II. Jahresbericht über die Fortschritte der reinen, pharmaceutischen und tech-

nischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie. Unter Mitwirkung von H. BUFF, E. DIEFFENBACH, C. ETTLING, F. KNAPP, H. WILL, F. ZAMMINER, herausgegeben von JUSTUS LIEBIG und HERMANN KOPP. Giessen, (1847—1851).

b. FRANSCHÉ.

Annuaire de chimie, comprenant les applications de cette science à la médecine et à la pharmacie, ou répertoire etc., par E. MILLON, J. REISET et NICKLES. Vol. 1—7 (1845—1851).

Behalve de vermelde tijdschriften, zijn ook nog eenige afzonderlijke geschriften geraadpleegd. Wij laten hunne titels hier volgen, terwijl daarbij tevens wordt opgegeven, welke aequivalent-getallen daarin vermeld zijn, om het historisch overzicht der door ons te behandelen metalen zoo volledig mogelijk te maken.

Gaan wij sommigen der volgende getallen later met stilzwijgen voorbij — het is alleen, omdat zij geene andere dan historische waarde bezitten. Zijn zij werkelijk van wetenschappelijk belang, dan zal men de uitvoerige analytische data in het volgende breeder opgegeven vinden.

I. J. J. BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie. Hoogduitsche editiën van 1823—1831, 1833—1840 (3^{te} Aufl.) en 1843—47 (5^{te} Aufl.).

Fransche editiën: van 1829—1833; traduit par Esslinger sur des manuscrits inédits de l'auteur, et sur la dernière édition allemande, en van 1838—1846, nouvelle édition, entièrement refondue d'après la 4^e édition allemande, publié par VALEBIUS.

Hollandsche uitgaaf, naar den 3^{en} hoogd. druk, 1834—1841.

In het volgende zullen wij een overzicht geven van eenige aeq.-gewigten, die in de verschillende uitgaven van het *Leerboek* van BERZELIUS voorkomen, terwijl wij de opgaven daar naast vermelden van zijn:

Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence chimique de l'électricité. Traduit du suédois sous les yeux de l'auteur et publié par lui-même. Paris 1819. Er bestaat hiervan een 2^e verbeterde druk van 1835. — In het Hoogduitsch is dit werk uitgegeven onder den titel van:

J. J. BERZELIUS, Versuch über die chemischen Proportionen u. s. w.; nach den schwedischen und französischen Originalausgaben bearbeitet von BLÖDE. Dresden 1820.

TABELLARISCH OVERZIGT van de aeq.-gewigten, voorkomende in de vijf verschillende uitgaven van het *Lehrbuch* van BERZELIUS.

Teeken.	Essai sur la théorie des proportions chimiques 1819.	2e Druk. Hoogduitsch.	3e Druk. Hoogduitsch.	4e Druk. Fransche, naar de 4e Hoogduitsche.	5e Druk. Hoogduitsch.
Cadmium.	Cd. 1393,54	696,767	696,77	696,767	696,767
Lood.	Pb. 2589,00	1294,498	1294,50	1294,498	1294,645
Koper.	Cu. 791,39	395,695	395,70	395,695	395,6
Uranium.	U. 3146,86	2711,360	2711,36	2711,358	742,875
Bismuth.	Bi. 1773,8	1330,376	886,92	886,92	1330,377
Kwik.	Hg. 2531,60	1265,822	1265,82	1265,823	1251,293
Goud.	Au. 2486,0	1243,013	1243,01	1243,013	1229,165
Platina.	Pt. 1215,226	1215,220	1233,50	1233,449	1232,08
Iridium.	Ir. —	—	1233,50	1233,499	1232,08
Palladium.	Pd. 1407,5	714,618	665,90	665,899	665,477
Rhodium.	R. 1500,1	750,680	651,39	651,387	651,962
Osmium.	Os. —	—	1244,49	1244,487	1242,624
Titanium.	Ti. —	389,092	303,66	303,662	301,55
Tantalum.	Ta. 1823,15	1153,715	1153,72	1153,715	1148,365
Wolframium.	W. 1207,689	1183,200	1183,00	1183,00	1188,36
Molybdaenum.	Mo. 596,8	598,525	598,52	598,520	596,10
Vanadium.	Va. —	—	855,84	855,84	855,84
Chromium.	Cr. 703,638	351,819	351,82	351,815	328,87
Antimonium.	Sb. 1612,9	806,452	806,45	806,452	806,452
Tin.	Sn. 1470,58	735,294	735,29	735,296	735,294

2^e druk. De hier overgenomen cijfers zijn de uit aan het einde van bl. 515 seqq. van deel 3, afd. 1 meêgedeelde verbeterde tabel, daar in de opgaven in den tekst volgens 't geen BERZELIUS zelf vermeldt, rekenfouten waren ingeslopen.

3^e druk. De hier meêgedeelde cijfers zijn die van de door ÖNGREN, onder opzigt van BERZELIUS, berekende tabellen, welke achter het 5^e deel voorkomen. We hebben ze met de opgaven in den tekst vergeleken en daarbij gevonden: dat S. 428 het aeq.-gew. van het *vanadium* in de tabel staat = 856,89. Dit cijfer is foutief. Want BERZELIUS geeft in den tekst (S. 114) op 855,84 en daarbij = $68,58 \times 12,47$, wat 855,84 oplevert en niet 856,89.

5^e druk. In de *tabulae* van Deel III staat S. 8 het aeq. van *vanadium* verkeerd = 856,892, en in den tekst (S. 1208 B. 3.) = 855,84, wat goed is.

Omtrent de aeq.-gewigten van *ruthenium*, *pelopium*, *ilmenium* en *niobium* komt in den 5^{den} druk niets voor.

II. HUMPHRY DAVY, Elements of chemical philosophy. London 1812.

Wij nemen uit hetgeen hij in het eerste gedeelte van het eerste deel (pag. 319—462) omtrent de verbindingen eeniger elementen mededeelt, het volgende over, waaruit wij de aeq.-gew. berekend hebben.

		AEQ.-GEW. VOOR		ZUURSTOF = 100		ZWAVEL = 200		
Lood.	{ In PbO^2 (PbO) zijn verbonden In PbO^3 " " " In PbO^4 " " "	398 Pb met	30 O	—	1326,6.			
		398 Pb	45 O	—				
		398 Pb	60 O	—				
Koper.	In CuO^2 (CuO)	" "	120 Cu	" 30 O	—	400,0.		
Uranium.	In UO^3	" "	80 U	" 20 O	—	1200,0.		
Bismuth.	In BiO	" "	90 Bi	" 10 O	—	900,0.		
Kwik.	In HgO^2 (HgO)	" "	380 Hg	" 30 O	—	1266,6.		
Goud.	{ niet bepaald. Iridium.							
Platina.								
Palladium.		In PdS	" "	67 Pd	" 15 S	—	893,3.	
Rhodium.	{ niet bepaald. Osmium. Titanium. Tantalum.							
Wolframium.	In WO^2	" "	125 W	" 30 O	—	1166,6.		
Molybdaenum.	In MoO^3 (MoO^3)	" "	100 Mo	" 50 O	—	600,0.		
Chromium.	niet bepaald.							
Antimonium.	In SbO^2 (SbO^3)	" "	170 Sb	" 30 O	—	1700,0.		
Tin.	{ In SnO (SnO) In SnO^2 " " "		110 Sn	" 15 O	—	733,3.		
			110 Sn	" 30 O	—			

De tusschen twee () geplaatste formules zijn de tegenwoordig aangenomene. De andere zijn die van DAVY.

III. Ofschoon daaraan geen afzonderlijk werk gewijd is, mogen wij hier de door PROUT (Ann. of Phil. 1815 nov. VI. 321; 1816. Feb. VII. III, zie ook MEISSNER's Chem. Aeq. Lehre I. S. 109—110) opgegeven getallen niet voorbij gaan. Die cijfers latende voor hetgeen zij zijn, mogen hier volgen, voor zoo ver zij behooren tot de in het volgende behandelde metalen.

	ABS. GEW. VAN 1 AT.	
		2 vol. hydrog. = 1
Lood.	104	
Koper.	32	
Uranium.	96	
Bismuth.	72	
Kwik.	100	
Goud.	200	
Platina.	96	
Rhodium.	120	
Titanium.	144	
Wolframium.	96	
Molybdaenum.	48	
Chromium.	18	
Antimonium.	88	
Tin.	60	

IV. MEINECKE Chem. Messkunst 1815. Halle und Leipzig (zie MEISSNER's Chem. Aeq. Lehre I. S. 117).

Wij vonden hierin eene tabel, waarvan hier het volgende moge medegedeeld worden.

	ZUURSTOF.	WATERSTOF.
	= 1.	= 1.
Lood	13,000	104
Koper	8,000	64
Uranium	16,000	120
Bismuth	9,000	72
Kwik	25,000	200
Goud	25,000	200
Platina	12,000	96
Iridium	6,000	48
Palladium	7,000	56
Rhodium	15,000	112
Titanium	9,000	72
Tantalum	16,000	120
Wolframium	12,000	96
Molybdaenum	6,000	48
Chromium	3,500	28
Antimonium	6,000	48
Tin	7,375	59

V. Dr. C. G. BISCHOF, Lehrbuch der Stöchiometrie 1819. Erlangen. (Zie MEISSNER's Chem. Aeq. Lehre, I. S. 129).

Men vindt hierin een volledig overzicht van al de bepalingen, die vóór 1819 verrigt zijn. Wij willen om der volledigheidswille de aeq.-gew. der door ons te behandelen metalen hier overnemen, met de namen der scheikundigen, van wie de bepalingen afkomstig zijn.

STÖCHIOMETRISCH		
GETAL. ZUURSTOF = 1.		
Cadmium	6,9677	STROMAYER.
Lood	25,8900	BERZELIUS.
Koper	8,0000	"
Uranium	31,3873	SCHÖNBERG.
Bismuth	8,9047	LAGERHJELM, JOHN DAVY, THOMSON.
Kwik	25,0627	SEFSTRÖM.
Goud	24,8385	BERZELIUS.
Platina	12,0671	"
Iridium	6,0348	VAUQUELIN.
Rhodium	15,0150	BERZELIUS.
Osmium	onbekend	"
Titanium	9,0000	RICHTER (?).
Tantalum	18,2308	GAHN, BERZELIUS EN EGGERTZ.
Wolframium	12,1212	BERZELIUS.
Molybdaenum	5,9856	"
Chromium	2,3333	"
Antimonium	16,1290	"
Tin	14,7059	"

VI. THOMAS THOMSON, An attempt to establish the first principles of chemistry by experiment. London 1825. In two volumes.

In het Fransch verschenen onder den titel : Principes de la chimie, établis par les expériences, ou essai sur les proportions définies par la composition des corps par TH. THOMSON. Traduction de l'anglais, publiée avec l'assentiment de l'auteur. Paris 1825. 2 Tom.

BERZELIUS zegt in zijn Jahresbericht B. 6. 1827. S. 77. van dit boek het volgende : „Die Lehre von den chemischen Proportionen betreffend, hat THOMSON eine Arbeit herausgegeben, unter dem Titel : *An attempt* etc., worin er das Atomgewicht eines jeden einfachen Körpers bestimmt und alles vor ihm Geschehene corrigirt. Dieser Arbeit liegt indessen nur eine Idee zum Grunde, dass nämlich die Atomgewichte aller Körper gerade Multipeln von dem des Wasserstoffs seien. Er reducirt daher alle von seinen Vorgängern gefundene Zahlen auf das, dem Atomgewichte des Wasserstoffs sich am meisten nahenden Multiplum, berechnet darnach die Atomgewichte ihrer Verbindungen, und schlägt diese dann nach abgewogenen, corrigirten Atomgewichte nieder, wobei sie sich einander genau zerlegen. Diese Arbeit gehört zu den wenigen, wovon die Wissenschaft auch gar keinen Gewinn hat; mehreres in dem experimentalen Theile darin, ja sogar mehreres von dem Grundversuchen selbst, scheint nur am Schreibtische ausgearbeitet worden zu sein, und die grösste Höflichkeit, welche die Mitwelt dem Verfasser erweisen kann, ist, diese Arbeit als nie herausgekommen zu betrachten.“

Dit oordeel is zonder twijfel krachtig. Wij mogen hier een tafeltje laten volgen, waarin de door THOMSON aangenomen aeq.-gewigten opgenomen zijn en waaruit genoeg blijkt, dat zijne cijfers de waarheid niet kunnen uitdrukken. Wij hebben daarom in het volgende niet telkens THOMSONS onderzoekingen aangehaald en geven zijne eindcijfers hier eens voor al ter bekorting.

TABEL der aeq.-gewigten volgens THOMSON. 1825.

	GEWIGT VAN EEN ATOME.	
	Zuurstof = 1.	Waterstof = 1.
Cadmium..	7	56
Lood.	13	104
Koper.	4	32
Uranium.	26	208
Bismuth.	9	72
Kwik.	25	200
Goud.	25	200
Platina.	12	96
Iridium	3,75	30
Palladium.	7	56
Rhodium.	5,5	44
Titanium.	4	32
Tantalum.	18	144
Wolframium.	15,75	126
Molybdaenum.	6	48
Chromium.	3,5	28
Antimonium.	5,5	44
Tin.	7,25	58

THOMSON kwam tegen het door BERZELIUS uitgesproken oordeel eenigen tijd later op, (zie London and Edinb. Phil. Magazine II Series. Vol. IV. 450. V. 217), maar verdedigde zijne cijfers niet, daar hij meende, dat BERZELIUS alleen zijn persoon had aangetast. Eene vergadering van Engelsche scheikundigen droeg daarop aan TURNER op om te onderzoeken, welke cijfers wel de goede waren.

TURNER (1) heeft hierop een uitvoerig werk ondernomen, om te beslissen of de door de Engelschen gebruikelijke aeq.-gewigten, dan wel die van BERZELIUS de ware zijn. Hij vond de cijfers van BERZELIUS bevestigd. Stelt men de zuurstof = 8 dan heeft men (behalve voor het zilver, chloor, baryum, de stikstof en de zwavel, die TURNER ook heeft onderzocht) de volgende getallen :

	THOMSON.	BERZELIUS.	TURNER.
Lood	104	103,5598	103,6
Kwik	200	202,5315 (Sefstr.)	202

Het verschil tusschen de cijfers van BERZELIUS en TURNER ligt in de wijze van berekening. — BERZELIUS neemt het gemiddelde uit al zijne resultaten tot een getal van decimalen, die in het algemeen de door de proef geregtvaardigde benadering verre overschrijdt. TURNER neemt daarentegen het gemiddelde uit de grenswaarden der resultaten, en veronachtzaamt daarbij alle decimalen, welke op het eerste twijfelachtige cijfer volgen.

PRIDEAUX heeft later (2) getracht de proeven van THOMSON te verdedigen. Het is evenwel niet noodig die uitvoerig te vermelden, om dezelfde redenen, die wij zoo even bij THOMSON opgaven.

Wij mogten dit hier ter verantwoording invlechten, daar wij THOMSON'S onderzoekingen in het volgende niet hebben opgenomen, dan alleen daar, waar hij op andere wijzen getracht heeft de door hem gevonden cijfers te verdedigen.

Eenzoo mogen wij hier ter loops melding maken van eene latere poging door PRIDEAUX (3) in het werk gesteld om het verschil tusschen de aeq.-getallen door BERZELIUS en door THOMSON opgegeven, te vereffenen. Hij berekende er de gemiddelden uit. Voorwaar een zeer onwetenschappelijke arbeid, van welken BERZELIUS te regt in zijn Jahresbericht B. 11 S. 43, 1832 zegt : „PRIDEAUX hat einen Versuch zur Bestimmung von Atomgewichten gemacht, der gewiss zu den unzuverlässigten gehört, die jemals ausgedacht werden konnten.“ Wij nemen dan ook die tabel hier niet over.

VII. L. GMELIN, Handbuch der theoretischen Chemie, 1821, (2^{te} Aufl.) (3^{te} Aufl. uit MEISSNER'S Chem. Aeq. Lehre. I. S. 282—283).

L. GMELIN, Handbuch der Chemie, (4^{te} Aufl.) 1840. S. 50.

Wij willen in ééne tabel de aeq.-gewigten zamen vatten, die in het veel verspreide en uitvoerige boek van GMELIN aangenomen zijn.

(1) Phil. Transact. 1830. II. p. 523-544. -- Ook in Fogg. Ann. B. 18. S. 637, verkort BERZELIUS Jahresbericht B. 19. S. 142, 1831.

(2) The philosoph. magaz. Vol. VII 1830, p. 276.

(3) London and Edinb. phil. mag. VIII. 161. PRIDEAUX, Table of the atomic weights of simple bodies according to THOMSON and BERZELIUS, with a mean weight deduced for each substance 1830.

	2 ^{te} Aufl.		3 ^{te} Aufl.		4 ^{te} Aufl.	
	Waterstof. = 1.	Zuurstof. = 1.	Waterstof. = 1.	Waterstof. = 1.	Waterstof. = 1.	Zuurstof. = 1.
Cadmium.	55,8	697	56,0	697,5	55,8	697,5
Lood.	103,5	1294	104	1297,5	103,8	1297,5
Koper.	31,6	395	32	397,5	31,8	397,5
Uranium.	125,	81573	217	2712,5	217	2712,5
Bismuth.	71	887	71	1330	106,4	1330
Kwik.	101	1255	101	1267,5	101,4	1267,5
Goud.	66,3	829	66,0	2487,5	199	2487,5
Platina.	48,5	607	48	1233,75	98,7	1233,75
Iridium.	?	?	—	—	98,7	1233,75
Palladium.	56,2	703	56	667,5	53,4	667,5
Rhodium.	120	1500?	120	651,25	52,1	651,25
Osmium.	?	?	—	—	99,6	1245
Titanium.	?	?	31	306,25	24,5	306,25
Tantalum.	146	1823	146	2312,5	185	2312,5
Wolframium.	48,3	604	48,12	1187,5	95	1187,5
Molybdaenum.	48	600	48	600	48	600
Vanadium.	—	—	—	—	68,6	857,5
Chromium.	28?	351?	28	351,25	28,1	351,25
Antimonium.	64,5?	806?	64,5	1612,5	129	1612,5
Tin.	29,4	367,5	59	737,5	59	737,5

VIII. P. T. MEISSNER'S chem. Aequivalenten — oder Atomenlehre etc. 2 Bände. Neue Aufl. Wien, 1838.

Behalve eene historische inleiding, vindt men hierin al de tot dien tijd door BERGMANN, DALTON, BERTHOLLET, GAY-LUSSAC; DAVY, WOLLASTON, PROUST, PROUT, THOMSON; GMELIN; BISCHOF, DOEBEREINER, MEINECKE, BÄRZELIUS, MEISSNER en anderen verrigte proeven aangaande aeq.-gewigten uitvoerig opgegeven, terwijl in het tweede deel eene uitvoerige lijst van geanalyseerde verbindingen der metalen met opgave door wien zij onderzocht zijn, voorkomt.

Daar wij bij elk metaal de ons dienstige verbindingen zullen opgeven, behoeven wij die lange lijst hier niet te herhalen.

IX. C. F. RAMMELSBERG, Lehrbuch der Stöchiometrie und der allgemeinen theoretischen Chemie, Berlin 1842.

Men vindt hierin (S. 379) de volgende aeq.-gewigten en (S. 383) eene uitvoerige lijst van de literatuur daarvan.

Cadmium	696,77
Lood	1294,5
Koper	395,69
Uranium	750,0 (FELIGÖT: RAMMELSBERG 788.)
Bismuth	886,92
Kwik	1265,82
Goud	1243,01 — 2486,02
Platina	1233,5

Iridium	1233,5	
Palladium	665,9	
Rhodium	651,39	
Osmium	1244,49	
Titanium	303,68	
Tantalum	1153,71	
Wolframium	1183,00	
Molybdaenum	598,52	
Vanadium	855,84	
Chromium	351,82 — 703,64	
Antimonium	806,45 — 1612,9	
Tin	735,29	

X. S. STRATINGH EZ., Beknopt overzicht over de leer der Stöchiometrie, dienstbaar gemaakt ter verklaring en aanwending van stochiometrische beweegbare cirkels. Groningen 1827.

Wij vermelden dit boek alleen daarom, omdat daarin eene uitvoerige opgave der literatuur voorkomt en buitendien eene tabel, waarin de aeq.-gewigten der toenmaals bekende enkelvoudige ligchamen voor het aeq.-gew. van de waterstof = 1 opgenomen zijn van THENARD (Traité de Chimie II. Ed. Paris 1817—1818), J. B. VAN MONS (Elem. de Chim. Ph. Bruxelles 1818), J. L. G. MEINECKE (Dissert. de Stöchiom. in TROMMSDORFF d. J. 1819. B. III. S. 2. S. 475), W. T. BRANDE (Manuel de Chimie, Paris 1820), TH. VON GROTHUSS (Aeq. tafel. Nurnberg 1821), L. GMELIN (Handb. d. Th. Chem. Frankf. am Main 1821), C. C. T. F. GOEBEL (Grundlin. der Pharm. und Stöchiom. Jena 1821), FR. WOLF (Lehrb. d. Chem. Berlin 1820—1822), D. J. W. DOEBEREINER (Darstell. der Zeichen etc. II Aufl. Jena 1823), R. PHILLIPS (in Dr. SCHWEIGGER'S Jahrb. der Chem. und Phys. B. X. S. 358, 1824), L. J. THENARD (Traité de Chim. IV ed. Paris 1824), B. SCHOLTZ (Lehrb. der Chem. Wien 1824), P. L. GEIGER (Handb. d. Pharm. Heydelberg. 1824), J. L. FALCNER (Beyträge zur Stöchiom. Bazel 1824), A. F. J. DU MENIL (Gesch. Darst. der Stöchiom. Hannover 1824), J. B. VAN MONS (Conspect. exhib. præcip. mixtionis Chemicæ Lovanii 1826), behalve van THOMSON en BERZELIUS. Die tabel behoeven wij echter hier niet af te schrijven.

XI. Handbuch der Chemie etc. von GEIGER, 5^{te} Aufl. bearbeitet von Dr. JUSTUS LIEBIG, 1843.

XII. Cours générale de chimie par PELOUZE et FREMY. 3 T. 1848—1850. Paris.

XIII. Cours élémentaire de chimie, par REGNAULT, 1852. Paris 4 T.—2^e Edit.

XIV. Lehrbuch der Chemie von GRAHAM-OTTO. 1^e Aufl. (1840), 2^{te} Aufl. 1844), 3^{te} Aufl. (1852). Braunschweig.

XV. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von Dr. C. REMIGIUS FRESSENIUS. Braunschweig, 1^{te} Aufl. (1845), 2^{te} Aufl. (1847).

XVI. Chemische Tabellen zur Berechnung der Analysen von R. F. MAR-CHAND. Leipzig, 1847.

XVII. Atomgewichts-tabellen etc. von R. WEBER. Nachtrag zu dem Hand- buche der anal. Chemie von H. ROSE. Braunschweig, 1852.

Wij hebben de in (XI—XVII) voorkomende tabellen van aeq.-gewigten in het volgende overzicht vereenigd en voor de bezitters der verschillende uitgaven ook de aeq.-gewigten, welke daarin aangetroffen worden, opgenomen.

	LIEBIG, 1843.	PELOUZE ou FREMY, 1848.	REG- NAULT,	GRAHAM-OTTO.			FRESNIUS.		MAR- CHAND, 1847.	WEBER, 1852.
				1 ^e Druk. 1840.	2 ^e Druk. 1844.	3 ^e Druk 1852.	1 ^e Druk. 1845.	2 ^e Druk. 1847.		
Cadmium.	696,77	696,77	696,8	696,767	696,7	696,8	696,77	696,77	696,7	696,767
Lood.	1294,50	1294,50	1294,5	1294,498	1294,5	1294,5	1294,50	1294,50	1294,6	1294,645
Koper.	395,70	395,60	395,6	395,695	396	396,6	396,00	396,00	396,6	395,600
Uranium.	2711,36	750,00	750,0	2711,358	743	750	Niet opgegeven.	750,0	750,0	742,875
Bismuth.	866,92	1330,38	1330,0	886,918	2660	2660	2660,75	2660,75	2660,8	2599,950
Kwik.	1265,82	1250,00	1250,0	1265,822	1250	1250	1250,90	1250,90	1250,0	1251,290
Goud.	1243,01	1227,75	1227,8	2486,026	2458	2455	2486,72	2458,83	2458,4	2458,330
Platina.	1233,50	1232,08	1232,0	1233,499	1232	1232,5	1233,50	1233,50	1232,0	1232,080
Iridium.	1233,50	1232,08	1232,2	1233,499	1232	1232	Niet opgegeven.	1232,0	1232,0	1232,080
Palladium.	665,90	665,47	665,2	665,899	665,5	665	662,54	662,54	665	665,477
Rhodium.	651,39	651,96	652,1	651,387	652	652,5	Niet opgegeven.	652,0	652,0	651,962
Osmium.	1244,49	1242,62	1244,2	1244,487	1242,5	1242,5	"	"	1242,6	1242,624
Rhutenium.			646,0			652	"	"		651,962
Titanium.	303,66	314,70	314,7	303,662	301,5	314,8	"	"	301,6	301,550
Tantalum.	1153,72	1148,36		1153,715			"	"	1148,4	
Pelopium.							"	"		
Imenium.						?	"	"		
Niobium.							"	"		
Wolframium	1183,00	1188,36	1188,4	1183,000	1188	1150	"	"	1188,4	1150,780
Molybdaenum.	598,52	596,10	598,5	598,520	596	575	"	"	596,1	574,829
Vanadium.	856,89	855,84	855,8	855,846	857	866	"	"	856,9	856,892
Chromium.	351,82	328,50	328,0	351,815	328,5	333,5	349,83	328,39	328,9	335,091
Antimonium.	806,45	806,45	806,5	1612,904	1613	1612,5	1612,90	1612,90	1612,8	1612,903
Tin.	735,29	735,29	735,3	735,296	735,3	725	735,30	735,30	735,3	735,294

Vóórdat ik tot mijn onderwerp overga, moge hier nog het volgende worden medegedeeld.

De Hr. VAN GEUNS zal de historische inleiding leveren en de Hr. OUDEMANS, mijn broeder en ik konden dus gevoegelijk in den regel met de door DAVY of BERZELIUS verrigte onderzoekingen beginnen. Van dien tijd af zullen dan ook in historische volgorde de verschillende methoden en onderzoekingen elkaâr opvolgen, terwijl, zoo dit niet reeds geschied is, aan het einde van elk artikel, handelende over een metaal, een bepaald besluit zal getrokken worden, welke methode de beste, welk gevonden equivalent-gewigt het ware schijnt te zijn. Ten slotte zullen in een overzicht de opgegeven equivalent-gewigten tabellarisch worden opgenoemd.

100 d. metaal. Hieruit werd het ned-gewigt van cadmium voor het eerst door HERMANN (in 1826) = 698,77 berekend, uit de evenwichtigheid: $14,352 : 100 = 100 : x$.

Te vergeefs zoekt men in de schriften, waarin de onderzoekingen van STROMEYER medegebeeld zijn, naar uitvoerige opgaven van de wijzen, waarop hij zuiver cadmium bekomen heeft en waarop hij het cadmium heeft geoxydeerd (1). Omrent de bereiding van het door hem geprepareerde cadmium vinden wij in de Gott. Gel. Anz. (1826) de volgende opgave zijner proeven, maar toch nog slechts als verslag eener in de Königl. Soc. der Wissenschaften gehouden verhandeling voorkomt, het volgende. Het cadmiumhoudend mineraal werd in zwavelzuur opgelost, en door het vocht, dat ~~eruit~~ kwam, een stroom van zwavelwaterstofgas gevoerd, totdat al het cadmium geprecipiteerd was. Dit neerslag werd daarna in geconcentreerd zuur opgelost en de verkregen vloeistof, nadat de groots

CADMIUM.

Het cadmium (vroeger ook *klaprothium* en *melinum* genoemd) werd in 1818, zooals het schijnt, gelijktijdig door STROMEYER en HERMANN ontdekt en door den eersten naauwkeuriger onderzocht.

STROMEYER (1) heeft toen tevens bepaald, hoeveel zuurstof in het oxyde voorkomt en na hem heeft geen scheikundige, behalve JOHN (2), wiens onderzoekingen echter hier niet nader uiteengezet behoeven te worden (hij vond het cadmiumoxyde zamengesteld uit 90—91 cadmium en 10—9 zuurstof), een dergelijk onderzoek ondernomen.

Met nagenoeg de volgende woorden wordt de beschrijving van het onderzoek door STROMEYER gegeven.

Met de zuurstof vereenigt zich het cadmium slechts in eene enkele verhouding, namelijk tot $Cd + O$, en de hoeveelheid zuurstof, welke het bij verbranding opneemt, bedraagt 14,352 voor

(1) Untersuchungen ueber das Cadmium (Aus einem Briefe an den Herausgeber). SCHWEIGER's Journal für Chemie und Physik. 1818. B. 22. S. 362. Götting. Gel. Anz. S. 153. 154. (24 Sept. 1818). Verslag eener in het Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen gehouden verhandeling. THOMSON, Annals vol. 12. p. 269.

(2) JOHN in zijn Handwörterbuch der Chemie B. 3. S. 299; ook in Berl. Jahrb. 1819. S. 245. Verder Berl. Jahrb. 1820. S. 365. OMELIN, Handbuch der Chemie. 4^{te} Aufl. B. 3. S. 49. 1843—1844.

100 d. metaal. Hieruit werd het aeq.-gewicht van cadmium voor het eerst door BERZELIUS (in 1826) = 696,77 berekend, uit de evenredigheid : 14,352 : 100 = 100 : x.

Te vergeefs zoekt men in de schriften, waarin de onderzoekingen van STROMEYER medegedeeld zijn, naar uitvoerige opgaven van de wijzen, waarop hij zuiver cadmium bekomen heeft en waarop hij het cadmium heeft geoxydeerd (1). Omtrent de bereiding van het door hem gebezigde cadmium vinden wij in de Gött. gel. Anz. (waarin de uitvoerigste opgave zijner proeven, maar toch nog slechts als verslag eener in de Königl. Soc. der Wissenschaften gehouden verhandeling voorkomt), het volgende. Het cadmiumhoudend mineraal werd in zwavelzuur opgelost, en door het vocht, dat toereikend zuur was, een stroom van zwavelwaterstofgas gevoerd, totdat al het cadmium gepraecipiteerd was. Dit neêrslag werd daarna in geconcentreerd zoutzuur opgelost en de verkregen vloeistoffen, nadat de groote overvloed van zuur door verdamping was verwijderd, door middel van carbonas ammoniae gepraecipiteerd; dit laatste reagens werd in overvloed toegevoegd, om de door de zwavelwaterstof welligt mede neêrgeslagen hoeveelheden koper en zink, weder op te lossen en daardoor van het cadmium te scheiden. Het verkregen koolzure cadmiumoxyde werd daarop door gloeijen in oxyde veranderd, en dan met behulp van rookzwart uit glazen of aarden retorten bij eene matige roode gloeihitte gereduceerd.

Over de oxydatie van het cadmium vinden wij niets vermeld, dan alleen, dat het *bij verbranding* met de zuurstof verbonden werd. Er is geene melding gemaakt van daarbij genomen voorzorgen, welke ontwijfelbaar noodig zijn, daar het cadmium zeer gemakkelijk vloeibaar wordt (nog voordat het gloeit) en daarbij zeer vlugtig is, terwijl het reeds bij eene temperatuur, welke die, waarbij kwik vervlugtigt, niet overtreft, in dampen overgaat. Wel is waar kunnen deze dampen gemakkelijk verdigt worden, maar STROMEYER heeft niet beschreven, hoe hij ter verdigting dier dampen zijne toestellen heeft ingerigt en wij bezitten hier geene

(1) Welligt zijn deze te vinden in STROMEYER's *Unters. über die Mischung der Mineralkörper*, een werk, dat hij van tijd tot tijd uitgaf, en waarin hij zijne eigene onderzoekingen mededeelde. Wij zijn echter niet in de gelegenheid geweest, dit werk zelf na te slaan.

oxydatie- en reductie-proeven, maar slechts onvolledig bekende oxydatie-proeven, terwijl beide èn oxydatie èn reductie te zamen, van groot belang zijn ter onderlinge contrôle. Wij zijn dus zeker gerechtigd tot het besluit, dat het aeq.-gewicht van het cadmium niet met zekerheid bekend is. Had STROMEYER al de analytische uitkomsten zijner proeven meêgedeeld, dan zou men zeker beter dan nu over zijne wijze van onderzoeken kunnen oordeelen, maar er is slechts één enkel cijfer opgegeven van de hoeveelheid zuurstof, die zich met 100 deelen metaal verbindt.

BERZELIUS schijnt aan dit onderzoek veel waarde toegekend te hebben. Hij vermeldt het telkens, waar hij overzigten omtrent de aeq.-gewigten geeft (1).

Het verdient echter opmerking, dat men aan het einde van het bericht der korte verhandeling van STROMEYER het volgende leest (2):

»De gezamentlijke in deze verhandeling meêgedeelde mengingsbepalingen zijn op *directe proeven* gegrond, en niet op berekeningen, en zijn bijna alle de arithmetische gemiddelden uit verscheidene slechts weinig van elkaar afwijkende proeven.»

Uit het vermelde volgt klaarblijkelijk, dat het aeq.-gewicht van het cadmium herziening vereischt, om met die nauwkeurigheid bekend te worden, die de tegenwoordige middelen der analytische scheikunde mogelijk maken.

Ten slotte mogen wij hier nog bijvoegen, dat MARCHAND (3) een tweede oxyde van cadmium heeft leeren kennen, een suboxyde, waarvan 2,6825 gr., in salpeterzuur opgelost, door carbonas potassae gepraecipiteerd, na uitwassen van het neêrslag, gloeijen en wegen 2,847 gr. gewoon oxyde gaven. Neemt men

(1) POGG. Ann. B. 8. S. 1. 177. 1826. Ueber die Bestimmung der relativen Anzahl von einfachen Atomen in chemischen Verbindungen, von BERZELIUS. Lehrbuch der Chemie von BERZELIUS. Behalve in de vroegere drukken ook in 5^{te} Aufl. Band 3. S. 1219, waar het aeq. van cadmium = 696,767 wordt opgegeven.

(2) Ueber das Cadmium von dem Hofrath STROMEYER, Prof. d. Chem. zu Göttingen. GILBERT'S Ann. der Physik. B. 60 (Nene Folge B. 30) 1819. S. 193. SCHWEIGGER'S Journ. etc. l. c. Hetzelfde vindt men ook in de Gött. gelehr. Anz. l. c.

(3) POGG. Ann. B. 38. S. 143. Ueber das oxalsaure Zinkoxyd und Kadmiumoxyd. 1836. Ook in: BERZELIUS Jahresbericht. B. 17. S. 133. 1838. (1)

nu voor het oxyde de formule CdO aan, dan volgt daaruit, dat het suboxyde bestaat uit :

93,3 cadmium

en 6,7 zuurstof,

of dat 100 d. metaal daarin met 7,18 zuurstof verbonden zijn, terwijl men hieruit voor aeq. getal van het cadmium het cijfer 696,268 verkrijgt, hetwelk met dat van STROMEYER tamelijk wel overeenkomt, en waardoor zijne proeven dus eenigzins worden gecontroleerd. Maar ons vroeger oordeel behoudt toch nog zijne kracht, omdat MARCHAND slechts ééne proef heeft medegedeeld en die dus hier niet veel meer bewijzen kan, dan alleen benaderender wijze. Buitendien is het door hem onderzochte oxyde een suboxyde, waarvan de samenstelling welligt niet altijd constant is.

Men kent dus geen ander aeq.-gewicht van het cadmium dan 696,77, hetwelk in 1818 is bepaald.

II.

LOOD.

Zagen wij aangaande het cadmium slechts ééne bepaling ver-
 rigt — bij het lood ontmoeten wij er verscheidene.
 Terwijl wij de proeven van BUCHOLZ, wiens resultaten BERZE-
 LIUS niet bevestigd vond (1), stilzwijgend voorbijgaan, mogen wij

(1) GILBERT's Ann., B. 7. S. 256.

ter loops opteekenen, dat WENZEL (1) zwavellood analyseerde en in 100 d. daarvan vond :

86,8 lood en

13,2 zwavel.

Berekent men hieruit het aeq.-gew. van het lood, voor dat der zwavel 200 stellende, dan verkrijgt men het cijfer 1315,15, wat te zeer verschilt van alle andere bepalingen, die in het volgende zullen opgegeven worden, dan dat het noodig is, er hier langer bij stil te staan.

Zoo vinden wij ook proeven van BERTHIER vermeld.

Hij vond (2), dat 100 d. lood zich met 7,29 d. zuurstof verbonden, waaruit men voor aeq.-gewicht van het lood berekent 1371,74. Ook dit cijfer mogen wij voorbijgaan, daar het te zeer verschilt van de latere bepalingen.

Van eenig grooter belang zijn de onderzoekingen van VAUQUELIN, die als men den tijd, waarop zij geschieden, in aanmerking neemt, werkelijk der vermelding waardig zijn.

VAUQUELIN (3) heeft onderzoekingen omtrent eenige sulphureten (die van lood, koper, bismuth, antimoon, tin) verrigt. Wij zullen hier ook voor de overigen de wijze beschrijven, welke hij daarbij gevolgd heeft, terwijl wij daarop dan later zullen verwijzen.

Vooreerst moet vermeld worden, dat hij elke verbinding van het metaal met zwavel 3 of 4 malen bereid, en alleen die verbindingen gebruikt heeft, om er gemiddelden uit te berekenen, welke met elkaâr overeenkwamen. De door hem gebruikte verschilden onderling niet meer dan 2 honderdste deelen.

Hij verdeelde de metalen zoo fijn mogelijk en mengde ze met eenen grooten overvloed van bloem van zwavel. Sommige sulphureten smolt hij drie malen en deed er telkens nieuwe hoeveelheden zwavel bij. Ook vermeed hij de aanraking met lucht en werkte in retorten en somtijds in kroezen, als zulks noodig was.

(1) Lehre von der Verwandtschaft 1777. Geciteerd door BERZELIUS, GILBERT'S ANN., B. 7. S. 260.

(2) Geciteerd door GAY-LUSSAC, in GILBERT, B. 8. 1811. S. 289.

(3) Expériences pour déterminer la quantité de soufre que quelques métaux peuvent absorber par la voie sèche. Ann. de chim. T. 80, 1811, p. 259. Extrait des Annales du Muséum, 9^e ann.

Verder werden de sulphureten van ingemengd metaal en van zwavel gereinigd. Hij vond het sulphuretum plumbi zamengesteld uit :

lood	86,23
zwavel	13,77
	100,00.

Voor S 200 stellende, vinden wij voor het aeq.-gewicht van het lood, het cijfer 1252,44.

Ten slotte citeert VAUQUELIN dat PROUST gevonden had :

lood	86
zwavel	14
	100

waaruit (insgelijks van S = 200) voor het aeq.-gew. van lood volgt het getal 1228,57.

Wij behoeven over deze onderzoekingen hier niet uit te wijden, wij geven ze slechts op als behoorende tot de geschiedenis.

De onderzoekingen, welke wij hier uitvoerig mogen laten volgen, zijn die van BERZELIUS (1), waaruit hij een aanzienlijk deel der equivalent-getallen heeft afgeleid en die hij met bewonderenswaardige nauwkeurigheid heeft verrigt.

Hij oxydeerde, om het zuurstofgehalte der oxyden te bepalen, lood met salpeterzuur tot nitras plumbi, dien hij door herhaalde kristallisatie van koper en zilver zuiverde.

A. Geel loodoxyde.

1). 10 gr. lood werden in zuiver salpeterzuur en om het spatten te vermijden, in eene schuins gehouden kolf opgelost. De oplossing werd in eenen gewogen platina kroes gegoten, voorzigtig uitgedampt en gegloeid. Zij gaven 10,77 gr. loodoxyde.

2). De proef werd nogmaals herhaald, maar nu werd in de kolf zelve uitgedampt en gegloeid. Het resultaat was 10,775 gr. loodoxyde.

(1) Versuch die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der unorganischen Natur mit einander verbunden sind, von BERZELIUS. GILBERT, B. 7. 1811. S. 249. Onder opzigt van BERZELIUS, door Dr. LEFFLER uit de Afhandl. i. Fysik, Kemi och Mineralogi, af HISINGER och BERZELIUS, Stockholm, 1810, B. 3, vertaald en door GILBERT omgewerkt. Ann. de Chimie, T. 78, 1811, p. 5, 105, 217. T. 79, p. 113, 233. T. 80, p. 5, 225.

3). De proef werd ten derden male en wel in eene glazen kolf met langen hals herhaald. Als het zout begon ontleed te worden, zette zich oogenblikkelijk aan den hals een weinig op meel gelijkend sublimaat af, en de dampen bezaten niet den reuk van zuiver salpeterzuur. Nadat de kolf in hare geheele lengte gegloeid was, bedroeg het gewigt van het geoxydeerde lood 10,78 gr., en derhalve iets meer dan in de vorige proeven; tevens was hierdoor het bewijs geleverd, dat een klein gedeelte van het loodoxyde door de dampen van het verdampende zuur medegevoerd werd.

4). 10 gr. lood werden in salpeterzuur opgelost, daarop met carbonas ammoniae gepraecipiteerd en het nederslag op een gewogen filtrum gebracht en goed uitgespoeld. Men verkreeg 12,9025 gr. carbonas plumbi. 12,77 Gr. werden daarvan in eenen gewogen platina kroes gegloeid; de rest was 10,64 gr. geel loodoxyde, wat voor de geheele massa 10,75 gr. geeft; of 100 d. lood hadden 7,5 d. zuurstof opgenomen. BERZELIUS vatte het vermoeden op, dat de koolzure ammoniak het lood niet geheel kon gepraecipiteerd hebben, weshalve hij zwavelwaterstofgas door de vloeistof van het praecipitaat en door het spoelwater liet strijken, maar zij werden hoegenaamd niet troebel.

5). De proef werd met 8 gr. lood op nieuw herhaald, en gaf 10,32 gr. carbonas plumbi, en daaruit 8,6 gr. geel loodoxyde; wederom hadden dus 100 d. lood 7,5 zuurstof opgenomen.

BERZELIUS meende, dat de door BUCHOLZ verrigte proeven geen juist resultaat gegeven hadden. 10 Gr. zuiver en in sterke hitte gedroogde carbonas plumbi gaven aan BERZELIUS in drie verschillende proeven 8,35 gr. geel oxyde, waaruit hij besluit, dat het lood in BUCHOLZ's proeven hoogstens 7,9% zuurstof opgenomen kan hebben.

Uit zijne proeven meent BERZELIUS met grond het besluit te kunnen trekken, dat het zuurstofgehalte van het loodoxyde is 7,75—7,8 en dat het gele oxyde dus zamengesteld is in 100 d. uit:

Lood	92,764	100,0
Zuurstof	7,236	7,8
	<hr/>	<hr/>
	100,000	107,8.

BERZELIUS geeft in een vervolg op zijne boven geciteerde

verhandeling nog het volgende op, hetwelk daar achter gevoegd is door GILBERT.

Hij analyseerde het gele oxyde nogmaals.

Om een volkomen rein lood te verkrijgen, liet hij nitras plumbi zoo dikwijls oplossen en kristalliseren, totdat de na het laatste aanschieten overblijvende moederloog, langzaam ingedroogd, volkomen wit bleef, en met carbonas ammoniae gedigereerd, bij doorvoeren van zwavelwaterstofgas geen koper aantoonde. Zeer dikwijls bevatte drie maal omgekristalliseerde nitras plumbi nog een niet onduidelijk spoor van koper. Het zuivere loodzout werd, met koolpoeder gemengd, in eenen hessischen kroes verbrand, en het verkregen lood, om het geheel vrij van aanhangende kool te verkrijgen, in eenen zuiveren kroes gedurende eenigen tijd gloeiend-vloeibaar gehouden. Het zoo verkregen lood gaf na oplossing in salpeterzuur geen spoor van eenig vreemd metaal te kennen.

Van dit zuivere lood werden 25 gr. in eene gewogen glazen kolf in zuiver salpeterzuur opgelost; de oplossing werd in de kolf ingedroogd en daarna gegloeid, totdat de lucht, welke door eene lange glazen buis uit de gloeiende kolf met den mond opzogen werd, geene salpeterzure dampen meer bevatte. De kolf had nu 26,925 gr. in gewigt toegenomen. Deze proef bevestigt derhalve de vorige en toont, dat het oxyde bestaat uit :

Lood	92,85	100,0
Zuurstof	7,15	7,7
	100,00	107,7

Het aeq. van lood wordt hieruit = 1298,7 berekend. J. DAVY (1) vond het loodoxyde zamengesteld uit 92,85 lood en 7,15 zuurstof, en verkreeg dus de procentische samenstelling van loodoxyde en alzoo het hieruit afgeleide aeq.-gewicht van lood gelijk aan dat van BERZELIUS.

Wij lezen op het eind van het stuk van BERZELIUS nog de opmerking, dat hij door berekening meent te vinden, dat wanneer deze getallen welligt het zuurstofgehalte te hoog aangeven, het toch niet lager dan 7,633 d. op 100 d. lood zijn kan. Verder zegt hij : »Es ist ein Uebel, dass die Körper, welche sich am

(1) Zie MEISSNER's Chem. Aeq. oder At. lehre, etc. II. S. 288, 1838.

meisten zu Grunddata für die Berechnungen schicken, gerade die geringste Menge Sauerstoff in sich aufnehmen, wodurch bei ihnen ein nicht zu vermeinender Irrthum verhältnissmässig bedeutender werden muss."

B. *Rood loodoxyde* (menie).

De menie, zooals die in den handel voorkomt, is door sulphas plumbi, basisch chloorlood, koperoxyde en kiezelzuur door BERZELIUS verontreinigd gevonden. Daarenboven komt er veel geel loodoxyde in voor.

Om het gele oxyde te verwijderen, digereerde hij fijngewreven menie met slappen gedestilleerden azijn, bij eene temperatuur van 20°, zoo lang de azijn zich er nog mede verbond. Daardoor werd het gele oxyde opgelost, zonder dat het zwakke zuur op het roode oxyde inwerkte, dat helder rood werd. Na wasschen en droogen bij sterke hitte werden 10 gr. van deze menie in eenen gewogen platina kroes gegloeid; zij verloren 0,29 gr. aan gewigt. Het overblijvende gele oxyde werd in azijn opgelost; zwavelzuur lood en kiezelzuur, die onopgelost terugbleven, wogen na gloeiing 0,135 gr. Tot de azijnzure oplossing werd nitras argenti gevoegd, en er werd daardoor 0,01 gr. chloorzilver neêrgeslagen; dit geeft een gehalte van 0,03 gr. basisch chloorlood; te zamen gerekend derhalve 0,165 gr., die geen rood loodoxyde waren. Alzoo hadden 9,835 gr. menie, 0,29 gr. zuurstof en 9,545 geel oxyde gegeven, of 8,855 gr. lood bevat. Deze laatste waren in de menie met 0,98 zuurstof verbonden geweest. Nu is:

$$8,855 : 0,98 = 100 : 11,07.$$

Derhalve nemen 100 d. lood, om in menie te veranderen, 11,07 d. zuurstof op, en de menie bestaat, volgens BERZELIUS in 1811, dus in 100 d. uit 90 lood en 10 d. zuurstof.

Dat echter dit oxyde niet geschikt is ter berekening van een aeq.-gewicht behoeft geen betoog. Wij hebben het hier alleen daarom opgenomen, omdat het in naauwen zamenhang staat tot het geheele onderzoek van BERZELIUS omtrent de oxyden van lood.

C. *Bruin loodoxyde.*

De met salpeterzuur gedigereerde menie geeft, zooals bekend is een bruin loodoxyde. Terwijl het salpeterzuur het gele oxyde oplost, en een deel van het roode in geel oxyde verandert, laat het behalve het bruine oxyde eene betrekkelijk groote hoeveelheid vreemde stoffen, vooral sulphas plumbi en kiezelaarde, onopgelost.

5 Gr. bruin oxyde, door uitwasschen van allen aanhangenden nitras plumbi bevrijd en op eene zandkapel, die tin smelten kon, gedroogd, werden in eenen gewogen platina kroes gegloeid en verloren daardoor 0,325 gr. zuurstof. De overblijvende 4,675 gr. geel oxyde, in azijn opgelost, lieten sulphas plumbi en kiezelaarde achter, die gegloeid 0,13 gr. wogen. De overige 4,545 gr. geel oxyde bevatteden 0,33 gr. zuurstof, of tot op 0,005 gr. dezelfde hoeveelheid, als het bruine oxyde door gloeijen verloren had. Alzoo nemen 100 d. lood, om in bruin oxyde veranderd te worden, dubbel zoo veel zuurstof op, als er in geel oxyde voorkomt en het bruine loodoxyde bestaat dus uit:

Lood.	86,51	100,0
Zuurstof.	13,49	15,6
	<u>100,00</u>	<u>115,6</u>

Derhalve bezitten de 3 oxyden van lood hoeveelheden zuurstof, die tot elkaar staan als $1 : 1\frac{1}{2} : 2$.

Wij mogen hier nog invlechten eene verbinding van lood met zwavel, die tegelijker tijd met de oxyden door BERZELIUS is onderzocht. Hij vond in 3 proeven het zwavellood zamengesteld uit (wij zullen hier de uitvoerige beschrijving zijner methode achterwege laten):

Lood.	86,51	100,0
Zwavel.	13,49	15,6
	<u>100,00</u>	<u>115,6</u>

en bij eene andere proef.

Lood.	86,44	100,00
Zwavel.	13,56	15,42
	<u>100,00</u>	<u>115,42</u>

Nemen wij hieruit als gemiddelde voor de hoeveelheid zwavel, die zich met 100 d. lood verbindt, 15,5 d., en stellen wij het aeq.-gew. van S = 200, dan verkrijgt men een aeq.-gewicht voor lood = 1290,32.

BERZELIUS vond (1) in zijne genoemde proeven, dat 100 d. metaal zich in zijne drie bekende oxyden verbonden met 7,7—11,07 en 15,6 zuurstof (2). Deze getallen staan tot elkaâr als 2, 3, 4 of als $1 : 1\frac{1}{2} : 2$. Verder heeft BERZELIUS aangetoond, dat de donkere en zwartachtige oppervlakte, die het lood verkrijgt, als het aan vochtige lucht wordt blootgesteld, een prot-oxyde van dit metaal is. Het gele oxyde moet derhalve volgens hem $\text{Pb} + 2\text{O}$ zijn en een maatdeel lood moet dus 2597,4 wegen. Neemt men evenwel daarvoor de zamenstelling PbO en voor het laatste der beide andere oxyden de formule PbO^2 , dan wordt het aeq.-gew. van lood in het eerste geval = 1298,70 en voor het andere oxyde = 1282,05.

Ofschoon het onloochenbaar is, dat men bij vergelijking met later door hem gevonden cijfers, de naauwkeurigheid der bepalingen van BERZELIUS van het gele oxyde in 1811 moet bewonderen, is het echter uit latere herhaalde onderzoekingen gebleken, dat hij het zuurstof-gehalte van loodoxyde eenigzins te hoog gevonden had, wat wij zoo even breedvoeriger zullen ontvouwen.

Voordat wij echter daartoe overgaan, moeten nog eenige proeven van DOEBEREINER vermeld worden, welke, zooals straks nader blijken zal, verre van de waarheid verwijderd, echter geschiedkundig belang bezitten, daar zij tot eene geheele reeks van onderzoekingen aangaande eenige aeq.-gewigten behooren. DOEBEREINER (3) heeft voor zijne stöchiometrische tabellen: *Darstellung der Verhältnisszahlen der irdischen Elemente etc.*, onder meer andere ook de volgende proeven met lood verrigt, welke wij kort vermelden zullen.

A. 1000 grein scheikundig zuiver lood werden in salpeterzuur opgelost. De vloeibare verbinding werd door langzaam uitdampen van water bevrijd, en, nadat zij geheel in vasten toestand

(1) Hij deelt deze ook mede in: SCHWEIGGER's Journal, 1818, B. 22. S. 330. BERZELIUS, Gewicht der elementairen Maasstheile, u. s. w. Aus dem Engl. übersetzt, mit Anm. von Dr. BISCHOF.

(2) In 1818 geeft BERZELIUS hiervoor de cijfer 7,7—11,55 en 15,4 op, terwijl hij hiermede bedoelt de analyses, die wij zoo even uitvoerig hebben vermeld. Van waar dat verschil is niet duidelijk, te meer daar er in zijne vroegere berekeningen geene fouten schuilen.

(3) SCHWEIGGER's Journ., B. 17, 1816. S. 241. Stöchiometrische Untersuchungen.

was gebragt, 3 uren lang aan eene temperatuur van 100° — 120° R. blootgesteld. Er waren 1590 grein watervrij salpeterzuur loodoxyde gevormd. Dit getal door 10 gedeeld geeft 159, waarin 100 lood + 59 zuurstof en salpeterzuur bevat moeten zijn.

B. 318 (2×159) grein van het watervrije salpeterzuur loodoxyde werden in een buisvormig kolfje, van moeilijk smeltbaar glas, langzamerhand tot gloeiens verhit. Het zout werd bij deze temperatuur ontleed, onder ontwikkeling van salpeterigzuur en zuurstof, zonder spatten of verknappen, daar het watervrije poedervormig geweest was en liet geel loodoxyde achter, hetwelk gedeeltelijk schilferig geworden was en juist 215 grein woog.

C. 100 grein fijn verdeeld loodmetaal werden met 30 grein poedervormige zwavel gemengd en in eene glazen buis tot gloeiens verhit. Een gedeelte van de zwavel verbond zich onder lichtontwikkeling met het lood; een ander gedeelte vervlugtigde. Het ontstane zwavellood woog 115 grein. Het werd fijngewreven en nogmaals met eene nieuwe hoeveelheid zwavel gegloeid; zijn gewigt was na geeindigd gloeijen en na bekoeling niet vermeerderd en het was dus met zwavel verzadigd.

Uit de proeven B en C volgt:

1) dat 100 lood 7,5 zuurstof opnemen, om basisch, d. i. in zuren volkomen oplosbaar oxyde te vormen.

2) dat in 159 nitras plumbi 107,5 oxyde en 51,5 (watervrij) salpeterzuur bevat zijn.

3) dat 100 lood op pyro-chemischen weg 15 zwavel tot zich nemen en

4) dat derhalve het getal, dat het lood aanduidt, 100 zijn zal, wanneer men de zuurstof door 7,5 en de zwavel door 15 uitdrukt.

Verder onderzocht DOEBEREINER nog verbindingen van lood en zwavel en vond er eene bestaande uit 100 lood en 30 zwavel, welke met het rood-bruine oxyde van lood volgens hem overeenkomt.

Verder toonde DOEBEREINER aan, dat er geene verbinding bestaat van zwavel met loodoxyde en onderzocht hij ook chloorlood, dat hij zamengesteld vond uit 100 lood en 32 chloor. De verdere onderzoekingen van DOEBEREINER laten wij hier achterwege, omdat zij voor ons doel van geen belang zijn.

Berekenen wij de door hem gevonden cijfers van het loodoxyde voor de zuurstof = 100, dan vinden wij voor aeq.-gew. van het

lood het getal 1346,66. Wanneer wij de chloorverbindingen berekenen en voor chloor het aeq.-gew. 443,2 (Marignac) stellen, dan verkrijgt men het getal 1385,00 voor aeq.-gewicht van lood. — Vooreerst wijken beide getallen zoo ver van elkaar af en buitendien verschillen zij zóó van al de door andere scheidkundigen gevonden getallen, dat wij de methode hier niet verder behoeven te onderzoeken en de cijfers van DOEBEREINER verder buiten rekening kunnen laten.

BERZELIUS (1) heeft in 1818 nogmaals de zamenstelling van loodoxyde onderzocht. Hij heeft dat toen op de volgende wijzen verrigt.

1. *Regtstreeksche analyse.* BERZELIUS bragt zuiver, kort te voren gegloeid loodoxyde in eene kleine, glazen ballon, welke voor de lamp uit eene barometerbuis geblazen was; de bol werd in de vlam eener alcoholamp verhit, terwijl een stroom van zuivere waterstof, uit gedestilleerd zink met verdund zwavelzuur of zoutzuur ontwikkeld, daardoor werd gevoerd. Het oxyde werd door de waterstof geheel zwart gekleurd, en verkreeg eene loodgrijze kleur; het vormde langzamerhand kleine kogeltjes op het glas en smolt, na verloop van een paar uren, tot eenen vloeibaren, volkomen gereduceerden regulus zamen. Gedurende de bewerking ontweek er water, gevormd door de waterstof en de zuurstof van het oxyde. Het valt in het oog, zegt BERZELIUS, dat de eenige mogelijke fout, welke de proefnemer hierbij begaan kan, slechts in meer of minder naauwkeurig wegen kan bestaan.

BERZELIUS deed op de beschreven wijze drie proeven :

1). 21,9425 gr. loodoxyde gaven 20,3695 gr. loodmetaal, of 100 d. lood waren met 7,7223 d. zuurstof verbonden.

2). 10,8645 gr. loodoxyde gaven 10,084 gr. loodmetaal, of 100 d. lood waren met 7,74 d. zuurstof vereenigd.

3). 11,159 gr. loodoxyde gaven 10,359 gr. lood, of 100 d. lood waren met 7,7228 d. zuurstof verbonden.

Van deze proeven komen de 1^e en 3^e tot in het 4^e cijfer

(1) Versuche die Zusammensetzung verschiedener unorganischer Körper näher zu bestimmen, zur genauern Entwicklung der Lehre von den chemischen Proportionen. SCHWEGGER's Journal, 1818, B. 23. S. 98. Uit de Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineralogi, 4. onder opzigt van BERZELIUS, vertaald door CARL PALMSTEDT in Stockholm. Ook in: Ann. de Chimie et de Physique, T. 11. p. 67. Later heeft BERZELIUS deze proeven nogmaals verkort opgegeven in POGG. Ann. E. 8. S. 184, 1826.

overeen. De andere wijkt reeds in het 3^e cijfer af; evenwel zegt BERZELIUS, dat hij bij deze proef het zorgvuldigst te werk ging en alles op twee verschillende balansen woog.

2. *Onderzoek van nitras plumbi.* 100 d. drooge nitras plumbi gaven na gloeijen 67,31 d. loodoxyde. Neemt men nu in het salpeterzuur 2 vol. stikstof en $2\frac{1}{2}$ vol. zuurstof aan en 5 maal meer zuurstof dan in de basis, dan moeten 100 d. lood met 7,7448 d. zuurstof in het loodoxyde vereenigd zijn.

3. *Onderzoek van chloorlood.* Gesmolten chloorlood werd tot een fijn poeder gewreven, gewogen en in kokend water opgelost, waarbij een basisch zout terugbleef, dat op een filtrum verzameld, gewasschen, gewogen en van het gebezigde loodzout afgetrokken werd. Van 100 d. opgelost chloorlood werden 103,35 d. chloorzilver verkregen; dit zout bestaat alzoo uit 19,74 chloor en 80,26 lood en in dit geval bestaat het loodoxyde uit 100 d. lood en 7,7316 d. zuurstof.

4. *Onderzoek van koolzuur loodoxyde.* Te dien einde bereidde BERZELIUS nitras plumbi, welke in water opgelost werd en waartoe carbonas sodae (door verbranding van tartras sodae verkregen) of carbonas ammoniae, beide in overvloed, gevoegd werd, waardoor een praecipitaat ontstond, dat met zuiver water uitgewasschen werd. Het koolzure loodoxyde werd bij eene temp. van iets meer dan 100° sterk gedroogd, in eene gewogen glazen retort door gloeijen ontleed, en het gas door eene gebogen, met chloorcalcium gevulde glazen buis geleid. Het ontwikkelde gas had in beide gevallen eenen empyreumatischen reuk, welke het sterkst was bij het gebruik van carbonas ammoniae en die duidelijk aan hertshoornolie deed denken. Daarom sublimeerde hij op nieuw eene hoeveelheid salmiak en bereidde daarvan carbonas ammoniae, door carbonas potassae; maar hij behield den beschreven reuk, ofschoon die van geenen invloed bij de weging schijnt geweest te zijn.

Hij verkreeg na het gebruik van het praecipitaat met

	Carbonas sodae.	Carbonas ammoniae.
Koolzuur	16,442	16,447
Lodoxyde	83,333	83,333
Vochtigheid in de buis	0,225	0,220 (1)

(1) Zie SCHWEIGER, B. 21. S. 324. Het hier opgegeven water moet hydraatwater zijn, en derhalve in de rekening opgenomen worden.

De resultaten dezer proeven verschillen eerst in het 6^e cijfer, en komen derhalve waarschijnlijk zeer nabij de waarheid. 100 d. koolzuur werden dus door 506,823 d. loodoxyde verzadigd; wanneer derhalve het koolzuur 2 maal meer zuurstof bevat, dan het loodoxyde, en volgens de wegingen van BIOT van zuurstof en koolzuur, 72,625% zuurstof bevat, dan volgt uit de analyse van carbonas plumbi, dat 100 d. lood 7,7218 d. zuurstof opnemen.

Intusschen is het uit onderzoekingen van mijnen Vader gebleken (1), dat op de wijze van BERZELIUS geen onzijdige carbonas plumbi kan verkregen worden en deze dus geene juiste uitkomsten geven kan. Bovendien is de hier aangenomen samenstelling van CO^2 onjuist.

Uit de proeven van BERZELIUS volgt dus, dat zich verbinden met 100 d. lood:

7,7218	»	zuurstof (uit de proef met carbonas plumbi).
7,7223	»	(reductie met waterstof).
7,7228	»	(reductie met waterstof).
7,7316	»	(uit de proef met chloorlood).
7,7400	»	(reductie met waterstof).
7,7448	»	(uit de proef met nitras plumbi).

Deze getallen toonen, dat 100 d. lood niet volkomen 7,75 d., maar meer dan 7,72 d. zuurstof opnemen. 3 Proeven verschillen eerst in het vierde cijfer en 2 in het vijfde. BERZELIUS neemt dus als middelgetal uit zijne proeven, dat 100 d. lood zich met 7,725 d. zuurstof tot oxyde verbinden en dan is het loodoxyde zamengesteld uit:

Lood.	92,829	100
Zuurstof.	7,171	7,725

en is het aeq.-gew. van lood, wanneer wij dat daaruit berekenen = 1294,489.

Dit getal is door latere zeer nauwkeurige proeven van BERZELIUS in allen deele bevestigd en waarlijk blijkt het ook uit de groote overeenstemming der door hem uit verschillende verbind-

(1) Bulletin des sciences physiques et naturelles en Néerlande, par F. A. W. MIQUEL, G. J. MULDER et W. WENCKEBACH. 1839, p. 302. Sur le carbonate et l'hydrate de plomb, par G. J. MULDER.

dingen afgeleide hoeveelheid zuurstof, die zich met 100 d. lood verbindt, dat hij juiste resultaten moet gevonden hebben.

In tijdsorde volgen op de onderzoekingen van BERZELIUS eenige bepalingen van LONGCHAMP (1). Hij heeft menie onderzocht en geeft op, dat die zamengesteld zou zijn uit twee oxyden PbO (lithargyrium) en PbO^2 (bruin oxyde); terwijl hij vergeet, zooals wij te regt in eene noot van de redactie van het opgegeven fransche tijdschrift aan het einde van zijn stuk lezen, dat gewone menie een mengsel is en geene constante samenstelling heeft (2).

Hij geeft voor de samenstelling der oxyden op:

	Lood	Zuurstof.
PbO . . .	92,989 (3)	7,171
PbO^2 . . .	86,620	13,380

en berekent hieruit voor aeq.-gew. van het lood het getal 1394,5, hetwelk wij er onmogelijk uit hebben kunnen bekomen.

Het eerste oxyde, dat echter in geenen deele de door LONGCHAMP gegeven samenstelling kan hebben, geeft 1296,75 en het tweede 1295,51. Neemt men 92,829 voor 92,989, dan verkrijgt men 1294,5, = ongeveer het aeq. van BERZELIUS.

De onderzoekingen van LONGCHAMP zijn klaarblijkelijk faulief; de door hem opgegeven analytische data zijn in het oogvallend onjuist en het is dus ook niet te verwonderen, dat men zijn aeq.-gewicht in niet een enkel leerboek der scheikunde en in niet een enkel tijdschrift vindt overgenomen.

De beste bepalingen, die nader omtrent het aeq.-gewicht van lood verrigt zijn, en die eene groote naauwkeurigheid bezitten, zijn al wederom van BERZELIUS (4). Hij heeft bij gelegenheid

(1) Ann. de Chimie et de Phys. 1827. T. 34. p. 105. Sur le nombre des oxides de plomb; détermination du poids de l'atome de plomb. Zie BERZELIUS, Jahresber., B. 8. S. 115. 1829.

(2) Scheik. Onderz. Deel. V. bl. 410. Over de samenstelling van menie, door G. J. MULDER.

(3) Waarom hij hier 92,989 en niet 92,829 lood, zooals BERZELIUS, opgeeft, wordt door hem niet vermeld. Buitendien is $92,989 + 7,171 = 100,160$ en niet $= 100,000$.

(4) POGG. Ann. B. 19. S. 310. 1830. Ueber die Zusammensetzung der Weinsäure und Traubensäure, (JOHN'S Säure aus den Vogesen), über das Atomgewicht des Bleioxyds, nebst allgemeinen Bemerkungen über solche Körper, die gleiche Zusammensetzung, aber ungleiche Eigenschaften besitzen. Ook in: Ann. de Chim. et de Phys. T. 26. p. 113. Composition de l'acide

van een onderzoek omtrent de zamenstelling van wijnsteen- en druivenzuur, meêgedeeld, zooals hij zelf in zijn stuk zegt: *abermalige Versuchen über das Atomengewicht des Blei's und seines Oxyds*. Dit was voor de derde maal, dat BERZELIUS proeven omtrent het aeq.-gewicht van lood nam. Hij heeft dat onderzoek in alle naauwkeurigheid uitvoerig beschreven en voor wij den hoofdinhoud daarvan opgeven, wenschen wij een gedeelte uit de inleiding aan onze lezers meê te deelen, dat wel meer in het oog gehouden worden mogt. Hetgeen wij bedoelen luidt: »Man hat in neuerer Zeit stark angefangen, diesen (d. i. het meêdeelen der regtstreeksche wegingen) für die Beschreibung einer jeder Untersuchung so höchst wichtigen Punkt zu vernachlässigen, und, mit kurzer Andeutung der Methode, nur das wissenschaftliche Resultat anzugeben. Dies kürzt zwar die Aufsätze bedeutend ab, und erleichtert den Zugang zu den Resultaten für jeden Leser, der sie nicht näher zu prüfen beabsichtigt. Allein Derjenige, welche seine etwaigen Zweifel zu heben wünscht, sieht sich dazu aller Mittel beraubt, und es bleibt ihm nur übrig, die Versuche zu wiederholen, wozu es aber oft an Zeit und Gelegenheit fehlt. Eine detaillirte Beschreibung der Vorrichtungen, der befolgten Vorsichtsmasregeln und der unmittelbar erhaltenen Resultate, hat den Zweck, den Leser so nahe wie möglich in die Lage zu versetzen, als wäre er bei den Versuchen zugegen und könnte selbst über sie sein Urtheil abgeben.»

BERZELIUS gaat voort met het weêrleggen der meening, dat bij de reductie van een metaaloxijde door waterstofgas zulke naauwkeurige resultaten zouden verkregen worden, dat men daardoor de vraag zou kunnen beantwoorden, of het aeq.-gewicht van het onderzochte metaal een veelvoud van dat der waterstof is of niet. Alleen de omstandigheid, dat er zoo weinig te onderzoeken stoffen bestaan, die geene inmengselen bevatten of gedeelten van de stoffen, waaruit zij afgescheiden werden, is dikwijls van groot belang.

Hij was van meening geweest, dat gekristalliseerde nitras plumbi, welke in eenen platina kroes tot aan de volkomen ont-

tartrique, etc. Zie ook: Jahresbericht, etc. 1832. S. 286. B. 11. — Pharm. Central Blatt 1831. S. 64. Oorspronkelijk in: Kongl. Vetensk. Acad. Handl. 1830.

leding van het salpeterzuur gegloeid was, een volkomen zuiver loodoxyde zou geven; maar als dit oxyde met waterstofgas gereduceerd, en het lood in salpeterzuur opgelost werd, bleven er schilfertjes achter, die platina-metaal bleken te zijn. Wel was de hoeveelheid daarvan uiterst gering, maar wanneer men tot op de laatste cijfers wenscht te vertrouwen, moet ook de geringste inneming vermeden worden. Ook gouden en zilveren kroezen werden geoxydeerd en met het loodoxyde verbonden, zelfs wanneer men het zout bij kleine hoeveelheden in den vooraf gloeiend gemaakten kroes bragt; ook is het zoo verkregen loodoxyde sterker met het vreemde metaal verontreinigd, dan wanneer het gloeijen in eenen platina kroes geschiedt. BERZELIUS werd er daardoor toe geleid, om carbonas plumbi te gebruiken, deels uit acetas, deels uit nitras plumbi gepraecipiteerd en wel, om elk innengsel van de hierbij gebruikte koolzure soda te verhoeden, niet tot volkomen ontleding van het zout; maar niettegenstaande het volkomen uitwasschen van het praecipitaat, lag het verkregen aeq.-gewicht tusschen 1303,5 en 1306, en als het lood met zuiver water overgoten werd, werd daarin koolzure soda gevonden. Koolzure ammonia, om te praecipiteren gebruikt, zou dit bezwaar niet opgeleverd hebben. Maar deels is het moeilijk, tenzij men bijzondere zorg bezigt, het genoemde zout vrij van alle sporen van chloor-ammonium en sulphas ammoniae te bekomen, deels kan ook bij het uitgloeijen van het oxyde, de waterstof der ammonia een weinig suboxyde doen ontstaan, hetwelk, ofschoon niet zichtbaar, het resultaat merkelyk verandert.

Op de volgende wijze is het BERZELIUS gelukt, een volkomen zuiver loodoxyde te verkrijgen. Salpeterzuur loodoxyde werd in eenen platina kroes gegloeid, totdat er alleen loodoxyde aanwezig was, dan tot poeder gewreven en eenige uren lang met het dubbele gewigt aan neutraal salpeterzuur loodoxyde en met water gedigereerd; daarna werd de vloeistof afgegoten. Het loodoxyde, hetwelk in half salpeterzuur loodoxyde, $2\text{PbO}, \text{NO}^5$, veranderd was, werd nu in kokend water opgelost, de oplossing kokend heet gefiltreerd en bekoeld, waarbij het zout in fijne, schubvormige kristallen aanschoot. Deze werden verzameld, gewasschen, tot eene zamenhangende massa zamengedrukt en gedroogd. De moederloog van deze kristallen bevatte een nog basisch zout,

hetwelk bij vermengen met eene oplossing van het neutrale zout neêrviel, waartoe voor deze proef de in den aanvang dezer bewerking afgegoten vloeistof gebruikt werd. Het nieuwe praecipitaat, dat poedervormig was, werd op een filtrum gebragt en, nadat het uitgedropen was, nog vochtig een platina kroes eene halve streep dik inwendig daarmede bestreken. Dit bedeksel was, nadat het was gedroogd, zeer vast aan den kroes gehecht. Daar dit basische zout bij de temperatuur, die tot zijne geheele ontleding noodzakelijk is, niet smelt, zoo vormt er zich op deze wijze een kroes van loodoxyde, welke wel aan de plaatsen van aanraking met het platina, platina bevat, maar dit platina-gehalte niet aan het inwendige meêdeelt. In den alzo ingerigten kroes werd het basische zout gebragt, in enkele stukken, opdat het na het einde der gloeiing, zonder met het oxyde van het inwendige bedeksel vermengd te zijn, uit den kroes genomen zou kunnen worden. Bij het branden werd de kroes in eenen nog grooteren, bedekten kroes geplaatst, en de laatste tusschen kolen tot aan de roode gloei-hitte verwarmd, bij welke temperatuur het loodoxyde niet smelt. Men ontwaart zeer gemakkelijk, wanneer het loodzout volkomen ontleed is, want het verandert eerst in menie, dat in de gloei-hitte bijna zwart schijnt, en waarvan men ook het laatste spoor duidelijk herkennen kan. Nadat dit verdwenen was, werd de hitte nog ruim een half uur lang onderhouden, en dan de kroes er uitgenomen. Het verkregen oxyde was schoon citroengeel en niet in het minst met het bedeksel zamengehecht. Het bezat nog de gedaante der ontlede kristalschubben. Het lostte in verdund azijnzuur op, zonder in het minst zijne kleur te veranderen of eenige rest achter te laten, ten bewijze, dat het geene menie bevatte. De oplossing werd ook niet door nitras argenti troebel.

Als het oxyde in salpeterzuur opgelost en met zwavelzuur gepraecipiteerd, de gefiltreerde zure vloeistof afgedampt en op die wijze het zuur verjaagd werd, bleef er sulphas plumbi terug, waaruit water geen spoor van een koperzout uittrok, en het water werd door bijtende ammoniak noch gekleurd noch gepraecipiteerd. Het uit het oxyde met waterstof gereduceerde lood lostte zonder overschot in salpeterzuur op. Het oxyde was derhalve zuiver.

Het oxyde werd in stukken, niet in poeder, in eenen, uit eene barometerbuis geblazen glazen bol gebragt en hierin gewogen. Om alle vochtigheid te verdrijven, werd de bol boven eene spirituslamp verhit, totdat het oxyde eene donker oranje-roode kleur aangenomen had, dan een stroom watervrije lucht daardoor gevoerd en hiermede tot op bekoelen voortgegaan, waarop de lamp verwijderd werd. Het oxyde had nu zijne vroegere citroen-gele kleur weder aangenomen, ten bewijze, dat er geene menie was gevormd, waartoe ook bovendien de temperatuur niet hoog genoeg was. Het op deze wijze bereide oxyde is ongemeen weinig hygroskopisch, daar 13—14 gr. hoogstens $1\frac{1}{2}$ —2 milligr. vochtigheid bevatteden.

Het waterstofgas werd door middel van gedestilleerd zink en zwavelzuur ontwikkeld, eerst door eene oplossing van loodoxyde in bijtende potasch gevoerd en daarna in eene buis, welke grof korrelige potasch-hydaat bevatte. Bij den aanvang der bewerking en totdat ongeveer $\frac{2}{3}$ gereduceerd was, werd de temperatuur niet zoo verhoogd, dat de bodem van den bol gloeide. Wanneer deze voorzigtigheidsmaatregel niet genomen wordt, dan vereenigt zich eene zekere hoeveelheid loodoxyde met het glas en wordt naderhand niet gereduceerd. Om deze reden werd dan ook het oxyde in stukken in den bol gebragt, welke het glas slechts op enkele plaatsen aanraken, terwijl het waterstofgas er vrij om heen strijken kon. De eerste inwerking van het waterstofgas bestaat daarin, dat het oxyde in suboxyde verandert, waarbij de stukken donker-grijs worden, overigens hunnen vorm en hunne grootte behouden, niettegenstaande de temperatuur hooger is, dan tot smelten daarvan noodig zou zijn, wanneer deze grijze stukken uit lood-metaal bestonden. In den beginne, als het glas aan den bodem begint te gloeijen, ziet men kleine looddruppeltjes ontstaan, waarbij de stukken langzamerhand in eenzinken en ten slotte in vloeibaar lood veranderen. Van de onder aangevoerde geanalyseerde hoeveelheden loodoxyde waren alleen twee in eene en dezelfde bewerking bereid; elk der overigen was voor zich bereid, opdat niet eene fout in de bereiding van het oxyde eene constante fout in alle analyses ten gevolge zou hebben; wat gemakkelijk kan plaats hebben, wanneer men tot verschillende analyses eene terzelfder tijd bereide stof bezigt.

BERZELIUS vond de volgende cijfers :

N ^o .	Loodoxyde in grammen.	Lood.	Zuurstof.	Aeq.-gew. van het lood.	Lood en Zuurstof in procenten.	
					Lood	Zuurstof
1	6,6155	6,1410	0,4745	1294,202	92,8275	7,1725
2	8,0450	7,4675	0,5775	1293,174	92,8222	7,1778
3	13,1465	12,2045	0,9420	1295,695	92,8346	7,1654
4	14,1830	13,1650	1,0180	1293,222	92,8224	7,1776
5	14,4870	13,4480	1,0390	1294,315	92,8201	7,1779
6	14,6260	10,5775	1,0485	1294,946	92,8314	7,1686
			Gemiddeld	1294,259	92,8277	7,1723

Deze resultaten, welke tusschen ongeveer 1293 en 1296 liggen, schijnen te bewijzen, dat het aeq.-gewicht tusschen deze beide cijfers ligt. Het gemiddelde uit deze nieuwe proeven wijkt zoo weinig af van het cijfer, dat BERZELIUS vroeger verkreeg, namelijk 1294,489, dat hij het voor niet noodig hield, om het te veranderen.

Wanneer het aeq. van waterstof 12,5 is, dan zou het aeq.-gewicht van lood, als het een veelvoud hiervan was, of 1287,5 of 1300 moeten zijn. En wanneer een dezer getallen het juiste was, dan hadden volgens BERZELIUS zijne resultaten om die getallen moeten oscilleren, in plaats van zulks te doen om een getal, dat tusschen de beide genoemden ligt.

Neemt men het aeq.-gew. = 1300 aan, zooals het gewoonlijk door hen geschiedt, welke alle aeq.-gewigten als veelvouden van dat der waterstof aannemen, dan zou, bij een aeq.-gew. van koolstof = 75 (hetgeen sommigen in 1831 reeds aannamen) het aeq.-gew. van wijnsteenzuur loodoxyde 2225 zijn (wijnsteenzuur = 825). BERZELIUS vond daarvoor 2225,207. De analyse van tartras plumbi moest dus volgens BERZELIUS uitmaken, welke wijze van beschouwen der waarheid het meest nabij komt, want tartras plumbi bevat :

	Volg. het aeq.-gew. van BERZELIUS.	Volg. de aeq.-gew. veelv. van dat der waterstof.
Loodoxyde	62,668	62,913
Wijnsteenzuur	37,338	37,087

(Het aeq.-gewicht van wijnsteenzuur is, volgens BERZELIUS,

= 830,709) (1). Het gemiddelde resultaat der analyses wijkt in de hoeveelheid van het loodoxyde van beide af, alleen van het eerste slechts om 0,00075, daarentegen van het laatste om 0,0017, zoodat de afwijking reeds op een cijfer valt, hetwelk in

(1) BERZELIUS analyseerde tartras plumbi, door het zout bij 100° C. in eenen luchtstroom te droogen, die door eene lange, met gesmolten en grofgekorreeld chloorcalcium gevulde buis ging, daarop onder voortdurend overvoeren van dien luchtstroom tot de gewone temperatuur te laten bekoelen, en dan op een gewogen horologieglas te wegen. Dit werd door eene spirituslamp verhit en wel zoo, dat het loodzout in een punt aan den rand begon te gloeijen, waarna de hitte dan verminderd werd, terwijl de verbranding van de aangestoken plaats daarna langzaam voortging. Na geëindigde verbranding werd de massa, opdat er geene onverbrande kool zou terugblijven, tot beginnende gloeijing verhit, daarop bekoeld en gewogen. De gebrande rest was een mengsel van lood of suboxyde hiervan met loodoxyde. Wanneer men de massa met verdund azijnzuur overgoot, loste het loodoxyde het eerst op en dan, wanneer er meer azijnzuur toegevoegd werd, bakte het van te voren poedervormige suboxyde tot eene zamenhangende massa van gereduceerd lood samen; deze werd goed met water uitgewasschen, in een waterbad gedroogd en gewogen. Voor 100 d. gereduceerd lood werden 7,725 d. als weggegane zuurstof bij het overblijvende opgeteld.

Het volgende tabellarische overzicht geeft de resultaten van 4 analyses. De laatste regel bevat het gemiddelde.

Verbrande hoeveelheid.	Rest.	Lood-metale.	Toegevoegde zuurstof.	Gezamenlijke rest.	Procentische samenstelling.	Loodox. Acad. tart.
2 Gr.	1,2120	0,5500	0,042488	1,25449	62,7245	37,2755
2 „	1,2025	0,6710	0,051835	1,25434	62,7170	37,2830
2 „	1,1945	0,7860	0,060720	1,25522	62,7610	37,2390
2,8873	1,7390	0,9465	0,073120	1,81212	62,7618	37,2382
8,8873				5,57617	62,7431	37,2569

Daar het aeq.-gewicht van loodoxyde 1394,5 is, vervolgt BERZELIUS; zoo verkrijgt men dat van acad. tartaricum uit de evenredigheid:

$$62,7431 : 37,2569 = 1394,5 : x$$

$$x = 828,05.$$

Uit de analyse van acad. tartaricum, waaruit bleek, dat het zuur bevatte:

Waterstof 3,0045

Koolstof 36,8060

Zuurstof 60,1895

100,0000,

volgde een aeq.-gewicht = 830,709.

Om te vinden, waaraan het verschil lag van 828,05 en 830,709, bepaalde BERZELIUS het aeq.-gewicht van lood op nieuw; wat wij hierboven reeds opgaven.

de resultaten van eene eenigzins goede analyse constant zijn moet, namelijk op die, welke het duizendste deel der geanalyseerde hoeveelheid uitdrukt. Het moest alzoo voor hoogst waarschijnlijk, zoo niet voor volkomen bewezen gehouden worden, dat het aeq.-gewicht van loodoxyde kleiner dan 1400, en dat van het acid. tartaricum grooter dan 825 was. Van waar deze afwijking met de berekende samenstelling van tartras plumbi, is niet gemakkelijk te beslissen. Beproeft men volgens de analyse van tartras plumbi uit het aeq.-gewicht van acid. tartaricum dat van het lood (1) te berekenen, dan vindt men het = 1298,97.

BERZELIUS kwam op het denkbeeld, of er ook lucht in het loodoxyde zou gecondeneerd zijn, terwijl deze slechts het dubbele volumen van het oxyde behoefde te bedragen, om zulk eene verandering in het resultaat voort te brengen.

Hij drukte daarom 5 gr. van dit oxyde op den bodem van eene gegraduateerde buis, vulde deze met kwik en keerde haar boven eenen kwikbak om. Daarop bragt hij er 4 cub. centim. water in; het oxyde, wat daarin neêrzonk, vermeerderde het volumen van het water niet geheel om 4,6 cub. c. De door het loodoxyde van te voren ingenomen ruimte werd om 0,6 cub. centim. verminderd. De rest was de tusschen het oxyde bevatte lucht. Als tot de oplossing van het loodoxyde eenig verdund azijnzuur gebragt werd, ontstond eene zeer zwakke, maar voortdurende ontwikkeling van uiterst kleine luchtblazen, welke langzaam opstegen en eindelijk verzameld, 1,1 cub. c., of ongeveer het dubbele volumen van het oxyde bedroegen. Daar evenwel de luchtcapaciteit der hierbij gebezigde vloeistoffen door de daarin gevormde en opgeloste loodsuiker aanzienlijk kon veranderd zijn, zoo kon aan dit resultaat geene groote waarde worden toegekend, vooral daar de lucht voor het grootste gedeelte uit het water en het gebezigde zuur kon afstammen.

Om dit resultaat te controleren, gaf BERZELIUS aan een' toestel, zooals die gewoonlijk ter reductie van loodoxyde door middel van waterstofgas gebruikt wordt, de inrigting, dat hij luchtledig gemaakt worden kon en het loodoxyde daarin zoowel, wanneer de toe-

(1) In het oorspronkelijke stuk van BERZELIUS staat *loodoxyde*, klaarblijkelijk in plaats van *lood*.

stel open, als wanneer de lucht er uitgepompt en de toestel dus gesloten was, gewogen worden kon. Het apparaat verloor, als het luchtledig gemaakt werd, 0,043 gr., welke het bij vulling met lucht weder aanwon; nadat 20,46 gr. loodoxyde daarin gewogen waren en het nogmaals luchtledig gemaakt was, verloor het 0,040. De drie milligr., welke de toestel nu meer woog, komen juist overeen met de grootte, om welke deze hoeveelheid loodoxyde in vacuo meer dan in de lucht wegen moet, wanneer wij het spec. gewigt van loodoxyde als 9,28 aannemen. Het is derhalve duidelijk, dat bij deze proef geene bepaalde hoeveelheid lucht in de poriën van het loodoxyde gecondenseerd gevonden werd, daardebol nogmaals 0,043 aan gewigt zou verloren hebben, wanneer het loodoxyde een aan zich zelf gelijk volumen lucht bevat en 0,046, wanneer die hoeveelheid het dubbel bedragen had.

Tot verder bewijs werd eene hoeveelheid van het aldus onderzochte oxyde in eenen platina kroes gesmolten en de gesmolten massa ter reductie met waterstofgas gebezigd. Het resultaat van deze proef is in de boven medegedeelde tabel onder N^o. 5, (bl. 36) vermeld. Het gereduceerde lood bleek echter platina te bevatten, want het liet, bij oplossing in zeer verdund salpeterzuur 0,0045 gr. platina-metaal terug. Als de zure oplossing met lood verzadigd werd, werd er geen platina meer neêr geslagen, ten bewijze, dat het salpeterzuur daarvan niets had opgelost. Wanneer het platina als oxydule in het loodoxyde voorhanden geweest was, dan bleef het in de tabel aangegeven resultaat geheel onveranderd; was het echter als oxyde aanwezig, dan werd het aeq.-gewigt = 1294,79 en derhalve slechts weinig grooter. De oorzaak van deze afwijking schijnt derhalve niet in het aeq.-gewigt van het loodoxyde te liggen.

Neemt men het aeq.-gewigt van het loodoxyde aan = 1387,5, wat de proef toch bepaald schijnt te weêrspreken, en dat van het acid tartaricum = 825, dan wordt de samenstelling van tartras plumbi:

62,712 loodoxyde en
37,288 acid tartaricum,

wat alzoo nader met het resultaat der analyse overeenstemt.

Het aeq.-gewigt van acid tartaricum schijnt dus grooter dan 825 te moeten zijn.

Uit het bovenstaande blijkt hoe verbazend veel moeite BERZELIUS zich gegeven heeft, om aan te toonen, dat het aeq.-gewicht van lood geen veelvoud is van dat der waterstof. Hij sluit zijne proeven met het volgende:

»Nach den bis jetzt angeführten Versuchen, die Hypothese über die Wasserstoffmultipla für wederlegt zu halten, würde eine unzulängliche Bekanntschaft mit der Schwierigkeit der Anstellung einer ganz genauen Analyse verrathen; allein da sich kein natürlicher Grund für diese Hypothese einsehen lässt, und da sie ihre Stütze hauptsächlich darin hat, dass zur Zeit ihrer Entstehung, eine grosse Menge von Analysen keine solche Genauigkeit besasz, als dass die Vergrösserung oder Verminderung der gefundenen Zahl auf ein gerades Multiplum vom Atomgewicht des Wasserstoffs ausserhalb der Grenzen der gewöhnlichen Beobachtungsfehler gefallen wäre; so sind wir zu dem Schluss berechtigt, dass diese Hypothese bis jetzt nicht oder wenigstens nicht hinlänglich von Thatsachen unterstützt wird, als dass man sie für richtig halten sollte, wie er sehr viele Chemiker, besonders in England, bisher gethan haben.²⁾

EDUARD TURNER (1) hield het verschil tusschen de door BERZELIUS bekend gemaakte cijfers (zuurstof = 8, lood = 103,42 en 103,64) voor te aanzienlijk, om de proef niet te herhalen. BERZELIUS had zijne resultaten op directe wijze door reductie van loodoxyde door middel van waterstofgas verkregen. Hier kunnen volgens TURNER gemakkelijk dwalingen ontstaan, eensdeels door de neiging van het loodoxyde, om zich met het kiezelzuur van de gebezigde glazen buis te vereenigen en zoo aan de reductie te ontsnappen, anderdeels ook door de gemakkelijheid, waarmede eene vervlugtiging plaats heeft, als eene gassoort over de oppervlakte van eene warme vloeistof strijkt; op gelijke wijze kunnen door het waterstofgas looddeetjes medegevoerd en daardoor schijnbaar te veel zuurstof verkregen worden. Om deze omstandigheden sloeg TURNER eenen anderen weg in, terwijl hij onder-

(1) LIEBIG's Ann. B. 13. 1835. S. 14. Experimental-Untersuchungen über einige Atomgewichte, (von dem Verfasser für die Annalen mitgetheilt). Phil. Transact., 1833. Pogg. Ann. B. 31. S. 637. Journ. f. prakt. Chem. B. 2. S. 278. 1834. Pharm. Centralblatt 1835. S. 474. Vroeger reeds in Phil. Mag. 1832. Aug. p. 109—112 en Pharm. Centralblatt 1832. S. 666.

zocht, hoeveel *sulphas plumbi* verkregen werd bij gegeven hoeveelheden van *lood-metaal* en *protoxydum plumbi*.

Verandering van lood-metaal in sulphat. Volkomen gereinigd metaal werd in eene toereikende hoeveelheid van een mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur, met 1 volumen water verdund, gebracht, de overvloed aan zuur in eene platina schaal verdampt, en de *sulphas plumbi* daarna in dezelfde schaal tot droog uitgedampt en boven eene *spiritusvlam* gegloeid. Het vat werd eerst met zijnen inhoud en daarna zonder dien nauwkeurig gewogen. Er werd zorgvuldig op gelet, dat er niets door spatten verloren ging en om de door de zuren en het water welligt aanbragte onreinheden te bepalen, eene gelijke hoeveelheid van het boven opgegeven mengsel verdampt, en het bij drooging verkregene (eenige *sulphas calcis* en potasch) = 0,03 van een grein, van het gewigt van den *sulphas plumbi* afgetrokken. Daar dezelfde stof vervolgens eenmaal als lood en daarna als *sulphas plumbi* gewogen moest worden, alzoo in verschillende digtheid, van 11,358 in het eene en van 6,298 in het andere geval, zoo moet men zich van het absolute gewigt in plaats van 't schijnbare bedienen, door tot het gewigt van elk der genoemde stoffen in de lucht het gewigt van de hoeveelheid lucht te voegen, die door haar verdrongen werd. Maar dit is alleen dan noodig, wanneer het verschil zich tot in de tweede decimaal uitstrekt.

TURNER vond als gemiddelde uit vele proeven aan *sulphas plumbi* uit een gegeven gewigt van lood metaal:

	Lood.	<i>Sulphas plumbi</i> .
BERZÉLIUS	100	146,401
TURNER	100	146,419
Aangenomen gemiddelde	100	146,41.

Verandering van loodoxyde in sulphaat. Bij de ontleding van neutralen *nitras plumbi* door hitte in eenen platina kroes werd deze aangetast en het protoxyde bevatte platina. Daarom werd het subnitraat gebezigd. Tot eene koude oplossing van het neutrale nitraat werd ammoniak in geringen overvloed gevoegd, het witte subnitraat gedroogd en in eenen platina kroes een uur lang rood gloeiend gehouden. Het verkregen oxyde was poedervormig, vrij van platina en schoon citroen-geel. Een bepaald gewigt hiervan werd in salpeterzuur opgelost, met zwavelzuur in

overvloed neêrgeslagen, en dan als boven behandeld, 164,766 grein loodoxyde gaven 223,448 sulphaat; alzoo bestond hier eene verhouding van 100:135,92. De sulphas plumbi was dus zamengesteld uit :

Protoxyd. plumbi.	164,766 grein	100	—	73,575
Zwavelzuur	59,177	»	35,92	— 26,425
	223,943		135,92	— 100,000.

Brengt men deze proef nu met de vorige in verband, waaruit volgde, dat 100 lood 146,41 sulphaat gaven, of dat 100 sulphaat 68,301 lood-metaal bevatteden; dan volgt daaruit, dat het oxyde bestaat uit :

Lood	68,301	103,6
Zuurstof	5,274	8
	73,575	111,6.

Voor aeq.-gew. van het lood volgt hieruit het getal 1295,05.

Volgens deze uitkomsten kan het aequivalent van het lood volgens TURNER zeker als 103 worden aangenomen; het kan volgens hem niet zoo hoog zijn, als eenige Engelsche scheikundigen het aannemen, daar volgens de bij deze gebruikelijke getallen 100 lood-metaal toereikend zouden zijn, om 146,16 sulphaat te vormen, in plaats van 146,41, zooals de proef leert; volgens de cijfers der genoemde scheikundigen, zouden 100 loodoxyde 135,72 geven in plaats van de gevonden hoeveelheid 132,92 sulphaat.

Ofschoon wij gaarne toestemmen, dat de Engelsche scheikundigen een te hoog aeq.-gewicht aannemen, moeten wij toch beken- nen, dat in onze oogen de proeven van TURNER weinig meer bewijzen, dan dat BERZELIUS de waarheid van zeer nabij schijnt genaderd te zijn. Ook is het verschil tusschen de cijfers van BERZELIUS (welke langs zoo vele verschillende wegen verkregen zijn) en die van TURNER te gering, dan dat wij bij de door TURNER gevolgde methode, de cijfers van BERZELIUS voor onwaar zouden mogen verklaren.

Maar bovenal zijn wij het volkomen eens met de meening, welke BERZELIUS (1) over de proeven van TURNER heeft uitgesproken. Hij is namelijk van oordeel, dat de reductie van lood-

(1) Jahresbericht B. 13. S. 64. 1834.

oxyde geene bezwaren in de uitvoering bezit en er daarbij slechts eene waarnemingsfout ontstaan kan; dat er buitendien eene fout kan schuilen in het aeq.-gewicht van zwavelzuur en dat deze, hoe goed men de proef ook bewerkstellige, op het aeq.-gewicht van het lood invloed uitoefent. Daarenboven is het moeilijk volkomen zuiver zwavelzuur te bekomen en is het aeq.-gewicht van zwavelzuur op deze wijze door BERZELIUS bepaald, dat hij eene bepaalde hoeveelheid lood in sulphas plumbi veranderde; het is evenwel duidelijk, dat dan het aeq.-gewicht van lood langs eenen anderen weg moet bekend geworden zijn.

Behalve de zoo even vermelde proeven heeft EDUARD TURNER (1) ter bepaling van het aeq.-gew. van chloor *chloorlood* onderzocht. Hij lostte het op, voegde er carbonas sodae bij, maakte de heldere oplossing met salpeterzuur zuur, en sloeg met nitras argenti neêr. Het goed uitgewasschen koolzure loodoxyde werd in azijnzuur opgelost en op chloor onderzocht. De hoeveelheid chloor werd bepaald uit de hoeveelheid chloorzilver, en die van het lood uit die van het chloor. Twee der *best gelukte* proeven gaven hem het volgende :

I. II.

Lood. 19,582—103,6 23,099—103,6

Chloor. 6,708—35,48 7,901—35,43.

TURNER meent hieruit te mogen opmaken, dat 104 te hoog is voor het aeq.-getal van lood, daar in dit geval 100 d. chloorlood 104,28 d. chloorzilver zouden moeten geven, in plaats van de door de proef gevonden 103,24.

Nemen wij het gemiddelde uit deze proeven, dan vinden wij dat in I 100 d. lood met 34,25 chloor verbonden waren en in II 100 d. lood met 34,204 chloor, waaruit men voor gemiddelde 34,22 chloor verkrijgt, en waaruit men, wanneer men voor het aeq. van chloor het cijfer 443,2 (MARIGNAC) stelt, een aeq.-gewicht van lood = 1295,15 berekent.

Ook dit cijfer komt zeer nabij dat van BERZELIUS, en doet in onze oogen hetzelfde als het vorige door TURNER gevondene, namelijk het aeq.-gew. 1294,259 bevestigen.

Op de proeven van BERZELIUS zijn door CLARKE en PAUL

(1) L.I.

EINBRODT eenige aanmerkingen gemaakt van algemeenen aard, en wel inzonderheid, wat de wijze van berekening aangaat.

Wij willen die hier laten volgen.

CLARKE (1) heeft de omstandigheden trachten te bepalen, die op het gewogen resultaat invloed kunnen uitoefenen. Daartoe behoort b. v. de ongelijke invloed, welke de lucht bij de wegingen uitoefent, b. v. de vermindering in het absolute gewigt, die, wanneer lichamen van ongelijk spec. gewigt in de lucht gewogen worden, daardoor ontstaat, dat het lichtere meer door de lucht wordt opgeheven, dan het zwaardere; maar deze fout, die door berekening buiten invloed kan gesteld worden, valt op zulke verwijderde getallen, dat zij voor zwaardere lichamen, b. v. voor lood en loodoxyde zonder nadeel veronachtzaamd worden kan, daar het cijfer, waarop zij drukt, toch door de proef niet nauwkeurig kan bepaald worden.

CLARKE heeft bovendien het gemiddelde getal uit verschillende methoden van proefneming nagegaan. Zoo heeft hij b. v. het aeq.-gewigt van het lood, uit meestal door anderen in het werk gestelde proeven over de samenstelling van loodoxyde, van sulphas plumbi en van nitras plumbi berekend, en daaruit behalve de aeq.-gewigten van zwavel en stikstof ook dat van het lood afgeleid, en uit de proeven van BERZELIUS met wijnsteenzuur en druivenzuur loodoxyde heeft hij het aeq.-gewigt der koolstof berekend. Hij vond de volgende getallen, (die van het lood zullen wij alleen opgeven en er het gewone cijfer naast plaatsen) :

	<i>Maximum.</i>	<i>Medium.</i>	<i>Minimum.</i>	<i>Gewoon cijfer.</i>
Lood .	1293,89	1293,27	1292,25	1294,489.

Wij noemden zoo even in de tweede plaats de aanmerkingen van PAUL EINBRODT (2). Hij heeft in eene verhandeling over de atomen-theorie, bij gelegenheid van het vermelden der proeven,

(1) The Athenaeum, 1839, pag. 675. Ook in BERZELIUS, Jahresbericht, 1841. B. 20. S. 36.

(2) LIEBIG's Ann. B. 70. S. 281, 1849. Beiträge zur Atomtheorie. — II. Berechnung des mittleren Atomgewichts nach mehreren Versuchen: Anwendung auf das Atomgewicht des Bleies. Oorspronkelijk in: Bulletin d. naturforsch. Gesellsch. in Moscau. B. 19. Door den schrijver daaruit in LIEBIG's Ann. meêgedeeld.

welke ter bepaling van het aeq.-getal der stikstof in het werk gesteld zijn, de door BERZELIUS gegeven analytische resultaten van de reductie van loodoxyde, aan eene naauwkeurige berekening onderworpen. Wij zullen hem bijna woordelijk op den voet volgen, daar het den lezer tevens duidelijk blijken zal, hoe verkeerd men handelt, als men uit eene reeks van analyses in het algemeen een gemiddelde berekent.

In 1830 maakte BERZELIUS (1) zijne zorgvuldig verrigte reductie-proeven met loodoxyde bekend. Zijne resultaten zijn bevat in de volgende tabel, die wij hier nogmaals laten volgen:

Proef.	Gewigt in grammen.			Aeq.-gew. van Lood.	Procenten van	
	Loodoxyd.	Lood.	Zuurstof.		Lood.	Zuurstof.
1	6,6155	6,1410	0,4745	1294,202	92,8275	7,1725
2	8,0450	7,4675	0,5775	1293,174	92,8222	7,1778
3	13,1465	12,2045	0,9420	1295,695	92,8346	7,1654
4	14,1830	13,1650	1,0180	1293,222	92,8224	7,1776
5	14,4870	13,4480	1,0390	1294,315	92,8201(21)	7,1779
6	14,6260	13,5775	1,0485	1294,946	92,8314	7,1686
	Gemiddeld			1294,259	92,8277	7,1723

In de opgaven van het gebruikte gewigt (de 2^e en 3^e kolom), kunnen geene drukfouten voorondersteld worden; buitendien citeert BERZELIUS dezelve cijfers in de nieuwste (5^{de}) editie van zijn Lehrbuch (III. S. 1218). Eene naauwkeurigere berekening, geeft voor de 5^e en 6^e kolom de volgende cijfers:

Proef.	Aeq.-gewicht van Lood.	Procenten van	
		Lood.	Zuurstof.
1	1294,204	92,82745	
2	1293,074	92,82163	
3	1295,594	92,83459	
4	1293,222	92,82232	
5	1294,321	92,82805	
6	1294,945	92,83126	
Gemiddeld.	1294,226	92,82755	7,17245 (2).

(1) Hier boven geciteerd.

(2) Wij zien, dat EINBRODT uit de analytische resultaten van BERZELIUS, in 4 decimalen opgegeven, besluiten trekt, in 5 decimalen uitgedrukt. Het mag betwijfeld worden of hij daartoe regt heeft.

Daar de reductie-proeven van BERZELIUS het cijfer 1294,259 gaven, hetwelk slechts weinig verschilt van het vroeger gebezigde aeq.-gewicht 1294,489 (juister zegt EINBRODT: 1294,4985), zoo hield BERZELIUS het toenmaals voor niet noodzakelijk, om dat cijfer eene correctie te doen ondergaan. Maar thans is eene groo-tere naauwkeurigheid onmisbaar. Het juistere gemiddelde aeq.-gewicht, uit het gemiddelde procentische gehalte berekend, is = 1294,2237.

Niet lang voor zijnen dood maakte BERZELIUS (1) nog drie andere proeven bekend. Hij vermeldt niet of die proeven in 1830 dan wel later verrigt zijn en beschrijft de gevolgde methode niet nader. Wij willen ze No. 7, 8 en 9 noemen:

Proef.	Loodoxyde.	Lood.	Aeq.-gewicht van lood.
7	10,8645 (2)	10,0840	1292
8	21,9425	20,3695	1294,946
9	11,159	10,359	1294,816, moet zijn 1294,875.

Bij zijne nieuwe berekening gebruikte BERZELIUS alleen de proeven No. 1, 5, 6, 8 en 9, die eerst in het 5^e cijfer verschillen en verwerpt de proeven No. 2, 3, 4 en 7, wier uitkomsten naar zijne meening te groote afwijkingen aanbieden. Deze wijze van handelen kan niet gebillijkt worden. Dat men, wanneer de waarde der gebezigde methode van onderzoek aangetoond is, de grootste afwijkingen kan en moet buitensluiten, dit kan aan geen twijfel onderhevig zijn; maar geheel anders is het gelegen met de kleinere afwijkingen. Deze kunnen noodzakelijk zijn ter berekening van een bruikbaar gemiddelde. Of het verkregen resultaat definitief als de uitdrukking van de waarheid moet beschouwd worden, is eene andere vraag, die van de berekening van een gemiddelde onafhankelijk is.

Als criterium van juister resultaten aan te nemen, dat de verkregen cijfers eerst in het 5^e cijfer verschillen, is reeds uit arithmetische gronden, onvoldoende. Aangenomen, dat het ware aeq.-gewicht 1294,1 zij en dat in eene reeks van proeven het minimum

(1) Lehrbuch, III. 5^e Auf. 1845. S. 1187, 1218.

(2) Dit cijfer is niet 18,8645 zoals in de verhandeling van EINBRODT staat opgegeven.

1293,9 ware, dat alle overige resultaten boven 1294 lagen en het maximum 1294,9 ware, dan zou de afwijking van het ware aeq.-gewicht in het minimum 4 maal kleiner zijn dan in het maximum, en desnietteenstaande zou volgens de handelwijze van BERZELIUS het minimum verworpen en het maximum behouden moeten worden. Ook kan de methode, om alle resultaten te verwerpen, die onder een zeker willekeurig aangenomen getal vallen, uit waarschijnlijkheidsgronden, niet gebillijkt worden; daarvan zou als gevolg kunnen ontstaan, dat men de fouten in éénen zin der berekening betrok.

Met gebruikmaking der straks meêgedeelde latere proeven van BERZELIUS verkrijgt men het volgende, waarbij de uitkomsten van proef n^o. 2 en 4 gevoegd zijn :

Proeven.	Aeq.-gew. volg. de vroegere bereken. methode.	Volg. de juiste wijze van bereken. in 100 PbO.
1	1293,074	92,82163
4	1293,222	92,82232
5	1294,204	92,82745
6	1294,321	92,82805
7	1294,875	92,83089
8	1294,945	92,83126
	1294,946	92,83126
	9059,587	gemiddeld 92,827551 Pb en
		7,172449 O. Derh.
		gem. = 1294,2267. Pb = 1294,2239.
	Proef 7 minimum = 1291,992	
	3 maximum = 1295,594	

verworpen. BERZELIUS verwierp buitendien de proeven n^o. 2 en 4. De door hem aangebrachte correctie verhoogde het aeq.-gewicht van het lood op 1294,645, een getal, dat nog om 0,0118 hooger moest uitvallen, wanneer de gewigtsopgaven in proef 9 geene drukfout bevatten.

Volgens de berekening van EINBRODT hebben de later meêgedeelde proeven zoo goed als geenen invloed op het resultaat van de in het jaar 1830 bekend gemaakte proeven. EINBRODT

bezigde bij de bepaling van het aeq.-gewicht der stikstof voor dat van het lood het cijfer 1294,224.

Het gemiddelde uit de naar elke proef afzonderlijk berekende aeq.-gew. is om eene zeer kleine breuk geringer, dan het juistere gemiddelde aeq.-gewicht. Dit moest het geval zijn, wanneer de sommen der tegengestelde fouten in het metaalgehalte van het loodoxyde volkomen of ongeveer aan elkaâr gelijk waren. Deze omstandigheid geeft, bij de eenvoudigheid der methoden van onderzoek, welke de mogelijkheid van eene constante fout schijnt buiten te sluiten, eene groote waarschijnlijkheid voor de juistheid van het eindresultaat.

SVANBERG (1) heeft op het stuk van EINBRODT geheel te regt eenige aanmerkingen gemaakt.

Hij zegt, dat men in eene verhandeling, die geschreven is met het doel om de aeq.-gewigten der lichamen beter te berekenen, mag verwachten, dat alle daarmee verbonden en bekende omstandigheden in het oog gehouden worden. Maar EINBRODT spreekt niet van correcties met betrekking tot het wegen in het luchtledige. Buitendien zijn de door hem aangebrachte correcties gering en heeft hij geene aanmerkingen op den gevolgden weg van onderzoek gemaakt. Dit neemt evenwel niet weg, dat hij regt schijnt te hebben, dat het aeq.-gewicht van lood 1294,224 schijnt te zijn, welk cijfer buitendien van het door BERZELIUS in 1830 = 1294,259 gevondene, eerst in de tweede decimaal verschilt.

Wanneer wij nu ten slotte een tabellarisch overzicht geven van de aeq.-gewigten van lood, die wij in het voorgaande uitvoeriger hebben behandeld, zal het van zelf blijken, welk aeq.-gewicht het meeste vertrouwen schijnt te verdienen.

WENZEL,	1315,15
BERTHIER.	1371,74
VAUQUELIN 1811.	1252,44
»	1228,57
DAVY	1298,7
BERZELIUS 1811	1298,70

(1) Jahresbericht etc. B. 30. 1851. S. 2.

BERZELIUS 1811.	1282,05
» »	1290,32
DOEBEREINER 1816	1346,66
» »	1385,00
BERZELIUS 1818	1294,489
LONGCHAMP 1827	1296,75
» »	1295,51
BERZELIUS 1830	1294,259
TURNER 1835.	1295,05
» »	1295,15
PAUL EINBRODT 1849	1294,224 (1).

Van al de hier meêgedeelde cijfers blijven na het straks behandelde 3 bruikbare over, en wel 1294,489, 1294,259 en 1294,224. Wij zijn geneigd aan te nemen, dat 1294,25 wel niet ver van de waarheid zijn zal, wat de nauwkeurige proeven van BERZELIUS in 1830 duidelijk genoeg bewijzen. Dit wordt ook nog eenigzins toegelicht door de proeven van MARIIGNAC (2) over het chloor, waarvan door hem het aeq.-gewicht zoo nauwkeurig mogelijk is bepaald. Wel neemt hij als aeq. van lood het cijfer 1294,5 aan (afgeleid uit de oudere proeven van BERZELIUS, welke 1294,489 hadden opgeleverd), dat eenigzins van 1294,25 verschilt; maar het is duidelijk, dat op zulk een hoog aeq.-gewicht het verschil van $\frac{25}{1294,25}$ geene waarde bezit.

Als eind-resultaat trekken wij dus het besluit, dat het aeq.-gewicht van lood 1294,25, slechts zeer weinig van het ware cijfer kan verschillen.

(1) Nadat de vorige vellen reeds afgedrukt waren, vonden wij nog bepalingen van de zamenstelling van loodoxyde van TROMMSDORFF (lood 91,01 en zuurstof 8,99) en van RICHTER (lood 88,5 en zuurstof 11,5), waaruit voor aeq.-gew. volgen de getallen 1123,4 en 769,56, welke natuurlijk volstrekt geene waarde bezitten.

(2) Bibliothèque universelle. Fevr. 1846. Ook LIEBIG's Ann. B. 59. 1846. S. 284. BERZELIUS, Jahresber. S. 18. B. 27. 1848.

III.

K O P E R.

Koper . . . 78,89

Zwavel . . . 21,81

100,00

Proust had hier gevonden

Koper . . . 78

Zwavel . . . 22

100

Omtrent het aeq. van het koper zijn niet zoovele onderzoeken in het werk gesteld als omtrent dat van het lood.

Behalve eenige proeven van weinig belang zijn het inzonderheid bepalingen van BERZELIUS benevens van ERDMANN en MARCHAND, die het aeq.-gewicht van koper vrij zeker hebben leeren kennen.

Vóórdat wij die evenwel beschrijven, mogen hier eenige der oudere onderzoekingen kort worden opgegeven.

Wij noemen daarvan in de eerste plaats de proeven van GAY-LUSSAC (1). Hij vond het koperoxyde zamengesteld uit 100 d. koper en 24,57 d. zuurstof, waaruit voor aeq.-gewicht volgt het getal 407,00.

Behalve GAY-LUSSAC heeft ook PROUST bepalingen gedaan, die evenwel evenals die van GAY-LUSSAC een te hoog aeq.-gewicht geven.

PROUST (2) vond namelijk, dat 100 d. koper, opgelost en gedroogd in eene retort, 125 d. oxyde achterlieten, waaruit dus zou volgen, dat het oxyde 25% zuurstof zou bevatten, en dat het aeq. getal van koper dus 400 zijn zou.

Maar behalve de beide genoemde bepalingen van koperoxyde, zijn er ook zwavelverbindingen onderzocht. Zoo heeft onder an-

(1) Mém. de la Soc. d'Arcueil T. 2. 1809. Ook in GILBERT'S ANN. B. 8. S. 289. 1811.

(2) Annales de chimie T. 32. p. 26. 1800 en Ann. de chimie et de phys. 3^e ser. T. 25. 1849. p. 257. Hierin geciteerd door FERSOZ (Zie verder).

deren, behalve DOEBEREINER (1), ook VAUQUELIN (2) sulphuretum cupri onderzocht (zie de bereiding daarvan bij sulphuretum plumbi (bl. 20).

Hij heeft dit gereinigd van ingemengden sulphas cupri en van koper-metaal door koken met water en slap salpeterzuur.

Hij vond de samenstelling aldus:

Koper. . .	78,69
Zwavel. . .	21,31
	<u>100,00.</u>

PROUST had haar gevonden gelijk aan

Koper. . .	78
Zwavel. . .	22
	<u>100.</u>

Voor $S = 200$ volgt uit de bepaling van VAUQUELIN een aeq.-gewicht = 738,52, uit die van PROUST = 709,99.

Drukken deze getallen dubbele aeq. uit, dan zouden de aeq.-gewigten gelijk zijn aan 369,26 en 354,99.

Eveneens heeft ook BERZELIUS (3) zwavelkoper onderzocht. De wijze, waarop hij dat bereidde, moge hier achterwege blijven. Hij vond in 2 proeven dat 10 gr. koper 2,56 en 2,6 gr. in gewigt toenamen.

BERZELIUS zegt aan het einde dezer proeven, dat, wanneer koper tot de zwavel in dezelfde verhouding staat, als het lood, het dan eveneens in zijnen laagsten oxydatietrap half zoo veel zuurstof moet bevatten, als het zwavel tot zich neemt, en derhalve 12,8—13% zuurstof.

Ook J. DAVY (4) heeft de samenstelling van koperoxydule bepaald en gevonden, dat 60 d. koper zich met 15,00 d. zuurstof verbonden, waaruit men een aeq.-gewicht = 400,00 berekenen kan.

Om echter beter de hoeveelheid zuurstof te leeren kennen, on-

(1) SCHWEIGGER, B. 17. S. 414. 1816.

(2) Ann. de chim. T. 80. 1811. p. 259. Expériences pour déterminer la quantité de soufre que quelques métaux peuvent absorber par la voie sèche. Extrait des Ann. du muséum, 9^e année.

(3) GILBERT, B. 7. S. 249. 1811.

(4) Phil. Transact. CIE. 1812. Ook in SCHWEIGGER's Journ. B. 10. S. 311. 1814. Ueber die Verbindung verschiedener Metalle mit Halogen.

derzocht BERZELIUS (1) insgelijks de verbindingen van het koper met de zuurstof tot oxyde en oxydule.

Koperoxyde.

1). 10 Gramm. van een zoo dun mogelijk uitgewalsd koper werden onder den moffel in eenen proefoven op eene gewogen platina plaat verbrand. Het metaal veranderde in zwart oxyde. De massa was 1,05 gr. in gewigt toegenomen.

2). 5 Gr. koper werden in salpeterzuur in eene gewogen glazen kolf opgelost, tot droogwordens toe uitgedampt en gegloeid. Er werden 6,12 gr. zwart geoxydeerd koper bekomen.

3). De proef werd nog eenmaal op dezelfde wijze in het werk gesteld en gaf 6,145 gr. oxyde.

4). 10 Gr. koper werden in salpeterzuur opgelost en met neutrale koolzure potasch (die in een platina vat uit gezuiverden wijnsteen bereid was) neêrgeslagen. Het uitgewasschen neêrslag woog gegloeid 12,33 gr. Uit de met het alcali vermengde vloeistof werd door zwavel-waterstofgas nog meer koper afgezonderd, hetwelk tot zwart oxyde verbrand, 0,08 gr. woog; met het vorige te zamen derhalve 12,41 gr.

5). 10 Gr. koper werden in salpeterzuur in eene glazen retort opgelost, het zuur zorgvuldig afgedestilleerd, en de massa in de retort gegloeid, welke daardoor 12,38 gr. in gewigt toegenomen was. Het overgegene zuur werd nogmaals gedestilleerd en de ten slotte overig blijvende groene vloeistof vooreerst met een alcali en daarna met zwavel-waterstofgas neêrgeslagen. Zij gaf nog 0,07 gr. zwart oxyde; hetwelk met het vorige te zamen 12,45 gr. uitmaakt.

Men ziet uit deze proeven, hoe moeilijk het is, een goed resultaat te verkrijgen, terwijl het koper bij verbranden gedeeltelijk vervluchtigt en bij oxyderen door salpeterzuur door de dampen van het ontlede zuur gedeeltelijk mede weggevoerd wordt. Proef 4 en 5 naderen naar alle waarschijnlijkheid het meest tot de waarheid. Maar zij behoeven eene correctie. Koper bevat

(1) BERZELIUS, Versuch die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der anorganischen Natur mit einander verbunden sind. GILBERT, B. 7. S. 249. 1811. Onder BERZELIUS' opzigt uit de Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineralogi af HISINGER och BERZELIUS, Stockholm, 1810. B. 3 vertaald, en door GILBERT nogmaals omgewerkt. Zie ook Annal. de chimie. T. 78. p. 105.

namelijk kool en een weinig zwavel. BERZELIUS neemt aan, dat dit $\frac{1}{2}\%$ van het gewigt van 't koper bedraagt, en dan is de massa zuurstof, welke de proef geeft, even zooveel te weinig en moet op 10 gr. koper dus met 0,05 gr. vermeerderd worden, omdat de hoeveelheid koper bij oxyderen even zooveel vermindert. Daar nu 100 d. koper in proef 5, 24,5 d. aan gewigt toenemen, zoo kunnen wij met tamelijke zekerheid aannemen, dat 100 d. zuiver koper ongeveer 25 d. zuurstof opnemen en dat het koperoxyde in ronde getallen derhalve is zamengesteld uit:

Koper	80	100
Zuurstof	20	25
	100	125

Koperoxydule. 10 Gr. koperoxyde werden met 10 gr. koperasch (gaarkoper) (1) gemengd, en in eene luchtdigt gesloten flesch met 75 gr. geconcentreerd zoutzuur overgoten. Het mengsel bleef 3 dagen lang in eenen warmen oven staan en werd van tijd tot tijd eens geschud. Het onopgeloste koper werd op een gewogen filtrum gebracht, goed uitgewasschen en daarna over het filtrum uitgespreid, en op eene gegoten ijzeren plaat zoo spoedig mogelijk gedroogd; het woog 1,97 gr. Ten koste van de zuurstof van het oxyde hadden zich dus 8,03 gr. koper opgelost. Nu echter waren ook in het oxyde 8 gr. metaal aanwezig; het nieuw gevormde oxydule, hetwelk in het zuur opgelost was, bevatte dus de *dubbele* hoeveelheid metaal van het oxyde. Het verschil van 0,03 gr. bij deze proef ontstond waarschijnlijk door de inwerking van het geconcentreerde zuur op het koper, waardoor ook een weinig waterstof vrij werd, die zich bij openen van het vat met kracht verwijderde. 100 D. koper nemen derhalve om in oxydule te veranderen, volgens de proef 12,5 gr. zuurstof op, en het koperoxydule bestaat derhalve uit:

Koper	88,89	100,0
Zuurstof	11,11	12,5

(1) Dit is een uiterst fijn verdeeld metallisch kopermeel, dat men in de koperhutten bij het gaarmaken van koper verkrijgt. Het bestaat uit kleine korreltjes metallisch koper, die uit de gaarhaard, wanneer de kolenasch en de slakken weggeruimd worden, gedurende het bekoelen van het koper somwijlen 6—8 duim hoog opspringen, en meestal in de haard als een fijne regen weder neervallen, wanneer men ze niet op eene schop opvangt, die men gewoonlijk heen en weer beweegt.

(BERZELIUS EN GILBERT).

CHENEVIX (1) bepaalde het zuurstof-gehalte van koperoxydule op eene wijze, welke met die van BERZELIUS overeenstemt. Hij vond het een weinig grooter, namelijk 11,5 in 100 d. oxydule, of 100 d. koper hadden volgens hem 13 d. zuurstof opgenomen. — Wij mogen evenwel aan de proeven van BERZELIUS de voorkeur schenken. Berekent men uit deze het zuurstofgehalte van koperoxydule ook uit de zamenstelling van zwavel-koper, volgens denzelfden regel, welchen wij bij het lood (bl. 25) gevonden hebben (100 d. lood nemen 15,6 d. zwavel en 7,8 d. zuurstof op; 100 d. koper nemen echter 25,6 d. zwavel tot zich, en $15,6 : 7,8 = 25,6 : 12,8$), dan vinden wij een cijfer 12,8, dat weinig van het door de andere proef van BERZELIUS gevondene verschilt.

BERZELIUS (2) vond uit de genoemde proeven, dat 100 d. koper zich met 24,8 of met 25 d. zuurstof verbonden tot het vormen van een zwart oxyde en met half zooveel ter vorming van protoxyde. Wanneer dit laatste $\text{Cu} + \text{O}$ is, dan moet een maatdeel koper 806,48 wegen, of minstens 800.

Aldus lezen wij in 1818. Het bedoelde koperoxyde is evenwel aangenomen gelijk CuO te zijn en het aeq.-gew. van koper is dus uit de meêgedeelde proeven berekend = 403,24 of 400.

Dit zijn de eerste proeven van BERZELIUS aangaande het aeq.-gewicht van het koper. Hij heeft evenwel in 1820 nieuwe bepalingen omtrent het aeq.-gewicht van koper meêgedeeld (3).

Het aeq.-gew. van dit metaal behoort tot degenen, die het gemakkelijkst en het nauwkeurigst bepaald kunnen worden, daar men, volgens BERZELIUS, ter bepaling alleen eene gewogen hoeveelheid zuiver koperoxyde in eenen kleinen gewogen glazen toestel door waterstofgas behoeft te reduceren.

Zie hier de proeven van BERZELIUS. Het tot de volgende proeven gebezigde koperoxyde was vooraf in ammoniak opgelost,

(1) Door BERZELIUS geciteerd. GILBERT, B. 7. S. 284. 1811.

(2) Ook voorkomende in : SCHWEIGGER'S Journ. etc. B. 22. S. 328. 1818. BERZELIUS, Gewichte der elementären Maasstheile u. s. w. Aus dem Engl. übersetzt mit Anm. vom Dr. BISCHOF.

(3) POGG. Ann. B. 8. S. 182. 1826. Ueber die Bestimmung der relativen Anzahl von einfachen Atomen in chemischen Verbindungen. SCHWEIGGER'S Journal B. 30. S. 282. 1820. Untersuchung der Zusammensetzung des Kupferoxyds, zur genauen stöchiometrischen Bestimmung des Kupfers. Hierin overgenomen uit : Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogie. VI. 1.

om het van vreemde bijmengselen te bevrijden, waarop het wederom in salpeterzuur opgelost, met carbonas alcalinus gepraecipiteerd, gedroogd en gegloeid werd.

a). 7,68075 Gr. koperoxyde, ter bevrijding van vochtigheid vóór het wegen in het glazen vat onder doorvoeren van drooge lucht gegloeid, verloren bij reductie met waterstofgas 1,55 gr. aan weggegene zuurstof.

b). 9,6115 Gr. koperoxyde verloren bij gelijke behandeling 1,939 zuurstof.

100 D. koper geven volgens de eerste cijfers 125,272 d. en na de laatste getallen 125,2824 d. koperoxyde. Deze proeven verschillen alzoo eerst in het vijfde cijfer van het gewigt van het koperoxyde en dan nog wel slechts ééne eenheid. De eerste proef is bij de berekening tot grondslag gelegd, terwijl wij zoowel uit de isomorphie van het koperoxyde met het ijzeroxydule, als ook uit de spec. warmte daarvan met tamelijke zekerheid besluiten kunnen, dat het uit $\text{Cu} + \text{O}$ bestaat. Dan weegt een aeq. koper 395,695 volgens de eerste en 395,507 volgens de tweede proef.

BERZELIUS maakt nog de opmerking, dat het gegloeide koperoxyde eene bijzondere neiging heeft om vochtigheid aan te trekken. Hij gloeide het oxyde daarom eenen tijd lang in het vat, waarin het ontleed zou worden en voerde daarover eenen stroom drooge lucht.

De beide proeven door BERZELIUS in het werk gesteld, komen zeer veel overeen. Wij zullen echter, voor wij onze aanmerkingen er op meêdeelen, de bepalingen van het aeq.-gew. van koper van ERDMANN en MARCHAND (1) laten volgen, waarbij wij tevens de aanmerkingen zullen opnemen, welke zij op de proeven van BERZELIUS gemaakt hebben.

BERZELIUS heeft in het bericht zijner proeven niet medegedeeld, of hij het in den toestel na reductie bevatte waterstofgas, namelijk hetgeen in het poreuse ligchaam gecondenseerd was, verwijderd of in rekening gebragt heeft. ERDMANN en MARCHAND deden daarom nieuwe proeven.

Het koper, dat tot de proef werd aangewend, werd uit meer-

(1) Journ. f. prakt. Chemie B. 31. S. 385, 1844. Ueber die Atomgewichte des Kupfers, des Quecksilbers und des Schwefels. Zie ook: LIEBIG's Ann. B. 52. S. 214. 1844. Annuaire de chimie etc. 1845. p. 141. Pharm. Centralblatt. S. 353. 1844.

malen, in den beginne met verdund salpeterzuur, daarna met zuiver water omgekristalliseerd kopervitriool, van elk door reagentiën waar te nemen spoor van verontreiniging bevrijd, galvanoplastisch neêrgeslagen, in zuiver salpeterzuur opgelost en het verkregen salpeterzure koperoxyde in eenen platina kroes door sterk gloeijen boven eene spirituslamp ontleed. ERDMANN en MARCHAND hechtten aan dit laatste bijzondere waarde, omdat zij opgemerkt hadden, dat een gedeelte van het oxyde, hetwelk in eenen porceleinen kroes, in eenen hessischen geplaatst, tusschen kolen gegloeid was, gedeeltelijk in oxydule was omgezet, hetwelk bij behandeling met salpeterzuur gemakkelijk door vrijkomende gele dampen blijkbaar werd. Dit oxyde leverde bij reductie bijna juist 80% koper; daar het oxydule inhiel, moest het aeq.-gewicht van het koper onder 400 gelegen zijn.

Het zuivere koperoxyde werd bij de eerste proeven in eene aan beide zijden uitgetrokken glazen buis boven eene lamp van HESS uitgegloeid, terwijl er een stroom drooge lucht over werd gevoerd, totdat alles volkomen bekoeld was. Het gegloeide en gewogen oxyde werd dan, eveneens boven de lamp van HESS, met waterstofgas (dat vooraf door eene oplossing van loodoxyde in potasch, daarna door zwavelzuur en eindelijk door eene wijde en lange buis met stukjes potasch gevoerd was), langzaam herleid. Het bekomen water werd zorgvuldig op salpeterzuur onderzocht, en het bleek, dat het daarvan geheel en al vrij was. Over het in den stroom van waterstof bekoelde koper werd een voortdurende stroom van drooge dampkringslucht gedreven en eindelijk de buis met het koper gewogen en het gewigt tot het luchtledige herleid. Hierbij werd het soort. gew. van het koperoxyde = 6,4, dat van koper = 8,9 aangenomen. Eene herleiding van de gewigten tot het luchtledige achtten E. en M. daarom onnoodig, omdat zij alle van platina waren. De herleiding zou bij de regstreeksche wegingen de tiende deelen van milligrammen slechts eenige weinige eenheden veranderen. Bij twee proeven (in het volgende met: »in het luchtledige gewogen" aangeduid) geschiedde de wegingen in het luchtledige, terwijl de reductie-buis vooraan in eene punt uitgetrokken en van achteren met eene kleine kraan voorzien was. Na het gloeijen werd de punt afgesmolten, de buis luchtledig gemaakt en na het sluiten der kraan gewogen.

1). 63,8841 gr. kopperoxyde gaven 51,032 gr. koper met lucht gewogen.

Gereduceerd tot het luchtledige :

$$63,8962 : 51,0391 = 79,878 \text{ proc. koper.}$$

$$\text{Aeq.-gew.} = 396,0.$$

Het bij deze proef bekomen koper gaf na verbranding in eenen stroom zuurstof, 16 milligrammen water, het bevatte derhalve 1,8 mill. waterstof gecondenseerd, eene hoeveelheid, die op het resultaat geenen invloed kon hebben.

2). 65,1466 gr. kopperoxyde gaven 52,0290 gr. koper met lucht gewogen.

Gereduceerd tot het luchtledige :

$$65,159 : 52,0363 = 79,860 \text{ proc. koper.}$$

$$\text{Aeq.-gew.} = 396,5.$$

3). 60,2878 gr. kopperoxyde in het luchtledige gewogen, gaven 48,1540 gr. koper = 79,873 proc. Aeq.-gew. = 396,8.

4). 46,2700 gr. kopperoxyde (1), in het luchtledige gewogen, gaven 36,9449 gr. koper = 79,845 proc. Aeq.-gew. = 396,2.

Het gemiddelde uit alle proeven geeft tot samenstelling van kopperoxyde :

Koper. 79,86

Zuurstof. 20,14,

welke slechts in de tweede decimaal van de bepaling van BERZELIUS afwijken. Het uit deze gemiddelde samenstelling afgeleide aeq.-gewicht van koper is 396,6 en alzoo slechts eene eenheid grooter dan het cijfer van BERZELIUS.

ERDMANN en MARCHAND zeggen aan het einde van hun stuk, dat het aeq. van koper volgens hunne proeven, evenals volgens die van BERZELIUS zeer veel van een veelvoud van waterstof verwijderd is, daar het hiertoe staat als 1 : 31,7.

BERZELIUS heeft de proeven van ERDMANN en MARCHAND aan eene kritiek in zijn *Jahresbericht* onderworpen. Wij willen die kritiek te gelijk met het door ERDMANN en MARCHAND (2) geleverde antwoord laten volgen. In zijn *Jahresbericht* (3) zegt

(1) In de oorspronkelijke verhandeling staat koper voor kopperoxyde.

(2) Journal f. prakt. Chemie B. 37. 1846. S. 65. Rechtfertigung einiger Atomgewichtsbestimmungen. Pharm. Centralblatt 1846. S. 520.

(3) Jahresbericht, B. 25. S. 40, 41.

BERZELIUS : »Diesen Bestimmungen mangelt die Genauigkeit, welche sie erreichen können, weil einer in der dritten, und alle in der vierten Zahl abweichen.“ In het *Lehrbuch* (1) zegt hij : »Ihre (ERDMANN'S en MARCHAND'S) Versuche weichen unter sich viel mehr ab als die meinigen“ etc. Wij herinneren hierbij, dat

BERZELIUS de cijfers :
 395,695
 395,507
 verkreeg, en dat ERDMANN en MARCHAND vonden :
 396,91
 396,5
 396,8
 396,2.

BERZELIUS berekent (2) uit de door E. en M. gegeven data, volgens den grondregel, om de correctie voor de verplaatste lucht te veronachtzamen, welke in het onderhavige geval, waar het om hoeveelheden van 60—63 gr. te doen is, die *deels in het luchtledige, deels in de lucht* gewogen werden, de resultaten zeer verandert, de volgende cijfers :

397,071
 396,635
 396,758
 396,185.

Men ziet daaruit, dat ten gevolge van de door BERZELIUS yerekende opgegeven cijfers inderdaad reeds in de 3^e plaats van elkander afwijken, hetgeen echter het geval niet is met die, welke regtstreeks uit de proeven volgden.

Welke wijze van berekening den voorrang verdient, laten E. en M. aan het algemeene oordeel over en eveneens ook de vraag : of niet de door hen zorgvuldig bewerkte verdrijving van het in den toestel aanwezige waterstofgas, waarvan bij de beschrijving der proeven van BERZELIUS niet gewaagd wordt, niet oorzaak

(1) *Lehrbuch*, 5^{te} Aufl. B. III. S. 1217.

(2) *Jahresbericht*, B. 25. S. 40. Men is geneigd in hetgeen BERZELIUS hier opgeeft, de oorspronkelijke cijfers van E. en M. te vinden, maar treft getallen aan, die BERZELIUS uit de analytische data berekend heeft. Het mag niet regt betwijfeld worden, of BERZELIUS daartoe regt had, nadat hij zeide : „Sie (E. u. M.) haben folgende Resultate erhalten.“

wezen kan, dat zij het aeq.-gewicht van het koper eene eenheid hooger vinden. BERZELIUS heeft hierop, niettegenstaande E. en M. er hem op wezen, niet gelet, en schijnt dit dus niet van gewigt te achten. Hij is van meening, dat hij het verschil tusschen zijne proeven en die van E. en M. daardoor kan verklaren, door aan te voeren, dat het door te sterk gloeijen van het oxyde voor de proef kan veroorzaakt zijn, terwijl volgens de proeven van FAVRE (1) en MAUMENÉ het koperoxyde bij sterk gloeijen zuurstof verliest (2). Maar E. en M. wijzen op hunne vroegere verhandeling (3), welke wij hier boven meêdeelden, terug. Zij ontleedden namelijk nitras cupri door *gloeijen boven eene spirituslamp*, daar zij gevonden hadden, dat sterk in eenen porceleinen kroes tusschen kolen gegloeid oxyde gedeeltelijk in oxydule gereduceerd wordt, wat in eenen platina kroes bij de hitte eener spirituslamp niet kan geschieden.

Dat de twee proeven van BERZELIUS beter met elkaâr overeenkomen dan de vijf proeven van ERDMANN en MARCHAND is volkomen juist, en zij stemmen dan ook toe, dat eene meer geoefende hand het verschil van 0,03% in het zuurstofgehalte, dat tusschen de uiterste grenzen van hunne proeven bestaat, zou vermeden hebben; maar het kan niet ontkend worden, dat het gewoonlijk gemakkelijker is, eene zeer naauwe overeenstemming tusschen twee dan tusschen vijf proeven te verkrijgen.

Als eindbesluit meenen wij uit het medegedeelde te mogen afleiden, dat het aeq. van koper = 396,6 schijnt te zijn, daar de proeven van ERDMANN en MARCHAND (5 in getal) zeer wel overeenkomen en met groote zorg schijnen verrigt te zijn, zooals hunne uitkomsten bewijzen. De daarop door BERZELIUS gemaakte aanmerkingen mogen voorwaar van weinig belang geacht worden, omdat zij eigenlijk niets bewijzen. Wij nemen dus als aeq.-gewicht van koper het cijfer 396,6 aan en laten een overzicht volgen van

(1) L'institut n°. 537, p. 123.

(2) BERZELIUS zegt hiervan in zijn Jahresbericht, B. 25. S. 184: „FAVRE und MAUMENÉ haben gezeigt, dass Kupferoxyd, wenn man es einer Glühhitze aussetzt, welche ungefähr zum Schmelzen von Kupfer hinreicht, Sauerstoffgas in einem gleichmässigen Strom ausgibt, der dann auf einmal aufhört, ohne dass er sich nachher durch eine stärkere Hitze wieder hervorrufen lässt. Auf diese Weise verlor es nach 4 Versuchen 8,0—8,2% Sauerstoff.“

(3) Journ. f. prakt. Chemie, B. 31. S. 390.

de aeq.-gewicht, wier onderzoekers wij in het bovenstaande hebben opgegeven.

GAY-LUSSAC. 1809.	407,00
PROUST 1800.	400
» 1800.	354,99
VAUQUELIN 1811.	369,26
J. DAVY 1812.	400,00
BERZELIUS 1811.	403,24 (400)
» 1820.	395,695
ERDMANN en MARCHAND 1844.	396,6.

Ten slotte mogen wij nog kort vermelden, ofschoon het eigenlijk niet tot ons onderwerp behoort, dat PERSOZ (1) getracht heeft aan te toonen, dat de formule van CuO zou zijn $\text{CuO} + \text{O}$, waaruit dan zou volgen, dat het aeq.-getal verdubbeld zou moeten worden. Daar deze zaak echter geheel buiten het doel van dit stuk ligt, zullen wij ons alleen vergenoegen met de verhandeling van PERSOZ te vermelden en tevens daarbij op te geven, dat GERHARDT (2) er van zegt:

«Je me suis donné beaucoup de peine pour comprendre le but de cet écrit; je n'y ai trouvé aucun fait propre à l'auteur, sauf peut-être quelques analyses d'eaux de lavage, d'eaux-mères, etc. dont je ne saisis par trop la portée.»

Wij bekennen overigens gaarne, dat wij de verhandeling van PERSOZ evenmin als GERHARDT hebben begrepen.

Dr. O. B. KÜHN (3) heeft de gronden van PERSOZ getoetst en onhoudbaar bevonden. Wij zullen ons hier niet verder in deze zaak begeven en verwijzen den belangstellenden lezer naar de aangehaalde plaatsen. De meening van PERSOZ heeft geenen ingang gevonden en is op geheel verkeerde grondslagen gevestigd, zooals KÜHN uitvoerig bewezen heeft.

(1) Journ. f. prakt. Chemie, 1849. B. 47. S. 75—104. Annales de chimie et de physique, 3^e Serie. XXV, p. 257—291. 1849. Considérations sur le poids atomique du cuivre et sur quelques composés de ce métal, par M. J. PERSOZ. LIEBIG'S und KOPP'S Jahresbericht. 1849. LIEBIG'S Ann. B. 70. S. 321. 1849.

(2) Comptes rendus des travaux de chimie par MM. AUG. LAURENT et CH. GERHARDT. Nouvelle Serie n^o. 4. Avril 1849. p. 138.

(3) LIEBIG'S Ann. B. 73. S. 80. 1850. Ueber das Aequivalent des Kupfers und einige Salze desselben.

407,00	DAY-LUSSAC 1809
400	PROUST 1800
324,92	» 1800
328,92	» 1800
400,00	» 1812
408,24 (400)	BERZELIUS 1811
325,92	» 1820
326,6	BRIDGMAN en MARCHAND 1844

IV.

U R A N I U M.

Ten slotte mogen wij nog kort vermelden, ofschoon het eigen-
lijk niet tot ons onderwerp behoort, dat PERSOX (1) getracht

Het uranium werd in 1789 door KLAPROTH (1) in de pech-
blende ontdekt.

Wij gaan alle eerste onderzoekingen, zooals die van RICH-
TER (2), BUCHOLZ (3) enz. omtrent de verbindingen van uranium
en het daaruit af te leiden aeq.-gewicht voorbij, omdat zij voor
ons doel geen belang bezitten, daar zij met onzuivere stoffen ge-
schiedden, en vinden eerst in 1813 een tamelijk juist onderzoek
van SCHÖNBERG (4), waaruit evenwel geen waar aeq.-gew. kan
berekend worden, omdat wat SCHÖNBERG voor een metaal hield,
geen metaal, maar een oxyde was. Zijne onderzoekingen zullen
wij juist zoo vermelden, als wij ze op de aangehaalde plaats ge-
vonden hebben.

Hij vond namelijk, dat 100 d. zoutzuur uraniumoxydule (chloër-
uranium), waarvan hij de bereiding niet nader opgeeft, bestou-
den uit:

Zoutzuur 16,77 180,0
Oxydule 93,03 489,3

Daaruit volgt, dat dit oxydule bestaat uit:

(1) Journ. É. phys. Chimie, 1849. B. 47. 8. 75-104. Annales de chimie
et de physique, 1849. 2. 387. 1789.
(2) N. Gegenst. d. Chemie, 1. 1; 9. 36. GEHLEN'S Journ. 4. 402.
(3) Beitr. 1. 62. GEHLEN'S Journ. 4. 17 und 134.
(4) Dissert. de conjunctione chemica eiusque rationibus. Upsala d. 16 Octo-
bris 1813. Hiernit door BERZELIUS overgenomen in SCHWEIGGER'S Journal B. 15.
1815. S. 284 in zijn stuk: Versuch durch Anwendung der electro-chemischen
Theorie und der chemischen Proportionen-Lehre ein rein wissenschaftliches
System der Mineralogie zu begründen.

Uranium (1) . . .	94	100,000
Zuurstof	6	6,373.

Verder vond hij, dat 100 d. geel oxyde door gloeijen verloren 2,7—2,9% aan gewigt, en dat er oxydule (2) achter bleef; daaruit volgt, dat het metaal daarin juist $1\frac{1}{2}$ maal zooveel zuurstof bevat, dan het oxydule, en dat het bestaat uit:

Uranium	91,2	100,00
Zuurstof	8,73	9,56,

en dat het derhalve 3 aeq. zuurstof bevat. Berekent men hieruit het aeq.-gewigt, in de vooronderstelling, dat het oxydule is UO^2 , dan verkrijgt men het cijfer 3138,07, waarover wij hier niet nader behoeven uit te wijden, daar het (zooals trouwens uit hetgeen wij boven vermeldden, regtstreeks volgt), van alle latere bepalingen te zeer verschilt.

Het bevreemde ons, dat BERZELIUS (3) in 1818 bij gelegenheid van het geven van een overzicht der aeq.-gewigten, bij het uranium gezegd heeft, dat het aeq.-gewigt daarvan onbekend was, vooral, daar hij zelf in 1815 in het boven aangehaalde stuk van de proeven van SCHÖNBERG zegt: »Da ich Gelegenheit hatte, mich zu überzeugen von der Genauigkeit, womit Hrn. SCHÖNBERG's Versuch angestellt ist, so sehe ich ihn als ganz zuverlässig an.» Te regt verwijst dan ook BISCHOF (zie noot 3, bl. 62) in 1818 op dit door BERZELIUS in 1815 neergeschreven oordeel. Daarenboven verdient het vermelding, dat BERZELIUS in 1819 in zijn *Essai sur la théorie des prop. chim.* de proeven van SCHÖNBERG, in het laboratorium van BERZELIUS verrigt, vermeldt en wel dat 100 d. uranium 6,3555 zuurstof opnemen om in oxydule te veranderen, waaruit hij een aeq.-gew. = 3146,86 afleidt.

Het is evenwel waar, dat de onderzoekingen van SCHÖNBERG geen juist resultaat geven, en dat de methode, die hij bezigde, hem een te hoog zuurstof-gehalte moest doen vinden.

De eerste bepalingen, die dan ook eenig wetenschappelijk be-

(1) De hier opgegeven zamenstelling komt met de berekening volgens het aeq. 750 niet overeen, omdat SCHÖNBERG een onzuiver chlorure heeft geanalyseerd.

(2) Dit is onjuist, daar uit latere onderzoekingen is gebleken, dat bij gloeijing van geel oxyde (U^2O^3), groen oxyduloxyde (UO, U^2O^3) terugblijft.

(3) SCHWEIGER's Journal, B. 22. 1818. S. 336. BERZELIUS, Gewicht der elementären Maasstheile. Aus dem Engl. mit Anm. von Dr. BISCHOF.

lang bezitten, zijn in 1822 verrigt door ARFVEDSON (1). Hij nam Pechblende (Uranpecherz), loste het op in kokend koningswater, en voerde dan hydrogenium sulphuratum door om arsenicum, lood en koper te praecipiteren. Het filtraat werd gedigereerd met salpeterzuur, om het uranoxydule in uranoxyde te veranderen, en er daarna carbonas ammoniae bij gevoegd, gekookt, het praecipitaat gegloeid, dan met verdund zoutzuur uitgetrokken; er bleef toen uranoxydule onopgelost.

Hieruit kreeg men door reductie met kool, het uran (2). ARFVEDSON nam gegloeid uranoxydule, gloeide nog eenmaal en voerde dan eenen stroom hydrogenium er over. Er had hevige reductie plaats, waarbij het groene oxydule in een leverkleurig poeder werd veranderd.

Uit 2 proeven vond hij, dat 100 d. oxydule aan gewigt verloren 3,53 en 3,54 (A).

Dit bruine poeder verandert aan de lucht niet, maar bij het roodgloeijen zwelt het hevig op en wordt groen oxydule. In zuren is het onoplosbaar, behalve in salpeterzuur, waarin het nitreuse dampen ontwikkelt.

Omgekeerd verbrandde hij het kristallijne poeder, dat hij voor het metaal hield in eenen platina kroes en vond, dat 100 d. om tot het groene oxydule te verbranden, opnamen 3,695 en 3,73 d. zuurstof, d. i. in 100 d. oxydule 3,56 en 3,59 d. zuurstof (B).

Gemiddeld alzoo bestaat uranoxydule uit:

Uran.	96,443	100
Zuurstof.	3,557	3,688
	100	103,688

(1) SCHWEIGGER's Jahrb. 1825. B. 44. p. 8—47. Ann. de chimie et de physique T. 29. 1825. p. 148. Ook in Pogg. Ann. 1824. B. 1. S. 245. Ann. of Phil. 1824. VII. BERZ. Jahresber. B. 3. 1824. S. 120. Beitrag zur genaueren Kenntniss des Urans. Uit de: Vetensk. Acad. Handl. f. 1822. S. 404 door Dr. MEISSNER.

(2) Wij zullen later zien, dat in de eerste onderzoekingen omtrent het uranium en zijne verbindingen, een oxyde voor een metaal gehouden werd. Ter onderscheiding hiervan zullen wij dan ook schrijven *uran* (later uraniumoxydule UO), *uranoxydule* (later uraniumoxydul-oxyde UO, U²O³), *uranoxyde* (later uraniumoxyde U³O³), enz., terwijl wij, na de onderzoekingen van RÉLIGOT in 1842, die de dwaling, waarin men verkeerd had, aantoonde, in plaats daarvan evenals bij de metalen gebruikelijk is, schrijven zullen *uranium*, *uraniumoxydule*, *uraniumoxydul-oxyde* en *uraniumoxyde*, enz.

Uit het gele uranoxyde, dat nu eens de rol van een zuur, dan die van eene basis speelt, bepaalde hij de hoeveelheid zuurstof, die noodig was, om uran in uranoxyde te veranderen; daartoe gebruikte hij echter het uranoxyde in verbinding met baryt (uranas barytae). Hij praecipiteerde de baryt met zwavelzuur, verdampste de oplossing, gloeide en woog het uranoxydule.

Uit twee proeven vond hij, dat uran gemiddeld opnam, om uranoxyde te worden 6,34 zuurstof.

Bovendien reduceerde hij uranas plumbi door middel van waterstof, bepaalde de hoeveelheid loodoxyde en vond in twee proeven, dat 100 d. uran bij verandering in oxyde 5,559 zuurstof opnamen. Eindelijk ontleedde hij zwavelzuur uranoxyde-potasch, bepaalde daarvan het zwavelzuur en de potasch en vond de hoeveelheid uranoxyde door aftrekking van de gebezigde hoeveelheid oorspronkelijk zout. Eéne proef gaf hem het resultaat, dat 100 d. uran 6,37 d. zuurstof opnamen om oxyde te worden.

Hij trekt hieruit het besluit, dat 100 d. uran, tot het veranderen in oxyde, opnamen 5,532 zuurstof. Aannemende, dat de hoeveelheid zuurstof, die het uran (eigenlijk uraniumoxydule) moet opnemen, om uranoxydule (eigenlijk uraniumoxyduloxyde) te worden, berekent ARFVEDSON hieruit voor aeq. van Ur. het cijfer 5422,99. Berekent men volgens de proeven (A) en (B) bl. 63 en onze tegenwoordige kennis aangaande de zamenstelling der oxyden van het uranium. het aeq.-gew. van dit metaal, zoo vindt men de cijfers 809,6 en 798,1, die tamelijk dicht tot hetgeen nu aangenomen wordt, naderen.

Het is niet noodig, de proeven van ARFVEDSON hier nader na te gaan, om de eenvoudige reden, dat in 1842 door PÉLIGOT, op wiens onderzoekingen wij zoo straks terug komen, werd bewezen, dat het zoogenaamde uran nog zuur bevatte en dus een oxyde was, terwijl men het voor een metaal gehouden had.

Maar wij moeten, voordat wij de onderzoekingen van PÉLIGOT vermelden, eerst nog andere onderzoekingen opteekenen, en vooreerst dat in 1822, waarschijnlijk door BRANDE (1) insgelijks getracht werd het aeq.-gewicht van uranium te bepalen.

(1) Journ. of Science B. 14. S. 86—91. 1822. Ook in SCHWEIGER's Journ. B. 44. S. 1. 1825

Wij geven echter van deze proeven geen verslag, daar hij, zooals BERZELIUS (1) te regt aanmerkt, beweert, dat hij in pechblende noch kobalt, noch zink, noch arsenicum aantrof, welke ARFVEDSON er wel degelijk in gevonden had, en dat het oxyde door gloeijen geene zuurstof verloor. Uit deze gebrekkige proeven wordt het besluit getrokken, dat 90 d. uran zich met 10 d. zuurstof verbinden.

BERZELIUS (2) heeft kort daarop eveneens de uraniumzouten nader onderzocht en bevestigd gevonden, dat de verhouding van de zuurstof in het uranoxydule en uranoxyde hier is als 2 : 3, terwijl in de neutrale dubbelzouten van uran, de hoeveelheid oxygenium in beide bases dezelfde is.

Hij reduceerde uranoxyde door middel van waterstof en vond op 100 d. uran 3,685 d. zuurstof, waaruit een aeq.-gewicht = 2713,70 volgt voor uran. Van zijne verdere proeven, bestaande in analyses van dubbelzouten, behoeven wij hier niet uitvoeriger te spreken, omdat hij evenals ARFVEDSON, geen metaal maar een oxyde onderzocht (3).

Dit vermeende metaal (dat wij tot nog toe *uran* noemden), scheen echter eene geheel vreemde plaats in de rij der metalen in te nemen; het kwam voor in doorschijnende bruin-roode kristallen, die een donkerrood poeder gaven; zijn aeq.-gewicht was het hoogste van alle bekende; en daarbij leverde de verhouding tusschen de spec. warmte en het aeq.-gewicht van deze stof, eene zeer vreemde anomalie op, in vergelijking met de verhouding van deze gegevens bij de andere metalen. REGNAULT (4) vond namelijk de spec. warmte van uran = 0,06190, waaruit hij een

(1) Jahresbericht, B. 3. S. 124. 1824.

(2) SCHWEIGER's Jahr 1825. B. 44. S. 1—47. Uit de Koningl. Vetensk. Acad. Handl. 1823. S. 122 von Dr. MEISSNER. Zie ook POGG. Ann. B. 1. 1824. S. 359. Einige Versuche mit dem Uranoxyd und dessen Verbindungen. Annal. of Phil. New Series IX. p. 266.

(3) BERZELIUS vermeldt de onderzoekingen van ARFVEDSON en de zijne eveneens in POGG. Ann. B. 8. S. 177. 1826. *Ueber die Bestimmung etc.* en voegt er bij, dat het aeq.-gewicht van uranium met evenveel naauwkeurigheid en op dezelfde wijze als het koper kan bekend worden, door uranoxydule in eenen stroom van waterstof zacht te verwarmen. Hij had evenwel toen alle bezwaren, om het oxyde tot metaal te reduceren, nog niet ingezien.

(4) Comptes rendus 1840. p. 658. Journ. f. prakt. Chem. B. 25. S. 129. 1842. Journ. de chim. et de phys. T. 73. p. 41.

aeq.-gewicht = 677,84 afleidt en dus ongeveer $= \frac{1}{4}$ van het vroeger aangenomene of = 2711,36.

BERZELIUS heeft (1) op de door REGNAULT geuite meening aangemerkt, dat zoo hij regt had, het uranoxydule = U^2O en het gele oxyde = U^3O^3 zijn zou; welke formules beide onmogelijk juist kunnen zijn en op grond waarvan hij dan ook besluit, dat het door REGNAULT opgegeven aeq.-gewicht niet kan aangenomen worden.

Ook PLANTAMOUR heeft, zooals BERZELIUS vermeldt (2), naar aanleiding van REGNAULT's speculatiën, gelijk in het aangehaalde stuk staat, het uran onderzocht, om te vinden of het door waterstof bereide uran niet een lagere oxydatietrap, zooals b. v. bij het vanadium zijn kon. Zijne onderzoekingen bewezen echter, dat potassium het niet veranderde; het kon daarvan worden afgedestilleerd, terwijl slechts weinig van het uran gebonden in de gloeihitte terugbleef, hetwelk zich later met waterstof-ontleding door water er aan liet onttrekken, terwijl het fijn verdeelde uran als geel-bruin poeder afgescheiden werd. De soortelijke warmte van uran maakte derhalve volgens BERZELIUS eene uitzondering op den regel, evenzoo als koolstof en diamant, maar in tegenovergestelde rigting. Welligt zouden ook borium en silicium, eveneens volgens BERZELIUS, hetzelfde doen.

Vóórdat wij er toe kunnen overgaan om aan te toonen, dat BERZELIUS hier in eene dwaling verkeerde, omdat hij nog steeds uran (een oxyde) voor uranium (het metaal) hield, moeten wij nog eerst melding maken van eene poging van PÉLIGOT, om omtrent het aeq.-gewicht van uranium meer in het zekere te geraken en waartegen BERZELIUS ten onrechte opgekomen is.

PÉLIGOT (3) heeft namelijk uran onderzocht, en hij zegt, dat het aeq.-gewicht = 2711,3 gesteld is, zonder dat de analyses, welke men tot nog toe had verrigt, daartoe het regt gaven, waarop

(1) Jahresbericht, B. 21. S. 13. 1842.

(2) Journ. f. prakt. Chemie, B. 23. S. 230. 1841. Ueber verschiedene Gegenstände der neueren Chemie. (Aus einem Schreiben des Freih. v. BERZELIUS an ERDMANN, van 8 April 1841). Pharm. Centralblatt, 1841. S. 592.

(3) Compt. rend. XII. Avril 1841. p. 735. Journ. f. prakt. Chemie, B. 23. S. 494. 1841. Ueber das Atomgewicht des Urans. Pharm. Centralblatt, S. 687. 1841.

BERZELIUS (1) antwoordt, dat PÉLIGOT zich de moeite niet schijnt gegeven te hebben, om de daarover verrigte proeven te leeren kennen. Evenwel moeten wij nu erkennen, dat PÉLIGOT'S oordeel omtrent deze zaak zoo geheel en al ongegrond niet was.

PÉLIGOT analyseerde acetas oxydi uranii en vond uit de cijfers der :

	Eerste analyse.	Tweede analyse.
Acetas uranii.	2,000	1,413
Water.	0,433	0,309
Koolzuur.	0,827	0,586
Acetas uranii.	0,854	
Geel oxyde.	0,575	

de volgende samenstelling: Proef.

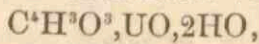
	I.	II.
Koolstof.	11,27	11,30
Water.	21,60	21,16
Uranoxyde.	67,30.	

Met behulp van de methode van DUMAS en STASS werd de koolstof en het water bepaald. Neemt men nu aan, dat het geanalyseerde zout 1 aeq. azijnzuur en 2 aeq. water bevat, en gaat men van het aeq.-gewicht van koolstof van DUMAS en STASS uit, dan vindt men het aeq.-gewicht van uranoxyde, als men met PÉLIGOT onderstelt, dat het oxyde is UO en het oxydule U^2O , = 1800, zooals het volgende aantoot:

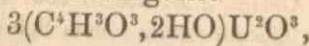
C^4	= 300,0	11,26
H^2	= 62,5	} 21,09
O^3	= 500,0	
Uranoxyde.	= 1800,0	67,65
	<hr/>	<hr/>
	2662,5	100,00.

Het aeq. van uran wordt dan = 1700.

PÉLIGOT geeft voor de onderzochte verbinding de formule op :



terwijl BERZELIUS er voor aangeeft:



welke formule veronderstelt, dat 100 d. zout bevatten

(1) Jahresbericht, 1842. B. 22. S. 113.

10,8 koolstof
en 21,4 water.

Nitras uranii vond PÉLIGOT zamengesteld uit $\text{NO}^3, \text{UO}, 6\text{HO}$.

ARFVEDSON vond in het vermeende oxydule (dat PÉLIGOT = U^2O schrijft) 100 d. uran met 3,55 d. zuurstof verbonden, terwijl het volgens de analyse van PÉLIGOT op 100 d. uran 2,90 d. zuurstof bevatten moet.

ARFVEDSON merkt echter zelf op, dat zijne proeven veel te wenschen overig laten. En toch zegt PÉLIGOT, stemmen zamenstelling en het door hem voorgeslagen nieuwe aeq.-gewicht zeer goed overeen. Volgens het oude aeq.-gewicht moeten met 100 d. uran 5,53 d. zuurstof in het oxyde verbonden zijn, volgens het nieuwe aeq.-gewicht (= 1700) verbinden zich 100 d. uran met 5,80 zuurstof.

BERZELIUS verwerpt het aeq.-gewicht van PÉLIGOT geheel, 1^o. omdat het verschilt van dat van ARFVEDSON en 2^o. omdat het niet is overeen te brengen met de wet der spec. warmte.

Dat 1^o. niets bewijst, blijkt duidelijk, omdat, zooals nu met zekerheid bekend is, niet bewezen was, dat ARFVEDSON niets anders dan metaal had onderzocht, en evenzoo vervalt ook om dezelfde reden, dat namelijk ARFVEDSON een oxyde voor een metaal gehouden had, de tweede grond, waarop BERZELIUS den arbeid van PÉLIGOT veroordeelt.

MARCHAND (1) voegde aan het eind van het door hem in zijn tijdschrift overgenomen stuk van PÉLIGOT een naschrift, waarvan wij den hoofdinhoud hier zullen laten volgen, vooral daar hij zelf ook eenige proeven in het werk gesteld heeft.

Sedert de ontdekking van het vanadium werd het waarschijnlijk, dat het aeq.-gewicht van uranium een ander was dan de proeven van ARFVEDSON en BERZELIUS aangewezen hadden. De onderzoekingen van REGNAULT aangaande de spec. warmte der metalen toonden, zooals wij opgaven, eene afwijking van den regel, welke op dezelfde oorzaak scheen te wijzen. Op aansporing van BERZELIUS had PLANTAMOUR in dat opzigt proeven in het werk gesteld, welke tot geheel dezelfde resultaten geleid hebben, als

(1) Journ. f. prak. Chem. B. 23. S. 497. 1841. Ueber das Atomgewicht des Urans. BERZELIUS, Jahresber. B. 22. S. 118. 1842.

MARCHAND verkreeg. Maar MARCHAND heeft zijne onderzoekingen over het uran desnietteenstaande in eene andere rigting vervolgd en heeft daadzaken gevonden, welke hij in 1841 belooft, spoedig te zullen meêdeelen, maar waarnaar men in de volgende deelen van zijn tijdschrift te vergeefs zoekt. Het eenige, wat wij in het onderhavige naschrift vinden, is dit, dat hij opgeeft, dat de proeven van ARFVEDSON naauwkeurig zijn. Deze vond in 100 d. oxydule 3,557 d. zuurstof. Dezelfde hoeveelheid werd door 96,440 d. uran bij verbranding opgenomen.

MARCHAND vond, dat 1,4815 gr. uranoxydule bij reductie door waterstofgas 1,4285 gr. uran achterlieten, en derhalve 3,57% zuurstof bevatteden; verder, dat 1,4428 gr. uranoxydule 1,3905 gr. uran nalieten, en derhalve 3,624% zuurstof bevat hadden. Bij verbranding werden daaruit wederom 1,4415 gr. uranoxydule verkregen; alzoo waren 3,607% zuurstof opgenomen geworden. Het gemiddelde zuurstofgehalte van 3,57—3,624 en 3,607 is = 3,600 en het aeq.-gew. van uran, dat hieruit volgt = 2777,77. Dat deze reductiën door inmenging van eenen hoogerem oxydatietrap valsche resultaten zouden gegeven hebben, is niet juist; maar er bestaat, volgens MARCHAND, eene andere oorzaak, die haar ligt eenigzins fautief kan maken, namelijk eene zekere hoeveelheid van gecondenseerd waterstofgas, welke in het gereduceerde uran-poeder terugblijft en die men zeer gemakkelijk ontdekt, wanneer men het gereduceerde oxydule door zuurstof verbrandt. Uit de hoeveelheid van het gevormde water kan men geene correctie afleiden, daar men niet weet, in welken vorm de waterstof in het uran-poeder bevat is. Deze omstandigheid, welke bij alle herleidingen van metaaloxiden, waarvan het metaal niet smelt, voorkomt, is bij de bepaling der aeq.-gewigten op deze wijze niet zonder invloed; of zij zoo groot is, dat het getal 5422,72 = 2U, volgens het oude aeq.-gewicht, in 5100,00 = 3U, volgens het nieuwe aeq.-gewicht, moet veranderd worden, zou volgens MARCHAND een volledig onderzoek van de zouten van dit metaal spoedig aanwijzen.

Ziehier den korten inhoud van de onderzoekingen tot 1842 over uranium.

In dit jaar bragt echter PÉLIGOT (1) eene geheele omkeering

(1) Eerst in Journal de Pharm. T. 27. p. 525. Later uitvoerig in: Ann-

in de voorstellingen, die men zich van het uranium en zijne zouten gevormd had. Hij bewees, dat het ligchaam, dat men voor het uranium had gehouden, nog oxygenium bevatte, dat het dus een lagere oxydatietrap van het metaal was. En het gelukte hem *uranium* uit het chlorure af te scheiden.

Men had het uran voor het metaal gehouden, omdat het met kool of in eenen stroom van waterstof gegloeid, geene zuurstof afgaf. Bovendien had ARFVEDSON het dubbel-chlorure van uranium en potassium in waterstofgas gegloeid. De massa met water uitgeloogd, liet het bruine poeder na, dat hij voor het metaal hield. PÉLIGOT verhitte het uran, gemengd met kool in eenen stroom van droog chloor-gas. Hij droogde het mengsel eerst in de reductiebuis, door er bij zachte warmte eenen stroom drooge lucht of chloor over te voeren. Daarna verhitte hij sterker, en nu verscheen het UCl in roode dampen en verdigtte zich in het andere deel der buis in octaëders. Te gelijker tijd ontwikkelde er koolzuur en kooloxyde. Dit laatste was een bewijs, dat er zuurstof in het zoogenaamde metaal was geweest.

Het product analyseerde hij. Het UCl neemt gretig water op en wordt daardoor bij verhitting ontleed; daarom woog hij het chlorure in de buis zelve, waarin het gemaakt was. Daarna loste hij het in water op, praecipiteerde het chloor met nitras argenti, na het vocht met salpeterzuur goed zuur gemaakt te hebben, en bepaalde het uraniumoxyde met ammonia. Er moest snel worden door gespoeld, omdat de carbonas ammoniae het oxyde weder oplost. Op deze wijze kreeg hij in 8 proeven uit 100 d. chlorure :

	Chloor.	Uraniumox.	
I.	39,1	+ 71,1	= 110,2
II.	38,6	+ 72,7	= 111,3
III.	37,6	+ 71,0	= 109,8
IV.	37,6		
V.	37,5	+ 71,8	= 109,3
VI.	37,3		
VII.	37,2	+ 71,2	= 108,4
VIII.		70,2.	

de Chimie et de Physique, 3^e Serie V. p. 5—47. 1842. Recherches sur l'uranium. Ook in : Journ. f. prak. Chemie. B. 23. S. 494. 1841 en B. 24. S. 442. BERZELIUS, Jahresber. B. 22. S. 113. 1842. Ook B. 23. S. 135. 1844. LIEBIG's Ann. B. 42. S. 141. 1842. Pharm. Centralblatt S. 321 en 847. 1842. Comptes rendus 1841. deux. sém. n^o. 8.

De oorspronkelijke cijfers zijner proeven zijn de volgende :

I.	Stof	0,835
	Chloorzilver	1,377
	Oxyd. uranii	0,587
II.	Stof	1,498
	Chloorzilver	2,348
	Oxyd. uranii, door waterstof herleid . .	1,090
III.	Stof	2,672
	Chloorzilver	4,088
IV.	Stof	2,672
	Chloorzilver	4,088
	Oxyd. uranii, door waterstof herleid . .	1,28
V.	Stof	1,504
	Chloorzilver	2,290
	Zwart oxyd. uranii	1,504
VI.	Stof	0,846
	Chloorzilver	1,286
VII.	Stof	1,755
	Chloorzilver	2,654
	Zwart oxyde	1,289
VIII.	Stof	2,085
	Zwart oxyde	1,500.

Hij berekent nu het aeq.-gewicht van uranium = 750, en zegt dat het chloor-uranium dan bestaat uit :

Chloor . . .	442,6	37,1
Uranium . .	750,0	62,9.

Het prot. uranii (het vroegere *uran*) bevat :

Zuurstof . . .	100	11,7
Uranium . . .	750	88,3
		<hr/>
		100,0.

Hij berekent nu voor de betrekkelijke hoeveelheden van chloor en uran (uranoxydule), door analyse van het bovengemelde groene chlorure, verkregen, het volgende :

37,1 Cl
71,3 UO
<hr/>
108,3.

Dit resultaat is dus ook een bewijs, dat er zuurstof in het zogenaamde uran aanwezig is geweest.

Het is noodig, hier met een woord te spreken van de oxydatie-trappen van het uranium, omdat er anders ligt verwarring zou kunnen ontstaan.

Vóór PÉLIGOT's onderzoekingen kende men behalve het uran, dat men voor het metaal hield, nog uranoxydule (UO), dat groen was en uranoxyde (U²O³), dat geel was gekleurd. Thans bleek het, dat het vroegere uran was UO; het vroegere uranoxydule werd uranoxyduloxyde U³O⁴ (UO+U²O³), overeenkomende met het ijzeroxyduloxyde. Bij de verandering van het oxydule UO (het vroegere uran) in dit groene oxyduloxyde door verhitting aan de lucht, neemt het nog $\frac{1}{3}$ meer zuurstof op dan het reeds bezit; van 3 aeq. 1 aeq. (3UO+O=U³O⁴). Daar men nu vroeger meende, dat bij de verandering van uran in oxydule (d. i. van oxydule in oxyduloxyde) 1 aeq. metaal 1 aeq. zuurstof opnam, zoo blijkt, dat in de gewichtshoeveelheid van het vroegere uran, dat zijn aeq.-gewicht voorstelt, bevat zijn 3 aeq. zuurstof en 3 aeq. metaal. Dus is het equivalent van het vroegere uran = 3 aeq. O+3 aeq. uranium. Hieruit kan men het equivalentgewicht naar de vroegere onderzoekingen berekenen. Namelijk :

$$\frac{2711,358-300}{3} = 803,786.$$

BERZELIUS (1) heeft de proeven van PÉLIGOT uitvoerig nagegaan en zelf eenige bepalingen herhaald. Wij houden het voor niet ongepast, de kritiek van BERZELIUS in te vlechten tusschen het verdere verslag van de proeven van PÉLIGOT, dat wij den lezer nog schuldig zijn.

Wij vermeldden reeds, hoe PÉLIGOT zich uranium-chlorure verschafte, dat vrij van water was. Hij nam van dit uranium-chlorure en ontleedde het in eenen platina kroes met kalium. Bij de witte gloeihitte had de ontleding plaats en als de bekoelde massa in water gelegd werd, kwam er waterstof vrij. Het metaal werd als poeder afgezet. Maar BERZELIUS maakt hierop te regt de aanmerking, dat het verontreinigd moet geweest zijn met platina, wat PÉLIGOT zelf in zijne uitvoerigere verhandeling heeft meêgedeeld. Zoo had dan PÉLIGOT uranium afgezonderd, van welk

(1) Jahresbericht, B. 22. S. 113 Seqq. 1842.

metaal hij 5 verschillende oxyden leerde kennen. BERZELIUS isoleerde het metaal eveneens (1).

Volgens de proeven van PÉLIGOT heeft het uranium een aeq.-gewicht = 750, (ongeveer de helft van 1700, zooals hij vroeger meende gevonden te hebben, zie bl. 67), en heeft het oxydule uit het chlorure door ammoniak gepraecipiteerd de samenstelling UO . Het bestaat dan in 100 d. uit 88,222 uranium en 11,778 zuurstof. Het is duidelijk, dat, wanneer deze getallen juist waren, de zuurstof, welke bij wederverbranding van 100 d. van het door waterstof gereduceerde uraniumoxyde tot groen uraniumoxyde opgenomen wordt, een veelvoud om een geheel getal zijn zou van de in het verbrande ligchaam vroeger bevatte zuurstof. Wij bezitten hierover oudere proeven, namelijk van ARFVEDSON, BERZELIUS en MARCHAND, welke wij (bl. 63, 64 en 69) reeds vermeld hebben. Voor de duidelijkheid willen wij ze hier nogmaals herhalen. Twee proeven van ARFVEDSON toonden, dat 100 d. van het door waterstof gereduceerde uraniumoxyde 3,695 en 3,73 aan gewigt toenamen, wanneer zij tot groen oxyde verbrand werden. BERZELIUS vond 3,685 en MARCHAND 3,668. Neemt men hieruit een gemiddelde, dan verkrijgt men 3,694, of juist hetzelfde getal van de eene proef van ARFVEDSON. Maar volgens PÉLIGOT zou die opname van zuurstof bedragen

$$\frac{11,788}{3,694} = 3,188.$$

Daaruit volgt, dat het getal van PÉLIGOT een weinig te groot is en dat zijn nieuw oxyde bij verbranding $\frac{1}{3}$ meer zuurstof opneemt, dan het reeds bevat, evenals zulks ook het geval is met ijzeroxydule en mangaanoxydule, wanneer zij in oxyduloxyde veranderd worden. BERZELIUS houdt het er voor, dat verbrandingsproeven zekerder resultaten geven, dan door eene analyse van chlorure op den natten weg verkregen kunnen worden. Buitendien volgt uit de begeerigheid, waarmede uranium-chlorure water opneemt, volgens GRAHAM-OTTO's Lehrbuch (II. 680, 2e Aufl.) teregt, dat PÉLIGOT door het bepalen der hoeveelheid chloor slechts benaderende resultaten verkregen heeft. Houdt

(1) Zie Jahresber. B. 22. S. 116. 1842.

men nu het gemiddelde resultaat uit de proeven van ARFVEDSON, BERZELIUS en MARCHAND, namelijk 3,694 voor waar, dan wordt het aeq.-gewicht van uranium = 802,49; nemen wij het hoogste getal van ARFVEDSON, dan wordt het = 800,9. Het door PÉLIGOT ontdekte oxyde, dat wij met alle regt uraniumoxydule noemen kunnen, bestaat dan in 100 d. uit 88,92 d. uranium en 11,08 zuurstof. Het is = UO.

PÉLIGOT heeft later, nadat de meêgedeelde opmerkingen door BERZELIUS gemaakt waren, bij zijn opgegeven aeq.-gewicht = 750,0 volhard en BERZELIUS heeft (1) hierop zeer juist aangemerkt, dat hij dit schijnt gedaan te hebben in de vaste overtuiging van de onfeilbaarheid der waterstof-veelvouden uit getallen, die tamelijk verschilden van die zijner analyses.

Buitendien volgt uit zijne bovenaangehaalde proeven, dat hij hoeveelheden chloor vond, liggende tusschen 37,2 en 39,1%. Uit het eerste cijfer verkrijgt men een aeq.-gewicht = 744 voor uranium, voor het tweede 689,4 en uit het gemiddelde zijner proeven (37,86% chloor) 726,5 welke 3 getallen tamelijk van 750 verwijderd zijn, zooals RAMMELBERG terecht heeft opgemerkt.

RAMMELBERG (2) rekende ook de door PÉLIGOT meêgedeelde cijfers, welke hij in een later stuk omtrent de zamenstelling van acetas uranii opgaf, na en vond dat het door hem daaruit afgeleide aeq.-gewicht er nog niet zoo geheel en al uit volgde. Of schoon de kritiek van RAMMELBERG eerst in 1843 geleverd is, nadat er verscheidene andere onderzoekingen omtrent het uranium openbaar waren gemaakt, mogen wij die hier ter plaatse opnemen. PÉLIGOT geeft namelijk op, dat hij in acetas oxydi uranii vond:

	I.	II.
Koolstof	11,27	11,30
Water	21,60	21,16
Uraniumoxyde	67,30	
	<hr/> 100,17	

en hij neemt aan, dat het zout 1 aeq. azijnzuur en 2 aeq. water

(1) Jahresber. B. 23. S. 136. 1844.

(2) Pogg. Ann. B. 59. S. 1—37. 1843. (Zie later bij de proeven van RAMMELBERG).

bevat en wordt voorgesteld door de formule $U^2O^3, C^4H^3O^3 + 2HO$. Hij vindt voor C = 75 het aeq.-gewicht van uraniumoxyde = 1800, en dat van het uranium dus = 750.

Maar rekest men met hetzelfde getal van de koolstof zijne proeven na en neemt men in beide proeven het ontbrekende als uraniumoxyde aan, wat bij de eerste 67,13 en bij de tweede 67,54 uitmaakt, dan verkrijgt men, naar gelang men van de koolstof of het water uitgaat:

Uit proef 1:

$$11,27 : 300 = 67,13 : x. \quad x = U^2O^3 = 1787,0$$

$$U = 743,5$$

$$21,6 : 562,4 = 67,13 : x. \quad x = U^2O^3 = 1747,8$$

$$U = 723,9.$$

Uit proef 2:

$$11,3 : 300 = 67,54 : x. \quad x = U^2O^3 = 1793,1$$

$$U = 746,5$$

$$21,16 : 562,4 = 67,54 : x. \quad x = U^2O^3 = 1795,1$$

$$U = 747,5.$$

De verschillen in de waardijen van het aeq.-gewicht zijn derhalve niet onaanzienlijk, en het klimt zelfs nooit tot op 750.

Maar behalve acetate van uraan onderzocht PÉLIGOT ook oxalate van uraan, wat wij hier boven niet opgaven. Hij vond daarin:

Koolstof. 5,9

Water. 13,7

Uraniumoxyde. . . . 69,9.

Zonder twijfel bevat het zout 3 aeq. water, $U^2O^3, C^2O^3 + 3HO$. Neemt men dit aan en berekent men uit de koolstof de noodige hoeveelheid zuurstof, terwijl men het overblijvende voor uraniumoxyde houdt, dan verkrijgt men:

Koolstof. 5,9 2 aeq.

Zuurstof. 11,6 3 »

Water. 13,7 3 »

Uraniumoxyde. . 68,8 1 »

100.

Men vindt nu, wanneer men èn van de koolstof èn van het water uitgaat, voor het aeq.-gewicht van uraniumoxyde en van uranium de volgende getallen:

$$5,9 : 150 = 68,8 : x. \quad x = U^2O^3 = 1749,1$$

$$U = 724,5$$

$$13,7 : 337,44 = 68,8 : x. \quad x = U^2O^3 = 1694,6$$

$$= 697,3.$$

De proeven van PÉLIGOT geven derhalve voor het aeq.-gewicht van uranium getallen, die liggen tusschen 697,3 en 747,5 en niet een enkele leidt tot het cijfer 750.

KÜHN (1) stelde geene onderzoekingen over het aeq.-gewicht van uranium in het werk, maar gaf alleen beschouwingen over de samenstelling der oxyden en der zouten van uranium, naar aanleiding van de onderzoekingen van PÉLIGOT. Hij nam de samenstelling van het oude oxyde UO aan als een oxyduloxyde $= UO + U^2O^3$ (U^3O^4) en de betrekkelijke hoeveelheid zuurstof in de δ oxyden $= 4 : 5 : 6$ evenals PÉLIGOT. KÜHN neemt voorloopig als aeq.-gewicht van uranium aan het midden van 803,8 en 750 of 776. Hij vond de samenstelling van gekristalliseerden nitras uranii:

U^2O^3	57,20	56,94	1	57,77
NO^5	21,36	21,40	1	21,12
Aq.			6	21,11
				<hr/> 100,00.

Derhalve verkreeg hij resultaten, die met de door PÉLIGOT gevondene overeenstemden. Als zoodanig vermelden wij ze dan ook alleen hier.

Wij mogen dus uit het meêgedeelde het besluit trekken, dat PÉLIGOT geheel en al onregt had, het aeq.-gew. van uranium $= 750$ te stellen.

Nagenoeg te gelijker tijd met PÉLIGOT deed EBELMEN (2) onderzoekingen over het *uran*, terwijl hij nog in de meening verkeerde, dat dit metaal was. Hij las daarna het stuk van PÉLIGOT en zette toen dat onderzoek niet voort, maar deelde slechts zijne eerste proeven mede, waaruit hij een aeq.-gew. van *uranium* door

(1) LIEBIG und WÖHLER, Ann. B. 41. S. 337—345. 1842. Pharm. Centralbl. 1842. S. 321.

(2) Ann. de Chimie et de Physique, 3^e Serie T. 5. p. 189—223. 1842. Journ. f. prakt. Chem. B. 27. S. 385. 1842. LIEBIG's Ann. B. 42. S. 286. 1842. BERZELIUS, Jahresber. B. 23. S. 136. 1844. Pharm. Centralblatt, 1842. S. 863.

berekening heeft afgeleid. Hij berekende het aeq.-gewicht van uranium uit oxalas uranicus. Dit bereidde hij uit praecipitatie van nitras uranii met warm en geconcentreerd zuringzuur. Hij waschte met warm water uit en verkreeg het zout in den vorm van een geel poeder; bij 100° gedroogd, verliest het eenig water, dat het door aan de lucht te liggen weder opneemt.

Hij droogde bij 100°, woog in eene gesloten buis en behandelde het zout met koperoxyde op de gewone wijze der elementair-analysen. Hij vond :

	I.	II.	Gemidd.
Zuringzuur	18,49	18,97	18,73
Geel oxyde	76,57	76,00	76,29
Water	4,94	5,03	4,98
	100	100	100.

Het oxyde bepaalde hij uit het verschil.

Aannemende, dat de basis van het zout bestaat uit 1 aeq. uran en 1 aeq. zuurstof, zou men komen tot het aeq.-gewicht $UO = 1809,9$. Doch dit is slechts eene eerste toenadering. Om het nauwkeuriger te bepalen, heeft EBELMEN eene omgekeerde reeks van proeven genomen en op deze wijze de hoeveelheid UO in zuringzuur uraniumoxyde voorkomende bepaald.

Hij ontleedde zuringzuur uraniumoxyde, uit salpeterzuur uraniumoxyde gepraecipiteerd door hitte. Het donkerroode poeder werd met zoutzuur behandeld, met water uitgewasschen, terwijl er daarna weder salpeterzuur werd bijgevoegd. Daarna liet hij het zout kristalliseren en voegde hij er weder zuringzuur bij. Dit praecipitaat was na uitwasschen zuiver. Hij vond er geen ander ligchaam in. In 5,50 gr. zout vond hij ook slechts 0,04 CC stikstof, op de wijze van DUMAS.

Gedroogd werd het zout gebragt in eene gewogen platina ballon van 60—70 CC inhoud.

Aan den hals was eene stop met 2 buizen om drooge lucht in de ballon te voeren. Nadat deze drie uren in eene kokende zoutoplossing verhit en daarna bekoeld was, woog hij ze herhaaldelijk, totdat hij geen milligram verschil vond. Hij gloeide boven eene spirituslamp en voerde eenen stroom drooge waterstof door. Dan woog hij het uran (UO), nadat alles onder den stroom

waterstof bekoeld was, omdat het uran zich wederom zeer gemakkelijk oxydeert.

Was dit gewigt bekend, dan gloeide hij weder in eenen stroom zuurstof, totdat het gewigt constant bleef.

Als verificatie werd nog eens door waterstof gereduceerd. De verschillen bedroegen geene 3 milligrammen.

Deze proeven gaven voor aeq.-gewicht van het uran (uraniumoxydule van PÉLIGOT, UO) uit zuringzuur uraniumoxyde de volgende cijfers, terwijl daarbij voor carbonium 75 en voor hydrogenium 12,5 is aangenomen. EBELMEN hield bij elke proef de hoeveelheid verplaatste lucht door den oxalas uranii, het uraniumoxydule en het groene oxyde in het oog. Hij vond voor de soort. gew. dezer drie lichamen het volgende :

Soort. gew. van uraniumoxydule.	10,15
Groen oxyde (oxalaat in aanraking met lucht ontleed)	7,31
Oxalas uranii.	2,98.

Ziehier de oorspronkelijke cijfers van het onderzoek :

	Gewigt.	Tot het lucht- herleid gew.
I. Oxalaat bij 100° gedroogd	10,160 gr.	10,1644
Uraniumoxydule.	7,293 »	7,2939
II. Oxalaat (dezelfde bereiding van I)	12,993 »	12,9985
Uraniumoxydule	9,330 »	9,3312
In een' stroom zuurstof verhit	9,698 »	9,6997
Opgenomen zuurstof.		0,3685
III. Oxalaat (dezelfde bereiding)	11,7955 »	11,8007
Uraniumoxydule	8,468 »	8,4690
Geoxydeerd door zuurstof.	8,795 »	8,7966
Zuurstof		0,3275
IV. Oxalaat opgelost in kokend water en door bekoeling neêrgeslagen	9,988 »	9,9923
Uraniumoxydule	7,172 »	7,1731
Verhit in zuurstof.	7,453 »	7,4543
Zuurstof		0,2812
V. Oxalaat (andere bereiding)	11,084 »	11,0887
Uraniumoxydule	7,960 gr.	7,961
Groen oxyde	8,270 »	8,2715
Zuurstof		0,3105
VI. Oxalaat (dezelfde bereiding)	10,079 »	10,083

	Gewigt.	Tot het luchtli. herleid gev.
Uraniumoxydule	7,238 »	7,2389
VII. Oxalaat (dezelfde bereiding)	6,791 »	6,794
Uraniumoxydule	4,876 »	4,8766
VIII. Oxalaat (nieuwe bereiding)	16,0525»	15,0594
Uraniumoxydule	11,5275»	11,5290
Groen oxyde	11,9800»	11,9821

Uit deze onderzoekingen volgen de volgende aeq.-gewigten van het uraniumoxydule (U^2O^3):

I.	1683,4
II.	1685,7
III.	1684,0
IV.	1685,6
V.	1686,2
VI.	1686,2
VII.	1684,9
VIII.	1685,9.

EBELMEN sluit I en III uit en berekent uit de 6 overige het aeq.-gew. van uraniumoxydule = 1685,75 en dus voor het uranium = 742,875, een cijfer, dat vrij nabij 750 ligt, en voor het gele uraniumoxyde = 1785,75. Hij heeft ten slotte het aeq.-gewicht van uraniumoxydule, afgeleid uit de verhitting in waterstof van een oxalaat met 3 aeq. water, vergeleken met hetgeen hij bepaald had. Ziehier de gegevens zijner analyse.

13,875 Gr. oxalaat, aan de lucht blootgesteld, totdat zij niet meer veranderden, hebben bij verhitting in waterstof achtergelaten: uraniumoxydule 9,083 gr. Herleid men beide gewigten tot het luchtledige, dan vindt men, dat het aeq.-gewicht, afgeleid uit de formule $C^2O^3, U^2O^3, 3HO$ zou zijn 1680,7, hetwelk zeer weinig van het boven opgegevene verschilt, een gevolg, waarschijnlijk, van hygroscopisch opgenomen water boven de 3 aeq. kristalwater.

De proeven van EBELMEN zijn ontwijfelbaar met veel zorg verrigt, zooals ook BERZELIUS (1) getuigt. RAMMELSBURG (2) deelde later meê, dat hij gevonden had, dat het uit 't oxaalzure zout

(1) Jahresber. 1844. B. 23. S. 136.

(2) Pogg. Ann. B. 59. S. 1—37. 1843.

in waterstof gereduceerde oxydule steeds met eenige kool gemengd was, waaruit dus zou volgen, dat het aeq.-gew., door EBELMEN opgegeven, te groot moet uitgevallen zijn. Verder merkt nog BERZELIUS (1) op zijne proeven aan, dat het groene oxyde geene onveranderlijke zamenstelling bezit en dat het ook in eene hoogere temperatuur zuurstof verliezen kan. Derhalve kunnen de resultaten van EBELMEN omtrent het zuurstof-gehalte te laag uitgevallen zijn, daar het oxyde welligt te sterk gegloeid is. Maar buitendien heeft men ook gevonden, dat het groene oxyde bij bekoeling meer zuurstof kan opnemen en ziedaar eene tweede bron van fout, die vooral waarde heeft, daar zeer kleine hoeveelheden zuurstof van grooten invloed zijn op het aeq.-gewicht. Ook heeft Dr. A. WEINLIG in het Pharm. Centralblatt te regt aangemerkt, dat het volgens PÉLIGOT onmogelijk is, het uraniumoxydule door directe oxydatie zonder bijzijn van alcaliën in oxyde van eene vaste zamenstelling te veranderen. Daar nu bij het groene oxyde, om de bekende eigenschap daarvan, de hoeveelheid der geabsorbeerde zuurstof eenigzins bezijden de waarheid bleef, zoo is ook waarschijnlijk het cijfer van de zuurstof van het oxyde te klein, en derhalve het daaruit afgeleide aeq.-gew. van uranium onjuist. En eindelijk bestaat er (volgens BERZELIUS) mogelijkheid, dat EBELMEN vanadium mede geanalyseerd heeft. Maar BERZELIUS vermeldt ook, dat het door EBELMEN onderzochte zout juist dezelfde formule bezit, als een dergelijk door hem zelf onderzocht, en dat hij dit voor een bewijs van de juistheid van EBELMEN'S aeq.-gewicht houdt — naar onze meening een zeer zwak bewijs, dat de vroegere bezwaren lang niet uit den weg ruimt.

Bijna te gelijker tijd werd een onderzoek van CARL RAMMELSBURG (2) over het uranium bekend. Hij herhaalde de proeven van PÉLIGOT en verkreeg eenigzins daarvan verschillende uitkomsten. Hij deelde daarvan nu slechts een gedeelte mede en behield zich voor, daarop later terug te komen.

RAMMELSBURG vond PÉLIGOT'S opgaven omtrent het groene

(1) Jahresber. 1844. B. 23. S. 138 u. 208.

(2) POGG. Ann. B. 55. S. 318—327 1842. Ueber das Atomgewicht des Urans und die Zusammensetzung seiner Oxyde und Salze. BERZELIUS, Jahresber. 1844. B. 23. S. 136. Pharm. Centralblatt, 1842. S. 324.

uranium-chlorure bevestigd, maar hij hield het voor overeenkomstig met het oxydule en niet met het suboxyde van uranium (U^4O^7). 2,02 Gr. van uraniumoxydule-hydraat (bereid door ammoniak uit het groene chlorure, door spoedig uitwasschen en droogen in het luchtledige boven zwavelzuur) verloren in eene kleine retort gegloeid, 0,221 gr. water = 10,94%, zonder van kleur te veranderen. De rest werd in een' stroom waterstof gegloeid; zij verloor onder vorming van water 3,7%, derhalve juist zooveel, als uranoxydule (uraniumoxyduloxysyde) volgens de proeven van ARFVEDSON hierbij van zich geeft, als het in suboxyde (of zoogenaamd uran) veranderd wordt. Volgens de zoo straks op te geven zamenstelling van het uraniumoxydule bevat ten dit en het water in het hydraat evenveel zuurstof.

RAMMELSBERG heeft de chloorbepaling van het chlorure meermalen herhaald, en steeds daarvoor een lager gehalte gevonden, dan PÉLIGOT aangeeft (37,1%). Zie hier de uitvoerige opgaven van de proeven van RAMMELSBERG.

1). 1,624 Gr., in water opgelost, met salpeterzuur zilveroxyde gepraecipiteerd, gaven 2,602 gr. chloorzilver, waarin, zoowel door reductie in waterstofgas, als ook bij gloeiing met carbonas alcalinus 0,58623 gr. chloor gevonden werden. Nadat de overvloedige hoeveelheid zilver gepraecipiteerd was en na de oxydatie van de vloeistof door verhitting, werd er door ammoniak geel uraniumoxyde-ammoniak neêrgeslagen, welke = 1,2 gegloeid oxydule was.

2). 1,21 Gr. gaven op gelijke wijze 1,754 gr. chloorzilver, waarin door bepaling van het zilver 0,4337 gr. chloor gevonden werden. Het uraniumoxydule bedroeg 0,901.

3). 1,633 Gr. leverden 2,389 gr. chloorzilver, waarin 0,58806 gr. chloor bleken te zijn; de hoeveelheid uraniumoxydule was = 1,22.

Het onderzoek van het chloorzilver op zijn gehalte aan zilver was noodzakelijk, wijl het, vooral wanneer er niet tamelijk veel vrij salpeterzuur aanwezig was, metallisch zilver bevatte, daar de uraniumoxydule-zouten de zilverzouten reduceren.

100 D. chlorure gaven :

	I.	II.	III.	Gemiddeld.
Chloor.	36,10	35,84	36,011	35,983
Uraniumoxydule.	73,89	74,46	74,71	74,35.

Het chlorure bestaat derhalve uit:

Chloor. 35,983

Uranium. 64,617

en het uraniumoxydule uit:

787,5 uran en 100 zuurstof,

wanneer men voor het aeq.-gewicht van chloor het getal 442,65 met RAMMELBERG aanneemt. Neemt men met MARIIGNAC daarvoor evenwel 443,2, dan wordt het aeq.-gewicht van uranium = 778,4.

RAMMELBERG heeft nu uit zijne proeven en die van ARFVEDSON en BERZELIUS de samenstelling van de verschillende oxyden van uranium berekend en geeft daarvoor op:

Uraniumsuboxyde. . = 787,5 + 68,4

Uraniumoxydule. . = 787,5 + 100,0

Uraniumoxyde. . . = 787,5 + 115,7.

Of

Suboxyde. = 1181 + 102,6

Oxydule. = 1181 + 150,0

Oxyde. = 1181 + 173,6.

Bij de grootte der getallen is de afwijking tusschen de bovenstaande hoeveelheden zuurstof en de getallen 100 : 150 : 175 zoo gering, dat men wel besluiten mag, dat de zuurstof in de verschillende oxyden van uranium is = $1 : 1\frac{1}{2} : 1\frac{3}{4} = 2 : 3 : 3\frac{1}{2} = 4 : 6 : 7$. PÉLIGOT neemt aan 4 : 5 : 6, dat klaarblijkelijk (volgens RAMMELBERG) fout is, daar het uraniumoxyde meer dan $1\frac{1}{2}$ maal zooveel zuurstof dan het suboxyde bevat. Men vindt nu voor de oxyden de formules:

Uraniumsuboxyde. . = $U + O^2$

Uraniumoxydule. . . = $U + O^3$

Uraniumoxyde. . . . = $U^2 + O^7$.

Ofschoon dit vreemd schijnt, zegt RAMMELBERG, zoo volgt het echter uit gevonden cijfers.

Derhalve is het aeq.-gewicht van uranium = $3 \times 787,5 = 2362,5$,

In het volgende deel van POGG. Ann. komt RAMMELBERG (1) weder op het uranium terug en deelt mede, dat het ongewone

(1) POGG. Ann. B. 56. S. 125—135. 1842. Berichtigung meines Aufsatzes über das Atomgewicht des Urans und die Zusammensetzung seiner Oxyde und Salze. Pharm. Centralblatt, 1842. S. 587. BERZELIUS. Jahresber. B. 23. S. 135. 1844.

der door hem aangenomen oxydatie-trappen van het uranium hem genoopt heeft, om zijn onderzoek te hervatten. Hij vindt nu, dat hij zich vergist heeft.

Hij meende, dat het chlorure overeen kwam met het groene oxyduloxys (uit de zamenstelling van het praecipitaat met NH^3), maar hij zag nu, dat het bij het uitwasschen zich reeds hooger oxydeerde. Het komt dus overeen met het eigenlijke oxydule (het uran), terwijl het vroeger zoogenoemde oxydule een oxyduloxys was, zooals wij bij ijzer, mangaan en kobalt vinden. Ook WÖHLER beschouwt dit oxyde aldus (1). De dwaling was hier zeer ligt mogelijk, daar het oxydule bij verandering in oxyduloxys zeer weinig zuurstof opneemt (100 d. nemen $3\frac{1}{2}$ d. op).

Uit zijn vroeger onderzoek blijkt, dat het met 't chlorure corresponderende oxydule (uran) bestaat uit 787,5 uranium en 100 oxygenium. Hieruit nu weder de gewigtstoename bij oxydatie in het groene en gele oxyde berekenende, vindt hij de verhouding der zuurstof als

$$\begin{array}{l} 100 : 132,8 : 149,2 \\ \text{of} \quad 3 : \quad 4 : 4\frac{1}{2} \end{array}$$

dat is

Uraniumoxydule. . . . = UO

Uraniumoxyduloxys. . = UO + U²O³

Uraniumoxyde. = U²O³,

want 96,44 d. van het uraniumoxydule (metaal van ARFVEDSON) vormen 100 d. oxyduloxys (tot nog toe uranoxydule) volgens de proeven van ARFVEDSON en BERZELIUS, en zij nemen dus 3,36 d. zuurstof op. Derhalve nemen 887,5 d. daarvan 32,8 d. zuurstof op of 787,5 d. uran zijn hier met 132,8 d. zuurstof verbonden.

In het gele uraniumoxyde is volgens het onderzoek $1\frac{1}{2}$ maal zooveel zuurstof bevat, als de hoeveelheid zuurstof bedraagt, die het verschil uitmaakt tusschen de zuurstof in het oxyduloxys en het oxydule, d. i. 787,5 d. uranium zijn met 149,2 d. zuurstof verbonden.

Derhalve gedraagt het uranium zich hier evenals het ijzer, het mangaan en het kobalt.

Bij deze onderstellingen moeten 100 d. van het groene chlorure

(1) Grundriss der Chemie, 7^{te} Aufl. S. 149

74,81 d. oxyduloxyde opleveren en werkelijk vond RAMMELSBURG als gemiddelde van verscheidene proeven 74,35.

RAMMELSBURG meent evenwel, dat het aeq.-gewicht van uranium, wat volgens PÉLIGOT = 750 en volgens hem = 787,5 is, nog naauwkeuriger kan bepaald worden (nadat de samenstelling der oxyden bekend is), uit het verlies aan gewigt, hetwelk het oxyduloxyde bij reductie tot oxydule in waterstof ondergaat, daar deze proef zoo eenvoudig mogelijk is. Ook stemmen de daarvoor verkregen getallen zeer nabij met elkaâr overeen. ARFVEDSON vond namelijk 3,53 en 3,54%, BERZELIUS 3,68%, MARCHAND = 3,57 en 3,60% zooals hier boven (bl. 63, 65 en 69) reeds opgegeven is.

Gaat men van het door BERZELIUS gevonden getal uit, dan zijn 2711,358 d. uraniumoxydule (tot nog toe aeq.-gew. van uran) met 100 d. zuurstof tot oxyduloxyde verbonden. Zij vormen dus $3U + 3O$ en daar $2711,358 - 300 = 2411,358$

$$\begin{array}{r} 2411,358 \\ \text{en } \frac{\quad}{3} = 803,786 \end{array}$$

is, drukt dat cijfer de waarde uit van 1 aeq. uranium.

Het uranium-chlorure moet dan zamengesteld zijn uit 64,49 uranium en 35,51 chloor en RAMMELSBURG vond, zooals wij boven bl. 82 opgaven, in 3 proeven als gemiddelde 35,98 chloor.

In het volgende jaar werd een onderzoek van WERTHEIM (1) bekend, die in het laboratorium van MITSCHERLICH het aeq.-gewicht van uranium op eene andere wijze bepaalde.

Hij bezigde daartoe acetat uranii en dubbelzouten van dit zout met andere acetaten.

Acetas uranii bereidde hij op de volgende wijze. Pechblende werd fijn gemaakt, met verdund salpeterzuur verwarmd, waardoor de daarin voorkomende kiezelzure verbindingen en zwavel onopgelost bleven. In de afgefiltreerde oplossing van uraniumoxyde, waarin nog ijzeroxyde, kobaltoxyde, mangaanoxyde, loodoxyde, koperoxyde en acid. arsenicosum bevat waren, werd zwa-

(1) Journ. f. prakt. Chem. B. 29. S. 209—231. 1843. Ueber das Uran und einige seiner essigsauen Doppelsalze. Ann. de Chim. et de Phys. T. 11. p. 49. 1844. Pogg. Ann. B. 57. S. 482. BERZ. Jahresber. B. 23. S. 136. 1844. Pharm. Centralblatt, 1843. S. 585.

velwaterstofgas gevoerd, waardoor zwavellood, zwavelkoper en zwavelarsenicum geprecipiteerd werden. De afgefilterde oplossing werd daarop tot droog uitgedampt en de drooge massa in water opgelost, waarbij de oxyden van ijzer, kobalt en mangaan onopgelost bleven. Het verkregen salpeterzure uraniumoxyde werd door dikwijls omkristalliseren van niet volkomen afgezonderd salpeterzuur koperoxyde gereinigd en de zuivere kristallen werden zoo lang verhit, totdat een klein gedeelte van het uraniumoxyde gereduceerd werd. De geel-roode massa gaf, met azijnzuur verwarmd, bij bekoeling zeer schoone kristallen van acetat uranii, die veel moeilijker konden opgelost worden dan het salpeterzure uraniumoxyde, hetgeen nog in de oplossing bevat was.

Ter bereiding van de azijnzure dubbelzouten werd de oplossing van acetat uranii onder digestie zoo lang met de koolzure zouten van eenig metaaloxijde behandeld, totdat er eene uraniumoxydeverbinding afgescheiden werd, welke door toevoeging van een weinig azijnzuur weder werd opgelost. Bij bekoeling der warme oplossing verkrijgt men de meeste der dubbelzouten in goed gevormde kristallen. Eene kleine overmaat van de andere azijnzure basis is bij de kristallisatie eer voordeelig dan schadelijk, evenals ook een overvloed van azijnzuur. Buitendien verkrijgt men deze dubbelzouten gemakkelijk, als eene oplossing van salpeterzuur uraniumoxyde zoo lang met een koolzuur zout van eenig metaaloxijde wordt gekookt, totdat al het uraniumoxyde geprecipiteerd is, waarbij men, als het praecipitaat later in azijnzuur wordt opgelost, de goede atomistische verhouding voor het te bereiden dubbelzout reeds van zelf verkrijgt, daar het uraniumoxyde steeds als eene bepaalde verbinding met de zelfstandigheid, waarmede men praecipiteert, afgescheiden wordt.

Bij het onderzoek aangaande de zamenstelling dezer dubbelzouten, werd het watergehalte daarvan door verhitten tot 275°C in een zandbad bepaald, bij welke temperatuur het azijnzuur nog niet ontleed wordt. Buitendien werd het overblijvende van het zout bij verjaging van het azijnzuur door gloeijen bepaald. De analyse der dubbelzouten werd bij meestal allen op de gewone wijze met baryt verrigt, terwijl in de oplossing het azijnzuur aan baryt gebonden en dan koolzuur door het vocht gevoerd werd.

Uit de door afdampen en gloeijen van de azijnzure baryt en de andere azijnzure basis verkregen koolzure zouten, werd het azijnzuur en de andere in het dubbelzout voorkomende basis gevonden. Het neêrslag, in de oplossing van het zout door baryt verkregen, van uraniumoxyde-baryt en koolzure baryt werd in zoutzuur opgelost, de baryt door zwavelzuur verwijderd, dan het uraniumoxyde door digestie met ammoniak gepraecipiteerd en uit het door gloeijen van het praecipitaat verkregen groene ligchaam (uraniumoxyduloxys) het uraniumoxyde berekend. Ook WERTHEIM vond het zwarte uraniumoxydule zeer pyrophorisch en vond bovendien bevestigd, dat het groene ligchaam, dat vroeger als oxydule van uranium beschouwd werd, eene verbinding is van uraniumoxyde en uraniumoxydule.

Tot de zoeven genoemde berekening bezigde WERTHEIM het uit de analyse van acetat uranii et acetat sodae ($\text{NaO}, \bar{\text{A}} + 2[\text{U}^2\text{O}^3, \bar{\text{A}}]$) afgeleide aeq.-gewicht (1). Dit zout werd bij 200° in een zandbad gedroogd en gaf door gloeijen in drie proeven de volgende hoeveelheden zuivere uraniumoxyde-soda :

I.	1,69925 gr. lieten achter	1,14725 gr.	= 67,51508%
II.	1,7825 » » »	1,204 »	= 67,54558 »
III.	0,5380 » » »	0,3632 »	= 67,50927 »
			Gemiddeld 67,52331 »

De hoeveelheid azijnzuur, in 100 d. van het zout aanwezig, is dus = 32,47669.

Nu hebben wij de volgende evenredigheid :

$$32,47669 : 1912,50 = 67,52331 : x$$

$$\qquad \qquad \qquad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{3 \text{ aeq. azijnzuur,}}$$

waaruit $x = 3976,34$.

Dit getal stelt voor twee aequivalenten U^2O^3 en één aeq. NaO ;

(1) Uit eene zeer zure oplossing verkrijgt men acetat uranii in goed gevormde kristallen. De analyses geschieden met bijtende baryt en het azijnzuur werd uit de verkregen oplossing van de azijnzure baryt deels na den door gloeijen verkregen carbonas, deels den door zwavelzuur gepraecipiteerden sulphas barytae berekend. Het kristalwater werd door verhitting in een zandbad bij 275°C , waarbij de gele kleur in geel-rood overgaat, en buitendien nog het verlies aan azijnzuur en water door gloeijen bepaald, welke echter door de hoeveelheid zuurstof vergroot werd, welke bij het ontstaan van oxyduloxys uit uraniumoxyde vrij wordt.

trekt men nu van dat cijfer 390,9 voor 1 aeq. NaO af, zoo houdt men over voor 2 aeq. U^2O^3 , 3585,4; dus is $U^2O^3 = 1792,7$ en aeq. Ur. = 746,35.

WERTHEIM nam nu de volgende oxydatietrappen van uranium aan, en berekende zijne analyses in de aannahme, dat 100 d. uraniumoxyduloxyde gaven 101,89 d. uraniumoxyde :

1 aeq. uranium met 1 aeq. zuurstof (oxydule) UO	
2 » » » 3 » » (oxyde) U^2O^3	
3 » » » 4 » » (oxyduloxyde) UO, U^2O^3	

en derhalve bevatten :

100 » UO	11,81%	zuurstof.
» » U^2O^3	16,73	»
» » UO, U^2O^3	15,15	»

Hij nam verder voor het dubbelzout van azijnzuur uraniumoxyde en azijnzure soda de formule $NaO, \bar{A}, + 2(U^2O^3, \bar{A})$ aan, en wel op grond, dat 1 aeq. uraniumoxyde bevatte 16,73% zuurstof bij berekening. (1)

Nu vond hij door de proef, dat

I. 1,217 Gr. acetat uranii et sodae gaven 0,725 gr. uraniumoxyduloxyde, 0,528 gr. carbonas barytae en 0,1315 gr. carbonas sodae.

II. 0,936 Gr. gaven 0,554 gr. uraniumoxyduloxyde, 0,386 gr. carbonas barytae en 0,0998 gr. carbonas sodae.

Hij verkreeg door berekening uit zijne analytische cijfers, in 4 proeven :

I.	67,35%	uraniumoxyde,	24,40	azijnzuur,	8,32	water.
II.	67,45	»	»	»	—	—
III.	66,93	»	»	»	23,93	»
IV.	67,25	»	»	»	23,52	»

Waaruit als betrekking der zuurstof volgde :

11,26 : 11,45 : 7,38	} = 3 : 3 : 2.
11,28 —	
11,19 : 11,25	
11,25 : 11,07	

Het zout had dus de formule $U^2O^3, \bar{A}, + 2HO$ en zijne samenstelling in 100 d. was :

1 aeq. uraniumoxyde .	= 1792,72	= 67,52%
1 » azijnzuur	= 637,50	= 24,01 »
2 » water	= 225,00	= 8,47 »
	<hr/>	
	2655,22	100,00

(1) Voor de koolstof is het aeq.-gew. = 75 en voor de waterstof = 12,5 aangenomen.

III. 0,904 Gr. gaven 0,535 gr. uraniumoxyduloxyde, 0,873 gr. carbonas barytae en 0,101 gr. carbonas sodae.

IV. 1,139 Gr. gaven 0,677 gr. uraniumoxyduloxyde en 0,126 gr. carbonas sodae.

Er werden dus verkregen :

	Natron.	Uraniumoxyde.	Azijnsuur.
I.	6,32 ⁰ / ₀	60,68	32,70
II.	6,25	60,30	31,57
III.	6,52	60,29	32,19
IV.	6,49	60,49.	

Derhalve is de betrekking van de zuurstof der bestanddeelen in acetat uranii et sodae in deze analyses :

	Natron.	Uraniumoxyde.	Azijnsuur.
I.	1,61	10,15	15,38
II.	1,59	10,08	14,85
III.	1,65	10,08	15,15
IV.	1,64	10,13.	

en derhalve als 1 : 6 : 9.

Het zout heeft dus tot formule $\text{NaO}, \bar{\text{A}} + 2\text{U}^{\circ}\text{O}^{\circ}, \bar{\text{A}}$ en zijne atomistische samenstelling is dus :

1 aeq. Natron	= 390,90	= 6,63%
2 » Uraniumoxyde	= 3585,446	= 0,88 »
3 » Azijnsuur	= 1912,50	= 32,49 »
	<hr/>	
	5888,84	100,00,

welke zeer wel met de opgegeven analyses overeenkomt.

De analyses van WERTHEIM schijnen zeer naauwkeurig verrigt te zijn en te regt zegt WERTHER (1), dat de azijnzure dubbelzouten, welke WERTHEIM bezigde, vooral eene scherpe bepaling toelaten, daar zij zeer gemakkelijk volkomen zuiver verkregen, gemakkelijk ontleed en gedroogd kunnen worden en slechts 2 wegingen vereischen. Wij zullen straks bij de latere proeven van PÉLIGOT zien, dat het door WERTHEIM verkregen cijfer zeer nabij het waarschijnlijke ligt.

In hetzelfde jaar, waarin WERTHEIM het door hem gevonden aeq.-gewicht van uranium meêdeelde, herhaalde RAMMELSBURG (2) ten derden male zijne onderzoekingen.

(1) Journ. f. prakt. Chem. B. 43. S. 323. 1848. noot.

(2) Pogg. Ann. B. 59. S. 1—37. 1843. Ueber die Uranoxydulsalze, nebst

Hij heeft toen tevens de door PÉLIGOT in 1841 opgegeven en in 1842 nogmaals meêgedeelde cijfers der analyses berekend, zooals wij (bl. 74) reeds vermeld hebben, en gevonden, dat het aeq.-getal 1800 voor U^2O^3 en dus voor $U=750$ er nog niet zoo onmiddellijk uit volgde, maar dat hij getallen gevonden had liggende tusschen 689,4 en 747,5. Verder citeert hij behalve zijne vroegere aeq.-gewigten 792,4 en 783,5 of gemiddeld 787,5 ook nog die van WERTHEIM = 746,36 (1) en van EBELMEN (welke hij evenwel niet voor juist houdt, zooals wij (bl. 79) reeds opgaven = 742,875.

Reeds had hij er vroeger op gewezen, dat de eenvoudigste wijze, om het aeq.-gewicht van uranium te bepalen zonder twijfel bestond in de reductie van het oxyduloxjde door waterstof. Hij vond toen het cijfer 803,786, welk getal uit vroegere proeven van BERZELIUS e. a. afgeleid, het meest tot de door hem uit het chlo-rure afgeleide getallen naderde.

PÉLIGOT heeft reeds opgemerkt, dat het uraniumoxydule zeer pyrophorisch is en RAMMELBERG vond dit geheel en al bewaarheid. Het door hem onderzochte oxydule nam bij weging in eene naauwe reductiebuis 4—10 mill. in gewigt toe bij eene hoeveelheid van 1—5 gr. in eenige weinige minuten.

Buitendien vond RAMMELBERG, dat de temperatuur bij de reductie zoo hoog mogelijk zijn moet en dat de reductiebuis moet gedraaid worden, opdat de onderste deelen van het oxydule met de waterstof in aanraking komen. Er werd soms geen water gevormd, terwijl er toch geene volkomene reductie had plaats gegrepen.

De toestel kan na reductie niet toegesmolten worden, omdat men dan eene niet naauwkeurig te bepalen hoeveelheid waterstof meê wegen zou en ten slotte bestaat er nog een bezwaar.

PÉLIGOT geeft op, dat het uraniumoxydule en het uraniumoxyde in twee verhoudingen met elkaâr verbindingen aangaan.

Bemerkungen über das Atomgewicht des Urans. BERZELIUS, Jahresber. 1845. B. 24. S. 117. Verkort in : Journal f. prakt. Chem. B. 29. S. 234. 1843. LIEBIG'S ANN. B. 48. S. 234. Pharm. Centralblatt 1843. S. 577.

(1) RAMMELBERG geeft S. 4. op 740,512. Zoo ook BERZELIUS, Jahresbericht B. 23. S. 137 en B. 24. S. 1844, 1845, alsmede PÉLIGOT, waarvan ons de oorzaak onbekend is.

2 Aeq. oxydule en 1 aeq. oxyde, welke hij *deutoxyde* of *zwart uraniumoxyde* noemt, vormen, volgens hem, de verbinding, welke langen tijd als uraniumoxydule bekend geweest is. Zij ontstaat, wanneer salpeterzuur uraniumoxyde of uraniumoxydule aan de lucht sterk gegloeid wordt, en wordt bij hooge temperatuur niet veranderd. Volgens zijne proeven verliest deze verbinding bij reductie in waterstofgas 2,7—3% aan gewigt. Hij geeft op, dat zij in de donkere gloeihitte bij toetreding van lucht nog zuurstof opneemt, welker hoeveelheid evenwel niet meer dan 1% uitmaakt, en alsdan overgaat in eene verbinding, welke hij *trit-oxyde* of *obijfkleurig uraniumoxyde* noemt, dat de zuurstof bij sterker gloeijen weder afgeeft. Derhalve moet men, als het uranium in den vorm van zwart oxyde zal bepaald worden, de hoogere oxydatie daarvan zooveel mogelijk vermijden en te dien einde het vat met de stof zeer spoedig afkoelen. Van deze verbinding moeten 100 d. in waterstof gereduceerd, volgens zijne berekening 3,7% verliezen, terwijl hij 3,7—3,9% vond.

RAMMELSBERG bereidde uraniumoxyduloxyde uit gekristalliseerden nitras uranii door een half uur te gloeijen in eenen goed trekkenden windoven, en hij stelde 5,134 gr. van het verkregen product bij eene zwakke gloeihitte bloot aan de inwerking van eenen stroom zuurstof. Maar het gewigt werd slechts met 0,002 gr. vermeerderd.

Van een op dezelfde wijze bereid uraniumoxyduloxyde werden 7,435 gr. in zuurstof zacht gegloeid en zeer langzaam bekoeld. Maar er ontstond noch verandering in uiterlijk voorkomen noch in gewigt. Zij werden nu boven eene lamp met dubbele luchttrekking zoo sterk mogelijk gegloeid, en spoedig afgekoeld, waarbij men een verlies in gewigt van 0,07 gr. verkreeg (1). Toen het praeparaat daarop op nieuw in eenen windoven sterk gegloeid en het vat nog gloeiend er uitgenomen en snel afgekoeld werd, was het gewigt in het geheel niet veranderd. Nu maken de genoemde 0,07 gr. een verlies van 0,09% uit, terwijl het volgens PÉLIGOT 1% d. i. meer dan het 10voudige, meer dan 0,07 gr. had moeten bedragen.

Ook het door gloeijen van oxalas uranii bij toetreding van

(1) In POGG. Ann. B. 59. p. 6 geeft RAMMELSBERG verkeerdelijk 0,007 gr. op.

lucht verkregen oxyduloxys, waarvan 2,654 gr. in eenen stroom zuurstof zacht gegloeid en langzaam bekoeld, slechts 0,002 gr. opnamen, gaf hetzelfde resultaat.

RAMMELBERG zegt, dat hij niet weet, hoe het komt, dat hij resultaten verkrijgt, die zoodanig van die van PÉLIGOT afwijken.

Wij willen na deze kritiek van de proeven van PÉLIGOT, door RAMMELBERG vermeld, de proeven van den laatsten opgeven, waardoor hij het aeq.-gew. van uranium trachtte te leeren kennen.

De voor de volgende proeven gebruikte stof, waarin geen vreemd ligchaam aangetroffen werd, werd voor de reductie in de uitgeblazen buis zelfs door verhitten, soms tot gloeijens, gedroogd, en onmiddellijk gewogen, waarbij zij nooit merkbaar hygroskopisch bleek te zijn, terwijl, nadat de reductie geëindigd was, (welke steeds bij eene zoo hoog mogelijke temperatuur, voor zoo ver het glas haar verdragen kon, plaats had) en na bekoeling in eenen stroom gas, de buis met eene kurk werd gesloten, en bij de weging geopend werd.

1). 4,997 Gr., door gloeijen van nitras uranii verkregen, verloren $0,1915 = 3,83\%$. Nadat het oxydule in eenen stroom zuiver zuurstofgas verbrand was, woog het oxydule slechts 0,006 gr. meer dan in den beginne. Wederom in waterstof gereduceerd, bedroeg het verlies 0,193 gr. $= 3,86\%$.

2). Van een op gelijke wijze bereid praeparaat verloren 3,768 gr. in waterstof 0,156 gr. $= 4,14\%$, en gaven na oxydatie in zuurstof juist de oorspronkelijke hoeveelheid weder.

3). Van het tot de vorige proeven gebezigde oxyduloxys werd een gedeelte met verdund zoutzuur gedigereerd, uitgewaschen, gedroogd en gegloeid. 3,203 Gr. gaven bij reductie 0,124 gr. verlies $= 3,87\%$. In hetzelfde vat wederom geoxydeerd, was het gewigt slechts 0,001 gr. veranderd.

4). Uit hetzelfde praeparaat werd op nieuw gekristalliseerd salpeterzuur uraniumoxyde bereid, en dat door gloeijen in oxyduloxys veranderd. 5,136 Gr. hiervan verloren bij reductie 0,206 gr. $= 4,011\%$, en namen na verbranding in zuurstof hun vroeger gewigt weder aan.

5). Van de tot de beide eerste proeven gebezigde stof, werd een gedeelte in koningswater opgelost, door ammoniak geprae-

cipiteerd en het neêrslag daarna gegloeid. Van het zóó verkregen oxyduloxysde verloren 2,27 gr. bij reductie 0,088 gr. = 3,833%.

6). Oxaalzure uraniumoxyde-ammoniak werd bij toetreding van lucht gegloeid, de rest met verdund zoutzuur gedigereerd, uitgewasschen, gedroogd en gegloeid. 2,038 Gr. verloren bij reductie 0,08 gr. = 3,925%.

7). Oxalas uranii, door praecipiteren van nitras uranii door zuringzuur verkregen, werd aan de lucht gegloeid. Van het aldus bereide oxyduloxysde verloren 1,2325 gr. in waterstofgas 0,0545 gr. = 4,42%. Na verbranding in zuurstof woog de zelfstandigheid 1,234 gr., derhalve slechts 0,0015 gr. meer dan vroeger.

8). Van hetzelfde praeparaat gaven 2,4665 gr. een verlies van 0,109 gr. = 4,42%. Dit oxyde loste in koningswater tot eene heldere vloeistof op, en deze gaf, na afscheiding van het uraniumoxyde door ammoniak, bij uitdamping en gloeijen geene rest.

9). Van het op gelijke wijze, maar uit een later bereid oxaalzuur uraniumoxyde verkregen praeparaat, verloren 2,656 gr. bij reductie 0,118 gr. = 4,44%.

10). Gekristalliseerd groen uranium-chlorure werd opgelost en door ammoniak gepraecipiteerd. Het neêrslag werd na uitwasschen en droogen onder toetreding van lucht aanhoudend gegloeid, 4,792 Gr. gaven bij reductie 0,189 gr. verlies = 3,944%.

11). Oxalas uranii, uit uranium-chlorure door zuringzuur gepraecipiteerd, gaf, aan de lucht gegloeid, een oxyduloxysde, waarvan 1,221 in waterstofgas 0,057 = 4,67% verloren. Door verbranden in zuurstof verkreeg men wederom het vorige gewigt.

Wanneer wij de resultaten van deze 11 proeven hier in een tabelletje vereenigen, en daaruit het aeq.-gewigt van uranium berekenen, in de onderstelling, dat UO, U^2O^3 in $3UO$ veranderd is, en wij daarbij met RAMMELBERG de reeds vroeger verkregen getallen van PÉLIGOT plaatsen, dan verkrijgen wij dit overzicht:

	Oxyduloxysde uit :	Verlies bij reductie.	Aeq.-gew. van uranium.
1).	Nitras uranii a)	3,83%	736,2
	» » b)	3,86 »	730,2
2).	Dito	4,14 »	671,8
3).	Dito	3,87 »	728,0
4).	Dito	4,01 »	697,7

Oxyduloxysde uit :	Verlies bij reductie.	Aeq.-gew. van uranium.
5). Uraniumoxyde-ammoniak .	3,83%	736,2
6). Oxalas uranico-ammonicus .	3,925»	715,9
7). Oxalas uranii	4,42 »	620,8
8). Dito	4,42 »	620,8(1)
9). Dito	4,44 »	617,4
10). Uraniumoxydule-hydaat . .	3,94 »	711,8
11). Oxaalzuur uraniumoxydule	4,67 »	580,4
Volgens PÉLIGOT proef I .	3,7 »	767,6
» » » II .	3,9 »	721,4.

Hierbij mogen de proeven van EBELMEN nog herinnerd worden, die oxalas uranii in waterstof reduceerde en het oxydule in zuurstof verbrandde, waarbij hij op 100 d. daarvan 3,75—3,8 verlies bekwam, en 742,875 als aeq.-gewicht van uranium aanneemt (zie bl. 79). Maar RAMMELSBERG vermeldt, dat volgens zijne proeven het uit een oxaalzuur-zout door waterstof gereduceerde oxydule steeds eenige kool ingemengd bevat.

Wat mogen wij nu uit de meêgedeelde cijfers besluiten, die tusschen 580,4 en 736,2 liggen? Buitendien herhalen wij hier, dat PÉLIGOT's proeven cijfers gaven, gelegen tusschen 689 en 747,5, dat WERTHEIM (zie bl. 86) het aeq.-gew. door analyse van azijnzuur uraniumoxyde-natron = 746,36 en EBELMEN, zooals wij boven zagen, het aeq.-gewicht van uranium = 742,875 opgeeft. Nemen wij dus alle gevonden aeq.-gewigten bijeen, dan liggen zij tusschen de getallen 580,4 en 747,5. Voorwaar een zeer ontmoedigend resultaat, naar aanleiding waarvan dan ook RAMMELSBERG terecht besluit, dat alle proeven, om het juiste getal te vinden, niet toereikend naauwkeurig zijn, en dat het mogelijk zijn zal, om eene andere methode te vinden.

Ter loops mogen wij hier nog bijvoegen, dat RAMMELSBERG nog op eene andere wijze het aeq.-gew. van uranium trachtte te bepalen. Hij heeft een uraniumoxyde-zilveroxyde willen bereiden, door tot een mengsel van nitras argenti en uraniumoxyde, waarin veel nitras argenti was, zooveel ammoniak te voegen, dat daarvan geene overmaat voorhanden was. Hij verkreeg een

(1) In de oorsponkelijke verhandeling bl. 9 staat 6,208 voor 620,8.

oranje-rood praecipitaat, dat na drooging in het luchtledige boven zwavelzuur tot 180° kon verhit worden, zonder te veranderen, waarbij het eene zeer geringe hoeveelheid vochtigheid verloor. Maar het gehalte aan zilveroxyde werd door hem bij twee proeven = 24,65 en = 27,89% gevonden, waaruit dus volgt, dat het òf een basisch salpeterzuur uraniumoxyde òf uraniumoxyde-ammoniak ingemengd bevatte.

Nadat het nu RAMMELSBURG onmogelijk geweest is, om het aeq.-gew. van uranium te vinden, neemt hij bij zijne berekeningen het getal 750 daarvoor aan, iets, wat wij volstrekt niet kunnen goedkeuren, omdat er, zooals in 1843 scheen, hoegenaamd geen grond voor bestond. BERZELIUS verwondert zich hierover ook zeer (1) en zegt terecht, dat RAMMELSBURG's keuze hem om 2 redenen verkeerd toeschijnt, 1^o daar geene van RAMMELSBURG's uitkomsten tot 750 nadert en 2^o omdat PÉLIGOT 750 schijnt aangenomen te hebben, om weder een getal te verkrijgen, wat een veelvoud van 12,5 is.

BERZELIUS voert naar aanleiding van RAMMELSBURG's vergeefsche pogingen aan, dat de zwarigheden van het onderzoek naar zijne meening daarin gelegen zijn, dat men tot bases der proeven òf het oxydule òf het oxyduloxyde gekozen heeft, die zoo moeilijk van een standvastig zuurstofgehalte kunnen bekomen worden, daar beide bij bekoeling meer zuurstof opnemen, of ook zouten, waarin uraniumoxyde de basis is, en welke door gloeijen niet watervrij kunnen gemaakt worden. Naar het oordeel van BERZELIUS zouden de uraniumzure zouten, die 2, 3 en welligt 6 aeq. uraniumzuur bevatten en zonder ontleding kunnen gegloeid worden, veel beter daartoe geschikt zijn, vooral de zouten van bases, welke bij reductie van het zuur door waterstofgas tot oxydule geen water binden, b. v. *uranas magnesia*. Evenwel zijn deze proeven nog niet in het werk gesteld. In elk geval ware het der wetenschap voordeelig, als men op deze wijze eens pogingen in het werk stelde om het aeq.-gew. van uranium te leeren kennen.

PÉLIGOT (2) heeft naar aanleiding van de kritiek, die BERZELIUS

(1) Jahresbericht 1845. B. 24. St. 117.

(2) Annales de chimie et de physique. 3^e Serie. T. 12. p. 549. 1844. Recherches sur l'uranium. Deuxième mémoire. Journ. f. prakt. Chem. 1845. B.

in zijn *Jahresbericht* van 1842 over zijne vroegere verhandeling gegeven heeft, zijne onderzoekingen herhaald en uitgebreid. Hij wijdt daarbij eenige woorden aan het aeq.-gew. en behoudt zich voor, daarop terug te komen. BERZELIUS vond door reductie van uran (protoxydum uranii) ongeveer 800 (uit zijne analyses, bl. 65 berekend), maar EBELMEN vond 742,8, RAMMELSBERG nam 750 aan en WERTHEIM 746,36, zoodat het ware aeq.-getal tusschen 740 en 750 schijnt te liggen. Voor het overige vonden wij in zijne verhandeling niets, dat in ons plan past.

Maar tot onze verhandeling behooren regtstreeks de proeven van RAMMELSBERG (1), die twee jaren later (1845) den uitslag zijner verdere proeven mededeelt.

Op raad van BERZELIUS sloeg hij twee andere wegen in :

1°. eene gewogen hoeveelheid uraniumoxydule met salpeterzuur en zwavelzuur behandelen en het gewigt $\text{SO}^3, \text{U}^2\text{O}^3$ bepalen;

2°. het gewogen UO , met eene gewogen hoeveelheid MgO in salpeterzuur oxyderen en door gloeijen in $\text{U}^2\text{O}^3, \text{MgO}$ veranderen.

De eerste wijze heeft bezwaren, namelijk dat 1° het UO niet goed kan gewogen worden, daar het vochtigheid aantrekt, 2°, dat de oxydatie met salpeterzuur zoo heftig is, dat er gemakkelijk iets verloren gaat; 3°. dat het stooten bij indampen van $\text{SO}^3, \text{U}^2\text{O}^3$ hinderlijk is, omdat het zout in de zure vloeistof onoplosbaar is en zich op den bodem afzet.

In 6 proeven, waarbij geen zichtbaar verlies plaats had gevonden, vond hij volgende cijfers voor sulphas uranii en het aeq. van uranium.

1. 135,76 = 740,545
2. 136,094 = 732,77
3. 139,45 = 661,92
4. 136,23 = 729,644
5. 136,304 = 727,95
6. 136,39 = 727,95.

35. S. 146. BERZELIUS, *Jahresber.* 1846. B. 25. S. 162. *Comptes rendus*, T. 18. p. 682. LIEBIG'S, *Ann.* 1845. B. 56. S. 230 und 255.

(1) POGG. *Ann.* 1845. B. 66. S. 91—95. *Versuche, das Atomgewicht des Urans zu bestimmen.* BERZELIUS, *Jahresber.* 1847. B. 26. S. 178. *Journ. de chim. et de pharm.* 3^e Ser. T. 8. p. 479. *Annuaire de Millon*, 1846. p. 9. *Pharm. Centralblatt*, 1845. S. 844.

Dezelfde proef, met oxyduloxyde = $UO + U^2O^3$ in het werk gesteld, gaf hem :

$$7. \quad 131,79 = 707,33$$

$$8. \quad 130,174 = 752,35.$$

Het oxyduloxyde was deels door gloeijen van het uraniumchlorure door ammoniak verkregen oxydule-hydraat aan de lucht (proef 6), deels uit salpeterzuur uraniumoxyde door verhitting, uitwasschen met neutraal zoutzuur enz. (proef 7) bekomen. Beiden werden in drooge zuurstof verhit, maar veranderden niet merkbaar in gewigt.

Het gebruik van magnesia kwam RAMMELSBERG daarom minder geschikt voor, omdat de uraniumoxyde-magnesia bij gloeijen, zelfs als zij overvloedige magnesia bevat, steeds iets in gewigt vermindert, wat een gevolg moet zijn van eene beginnende reductie van het oxyduloxyde. Bij de beide volgende proeven is het gewigt genomen, nadat de kroes op eene lamp met dubbele luchttrekking sterk gegloeid was.

$$9. \quad 4,713UO \text{ en } 0,75 MgO \text{ gaven } 5,739. \quad U = 753,757$$

$$10. \quad 3,143UO \quad » \quad 1,192 \quad » \quad » \quad 4,541. \quad U = 662,9.$$

Buitendien heeft hij de proeven van WERTHEIM met azijnzure dubbelzouten van soda en baryt herhaald. Hij vond, dat bij verhitten steeds sporen van dit zout als fijn stof ontweken, wanneer de gasontwikkeling begint, en dat men zelfs dit verlies door twee in elkaâr geplaatste kroezen niet geheel en al kan ontgaan.

11. 3,78 acetat uranii et sodae, bij 220° gedroogd, gaven 2,55 rest bij gloeijing, d. i. in 100 d. = 32,5397. Daaruit volgt $U = 743,509$, d. i. om 2,85 van WERTHEIM's en slechts om 0,634 van EBELMEN's getal verschillend.

Gekristalliseerde azijnzure uraniumoxyde-baryt. Volgens WERTHEIM bevat dit zout in gekristalliseerden toestand 6 aeq. water = $9,46\%$, welke het bij 275° geheel verliest. RAMMELSBERG vond er, boven zwavelzuur gedroogd, tot 200° $1,98\%$ in, en bij 2 andere proeven tusscher 150 en 200° $0,48$ en $0,62\%$ water. Het zout was nu watervrij en leverde bij de analyse $14,78\%$ baryt, en bevat alzoo 2 aeq. BaO tegen $2U^2O^3$.

100 D. van dit dubbelzout lieten bij gloeijen de volgende hoeveelheden $2BaO, U^2O^3$ achter, waaruit het er bij geplaatste aeq.-gewigt voor uranium zou volgen :

12. 68,38 U = 644,75
 13. 68,757 » = 662,997
 14. 68,136 » = 633,17.

RAMMELSBURG zegt aan het einde zijner mededeeling, dat het resultaat zijner proeven niet zeer bevredigend is en dat hij er zeer verre van verwijderd is, te gelooven, dat hij het aeq.-gewicht van uranium zoo naauwkeurig mogelijk heeft bepaald. Hij houdt de methode met dubbelzouten van azijnzure soda en die met UO of UO, U²O³, salpeterzuur en zwavelzuur in elk geval voor de beste, ofschoon de laatste daardoor onnaauwkeurig wordt, dat het zwavelzure uraniumoxyde bij herhaald verhitten (hoogstens totdat de kroes nauwelijks zichtbaar gloeit), nooit *absoluut* hetzelfde gewicht geeft, en gemakkelijk een weinig zwavelzuur verliest, zoodat het dan niet meer geheel en al oplosbaar is.

Eene geheele reeks der best gelukte proeven leverde getallen op, welke tusschen 725 en 750 liggen, zoodat het volgens RAMMELSBURG waarschijnlijk is, dat de bepalingen van WERTHEIM, die met 1 en 9 eenigzins overeenkomen, voor de naauwkeurigste moeten gehouden worden.

Behalve de vele onderzoekingen, welke wij omtrent het uranium reeds vermeld hebben, ontmoeten wij ook nog eene uitvoerige reeks van proeven van PÉLIGOT (1). Dit is de 9^{de} reeks, welke van het jaar 1842 (waarin het PÉLIGOT gelukte aan te toonen, dat men vóór dien tijd ten onregte gemeend had, het aeq.-gewicht van een metaal gevonden te hebben) tot aan 1847, derhalve in 5 jaren, door verschillende scheikundigen verrigt zijn.

Wij behoeven hier niet te herhalen, wat PÉLIGOT reeds vroeger omtrent het aeq.-gewicht van uranium meêgedeeld heeft. Wij gaven het bl. 66 en 69 reeds op. Evenzoo ook met de onderzoekingen van EBELMEN (bl. 76) en WERTHEIM (bl. 84). PÉ-

(1) Comptes rendus, T. 22. p. 487. Hiernit overgenomen in : Journ. f. prakt. Chemie, 1846. B. 38. S. 152. LIEBIG'S Ann. 1846. B. 60. S. 183. BERZELIUS, Jahresber. 1848. B. 27. S. 89. Later nog eenmaal uitvoerig meêgedeeld in : Ann. de chim. et de phys. 3^e Ser. T. 20. p. 329—344. 1847. Sur le poids atomique de l'uranium. Ook in : Journ. f. prakt. Chem. 1847. B. 41 S. 398. SVANBERG, Jahresber. 1849. B. 28. S. 94. LIEBIG'S u. KOPF'S Jahresb. 1847—1848. S. 418. Annuaire de Millon etc. 1847. p. 4. Journ. de chim. et de pharm. 3^e Ser. T. 10. p. 80.

LIGOT besluit uit deze proeven, dat het aeq.-gewicht van uranium liggen moet tusschen 740 en 750 en het is daarbij der vermelding allezins waardig, dat hij den naam van RAMMELSBERG niet éénmaal in deze *Mémoire* aanhaalt. Zonder twijfel heeft hij van de door dien scheikundige gevonden negatieve resultaten voordeel getrokken, en het is dus vreemd, dat hij handelt, alsof hij ze niet kent.

Wij zullen in het volgende in een zoo kort mogelijk overzicht een volledig verslag trachten te geven van PÉLIGOT's onderzoekingen.

Hij bezigde ter bepaling van het aeq.-gew. van uranium oxalas en acetas uranii, welk laatste zout hij voor 4 jaren ook reeds daartoe gebezigd had. Beide zouten verdienen boven andere verbindingen van uranium de voorkeur, omdat men ze zoo gemakkelijk in kristallen verkrijgen kan, die slechts voor eene geringe hoeveelheid in water oplosbaar zijn.

Men bereidt het acetaat door het gele uraniumoxyde (verkregen door zachte verhitting van het nitraat) met verdund azijnzuur in aanraking te brengen. Wanneer het oxyde opgelost is, filtreert men de oplossing, die bij bekoeling schoon-gele kristallen van acetas uranii oplevert.

Men weet, dat het oxalaat zoo weinig oplosbaar is in water, dat het door dubbele ontleding kan worden verkregen; 100 d. water lossen volgens EBELMEN bij 14° 0,8 en bij 100° 3,4 d. van dit zout op. Door de oplossingen van acid. oxalicum en nitras of chloruretum uranii bijeen te voegen, verkrijgt men onmiddellijk overvloedige kristallen van dit oxalaat. Wanneer de oplossingen warm en geconcentreerd zijn, wordt het zout in den beginne in gomachtigen toestand gepraecipiteerd, terwijl het na eenigen tijd en door schudden van het vocht in eene kristallijne massa verandert. Wanneer zij verdund en koud zijn, verkrijgt men onmiddellijk een digt en kristallijn poeder, dat gemakkelijk kan gewasschen worden.

PÉLIGOT heeft nu de betrekking nagegaan, die er bestaat tusschen het gewigt van het carbonium van het oxalaat of het acetaat, terwijl hij het als koolzuur woog, en het metaal, als groen uraniumoxyde gewogen. Hij werd door een groot aantal voorloopige proeven er toe gebragt, deze methode voor de beste te houden.

Hij bezigde voor zijne proeven den volgenden toestel, die op

hetzelfde beginsel berust, als die, welke PROUT en BRUNNER bij de analyse van organische stoffen gebruikten en die veel overeenkomst bezit met die, welke FAVRE ter bepaling van het aeq.-gewicht van zink gebruikte (1).

De toestel bestond uit eene verbrandingsbuis A van moeilijk smeltbaar wit glas, welke aan beide einden was uitgetrokken en het te verbranden zout bevatte.

Door middel van caoutchouc-buisjes was deze buis in verband aan de eene zijde met een reservoir, met lucht of zuurstof gevuld, welke beide van koolzuur en vochtigheid bevrijd waren, voordat zij in de verbrandingsbuis kwamen; en aan de andere zijde met eene tweede verbrandingsbuis, welke wij B zullen noemen, met koperoxyde gevuld, om de producten van het te onderzoeken zout in koolzuur te veranderen. PÉLIGOT vond, dat er niet alleen koolzuur, maar ook kooloxyde bij verbranding ontstond en gebruikte daarom de beschreven buis B. Men verkrijgt dan niet, zooals men vroeger meende, op deze wijze protoxydum uranii, maareen oxyde van zwarte kleur, welks zamenstelling zeer nadert tot die van *pechblende*. Deze zamenstelling kan overigens naar omstandigheden gewijzigd zijn, daar de oxyden van uranium door kooloxyde in protoxydum uranii (het vroegere *uran*) veranderd worden.

De lucht of de zuurstof werden eerst gevoerd door 2 met potasch gevulde buizen, om ze van koolzuur en door een bolapparaat met zwavelzuur gevuld, om ze van vochtigheid te ontdoen. Aan het andere einde van de met koperoxyde gevulde buis waren verbonden: 1°. eene Uvormige buis, met chloorcalcium aan de eene zijde en met door geconcentreerd zwavelzuur doortrokken puimsteen aan de andere zijde gevuld, om het water op te vangen; 2°. eene tweede Uvormige buis, eveneens met door zwavelzuur bevochtigden puimsteen gevuld, die als *proefbuis* diende, gedurende de bewerking niet in gewigt mogt toenemen, en moest aanwijzen of de gassen, die er door heengingen, goed waren gedroogd; 3°. een LIEBIG'S bol-toestel, met geconcentreerde potasch-oplossing gevuld, om het koolzuur op te nemen; 4°. eene Uvormige buis, aan de eene zijde gevuld met door potasch-oplos-

(1) De door PÉLIGOT gebezigde toestel moest eveneens als die van FAVRE aan vele vereischten voldoen, waarover bij het *zink* in de verhandeling van den Hr. OUDEMANS zal gehandeld worden.

sing bevochtigden puimsteen, aan de andere met stukjes potasch; deze buis moet het water en het koolzuur terug houden, dat de gassen nog konden bevatten. Bij eene goede bewerking behoeft het gewigt dezer buis slechts eenige milligrammen toe te nemen.

Hij ging nu verder op de volgende wijze te werk:

De verbrandingsbuis A werd gewogen en daarna werd er eenige oxalas uranii in gebragt, waarvan het gewigt niet behoefde bepaald te worden; ook doet het er weinig toe, of dit zout bij de gewone temperatuur dan wel bij 100° is gedroogd, waarbij het $\frac{2}{3}$ van zijn kristalwater verliest. PÉLIGOT werkte met 4—12 grammen.

Eveneens woog hij de beide toestellen, die het koolzuur moeten terughouden en ook de proefbuis, waarvan wij boven spraken.

De buis, die oxalas uranii bevatte, was aan een harer uiteinden uitgetrokken en drong dus zoo in de met koperoxyde gevulde buis, welke eveneens aan een harer uiteinden uitgetrokken was; deze beide buizen waren met een caoutchouc-buisje verbonden. Ook moest de met koperoxyde gevulde buis eenig amianth bevatten, opdat het water niet eensklaps eene sterk verhitte buis bereike, waardoor deze onmiddellijk springen zou.

De verbinding tusschen de verbrandingsbuis A en het vat, waarin de lucht aanwezig was, werd door eene kraan verbroken. Deze was aangebragt tusschen den met potasch gevulden toestel om de lucht of de zuurstof van koolzuur te bevrijden en den bol-toestel, welke zwavelzuur bevatte, om de doorgevoerde gassen te droogen. De buis B werd sterk verhit, daarop werd het uranium-zout zacht verwarmd om het langzamerhand van zijn kristalwater te ontdoen; ten slotte werd het ontleed, terwijl PÉLIGOT den stroom gas langzaam liet ontwijken. De ontleding had bij eene temperatuur plaats, waarbij de buis niet wit gloeiend was. Langzamerhand werd het gele oxalaat in een zwart oxyde veranderd, hetwelk zooveel mogelijk poreus gehouden werd, terwijl men verreed, het tot de roode gloeihitte te verwarmen, waarbij alle organische stof geheel zou ontleed worden. — Door deze voorzorg bereikte men op eene meer zekere en juiste wijze zijne goede oxydatie.

Deze oxydatie had onmiddellijk plaats, wanneer de kraan geopend werd en er lucht in de verbrandingsbuis kwam. De stroom der lucht werd door eene kraan geregeld. Eene buis van MARIOTTE

wees aan, hoeveel water er in het lucht- of zuurstofbevattende vat gevloeid was.

PÉLIGOT heeft door vele proeven gevonden, dat het om 't even was of de oxydatie door lucht of door zuurstof geschiedde, en dat het oxyde niet in gewigt veranderde, wanneer er eerst lucht en daarna zuurstof onder verwarming over gevoerd werd. In elk geval moest de buis op het oogenblik der oxydatie levendig rood gloeiend gehouden worden.

Na geëindigde ontleding liet hij de toestellen bekoelen en voerde steeds lucht door; vervolgens woog hij al de buizen, die hij vóór de proef gewogen had en verkreeg op die wijze het gewigt van het groene uraniumoxyde, waarvan de zamenstelling bekend is en van het koolzuur; waaruit dus het aeq.-gew. van het oxyde en derhalve dat van het uranium bekend werd.

PÉLIGOT meent, dat de door hem gebezigde methode zeer geschikt is ter aeq.-gew. bepaling. Hij kon met groote hoeveelheden werken en daardoor fouten van weging ontgaan, en daarenboven behoefde hij slechts één ligchaam (de koolstof) in de berekeningen op te nemen, waarvan het aeq.-gew. zeker genoeg bekend is. Daarenboven was het niet noodig rekening te houden van de hoeveelheid water, die het zout bevatte. Eindelijk verkreeg hij het uraniumoxyde in eene middenstof (lucht), waarin het geene verandering kon ondergaan. Weegt men het in waterstof, dan is er eene lastige correctie noodig, of wel heeft men eene gedeeltelijke reoxydatie te vreezen, als men waterstof door lucht vervangt.

Ook vond hij door middel zijner methode, zooals hij opgeeft, verschillen in zamenstelling, die men op de gewone wijze der elementair-analysen niet zou gekend hebben. Hij meent eindelijk, dat zijne wijze voor alle metaal-oxalaten en acetaten en waarschijnlijk voor de meeste organische zouten van toepassing is.

Hij vond, dat de bereiding van zuiveren oxalas uranii groote bezwaren oplevert, zooals wij straks uit zijne cijfers zullen zien. Verder bezigde hij een uranium-zout, dat vrij was van eenig vreemd metaal. Hij nam oplossingen, bij de gewone temperatuur verkregen en niet verzadigd, van nitras en chloruretum uranii en van oxaalzuur, welke hij warm vermengde. De oxalas uranii, die bij bekoeling werd afgezet, werd gewasschen, eerst door afschenken en daarna met laauw water; daarop werd het zout op

een filtrum gebragt, dat met salpeterzuur was uitgewasschen en eindelijk bij de gewone temperatuur gedroogd. Hij nam voor het oxalaat de zamenstelling, $C^2O^3, U^2O^3, 3HO$ aan, dat bij 120° 2 aeq. water verliest.

Maar op de genoemde wijze bereid, was het zout evenwel niet zuiver, zooals de volgende vier proeven aantoonen, die op de boven beschreven wijze verrigt werden :

	I.	II.	III.	IV.
Koolzuur	1,879	1,090	0,922	1,272 gr.
Groen uraniumoxyde .	5,900	3,432	2,914	3,996 »

Uit deze proeven leidt men het aeq.-gew. van het groene oxyde van uranium af door de evenredigheid :

$$N : 550 = N^1 : x,$$

waarin N het gew. van het door de proef bekende koolzuur, N^1 dat van het groene oxydum uranii, x dat van het aeq. van dit oxyde en 550 het aeq.-gew. van koolzuur aanduidt,

$$(C^2O^4 = 150 + 400),$$

voortgebragt door de verbranding van 1 aeq. zuringzuur C^2O^3 .

Is het aeq.-gew. van het groene oxyde gegeven, dan leidt men er dat van het uranium uit af, door 266,6 (of $2\frac{2}{3}$ aeq. zuurstof) van dit aeq.-getal af te trekken en door de helft te nemen van het overblijvende getal, dat dan 2 aeq. uranium zal aanduiden. Het peroxydum uranii (dat der gele zouten) is U^2O^3 , het groene oxyde, door oxydatie van lucht of van zuurstof van het protoxyde is U^3O^4 of $U^2O^{2\frac{2}{3}}$ volgens de proeven van EBELMEN en PÉLIGOT, die door nieuwe proeven, welke hij niet opgeeft, deze zamenstelling bevestigd vond.

Uit de boven opgegeven getallen berekent PÉLIGOT op de zoo even vermelde wijze de volgende cijfers :

Proef.	Groen oxyde.	Uranium U.
I.	1726	730
II.	1731	732
III.	1738	735
IV.	1728	730.

Hij begreep, dat het gebezigde zout niet zuiver geweest was en dat de proef hem te veel koolzuur had doen vinden. Hij herhaalde daarom de proef met eene nieuwe hoeveelheid oxalaat, niet meer door middel van nitras uranii, maar door chloruretum

uranii en zuringzuur bereid. Na vele wasschingen vond hij geen spoor van chloor en vond het zamengesteld uit :

V.

Koolzuur 1,061 gr.

Groen uraniumoxyde . . 3,276 »

waaruit voor aeq.-gew. van het uranium volgt 715.

Dit zout bevatte noodzakelijk eenen overvloed van zuringzuur, overeenkomende in de vorige analyse met 30—40 milligr. koolzuur. In kokend water opgelost en door eene nieuwe kristallisatie gezuiverd, gaf het in 2 proeven :

VI.

Koolzuur 1,476

Groen uraniumoxyde . . . 4,673

VII.

1,223 gr.

3,859 »

of wel 1741 en 1735 voor aeq. van dit oxyde en 737 en 734 voor dat van het uranium.

De zamenstelling van dit zout was dus dezelfde als het oxalaat der vorige 4 proeven.

Het onderzoek werd voortgezet met het laatste zout; PÉLIGOT loste het in kokend water op en analyseerde wat er den volgenden dag was afgezet. Hij verkreeg :

VIII.

Koolzuur 1,456 gr.

Groen uraniumoxyde . . . 4,649 »

of 1756 voor het aeq.-gew. van dit oxyde en 745 voor dat van uranium.

Eene hoeveelheid van dit zout werd voor de 3^e keer in kokend water opgelost en gaf de volgende cijfers :

IX.

Koolzuur 1,369 gr.

Groen uraniumoxyde . . . 4,412 »

of 1772 voor het aeq.-gew. van het groene oxyde en 752 voor dat van het metaal.

Dat zout voor de 4^e maal in kokend water opgelost en daaruit gekristalliseerd, gaf :

X.

Koolzuur 2,209 gr.

Groen uraniumoxyde . . . 7,084 »

of 1764 voor het aeq.-gew. van het oxyde en 749 voor dat van uranium.

Maar PÉLIGOT liet ten overvloedige het oxalaat door acid. oxalicum en chloruretum uranii, wat in proef VI en VII de getallen 737 en 734 gegeven had, 3 malen kristalliseren en vond het in 2 proeven zamengesteld uit :

	XI.	XII.
Koolzuur	1,019	1,069 gr.
Groen uraniumoxyde . . .	3,279	3,447 »

of 1769 en 1773 voor het aeq. van het oxyde en 751 en 753 voor dat van het metaal.

Ten slotte ging PÉLIGOT na, of de samenstelling van het zout door zóó dikwijls oplossen en kristalliseren ook veranderd en of het ook basisch geworden was. Te dien einde liet hij hetgeen van proef XI en XII nog was overgebleven 2 malen kristalliseren; na 6 malen (d. i. dus te zamen 8 maal) gekristalliseerd te zijn, vond hij :

	XIII.
Koolzuur	1,052 gr.
Groen uraniumoxyde . .	3,389 »

of 1770 voor het aeq.-gewicht van het oxyde en 751 voor dat van het uranium.

Als wij zamenvatten, welke aeq.-gewigten hij vond, hebben wij in ronde cijfers, die ook PÉLIGOT opgeeft :

		Voor het aeq.-gewicht van	
		Het groene uraniumoxyde.	Het uranium.
In proef	I	1726	730
» »	II	1731	732
» »	III	1738	735
» »	IV	1728	730
» »	V		715
» »	VI	1741	737
» »	VII	1735	734
» »	VIII	1756	745
» »	IX	1772	752
» »	X	1764	749
» »	XI	1769	751
» »	XII	1773	753
» »	XIII	1770	751.

PÉLIGOT neemt nu een gemiddelde uit de 6 laatste proeven =750, en zegt, dat, als men het cijfer 745 buiten rekening laat, men uit de vijf overigen 751 verkrijgt.

Maar hij heeft nog eenige analyses van acetas uranii verrigt, door het uranium als groen oxyde te wegen; in zijne vroegere proeven was dit niet geschied, want het oxyde had hij ter berekening van het aeq.-gewicht, alleen bij verschil bepaald.

Hij woog nu het uranium evenals bij de ontleding van het oxalaat, als groen oxyde, door het acetaat in eene glazen buis in eenen stroom lucht of zuurstof te verhitten.

Hij verkreeg de volgende cijfers:

	Acetas uranii.	Groen oxyde.
I	5,061	3,354
II	4,601	3,057
III	1,869	1,238
IV	3,817	2,541
V	10,182	6,757
VI	4,393	2,920
VII	2,868	1,897.

Deze cijfers geven voor het gele oxyde U^2O^3 , in het acetaat bevat:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
67,54	67,68	67,51	67,84	67,63	67,74	67,44.

Het gemiddelde uit deze proeven is 67,65.

PÉLIGOT vond aan koolstof en water

Koolstof . .	11,27	11,30	11,30	11,1
Water . . .	21,60	21,16	21,10	21,2 (1).

(1) BERZELIUS heeft (Jahresbericht 1848. B. 27. S. 89 etc.) de cijfers van PÉLIGOT nagerekend.

Hij zegt, dat wanneer men de proef, welke 11,27% koolstof en 21,6% water gaf, berekent volgens $C = 75$ en $H = 12,5$, (terwijl men aan het zout de samenstelling: $U^2O^3, C^2H^3O^3 + 2HO$ toekent) men vindt, dat 11,27% koolstof met 23,94875% azijnzuur overeenkomen en dat het zout bij verbranding 21,18% water had moeten geven, waaruit dan volgt, dat het, daar 't 21,6% water gaf, nog 0,46875% hygroscopisch water moet bevat hebben. Het gehalte aan kristalwater = 2 aeq. bedraagt volgens berekening 3,4525%; hieruit volgt voor het zout de volgende samenstelling:

Weshalve men voor aeq.-gewicht van het gele oxyde 1800 nemende ($750+750+300$), voor het zout de volgende samenstelling verkrijgt:

C ⁴	300,0	11,26
H ⁵	62,5	} 21,09
O ⁵	500,0	
U ² O ³	1800,0	67,65.
	<u>2662,5</u>	

Neemt men nu 11,27 dan verkrijgt men 750, neemt men 11,30, dan verkrijgt men 747,7 voor het aeq.-gewicht van uranium.

Wanneer men het gemiddelde neemt van het gewogen oxyde, terwijl het azijnzuur bij verschil bepaald is, dan verkrijgt men juist 750, wat PÉLIGOT aanneemt.

Aan het einde zijner verhandeling merkt hij op, dat het door hem gevonden aeq.-gewicht tamelijk goed overeenstemt met dat van WERTHEIM = 746,36 en dat het eenigzins hooger is dan dat van EBELMEN = 742,875, terwijl hij verder zegt, dat EBELMEN zeker met een onzuiver zout gewerkt heeft. In diens verhandeling lezen wij: »on faisait cristalliser le nitrate, et l'on décomposait de nouveau les cristaux par l'acide oxalique bouillant; le précipité, lavé successivement par décantation et sur un filtre, peut être considéré comme absolument pur, et les essais les plus minutieux ne m'ont donné aucune trace de substances étrangères.» De eerste proeven van PÉLIGOT komen ook zeer wel overeen met die van EBELMEN en PÉLIGOT bewees, dat de zouten, die hij tot zijne eigene eerste

Azijnzuur	23,94875
Kristalwater	8,45250
Hygroscopisch water . . .	0,46875
Uraniumoxyde als verlies .	67,13000

100,00000

maar $23,94875 : 67,13000 = \text{C}^4\text{H}^5\text{O}^3 : 1786,96$, hetwelk = is aan het gewigt van 1 aeq. uraniumoxyde. Trekt men daarvan 3 aeq. zuurstof af, dan blijft er voor 2 aeq. uranium 1486,96 over, en dat geeft 743,48 voor het aeq.-gewicht van uranium en niet 750, zooals PÉLIGOT berekent.

Buitendien merkt BERZELIUS aan, dat het oxyduloxyde, zooals alle vroegere proeven bewezen hebben, in geenen vast bepaalden graad van verbinding verkregen, en dat er dus niets daaruit kan afgeleid worden. BERZELIUS houdt het aeq.-gewicht van uranium dan ook niet voor zeker vastgesteld. Het bevreedde ons te bespeuren, dat SVANBERG (Jahresber. 1849. B. 28. S. 94.) dezelfde proeven van PÉLIGOT een jaar later zonder eenige aanmerking vermeldt.

proeven bezigde, niet zuiver waren, daar er nog zuringzuur in aanwezig was.

En wat moeten wij nu ten slotte uit de zoo uitvoerige proeven van PÉLIGOT besluiten? Wij zagen, dat hij cijfers vond, liggende tusschen 715 en 753, terwijl zijne met waarschijnlijk zuivere zouten verrigte proeven als resultaten gaven getallen, liggende tusschen 745 en 753. Ofschoon wij zonder twijfel regt hebben tot het besluit, dat het aeq.-gewicht van uranium ook door PÉLIGOT's proeven nog lang niet zeker bekend is, volgt er evenwel uit, dat het schijnt te liggen tusschen 745 en 750.

En wanneer wij nu aan het eind van dit verslag van de vele proeven omtrent het aeq.-gewicht van uranium, door verschillende scheikundigen in het werk gesteld, de door hen verkregen cijfers in een tabelletje vereenigen, zal het blijken, hoe groot het verschil der vermelde getallen is:

SCHÖNBERG	vond in 1813	een aeq.-gew.	3138,07(3146,86)
ARFVEDSON	» » 1822	» »	5422,99(803,8)
BERZELIUS	» » 1825	» »	2713,70(800 ongev.)
REGNAULT	» » 1840	» »	677,84
PÉLIGOT	» » 1841	» »	1700
MARCHAND	» » 1841	» »	2777,77
PÉLIGOT	» » 1842	» »	750
BERZELIUS	» » 1842	» »	meer dan 800
EBELMEN	» » 1842	» »	742,875
RAMMELSBERG	» » 1842	» »	2362,5
»	» » 1842	» »	803,786
WERTHELM	» » 1843	» »	746,35
RAMMELSBERG	» » 1843	» »	580,4—736,2
PÉLIGOT	» » 1844	» »	740 — 750
RAMMELSBERG	» » 1845	» »	725 — 750
PÉLIGOT	» » 1846(1847)	» »	750.

En wij vragen nu weder, welk is waarschijnlijk het meest tot de waarheid naderende cijfer? Wij aarzelen naar aanleiding van de tamelijk goede overeenstemming der analyses van PÉLIGOT (vooral van de 6 laatste, die met zuivere zouten in het werk gesteld zijn) geen oogenblik uit te spreken, dat 750, zoo het al niet volkomen het aeq.-gewicht van uranium uitdrukt, althans zeer tot de waarheid schijnt te naderen, weshalve wij voorstellen, om

750 aan te nemen, zoolang als er geene betere bepalingen verrigt zijn. Wij geven aan 750 verre de voorkeur boven 742,878, dat in de tabellen van WEBER (zie bl. 14), vreemd genoeg, met EBELMEN voor het aeq.-gewicht is aangenomen, en meenen, dat de uitvoerige analyses van PÉLIGOT, in verband tot die van WERTHEIM (bl. 84) onze aanname voldoende billijken. Maar — wij herhalen het — de wetenschap mag met regt een nieuw onderzoek omtrent het aeq.-gewicht van uranium verwachten, waartoe men volgens BERZELIUS (1) waarschijnlijk met het beste gevolg op deze wijze te werk zal moeten gaan, dat men het dubbelzout van chloorkalium en uranium-acichloride, hetwelk èn goed gekristalliseerd èn waternrij kan bekomen worden, praecipitere met eene goed getitreerde oplossing van nitras argenti.

V.

B I S M U T H.

Het bismuth (ook wismuth genoemd) is reeds van ouds bekend, ofschoon het dikwijls met tin en lood verwisseld werd. STAHL en DUFAY bewezen voor het eerst, dat het een eigenaardig, van alle andere grondstoffen bepaald verschillend metaal was.

Behalve de onderzoekingen van GUYTON-MORVEAU (die in 100 d. bismuthoxyde vond 80 d. bismuth en 20 d. zuurstof), van PROUST, (welke 88 d. bismuth met 12 d. zuurstof verbonden vond) van KLAPROTH en BUCHOLZ (die 89,28 d. bismuth en 10,72 d.

(1) Jahresber. 1848. B. 27. S. 92.

zuurstof tot bismuthoxyde vereenigd vonden), van THOMSON, (die daarin 90 d. bismuth en 10 d. zuurstof aantrof), ontmoeten wij geene analyses, welke ter berekening van een aeq.-gew. kunnen gebruikt worden. Berekent men dat uit de genoemde cijfers, dan verkrijgt men volgens :

GUYTON-MORVEAU een aeq.-gew. . .	= 600,00
PROUST	= 1100,00
KLAPROTH en BUCHOLZ	= 1249,25
THOMSON	= 1350,00 (1)

als wij voor het bismuthoxyde de formule BiO^3 aannemen.

Buitendien vond JOHN DAVY (2) het bismuthoxyde zamengesteld uit : 67,5 bismuth en

7,5 zuurstof, waaruit voor aeq.-gew. van het bismuth, voor de formule BiO^3 , volgt het getal 2700.

Behalve de uitvoerige onderzoekingen, welke wij weldra zullen opgeven, ontmoeten wij nog eenige bepalingen, waaruit men een aeq.-gew. zou kunnen afleiden, maar die wij toch slechts zeer kort behoeven aan te stippen.

VAUQUELIN (3) namelijk, heeft sulphuretum bismuthi onderzocht. (Zie over de bereiding bij sulphuretum plumbi (bl. 20)).

Hij vond het zamengesteld uit :

Bismuth . .	68,25
Zwavel . .	31,75
	<hr/>
	100,00,

waaruit men voor $S=200$ en voor de formule BiS een aeq.-gew. voor bismuth berekent = 429,92.

Verder geeft hij op, dat WENZEL de zamenstelling had gevonden, gelijk :

Bismuth	85
Zwavel	15
	<hr/>
	100,

en SAGE gelijk aan :

(1) De opgaven, waaruit deze aeq.-gew. berekend zijn, zijn ontleend aan GMELIN's Handbuch 4^e Auf. B. 2. S. 848.

(2) SCHWEIGGER, 1814. B. 10. S. 311. Phil. Transact. 1812.

(3) Ann. de chim. 1811. T. 80. p. 259. Expériences pour déterminer la quantité de soufre que quelques métaux peuvent absorber par la voie sèche. Extrait des Ann. du Muséum, 9^e année.

Bismuth	60
Zwavel	40
	100,

terwijl men uit de eerste analyse een aeq.-gew. = 1133,33 en uit de tweede een aeq.-gew. = 300,00 afleidt.

Wij behoeven over deze cijfers niet uitvoeriger te handelen. Zij behooren evenals de 4 straks genoemde aeq.-gew. tot de geschiedenis en bezitten ook alleen als zoodanig waarde.

Onder de proeven, waarover wij eveneens niet uitvoerig behoeven te spreken, daar de daartoe gebezigde methode niet opgegeven is, rangschikken wij ook die van GMELIN (1), welke in 100 d. bismuthoxyde (Bi^2O^3 , zooals hij aanneemt) 89,67 d. bismuth en 10,33 d. zuurstof vond, waaruit een aeq.-gew. voor bismuth = 1301,59 volgt.

Van grooter belang zijn echter de onderzoekingen van LAGERHJELM, waaraan BERZELIUS, en de geheele scheikundige wereld met hem, tot aan 1852, waarin SCHNEIDER het aeq.-gew. op nieuw bepaalde, een onbepaald vertrouwen schonk.

LAGERHJELM (2) heeft de zamenstelling van zwavelbismuth, van bismuthoxyde en van zwavelzuur bismuthoxyde nagegaan.

Hij ging op de volgende wijze te werk :

I. Bismuth-metaal uit den handel werd in koningswater tot kokens verhit. De oplossing, met ammoniak verzadigd, gaf met cyankalium een blaauw neêrslag; dat het aanwezig van ijzeraanwees. Om het metaal zuiver te verkrijgen, werd de oplossing door water gepraecipiteerd, en het neêrslag uitgeperst en gedroogd. Zeven d. van deze gedroogde massa, met 1 d. koolpoeder en 5 d. zwarten vloed vermengd en in eenen smeltkroes gedurende een kwartieruurs rood gloeiend gehouden, gaven $\frac{3}{1}$ zuiver metaal.

(1) GMELIN, Handbuch 1844. 4. Aufl. B. 2. S. 848.

(2) SCHWEIGGER's Journ. 1816. B. 17. S. 416. Hierin overgenomen door Prof. MEINECKE uit : Annals of Philosophy 1814. Nov. onder den titel van : Versuche, den Gehalt des Schwefelwismuths, des Wismuthoxyds und des schwefelsauren Wismuthoxyds zu bestimmen. Ook meêgedeeld in : SCHWEIGGER's Journ. etc. 1818. B. 22. S. 330 door BERZELIUS in zijn : Gewicht der element. Maassst. u. s. w. POGG. Ann. 1826. B. 8. S. 183 door BERZELIUS in : Ueber die Bestimm. der relat. Anzahl von einf. Atom. in chem. Verb. Ann. de chimie 1815. T. 94. p. 161.

De zwavel, die tot de proef werd aangewend, was deels door destillatie gereinigde pijpzwavel, deels natuurlijke zwavel. Voor elke proef werd zij tot smeltens verhit of ook geheel gesmolten om de aanraking met het metaal te begunstigen.

Om bij de verbinding van het bismuth met de zwavel de oxydatie van het metaal te verhinderen, werden glazen kolven of retorten met lange, enge halzen aangewend.

10 Gr. metaal in poeder werden met eenen overvloed van zwavel gemengd en boven eene alcoholamp zoolang verhit, totdat de massa detoneerde; daarbij werd de hitte eensklaps zoo sterk, dat het mengsel gloeide. Nadat het vat gedurende eenigen tijd rood gloeiend gehouden was, om den overvloed van zwavel geheel en al te verwijderen, woog de massa na bekoeling 15,2476 gr. 100 D. bismuth hadden zich alzoo met 22,476 d. zwavel verbonden. Bij vier volgende proeven vond LAGERHJELM de cijfers 22,520 — 22,065 — 22,230 — 22,465 zwavel.

II. In een glazen vat werden 8,5045 d. bismuth met salpeterzuur tot volkomene oxydatie gekookt, tot droog uitgedampt en tot de roode gloei-hitte verwarmd. De massa woog nu 9,6725. Er hadden zich derhalve 100 d. bismuth met 11,382 d. zuurstof verbonden. Het oxyde was geel, evenals guttegom, met eenige roodachtige strepen, welke in eene eigenaardige stelling bezien, met ijzerroest overeenkwamen. Dit kon het gevolg zijn van een klein ijzergehalte van het zuur, hetwelk bij de groote hoeveelheid daarvan zichtbaar geworden was. De proef werd met volkomen zuiver zuur herhaald: 100 d. metaal namen 11,275 d. zuurstof op. Het oxyde had na sterke gloeiing eene steenroode kleur.

III. 100 D. metallisch bismuth werden met zwavelzuur in een glazen vat zoolang verhit, totdat de massa graauw gekleurd was geworden. Om de massa volkomen in zwavelzuur bismuthoxyde te veranderen, werd zij zoolang met zwavelzuur bevochtigd, totdat zij geheel wit geworden was. Daarop stelde L. haar aan eene sterke hitte bloot, om den overvloed van zuur te verwijderen. Na bekoeling had het zout eene graauwe kleur, en het bleek, dat 100 d. metaal 64.55 in gewigt hadden toegenomen. Deze toename moest uit 11,275 zuurstof en uit 53,27 zwavelzuur bestaan, en de massa zwavelzuur bevatte 31,946 zuurstof. Nu is echter dit getal geen veelvoud van de zuurstof van

't oxyde om een geheel getal. Deze omstandigheid, verbonden met de kleur van 't zout, deed vermoeden, dat het metaal niet volkomen geoxydeerd was geweest. Er werd derhalve salpeterzuur toegevoegd, waarbij roode dampen ontwikkeld werden. De massa werd eenigen tijd verhit, tot droog uitgedampt en daarop aan eene zwakke, roode gloeihitte blootgesteld. Zij had nu eene sneeuw witte kleur aangenomen, met uitzondering van een of twee geelachtige vlekken, welke rood oxyde bleken te zijn, dat misschien bij de roode gloeihitte vrij geworden was. De vermeerdering in gewigt bedroeg thans 67,82 d., die volgens L. bestaan uit :

Zuurstof van 't oxyde 11,28

Zwavelzuur 56,54.

Deze hoeveelheid zuur bevat 33,907 zuurstof, waarvan het derde gedeelte 11,302 bedraagt. Dit getal verschilt van dat, wat het zuurstof-gehalte van het oxyde uitdrukt, slechts om 0,002. Dit zout was zeker zuivere sulphas bismuthi, want het was sneeuw wit, en volkomen gelijkvormig in kleur en uiterlijke gedaante. Bij sterkere roode gloeihitte werd er zwavelzuur verjaagd; alleen is het onderscheid tusschen de temperatuur, welke ter afzondering van den overvloed van zuur noodig is, en tusschen die, welke het zout ontleedt, te groot, dan dat deze proef niet met nauwkeurigheid in het werk had kunnen gesteld worden.

LAGERHJELM besluit zijne proeven met de opmerking, dat de wetten, naar welke de ligchamen zich verbinden en ontleed worden, bepaald en onveranderlijk zijn; maar dat men niet verwachten kan, dat de resultaten der proeven volkomen met elkaâr overeenstemmen; zelfs is de waarneming aan fouten onderworpen. — De proef, die het meest tot de waarheid schijnt te naderen, is de verzadiging van het metaal met zuurstof. Er kan alzoo worden aangenomen, dat 100 d. metaal 167,71 d. sulphas bismuthi geven en alzoo is de samenstelling van dit zout :

Oxyde	{	Bismuth . .	59,627	
		Zuurstof . .	6,726	
			66,353	
Zuur .	{	Zwavel . .	13,469	
		Zuurstof . .	20,178	
			33,647	
			100,000.	

In dit zout zijn 100 d. metaal tegen 22,59 d. zwavel aanwezig, en in de boven vermelde proeven was de grootste hoeveelheid zwavel, welke door 100 d. metaal opgenomen werd, 22,520 d. Dit schijnt het meest tot de waarheid te naderen. De resultaten dezer proeven zijn derhalve:

Bismuthoxyde	{	Bismuth 89,663 (1)	100,00
		Zuurstof 10,137	11,28
Zwavelbismuth	{	Bismuth 81,619	100,00
		Zwavel . 18,381	22,52
Zwavelzuur bismuthoxyde	{	Oxyde . 66,353	100,00
		Zuur . . 33,647	50,71

BERZELIUS berekende uit deze proeven in zijn *Essai* enz. bl. 143, naar de formule BiO^2 , een aeq.-gewicht = 1773,8. Neemt men evenwel de door SCHNEIDER verbeterde hoeveelheid bismuth in 100 d. bismuthoxyde aan, dan verkrijgt men 1773,94 en naar de formule Bi^2O^3 uit dezelfde cijfers een aeq.-gewicht = 1330,45. Wij zullen in het volgende gelegenheid hebben om aan te toonen, dat LAGERHJELM geene zuivere verbinding schijnt onderzocht te hebben en behoeven over de door hem gevolgde methode van onderzoek, welke SCHNEIDER later verbeterde, insgelijks nog niet hier te spreken.

Omtrent het aeq.-gewicht van bismuth vinden wij verder, dat BERZELIUS (2) in 1818 de proeven van LAGERHJELM over het bismuthoxyde vermeldt. Hij voegt er bij, dat het metaal, aan de lucht blootgesteld, een purperkleurig protoxyde vormt. Wij vinden reeds vroeger door BERZELIUS hiervan gewag gemaakt. Het is volgens hem (3) bekend, dat bismuth, wanneer het bij eene zachte warmte gesmolten wordt, eene donker purperbruine kleur aanneemt. Hetzelfde gebeurt, wanneer fijn bismuth aan den invloed van de lucht in het donker wordt blootgesteld. Eene

(1) SCHNEIDER heeft (POGG. Ann. 1851. B. 82. S. 305) te regt opgemerkt, dat dit cijfer fantief berekend is en in 89,868 moet veranderd worden, waardoor de hoeveelheid zuurstof dan in 10,132 gewijzigd moet worden.

(2) SCHWEIGGER's Journ. etc. 1818. B. 22. S. 330. BERZELIUS: Gewicht der element. Maasstheile u. s. w.

(3) SCHWEIGGER's Journ. 1813. B. 7. S. 70. Versuch die chemischen Ansichten, welche die systematische Aufstellung der Körper, in meinem Versuch einer Verbesserung der Chemischen Nomenclatur, begründen, zu rechtfertigen.

zekere hoeveelheid bismuth, welke gedurende de zomermaanden in eene met papier los bedekte flesch gestaan had, was aan het bovenste gedeelte in een los donkerbruin poeder veranderd, en de grenzen tusschen het nog metallische deel en het suboxyde waren tamelijk scherp. Wanneer hij het bruine poeder in zoutzuur wierp, werd het daarbij in metaal veranderd, en het zoutzuur nam bismuthoxyde op. Dit suboxyde bezit alzoo de algemeene karakters der suboxyden, om zich door zuren in oxyden en metaal te doen veranderen. Het bekende oxyde moet alzoo, volgens BERZELIUS in 1818, minstens $\text{Bi} + 2\text{O}$ zijn, in welk geval één maatdeel (aeq.) bismuth 1774 wegen zal.

De overeenkomst tusschen antimonium en bismuth, zegt BERZELIUS, liet vermoeden, dat het metaal zich bij verhitting met nitras potassae in een zuur zou veranderen. Maar BERZELIUS verkreeg alleen het gewone oxyde, hetwelk zelfs in gesmolten toestand niet door gesmolten salpeter hooger wordt geoxydeerd.

Wij zullen straks zien, dat de door BERZELIUS aangenomen formule voor bismuthoxyde onjuist is. En in 1826 kwam hij ook werkelijk reeds op zijne vroeger geuite meening terug.

Hij deelde toen meê (1), dat bismuth twee oxyden heeft, van welke alleen het eene in samenstelling bekend is. Het zwavelbismuth bevat een gelijk aantal aeq. als het bismuthoxyde. Het eenigste, wat ons omtrent het aantal equivalenten der bestanddeelen van het bismuthoxyde eenig uitsluitsel kan geven, bestaat in de proeven van DULONG en PETIT over de spec. warmte der metalen; men vindt daaruit, dat, wanneer bismuthoxyde is $= \text{Bi} + \text{O}$ (uit welke formule naar de proeven van LAGERHJELM een aeq.-gewicht $= 886,918$ volgt), het product van de spec. warmte met het aeq.-gewicht $\frac{1}{3}$ uitmaakt van — en wanneer het eerste $2\text{Bi} + 3\text{O}$ is, het product gelijk wordt aan die van de aeq.-gew. van 9 andere enkelvoudige lichamen en de spec. warmte daarvan. In dit geval is het bismuthoxyde zamengesteld uit hetzelfde aantal aeq. als het antimoniumoxyde, waarmee het, zooals bekend is, in vele opzigten zoo veel analogie bezit. Uit de proeven van LAGERHJELM (het bismuthoxyde) berekent BERZELIUS het aeq.-gewicht van bismuth $= 1330,4$.

(1) Pogg. Ann. 1826. B. 8. S. 183. Ueber die Bestimm. der relat. Anzahl von einf. Atom. in chem. Verb.

Maar er werd door AUGUST STROMEYER (1) bismuthsuperoxyde gemaakt en onderzocht. BUCHOLZ en BRANDES (2) hadden dit reeds vroeger bereid, maar STROMEYER vond, dat dit onzuiver was en dat hunne onderzoekingen fout waren. Zij vonden, dat het superoxyde bij gloeijen, waardoor het tot oxyde gereduceerd werd, 33% zuurstof verloor. Daar nu het oxyde ongeveer 10% zuurstof bevat, zoo zijn in 67 d. daarvan nog 6,7 d. bevat, wat te zamen derhalve een zuurstofgehalte = 39,7% uitmaakt.

STROMEYER behandelde bismuthoxyde met onderchlorigzure alcaliën en wel door zuiver, door gloeijen van basisch salpeterzuur zout bereid oxyde met eene oplossing van onderchlorigzure soda of potasch (doorontleding van onderchlorigzuren kalk met basisch koolzure alcaliën bereid) te verhitten. Het mengsel moest lang verhit worden. Nadat het zwart-bruin geworden was, waschte hij het uit en behandelde het, om eenig onveranderd oxyde er uit te verwijderen, in de koude met van salpeterigzuur vrij, niet te zeer verdund salpeterzuur, terwijl het 't eerst met verdund zuur en daarna met water afgewasschen en bij zachte warmte gedroogd werd. Wanneer men het basisch salpeterzure zout vooraf door een bijtend alcali ontleedt en dan het verkregen bismuthoxyde-hydraat bezigt, verkrijgt men eveneens zuiver superoxyde. STROMEYER overtuigde er zich van, dat het door hem gebezigde superoxyde bij verhitting niets dan zuurstof vrij gaf. De verdere eigenschappen, die hij er van opgeeft, gaan wij hier voorbij en geven alleen de samenstelling op van het oxyde, die STROMEYER door verhitting bepaalde.

12,14 Grein daarvan verloren 0,59. Derhalve bestaan 100 d. uit 95,141 geel oxyde en 4,859 zuurstof. Daar nu volgens LAGERHJELM het oxyde uit 1 aeq. bismuth = 71 met 1 aeq. zuurstof = 8 bestaat, zoo zijn in deze 95,141 geel oxyde, 85,507 metaal met 9,634 zuurstof verbonden, en derhalve met dubbel zoo veel als er bij gloeijing verloren ging. Het superoxyde bestaat dus uit 2 aeq. metaal en 3 aeq. zuurstof. (POGGENDORFF (3) merkt hierbij op, dat het doelmatiger is, om het aeq.-gew. van

(1) POGG. Ann. 1832. B. 26. S. 548. Ueber das Wismuthhyperoxyd. BERZELIUS, Jahresbericht 1834. B. 13. S. 110.

(2) SCHWEIGGER's Journ. 1818. B. 22. S. 27.

(3) POGG. Ann. 1832. B. 26, aan het einde der Verhandeling van STROMEYER.

bismuth een derde hooger te nemen, namelijk 1773,835 en dan het oxyde voor te stellen door BiO^3 en het hyperoxyde door BiO^3). Berekent men nu de samenstelling in 100 d. zoo vindt men:

$$\begin{array}{r} \text{Bismuth} \dots 85,543 \\ \text{Zuurstof} \dots 14,457 \\ \hline 100,000 \end{array}$$

en er waren gevonden:

$$\begin{array}{r} \text{Bismuth} \dots 85,507 \\ \text{Zuurstof} \dots 14,493 \\ \hline 100,000 \end{array}$$

Door berekening geven deze gevonden cijfers voor aeq.-gewicht van bismuth, als het bismuthsuperoxyde = Bi^2O^3 is, het getal 884,95 (1), en als het BiO^3 is, het cijfer 1769,90. Wij komen straks nader op STROMEYER's onderzoekingen terug en wijzen er alleen nu op, dat BERZELIUS voor het bismuthoxyde weder de formule BiO en voor het nieuwe oxyde van STROMEYER de vroeger voor het gewone bismuthoxyde gekozen formule Bi^2O^3 aannam.

Voordat wij nog andere uitvoerige proeven omtrent het aeq.-gewicht van bismuth meêdeelen, komt het ons doelmatig voor, een kort en ineengedrongen overzicht te geven van de voornaamste onderzoekingen, die ter bepaling van de samenstelling der oxyden van bismuth in het werk zijn gesteld en waarover men langen tijd in het onzekere verkeerde. Het groote belang van de juiste kennis aangaande de samenstelling der oxyden, dat reeds uit het vorige bleek, brengt ons als van zelf daartoe. Wij bezigden tot het volgende overzicht met veel vrucht eene verhandeling van W. HEINTZ (2), die een zeer uitvoerig stuk over het bismuth en zijne verbindingen, vooral met het oog op het bismuthoxyde, medegedeeld heeft.

Wij zullen hier den inhoud daarvan kort vermelden en tevens opgeven, wat anderen omtrent de samenstelling van het oxyde hebben gevonden.

(1) BERZELIUS berekent uit de berekende samenstelling 886,918. Zie Jahresber. 1834. B. 13. S. 112.

(2) POGG. Ann. 1844. B. 63. S. 55. Untersuchung einiger Verbindungen des Wismuths, besonders in Rücksicht der Zusammensetzung des Wismuthoxyds. Annuaire de Chimie par MILLON et REISET 1846. p. 165. LIEBIG's Ann. B. 52. S. 252. 1844.

BERZELIUS nam in vroegeren tijd, zooals wij boven reeds aanwezig, aan, dat het oxyde uit 1 aeq. metaal en 1 aeq. zuurstof bestond, totdat DULONG en PETIT de spec. warmte als een middel opgaven ter contrôle van de aeq.-gewigten der elementen. Hieruit volgde, dat het aeq.-gewicht van het bismuth om de helft verhoogd moest worden en dat het oxyde moest gedacht worden als zamengesteld te zijn uit 2 aeq. metaal en 3 aeq. zuurstof. De onderzoekingen van STROMEYER (1) over het bismuthsuperoxyde schenen te bewijzen, dat daarin op dezelfde hoeveelheid metaal $1\frac{1}{2}$ maal zooveel zuurstof bevat was, als LAGERHJELM (2) in het oxyde gevonden had. Daarop namen BERZELIUS en alle andere scheikundigen de samenstelling van het oxyde weder = BiO aan. Voor deze aanname pleitten ook nog de onderzoekingen van DUFLOS (3) omtrent het basisch salpeterzure bismuthoxyde (4), die weldra door HERBERGER (5) bevestigd werden.

PHILLIPS (6) heeft insgelijks hierover proeven verrigt, welke voor de aanname van DUFLOS niet spreken.

ULLGREN (7) heeft de proeven van PHILLIPS bevestigd gevonden, waardoor bewezen werd, dat er tusschen zwavelbismuth en zwavelantimonium isomorphie bestond.

Maar weldra verhieven zich stemmen tegen de formule, welke STROMEYER voor het bismuthsuperoxyde gegeven had. JACQUELAIN (8) bewees, dat STROMEYER met een onrein ligchaam ge-

(1) Zie zijne proeven hierboven medegedeeld bl. 115.

(2) Zie het uitvoerige overzicht van zijne proeven bl. 110 hierboven.

(3) N. Jahrb. d. Chem. u. Pharm. B. 8. S. 191. BERZELIUS, Jahresbericht 1835. B. 14. S. 157. SCHWEIGGER's Journal, 1833. B. 63. S. 191.

(4) Ook BRANDES stelde later nog proeven over het bismuthsuperoxyde in het werk. SCHWEIGGER's Journ. 1833. B. 69. S. 158.

(5) BÜCHNER's Rep. Z. R. V. 289. BERZELIUS, Jahresbericht 1838. B. 17. S. 168.

(6) Phil. Mag. etc. Vol. 8. p. 409. BERZELIUS, Jahresber. 1832. B. 11. S. 187. Pogg. Ann. B. 11. S. 476.

(7) Wij hebben de proeven van ULLGREN alleen vermeld gevonden in BERZELIUS, Jahresbericht 1838. B. 17. S. 169.

(8) Ann. de chim. et de phys. etc. 1837. T. 66. p. 113. Mémoire sur quelques combinaisons du bismuth. Journ. f. prakt Chem. 1838. B. 14. S. 1. BERZELIUS, Jahresbericht 1839. B. 18. S. 189.

JACQUELAIN heeft het basische chloorbismuth onderzocht en zamengesteld gevonden uit :

werkt had, dat potasch en chloor bevatte en deed dus de gestelde formule vervallen.

	Gev.	Berek.	Aeq.
Bismuth . .	79,95	80,54	3
Chloor . . .	13,45	13,40	2
Zuurstof . .	6,60	6,06	2;

het is dus $= \text{BiCl} + 2\text{BiO}$. JACQUELAIN geloofte evenwel, dat het aeq.-gewicht van het bismuth $\frac{1}{2}$ maal hooger moet aangenomen worden en dat het bismuthoxyde $= \text{Bi}^2\text{O}^3$ is. De gronden, waarop hij steunt, dat het aeq.-gewicht $=$ het vroeger aangenomene namelijk 1330,3 is, en dat het bismuthoxyde $= \text{Bi}^2\text{O}^3$ beschouwd moet worden, zijn, behalve de zamenstelling der dubbelzouten, die naar deze formule voor het oxyde, wanneer R het alcalische radicaal aanduidt, $\text{RCl} + \text{BiCl}^3$ wordt (welke formule hij ook voor de chloorantimonium-dubbelzouten gevonden heeft), dat hij eveneens meent gevonden te hebben, dat het door STROMEYER ontdekte superoxyde potasch bevatte en uit 89,86 bismuth, 3,28 zuurstof, 4,63 potasch en 2,22 water bestaat, wat hij, met een aeq.-gew. $= 1330,3$ berekent door de formule $\text{KO, BiO}^2 + 2\frac{1}{2}\text{HO}$.

Wij willen hier het laatste gedeelte van JACQUELAIN'S verhandeling mededeelen.

Hij zegt. Daar men drie oxyden kent, welke bij onderzoek de volgende hoeveelheden bismuth en zuurstof geven :

100 bismuth op	11,275 zuurstof
" " "	13,416 "
" " "	14,996 "

vindt men, dat deze hoeveelheden zuurstof tot elkaar staan als de getallen 3—3,5 en 4.

Nu leert de zamenstelling van chloorbismuth-chloorammonium, dat de hoeveelheden chloor tot elkaar staan als 3 : 2.

Daar nu de kristalvorm van deze verbinding, volgens DUFRENOY, volkomen overeenkomt met die van chloorantimonium-chloorammonium, zoo stelt hij de volgende verhoudingen op, waartoe hij op verscheidene analyses steunt. Als voorbeelden kiest hij die van chloorbismuth-chloorammonium, van chloorbismuth-chloorsodium en chloorbismuth-chloorpotassium.

Cl.	Bi.
41,89	
—	: 49,78 = 221,3 : x = 1314,9
5	
35,8	
—	: 43,5 = 221,3 : x = 1344,4
5	
34,84	
—	: 41,7 = 221,3 : x = 1324,3
5	
	3983,6
	— = x = 1327,866.
	3

In plaats van dit getal kiest hij 1330,3 en verkrijgt dan

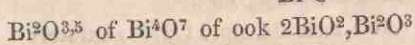
In 1842 maakte ARPPE (1) eene verhandeling bekend, waarin hij aantoonde, dat het hyperoxyde van STROMEYER onrein geweest was en de door hem opgegeven samenstelling niet hebben kon. Buitendien strekten zich zijne onderzoekingen tevens over de verbindingen van chloorbismuth met de chlorureta der alcali-metalen uit, en leidden met veel waarschijnlijkheid tot het besluit, dat het chloorbismuth met het chloorantimonium isomorph was en dat derhalve de formule Bi^2Cl^3 behouden moest worden. Hij hield het bismuthoxyde voor zamengesteld uit 2 aeq. metaal en 3 aeq. zuurstof, terwijl BERZELIUS (2) ARPPE'S onderzoekingen voor voldoende houdt om te bewijzen, wat zij bewijzen moesten.

Daarna maakte WERTHER (3) een onderzoek omtrent het be-

Bi. O.

$$\begin{array}{l} 100 : 11,275 = 1330,3 : x = 149,9 \\ 100 : 13,416 = 1330,3 : x = 178,4 \\ 100 : 14,996 = 1330,3 : x = 199,4 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 2x = \begin{cases} 299,8 \\ 356,8 \\ 398,8. \end{cases}$$

Wanneer men de laatste verhouding met 2 vermenigvuldigt, verkrijgt men voor de bismuthoxyden de volgende formules :



De volkomen overeenstemming der aeq.-gewigten, welke uit de spec. warmte van bismuth en van de digtheid van den damp van het chlorine van dit metaal afgeleid worden, (de digtheid = 11,16, die volgens berekening = 10,99 zijn moest) is volgens JACQUELAIN een onloochenbaar bewijs, dat de door hem vermelde proeven juist zijn, en dat het getal 1330,3, ofschoon dan wel niet het ware aeq.-gew., toch in elk geval waarschijnlijk daaraan zeer nabij komt.

(1) K. Vet, Akad. Handl. 1842, bl. 141. BERZELIUS, Jahresbericht 1844. B. 23, S. 123. Annuaire de Chimie etc. 1846. p. 165. LIEBIG'S Ann. 1845. B. 56. S. 237. POGG. Ann. B. 64. S. 237.

(2) In het Jahresbericht 1844. B. 23. S. 130 zegt BERZELIUS, dat ARPPE'S proeven geene beslissende verklaring geven en in zijn Lehrbuch B. 2. S. 575. (5^{te} Afl.) 1844, zegt hij het tegendeel. In het Jahresbericht van 1845. B. 24. S. 137 is hij op zijne eerste in 1844 geuite meening teruggekomen.

(3) Journ. f. prakt. Chemie 1842. B. 27. S. 65. Ueber eine Schwefelungsstufe des Wismuths. LIEBIG'S Ann. B. 44. S. 262. Journ. de chim. et de pharm. 3^e Serie. 3. p. 66. Hij vermeldt, behalve de proeven van BERZELIUS, LAGERHJELM en PHILLIPS ook nog onderzoekingen van H. ROSE (GILBERT'S Ann. 1822. B. 72. S. 190) en WEHRLE (BAUMGARTNER'S und ETINGHAUSEN'S Zeitschrift etc. B. 10. S. 385). Hij zelf vond in 2 analysen :

	I.	II.
Bismuth . . .	86,203	86,340
Zwavel . . .	13,813	13,502.

staan van eenen lageren zwavelingstrap van het bismuth bekend, wiens zamenstelling, als die van bismuthglans door BiS uitgedrukt werd, met deze in geene eenvoudige stochiometrische betrekking zou staan, terwijl zij, als bismuthglans = Bi^2S^3 werd aangenomen, zeer eenvoudig door de formule BiS^2 kon uitgedrukt worden.

Ook is er eene zwavelverbinding door WERTHEIM (1) in het Laboratorium van MITSCHERLICH geanalyseerd, waarin deze laatste (volgens hetgeen BERZELIUS (2) daarvan meêdeelt), een bewijs ziet voor de grondigheid der meening, dat het bismuthoxyde = B^2O^3 is.

Hiermede stemt ook eene opmerking van KOPP (3) overeen, dat het spec. volumen van het bismuth dezelfde uitzetting door warmte ondergaat als tin en zink, wanneer het aeq.-gew. = 1330 wordt aangenomen en niet, als het = 887 gesteld wordt, dat noodig is, wanneer men het oxyde = BiO beschouwt.

Wij moeten hier ook nog de onderzoekingen vermelden van DULK (4), ofschoon die, volgens hetgeen BERZELIUS (5) daarvan mededeelt, niet tot een bepaald resultaat geleid hebben.

Ook THOMSON (6) heeft proeven omtrent de oxyden van bismuth in het werk gesteld en voor het suboxyde de formule BiO en voor het bismuthzuur de formule BiO^3 opgegeven. HEINTZ herhaalde zijne proeven en vond, dat THOMSON met onreine stof-

Vergelijkt men deze cijfers met de natuurlijke zwavelverbinding van ROSE en WEHRLE, die deze, tamelijk overeenstemmend, zamengesteld vonden uit 81,5 bismuth en 18,5% zwavel, dan bespeurt men, dat daartusschen geen verband bestaat, zoo men 883,92 als aeq.-gew. van bismuth aanneemt. Neemt men 1330,3 aan, dan wordt de zamenstelling van bismuthglans = Bi^2S^3 en van WERTHER = BiS . Door berekening vindt men dan voor 100 d. :

Bismuth 86,865

Zwavel 13,135.

Ten slotte vermeldt hij de proeven van JACQUELAIN, STROMEYER en REGNAULT vooral en besluit dan dat het cijfer 1330,3 het waarschijnlijke aeq.-getal van bismuth is. WERTHER houdt het eindelijk voor waarschijnlijk, dat LAGERHJELM overvloedig bijgemengde zwavel in het zwavelbismuth had.

(1) POGG. Ann. B. 57. S. 481. BERZ. Jahresbericht 1844. B. 23. S. 123.

(2) Jahresbericht 1844. B. 23. S. 131.

(3) POGG. Ann. B. 56. S. 389.

(4) BUCHNER's Rep. Z. R. B. 33. S. 1.

(5) BERZELIUS, Jahresbericht, 1845. B. 24. S. 223, 224.

(6) Proceedings of the Glasgow philosophical society 1841—1842. p. 4.

fen gewerkt had, en dat zijn suboxyde een mengsel van oxyde en metaal was. THOMSON'S proeven zijn dus van geene waarde.

De vele door HEINTZ verrigte proeven gaan wij hier voorbij, maar geven alleen een overzicht van de door hem opgegeven formules der onderzochte bismuthverbindingen, waaruit hij, naar onze bescheiden meening, te regt het besluit trekt, dat het aeq.-gewicht van LAGERHJELM = 1330,377 het ware schijnt te zijn en dat het niet = 886,918 is. Wij zullen de door hem berekende formules laten volgen en ze in twee kolommen plaatsen, in de eene berekend naar het aeq. van Bi 1330,377, in de andere naar het cijfer 886,918. Het zal dan in het oog vallen, dat het laatste cijfer het juiste aeq.-gew. onmogelijk wezen kan.

Formulen.	Bi=1330,377.	Bi=886,918.
Het door WERTHER ont-		
dekte zwavelbismuth .	BiS	Bi ³ S ²
Bismuthsuperoxyde . .	BiO ²	Bi ³ O ⁴
Dito potasch	BiO ² ,KO+3BiO ² ,HO	2Bi ³ O ⁴ +KO+3HO
Chloorbismuth	Bi ² Cl ³	BiCl
Basisch chloorbismuth .	Bi ² Cl ³ +2Bi ² O ³ +HO	3BiCl+6BiO+HO (1)
Dito (watervrij)	Bi ² Cl ³ +2Bi ² O ³	BiCl+2BiO
Iodbismuth	Bi ² I ³	BiI
Half basisch zwavelzuur		
bismuthoxyde	2SO ³ ,Bi ² O ³ +3HO	2SO ³ ,3BiO+3HO
Dubbel basisch zwavel-		
zuur bismuthoxyde . .	SO ³ ,Bi ² O ³	SO ³ ,6BiO
Dito dito met water . .	SO ³ ,Bi ² O ³ +2HO	SO ³ ,3BiO+2HO
Zwavelzuur bismuthox.		
potasch	3SO ³ ,Bi ² O ³ +3SO ³ ,KO	SO ³ ,BiO+SO ³ ,KO
Half basisch zwavelzuur		
bismuthoxyde met sul-		
phas potassae	2SO ³ ,Bi ² O ³ +2SO ³ .KO+HO	2SO ³ ,3BiO+2SO ³ .KO+HO
Salpeterzuur bismuthox.	3NO ⁵ ,Bi ² O ³ +9HO	NO ⁵ ,BiO+3HO
Dubbel basisch salpeter-		
zuur bismuthoxyde . .	NO ⁵ ,Bi ² O ³ +HO	NO ⁵ ,6BiO+HO
Koolzuur bismuthoxyde	CO ² ,Bi ² O ³	CO ² ,3BiO
Zuringz. bismuthoxyde	2C ² O ³ ,Bi ² O ³ +3HO	2(2C ² O ³ ,3BiO)+3HO.

Eindelijk moge nog vermeld worden, dat REGNAULT (2) de spec. warmte van het bismuth als gemiddelde uit 5 proeven

(1) HEINTZ geeft verkeerd op 3BiCl+6BiO³+HO.

(2) Journ. de chim. et de phys. 2^e Ser. T. 73. p. 41. Journ. f. prakt. Chemie 1842. B. 25. S. 129. Comptes rendus 1840. p. 658. BERZELIUS, Jahrest. 1842. B. 21. S. 11.

= 0,03084 vond — eene waarde, waarmede volgens de wet van DULONG en PETIT, het aeq.-gewicht van bismuth = 886,92 (product hiervan met de spec. warmte = 27,34) volstrekt niet, het aeq.-gew. 1330 daarentegen (product hiervan met de spec. warmte = 41,03) zoo goed mogelijk in overeenstemming komt.

Ten slotte kan volgens FREMY (1) het bismuth een zuur vormen, dat kan afgezonderd worden en dat tot formule Bi^2O^4 heeft, welke het aeq.-gew. van bismuth nog meer bepaalt, evenals ook het spec. gew. van dit metaal en dat van zijne verbindingen. SCHNEIDER (2) heeft bovendien in 1853 eene oxydule gevonden, dat tot formule hebben zou BiO voor het oxyde = Bi^2O^3 , en Bi^3O^2 als men voor het gewone oxyde BiO aanneemt.

Na deze lange uitweiding omtrent de samenstelling der oxyden, welke ons hier noodzakelijk toescheen, en die tot het besluit leidt, dat bismuthoxyde het best door de formule Bi^2O^3 wordt voorgesteld, mogen wij de belangrijkste onderzoekingen aangaande het aeq.-gew. van bismuth uitvoerig laten volgen. Zij zijn ten deele in het Laboratorium te Halle, ten deele in het privaat-Laboratorium van Prof. MAGNUS te Berlin verrigt.

R. SCHNEIDER (3) volgde bij zijn onderzoek over de samenstelling van het bismuthoxyde bijna de door LAGERHJELM gevolgde methode, maar gebruikte eenige voorzorgen, die deze scheikundige schijnt verzuimd te hebben.

Bismuth-metaal uit den handel werd in zuiver salpeterzuur opgelost, de oplossing door toevoeging van water gezuiverd (gedeeltelijk gepraecipiteerd), het basische zout op een filtrum verzameld, aanhoudend uitgewasschen en gedroogd. Het drooge

(1) Ann. de chim. et de phys. 3^e Ser. 1844. T. 12. p. 361, 457. Recherches sur les acides métalliques.

(2) POGG. Ann. 1853. B. 87. S. 45.

(3) POGG. Ann. 1851. B. 82. S. 303. Ueber die Zusammensetzung des Wismuthoxydes und das Aequivalent des Wismuths. Annalen der Chemie und Pharmacie 1852. B. 80. S. 204. (oorspronkelijk). Ook in uittreksel in: Journ. für prakt. Chemie 1851. B. 52. S. 448. Ann. de chim. et de phys. 3^e Ser. 1852. T. 35. p. 117. Journal de chim. et de pharm. 1852, T. 21. p. 475. Later heeft SCHNEIDER, POGG. 1853. B. 87. S. 45 een uitvoerig stuk meêgedeeld: *Untersuchungen über das Wismuth*, waarin echter niets voorkomt over het aeq. van dit metaal en alleen over de formules van het oxyde, welke hij als Bi^2O^3 aanneemt, — terwijl hij dan voor het door hem gevonden oxydule BiO schrijft.

zout werd met eene voldoende hoeveelheid verkoolden rooden wijnsteen gemengd en het mengsel in eenen hessischen kroes zoolang verhit, totdat het bismuth zich tot eenen regulus vereenigd had. Deze werd, om hem van bijgemengde kool te bevrijden, vooreerst eenige malen onder toevoeging van eenig zuiver salpeter, en daarna nog verscheidene malen alleen omgesmolten en hetgeen ten slotte verkregen werd, op eene zuivere porceleinen plaat uitgegoten.

Eene zekere hoeveelheid van het aldus verkregen metaal werd in kleine stukjes gebragt, in een getareerd glazen kolfje nauwkeurig afgewogen en daarna in zuiver salpeterzuur opgelost. Gedachtig aan de omstandigheid, dat bij al dergelijke oplossingen met de ontwijkende dampen van het stikstofoxydegas fijne deeltjes der metaal-oplossing zeer gemakkelijk en zeer ver over de grenzen van het gebezigde vat gevoerd worden, en om in het algemeen alle verlies te voorkomen, dat bij de hevige inwerking van het zuur op het metaal door spatten zeer gemakkelijk plaats kan hebben, bediende SCHNEIDER zich van eene aan het ondereinde eenigzins uitgetrokken glazen buis (van het kaliber der gewone verbrandingsbuizen), van ongeveer 2 voeten lengte, die met haar vernauwd gedeelte in den hals van het kolfje zoo geplaatst werd, dat er tusschen beide slechts eene tamelijke nauwe opening bleef. Deze werd door een paar druppels salpeterzuur, welke zich door capillariteit over de beide oppervlakten van aanraking verdeelden, volkomen afgesloten. Het salpeterzuur werd nu langzamerhand door de buis in het kolfje gebragt. De ontwijkende dampen van stikstofoxydegas konden bij deze inrigting natuurlijk alleen door het bovenste gedeelte der buis ontwijken. Na volbragte oplossing, die ten laatste door zeer zachte verwarming ondersteund werd, en na volledig bekoelen van het kolfje, werd de buis verwijderd en de inwendige wanden van het halsje van de kolf door voorzigtig afspoelen met water gereinigd. De buis werd eveneens zorgvuldig af- en uitgespoeld en de verkregen vloeistof tot verder gebruik (zie later) bewaard.

De oplossing werd nu uitgedampt. Ook hier waren naar de meening van SCHNEIDER bijzondere voorzigtigheidsmaatregelen noodig; want ook hier konden met de dampen van het ontwijkende salpeterzuur kleine deeltjes der verwarmde bismuht-oplos-

sing uit het kolfje mechanisch worden verwijderd. Buitendien schenen voorzorgen ook voor het (minst denkbare) geval raadzaam, dat het gebruikte salpeterzuur, ofschoon daarin door *nitras argenti* geene duidelijke troebeling veroorzaakt werd, welligt door sporen van zoutzuur (mogelijkerwijze uit den dampkring van het laboratorium afstammend) verontreinigd geweest zijn kon. In dit geval toch zou tegen het einde der verdamping een spoor van chloorbismuth uit het kolfje vervluchtigd en op deze wijze een klein verlies geleden worden.

SCHNEIDER handelde daarom op de volgende wijze:

Het kolfje A (fig. 1), hetwelk ter oplossing van het bismuth gediend had, werd met eene dubbel doorboorde kurk *m* gesloten, welker onderste helft vooraf zorgvuldig met platina blik omkleed was. Men kan dat gemakkelijk bij eenige oefening doen, wanneer men het metaal slechts kort vóór het gebruik sterk gegloeid heeft, waardoor het alle broosheid verliest. Bijzondere zorg is overigens noodig bij het doorboren van het platina blik aan de onderste openingen van de kurk, daar het hierbij zeer ligt kan inscheuren en de kurk alzoo kan doen blootkomen. Eene dergelijke omkleeding scheen SCHNEIDER het geschikste middel om te zorgen, dat de kurk niet door de salpeterzure dampen werd aangetast. Zij bleek bij de volgende proeven voldoende te zijn; de kurk werd meestal niet merkbaar veranderd en kon zelfs zeer goed tot eene tweede proef gebruikt worden. In de gaten van de aldus ingerigte kurk *m* werden nu glazen buizen *ab* en *cd* gebragt; *ab*, bestemd om eenen stroom lucht in te voeren, reikte met het einde *b* tot over de helft in het kolfje A; *cd* eindigde met het einde *e* juist onder de kurk *m*, terwijl het gedeelte *d* door middel van de eveneens met platina blik omkleede kurk *n* in eene getubuleerde retort B gebragt werd, waarin de dampen moesten verdigt worden. De buis *ef* verbond den opwaarts gerigten hals der retort met een kaliapparaat K, waarin eenig salpeterzuurhoudend water gedaan was; door de met eenen bol voorziene buis *gd* eindelijk stond het apparaat met eenen adspirator F in verband, die bij *i* eene kraan had. Om de retort B steeds afgekoeld te houden, werd uit een vat E voortdurend een stroom van koud water daarop gevoerd, hetwelk door eenen trechter C naar D afvloeide en van daar door eenen hevel *op* verwijderd werd.

Nadat de toestel op de beschreven wijze ingerigt was, werd de kraan bij *i* geopend en het kolfje A (nadat er eenig bismuth in gedaan, het kolfje vooraf en daarna gewogen en er eenig salpeterzuur bijgevoegd was) voorzigtig verwarmd. Er werd nooit zooveel warmte aangebragt, dat de bismuth-oplossing begon te koken, en zij moest veeleer tegen het einde der verdamping, als het zout zich uit de oplossing begon af te scheiden, aanzienlijk verminderd worden, om het stooten en spatten te voorkomen. Het grootste gedeelte van de uit A weggedreven dampen werd in B gecondenseerd, en de rest in het kaliapparaat bijna geheel en al geabsorbeerd. Zoodra de oplossing tot volkomene droogte was uitgedampt, en zich van de beginnende ontleding van den nitras bismuthi roode dampen in het kolfje A begonnen te vertoonen, werden de kurken *m* en *n*, met de daarin passende buizen, snel verwijderd, en de met *n* aangeduide echter door eene andere vervangen, in welker opening eene buis paste, die in gedaante aan *cd* gelijk was, maar welker eene eindelanger was dan het gedeelte *e*, terwijl zij tot $\frac{2}{3}$ harer lengte in het kolfje A gebragt werd. De aspirator werd nu onmiddellijk in werking gebragt, het kolfje A verwarmd, totdat de bodem begon te gloeijen en hiermede zoolang vol gehouden, totdat de inhoud van het kolfje eene gelijkmatig bruine kleur aangenomen had. Voordat deze zich door de geheele massa en vooral tot de bovenliggende deelen had uitgebreid, ging soms veel tijd verloren; om het in korten tijd door aanzienlijke verhooging van temperatuur te doen plaats grijpen, is ondertusschen niet raadzaam, daar anders ligt de onderste laag van het bismuthoxyde met het glas zamensmelt, waardoor het kolfje bij bekoeling meestal springt en het alzoo onmogelijk wordt ter beproeving van verdere afname in gewigt eene tweede verhitting te doen plaats hebben. Na zeer langzaam en voorzigtig bekoelen, werd het kolfje met de kurk, die bij het tareren gebruikt was, gesloten en gewogen. Het verhitten werd dan nog eens herhaald, om te beproeven of de inhoud ook nog meer in gewigt was afgenomen. Slechts in zeer weinige gevallen (en nooit in die, waarin het bismuthoxyde gedurende de verhitting geheel gelijkmatig bruin gekleurd geweest was), kon zulk eene vermindering worden waargenomen. Eenmaal was eene driemaalige verhitting en weging noodzakelijk.

Nadat op die wijze de toename in gewigt van het kolfje naauw-

keurig bepaald was, werd de retort van haren inhoud ontdaan en met gedestilleerd water zoo zorgvuldig mogelijk nitgespoeld. Ook de buizen *ab* en *cd* werden evenals de onderste vlakten der gebezigde kurken door herhaald uitspoelen met eene spuitflesch met aangezuurd water van de aanhangende deeltjes bismuth-zout bevrijd. Bij de op deze wijze verkregen vloeistof werd ook nog die gevoegd, welke reeds vroeger bij de reiniging van de straks genoemde buis (zie boven bl. 123) verkregen was. Tot de gezamentlijke waschwateren werd daarop, nadat door afdampen het grootste gedeelte van het vrije zuur verdreven was, eenige bijtende ammoniak gevoegd, daarna gefiltreerd en eindelijk een stroom van meermalen gewasschen zwavelwaterstofgas doorgevoerd. Op dezelfde wijze behandelde SCHNEIDER de vloeistof, die in het kaliapparaat bevat was, maar hij hield haar afgezonderd, om te beproeven, of zelfs tot dit vat het bismuth in dezen of genen vorm kon medegevoerd zijn. Hij vond dan ook werkelijk, dat het vocht van het kaliapparaat in eenige gevallen sporen van bismuth bevatte, die door de reactie van zwavelwaterstofgas duidelijk aangetoond konden worden, ofschoon zij te gering waren, om in gewigt bepaald te worden. Zij werden, als zij aanwezig waren, gevoegd tot de grootere hoeveelheid vloeistof, waarin reeds zwavelbismuth afgezonderd was. Het alzoo verkregen praecipitaat werd op een zoo klein mogelijk filtrum van zweedsch papier verzameld en door gloeijen in eenen porceleinen kroes in bismuthoxyde veranderd. Het aschgehalte van het filtrum, dat eigenlijk wel = 0 had gesteld kunnen worden, werd evenwel in rekening gebragt, door een tegenfiltrum te gebruiken. Het gewigt van de door afspoeling der buizen verkregen hoeveelheid bismuthoxyde was betrekkelijk slechts zeer gering; het lag tusschen 0,005 en 0,002 gr. in de verschillende proeven. Het werd bij den reeds bepaalden inhoud van het kolfje gevoegd en op die wijze de ware uitkomst der enkele proeven bekend.

SCHNEIDER zegt, dat het van zelf spreekt, dat hij bij het wegen van het kolfje een tegenkolfje van ongeveer dezelfde dimensien gebruikte en dat de kurk tusschen de afzonderlijke wegingen onder dezelfde omstandigheden van temperatuur en hygroscopticiteit gehouden werd.

SCHNEIDER vond dan het volgende:

Proef I. 7,7975 Gr. bismuth gaven 8,6975 gr. bismuthoxyde, d. i. in 100 d. bismuthoxyde waren dus 89,652% bismuth en 10,348% zuurstof bevat.

Proef II. 10,1785 Gr. bismuth gaven 11,3495 gr. bismuthoxyde; alzoo bestond dit bismuthoxyde uit 89,682% bismuth en 10,318% zuurstof.

Proef III. 12,404 Gr. bismuth gaven 13,837 gr. bismuthoxyde = 89,644% bismuth en 10,356% zuurstof in dit bismuthoxyde.

Proef IV. 5,642 Gr. bismuth gaven 6,2945 gr. bismuthoxyde = 89,634% bismuth en 10,366% zuurstof in dit bismuthoxyde.

Ofschoon dit wel niet waarschijnlijk was, zoo was het toch minstens mogelijk, dat het tot deze proeven gebezigde bismuth-metaal niet volkomen zuiver geweest was en wel moesten uit de bereidingswijze de vermoedens voornamelijk op een gehalte aan potassium en kool (uit den wijnsteen) gerigt zijn. Het was derhalve noodig, met een van deze stoffen opzettelijk bevrijd metaal eene reeks van proeven ter contrôle in het werk te stellen. Te dien einde werd het bij de vroegere proeven verkregen bismuthoxyde in eenen stroom van zuiver waterstofgas gereduceerd. Het gas was, vóórdat het in de reductiebuis trad, gevoerd door twee flesschen met sublimaat oplossing, daarna door eene potasch bevattende flesch en eindelijk door eene buis, die met stukjes puimsteen, met zwavelzuur doortrokken, gevuld was.

De reductie van bismuthoxyde in eenen stroom van waterstof geschiedt tamelijk moeilijk en heeft eerst bij eene temperatuur plaats, bij welke reeds geringe hoeveelheden oxyde vervlugtigen, terwijl zij aan de bovenste wanden der reductiebuis aanslaan. De zamenstelling van het bismuthoxyde kon op dezen grond niet wel aldus bepaald worden, dat men het onder verhitting aan de reducerende inwerking van waterstofgas blootstelde. Gedurende de reductie verandert het gele bismuthoxyde vooreerst in een graauw poeder (wel niet als een lagere oxydatietrap, maar slechts als het mengsel van bismuthoxyde en fijn verdeeld bismuth te beschouwen), waaruit zich dan bij voortgezette verhitting de metaalkogeltjes langzamerhand afzonderen. Door eene zooveel mo-

gelijk hellende stelling van de reductiebuis kon gemakkelijk bereikt worden, dat de afgezonderde metaalbolletjes zuiver afvloeiden, terwijl zij bij het nederglijden van aanhangende deeltjes van onvolledig gereduceerde stof bevrijd werden. Evenwel hield SCHNEIDER het voor noodig, het verkregen metaal nogmaals in eenen stroom van waterstofgas te verhitten, om het geheel en al rein te verkrijgen.

Met het alzoo bereide metaal deed hij de volgende proeven :

Proef V. 4,3295 Gr. bismuth gaven 4,829 gr. bismuthoxyde, derhalve bevatte dit 89,656% bismuth en 10,344% zuurstof.

Proef VI. 6,2515 Gr. bismuth gaven 6,972 gr. bismuthoxyde; derhalve bestond dit uit 89,666% bismuth en 10,334% zuurstof.

Proef VII. 3,176 Gr. bismuth gaven 3,5425 gr. bismuthoxyde; d. i. in het oxyde waren bevat 89,655% bismuth en 10,345% zuurstof.

Proef VIII. 5,190 Gr. bismuth gaven 5,789 gr. bismuthoxyde; d. i. in het oxyde kwamen voor 89,653% bismuth en 10,347% zuurstof.

De laatste vier proeven, met alle zorg en voorzigtigheid verrigt, stemden zoo goed overeen, dat SCHNEIDER het onnoodig vond er nog meerdere in het werk te stellen. Zij bewezen verder, dat het tot de eerste proeven gebruikte metaal geene wezenlijke verontreinigingen kon bevat hebben. Als gemiddelde der 4 eerste proeven verkrijgt men 89,653% bismuth; de 4 laatste proeven geven 89,657%. SCHNEIDER meent derhalve uit al zijne proeven een gemiddelde te mogen afleiden. Wij willen de door hem verkregen cijfers nog eens achter elkaâr laten volgen :

Proef.	Bismuth.	Zuurstof.
I.	89,652%	10,348%
II.	89,682 »	10,318 »
III.	89,644 »	10,356 »
IV.	89,634 »	10,366 »
V.	89,656 »	10,344 »
VI.	89,666 »	10,334 »
VII.	89,655 »	10,345 »
VIII.	89,653 »	10,347 »
Gemiddeld =	89,655 »	10,345 »

Het bismuthoxyde bestaat alzoo, naar de proeven van SCHNEIDER, in 100 d. uit :

89,655 d.	Bismuth en
10,345 »	Zuurstof
<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>	
100,000.	

Deze zamenstelling wijkt van die van LAGERHJELM om 0,213% af en wel vond SCHNEIDER het gehalte van het oxyde aan bismuth zoo veel lager. Dit is daardoor verklaarbaar, dat LAGERHJELM waarschijnlijk bij zijne proeven eenig bismuthoxyde verloren heeft, waardoor natuurlijk het gehalte aan bismuth schijnbaar hooger moest worden. Buitendien vindt SCHNEIDER het waarschijnlijk, dat het door LAGERHJELM gebruikte bismuth niet geheel vrij van kool zal geweest zijn, daar voor eene volledige verwijdering daarvan bij eenmalig smelten van het metaal met zwarten vloed geene zekerheid genoeg gegeven wordt. Ook hierdoor moest natuurlijk het gehalte aan bismuth iets te hoog uitvallen.

Het aeq.-gewicht van bismuth moet dus ook eenigszins gewijzigd worden.

De naauwkeurig verrigte en zoo goed met elkaar overeenkomende 8 proeven van SCHNEIDER geven daartoe volkomen regt, ofschoon het niet te ontkennen valt, dat de mogelijkheid eener *constante* fout hier, evenals bij alle overeenstemmende analyses, blijft bestaan.

De verschillende, boven uitvoerige ontwikkelde gronden, overtuigden BERZELIUS, dat het oude aeq.-gew. van bismuth = 1330,377 en de vroegere formule Bi^2O^3 voor het bismuthoxyde wederom moesten aangenomen worden. Hij had het aeq. namelijk langen tijd = 1330,377 beschouwd, toen STROMEYER den genoemden hooger en oxydatietrap van bismuth ontdekte. BERZELIUS veranderde het aeq.-gewicht van bismuth daarna in 886,918.

SCHNEIDER vond evenwel, dat het aeq.-getal van bismuth tot tot nog toe te hoog was aangenomen en dat het ongeveer 60 geheel en lager wezen moest, want :

$$100 : 89,655 = x + 300 : 2x$$

alzo $x = \text{aeq.-gewicht van bismuth}$

$$= 1299,975.$$

Voor $H = 1$ verkrijgt men hieruit het cijfer 207,995. Men zou hiervoor 208 kunnen schrijven en hiermede is de meening

van GMELIN (1), dat het aeq.-getal onder 210 liggen zou, in overeenstemming. Neemt men voor $\bar{H} = 1$ het cijfer 208 aan, dan kan voor $O = 100$ het cijfer 1300 met evenveel regt aangenomen worden. Men heeft hiertoe regt, daar het gehalte van het bismuthoxyde aan bismuth dan door berekening gevonden wordt gelijk $89,6552\%$, terwijl de proeven gemiddeld het cijfer $89,655\%$ hebben opgeleverd, zoodat hier slechts eerst verschil in de vierde decimaal bestaat.

Wij willen nu de opgegeven cijfers in een overzicht vereenigen.

GUYTON-MORVEAU	vond een aeq.-gew.	600,00
PROUST	» » »	1100,00
KLAPROTH en BUCHOLZ » » »		1249,25
J. DAVY	» » »	2700,00
THOMSON	» » »	1350,00
VAUQUELIN	» » » in 1811	429,92
WENZEL	» » »	1133,33
SAGE	» » »	300,00
LAGERHJELM	» » » » 1816	1773,83 (1773,94)
»	» » » »	1330,45
BERZELIUS	» » » » 1818	1774,00
»	» » » » 1826	1330,4
STROMEYER	» » » » 1832	1769,90
»	» » » »	884,95
BERZELIUS	» » » » 1832	886,918
JACQUELAIN	» » » » 1838	1330,3
REGNAULT	» » » » 1842	1330
WERTHER	» » » » 1842	1330,3
WERTHEIM	» » » » 1844	1330,3
KOPP	» » » » 1844	1330,3
HEINTZ	» » » » 1844	1330,3
GMELIN	» » » » 1844	1330,3
SCHNEIDER	» » » » 1852	1299,975 (1300).

Ten slotte meenen wij te mogen besluiten, dat het door SCHNEIDER bepaalde cijfer het beste schijnt en dat men derhalve voor bismuth mag aannemen een aeq.-gewicht = 1299,975 of = 1300.

(1) Handbuch 4^e Aufl. B. 2. S. 847.

VI.

K W I K.

Het kwik was reeds in de oudheid bekend en was het voorwerp van vele onderzoekingen. Ofschoon er slechts weinige bepalingen omtrent het aeq.-gewicht van kwik verrigt zijn, bestaat er echter een groot aantal oudere onderzoekingen van verschillende scheikundigen omtrent de samenstelling van het zwarte oxyde (Hg^2O) en het roode (HgO). Wij zullen de resultaten van de meeste dier onderzoekingen in het volgende tabelletje vereenigen (1) en eenige aeq.-gewigten, welke er uit berekend kunnen worden, er bij opgeven. De gevolgde wijzen van onderzoek behoeven hier niet vermeld te worden en evenmin was het noodig, uit al de volgende cijfers de aeq.-gewigten te berekenen.

Met 100 d. kwik werden verbonden gevonden de volgende hoeveelheden zuurstof door de volgende scheikundigen:

	I.	II.	Aeq.-gew.
	Zwart oxyde.	Rood oxyde.	berekend uit
	Hg^2O .	HgO .	HgO .
BOERHAAVE		10,00	
KIRWAN		8,00	
LAVOISIER		7,52	1229,80
CHAPTAL		10,10	
BERGMANN	3,10		
WENZEL	2,35		

(1) Voor een groot gedeelte hebben wij de volgende cijfers ontleend aan eene Verhandeling van DONOVAN, waarop wij zoo straks terugkomen, waarbij MEYNECKE er nog eenige gevoegd heeft, en vervolgens aan GMELIN'S *Handbuch*.

	I.	II.	Aeq.-gew.
	Zwart oxyde. Hg ² O.	Rood oxyde. HgO.	berekend uit HgO.
FOURCROY en THÉNARD (1).	3,84	7,6	1215,78
	4,16	8,21 (2)	
J. DAVY (3)	3,94	7,88	1169,03
	11,98	17,60	
CHENEVIX (4)	10,7	15 (5)	
ZABOADA (6)	5,26	11,10	
BRAAMCAMP en SEQUEIRA	8,10	11,10	
OLIVA (7)	7,5	10 (8)	
PAYSSE (9)	13—14	18—19	
H. ROSE (10)		9—10	
RICHTER (11)	5,5	8,03	
SCHURER (12)		7,75	1190,32
HILDEBRANDT (13)		8,70	
DOEBEREINER (14)	3,75	8,90	
WOLLASTON, THOMSON, GAY- LUSSAC, DESPRETZ, PROUT en anderen	4,00	8,00.	

Er zijn, behalve de opgegeven onderzoekingen, op verzoek van BERZELIUS ook eenige in 1812 door SEFSTRÖM verrigt, waaruit het aeq.-gewicht van kwik berekend is, en dat tot 1844 in alle leerboeken (behalve in de engelsche, waarin natuurlijk meestal een rond getal is aangenomen) als het ware aeq.-gewicht werd opgegeven.

(1) Journ. de l'école polyt. T. 6. p. 312.

(2) Deze cijfers vonden wij geciteerd door GAY-LUSSAC in Mém. d'Arceuil. T. II. p. 158. 1809. Zie ook Bulletin de la Société philomatique. 1808.

(3) Phil. Transact. 357. 1822.

(4) GILBERT's Ann. B. 12. S. 416. Phil. Transact. p. 1. 1802. Journ. d. physique. T. 55. p. 85.

(5) Deze cijfers citeert GMELIN, Handbuch, 4^{te} Aufl. S. 471 en 475. B. 3. 1844.

(6) Journ. de Phys. 60. 378.

(7) Ann. d. chim. 54. 117. GEHLEN's Journ. 5. 638.

(8) Zie GMELIN, B. 3. S. 471 en 475. 1844.

(9) Ann. de chim. T. 55. p. 74.

(10) GEHLEN's Journ. 6. S. 28.

(11) Beitr. 9 139, 138.

(12) Synth. oxyg. 38.

(13) Chem. und miner. Geschichte des Quecksilbers. 1793.

(14) Lehrbuch. 2^{te} Aufl. S. 290.

Het is te bejammeren, dat zoover wij weten, de analytische resultaten en de gevolgde methode nergens uitvoerig beschreven staan. Wij hebben ze althans, niettegenstaande nauwkeurig zoeken, niet kunnen vinden en moeten ons dus ook hier vergenoegen met op te geven, wat wij vermeld vonden.

Bij drie analyses van kwikoxyde vond SEFSTRÖM (1), dat 100 d. metaal zich met

7,89

7,9

7,97 d.

zuurstof verbonden tot HgO . Wanneer men hieruit het aeq.-gewicht van het metaal berekent vindt men de cijfers:

1267,53

1265,823

1254,705

gemiddeld 1262,686 en niet 1259,7 zooals ERDMANN en MARCHAND opgeven (2). SEFSTRÖM neemt 7,9 en dus het aeq.-gewicht 1265,823 als het beste aan, en dit is na hem tot 1844 behouden.

Omtrent de genoemde proeven vervalt alle kritiek. Wij kunnen niet oordeelen over de reinheid van het gebezigde kwikoxyde en kunnen over de wijze, waarop hij de zuurstof bepaalde, ook geen oordeel uitspreken, omdat wij niet weten, hoe hij dat verigtte. Ééne aanmerking slechts kunnen wij maken en wel dezelfde, die BERZELIUS (3) zoo ten onregte alleen op de proeven van ERDMANN en MARCHAND over het aeq.-gewicht van kwik uitte, terwijl zij natuurlijk ook op die van SEFSTRÖM van toepassing was, namelijk, dat eene fout in het zuurstofgehalte eene 12 maal grootere fout in het aeq.-gewicht van het metaal doet ontstaan. Daaruit zou derhalve volgen, dat het kwikoxyde juist niet de geschikste verbinding is, om het aeq.-gewicht van kwik te leeren kennen.

(1) SCHWEIGGER's Journal etc. 1818. B. 22. S. 328. In BERZELIUS, Gewicht der elementaren Maasstheile, u. s. w. Aus dem Engl. übersetzt mit Anmerk. van Dr. BISCHOF. BERZELIUS berekent hier uit de cijfers van SEFSTRÖM een maatdeel (aeq.) = 2531,7. BERZELIUS, Lehrbuch etc. 5^{te} Aufl. B. 3. S. 1215. In POGG. 1826. B. 8. S. 181 berekent BERZELIUS naar de cijfers van SEFSTRÖM een aeq.-gew. = 1265,8.

(2) Zie Journ. f. prakt. Chem. 1844. B. 31. S. 392.

(3) Jahresbericht 1846. B. 25. S. 36.

Tot de onderzoekingen, welke wij slechts zeer kort behoeven te vermelden, omdat zij niet verrigt werden met het doel, om een aeq.-gewicht te berekenen, behooren ook die van GUIBOURT (1). Hij vond het protoxyde van kwik zamengesteld uit 100 d. kwik en 4,5 d. zuurstof en het peroxyde uit 8 d. zuurstof en 100 d. kwik, waaruit men, als men voor de genoemde oxyden de formulen Hg^2O en HgO aanneemt, voor aeq.-gewicht van kwik kan berekenen de cijfers 1111,11 en 1250,00.

De door hem bereide zwavelverbinding vermelden wij niet, omdat zij onmogelijk zuiver kan geweest zijn en derhalve ook niet tot een goed resultaat kon leiden.

Uitvoeriger mogen wij de onderzoekingen van DONOVAN (2) omtrent de beide oxyden van het kwik opgeven. Hij heeft op verschillende wijzen getracht, zuivere oxyden te bereiden, en heeft zulks ten slotte op de volgende wijze gedaan:

Zwart oxyde. Hij wreef 6 grein calomel met eenig water en goot gedurende het wrijven eene aanzienlijke hoeveelheid eener potasch-oplossing op eenmaal bij. Dit werd met nieuwe hoeveelheden calomel zoo dikwijls herhaald, totdat hij genoeg oxyde bekomen had. Het poeder toonde geene sporen van rood oxyde, maar van eenig kwik metaal; dit laatste werd, nadat het poeder in de schaduw gedroogd was, door wrijven verwijderd. Hetgeen daarvan achterbleef, beteekende weinig.

Vijftig grein van dit oxyde werden in eene glazen buis gebragt, die aan het eene einde toegesmolten was, en langzamerhand in een kolenvuur tot aan de roode gloeihitte verwarmd. Er sublimeerde een gedeelte kwik, en de zuurstof verbond zich bij deze hooge temperatuur met het andere gedeelte tot rood oxyde. Het vlugtigde kwik, dat zich tegen het koude deel van de glazen buis afzette, werd met een zuiver ijzerdraad op den bodem der buis gebragt en er werd nu door eene naauwe glazen buis waterstof op

(1) Ann. de chim. et de phys. 1816. T. 1. p. 422. Extrait d'une thèse sur les combinaisons du mercure avec l'oxygene et le soufre, présentée à l'école spéciale de pharmacie de Paris.

(2) Journal für Chemie und Physik von Dr. SCHWEIGER und Dr. MEINCKE, 1820. B. 28. S. 259. Ueber die Oxyde und Salze des Quecksilbers. Annals of Philosophy 1819. Vol. 14. On the oxides and salts of mercury, 241, 321.

het oxyde geleid, en op nieuw verhit. Dit werd eenige malen herhaald, totdat het oxyde geheel in metaal gereduceerd was (1). Slechts een weinig wit poeder was overig, dat waarschijnlijk volgens DENOVAN afstamde van den stamper bij het wrijven (!!). Het resultaat der analyse was voor honderd deelen berekend voor de samenstelling van het zwarte kwikoxyde:

Kwik	96,04	100
Zuurstof . .	3,96	4,12
	100,00.	

Om de samenstelling van het roode oxyde te vinden, gebruikte DONOVAN het gewone, alleen door verhitting van kwik gevormde oxyde. 50 Grein werden in eene glazen buis tot volkomene ontleding gegloeid. De reductie geschiedde geheel zonder waterstof en zonder dat het gloeijen behoefde herhaald te worden. Er bleef slechts eene hoeveelheid vreemde stof = $\frac{3}{32}$ grein terug, en zoo men deze er afrekent, was de samenstelling van het roode kwikoxyde:

Kwik	92,75	100
Zuurstof . .	7,25	7,28
	100,00.	

DONOVAN vond meermalen hetzelfde en besluit met te berekenen, dat, wanneer het roode oxyde op 100 d. 7,82 d. zuurstof bevat, de helft hiervan = 3,91 zou zijn of = de hoeveelheid zuurstof in het zwarte bevat, terwijl hij 4,12 vond.

Berekent men nu hiernaar het aeq.-gewicht van kwik, dan zou dit volgens de proeven van DENOVAN zijn:

Uit het zwarte oxyde	1212,62
» » roode	1279,31
	gemiddeld 1245,96.

Het behoeft evenwel geen betoog, dat analyses, waarbij men het mogelijk acht, dat er zoo sterk gewreven is, dat de gebezigde stamper daardoor afgenomen zijn zou, geen vertrouwen kunnen verdienen, evenmin als die, waartoe een oxyde gebezigd

(1) MEINECKE voert hier aan: „Wie eine Verflüchtigung des Quecksilbers und eine Explosion von Knallluft verhütet werden, bleibt hierbei dunkel, da das Verfahren nicht näher beschreiben ist.“ Hierbij moet echter worden opgemerkt, dat het knalgas kon voorkomen worden, bij langzame reductie, alzoo bij ene te lage temperatuur dan die, waarbij HgO van zelf O afgeeft.

werd, dat bij reductie met waterstof $\frac{3}{32}$ grein terug laat, terwijl er nog zoo vele andere innengselen mede vervlugtigd kunnen zijn.

DUMAS heeft daarna getracht het aeq.-gewicht van kwik uit het spec. gewigt van kwikdamp af te leiden.

Hij (1) berekende in 1827 het spec. gewigt van kwikdamp volgens de naar hem genoemde methode (2). Hij vond daarvoor 6,9760, als dat van dampkringslucht = 1 is. Berekent men hieruit het aeq.-gewicht uit het spec. gewigt van zuurstof = 1,1093, zoo vindt men 1257,73.

DUMAS deelt in zijne verhandeling nog mede, dat men uit het aeq. van kwik = 2531,6 (BERZELIUS), door berekening een cijfer = 27,9134 voor kwikdamp verkrijgt; dit door 4 gedeeld geeft 6,9783, wat volgens DUMAS voldoende met den uitslag zijner proeven overeenkomt, maar wat ons al zeer weinig nader brengt tot de juiste kennis van het aeq.-gewicht van kwik, omdat het verschil tusschen 2531,6 en $2 \times 1257,73 = 2515,46$ toch zoo bijzonder gering niet is.

Ook zijn er onderzoeken verrigt door PRIDEAUX (3), welke evenwel hier niet behoeven opgegeven te worden, omdat er geen goed aeq.-gewicht uit kan berekend worden. PRIDEAUX bepaalde het aeq.-gewicht op de wijze van THOMSON, door namelijk van zekere willekeurige aannamen uit te gaan en op grond daarvan besluiten af te leiden. Hij houdt het aeq.-gewicht van kwik in 1829 voor nog niet juist bepaald.

Wij hebben volkomen regt om ook deze onderzoeken evenals die van THOMSON, waarover wij in het algemeen reeds bl. 10 en 11 spraken, voor weinig afdoende te verklaren en gaan over tot de vermelding van proeven, die tot zeer willekeurige resultaten gevoerd hebben, namelijk tot die van TURNER (4). Hij deelde

(1) POGG. Ann. 1827. B. 9. S. 293. Ueber einige Punkte in der Atomen-theorie. Ann. de chim. et de phys. T. 33. p. 357.

(2) Deze methode wordt bij het vermelden van DUMAS' verdere onderzoeken over phosphorus en arsenicum bij de metalloïden beschreven.

(3) London and Edinb. phil. mag. 2^e Serie. 1829. Vol. 6. p. 166.

(4) LIEBIG's Ann. 1835. B. 13. S. 14. Experimental-Untersuchungen über einige Atomgewichte. Von dem Verfasser für die Annalen mitgetheilt. Philosophical transactions van 1833. (Het hier bedoelde stuk van TURNER is een vervolg op hetgeen in 1829 meêgedeeld was). POGG. Ann. B. 31. S. 637. Journ. f. prakt. Chem. B. 2. S. 278. Pharm. Centralblatt 1835. S. 477.

l.l. een tamelijk verward stuk mede over de aeq.-getallen van lood, chloor, zilver, baryum, stikstof, zwavel en kwik. Hij stelde onderzoekingen in het werk om na te gaan, of de door de Engelschen of de op het vaste land aangenomen cijfers de ware zijn, en controleerde dus de proeven van THOMSON en BERZELIUS.

Kwikoxyde. Bij gelegenheid van proeven over het aeq.-gewicht van chloor bezigde TURNER ter contrôle ook chloorverbindingen van kwik.

Hij ging uit van vergelijkende analyses van deutoxyde en deuto-chloride van kwik. Uit nitraat bereid, van salpeterzuur zoo veel mogelijk gezuiverd rood kwikoxyde, werd door eene spirituslamp ontleed, het gas in eene naauwe buis over stukjes zilver en eenige goudblaadjes gevoerd en door wegen zijne hoeveelheid bepaald.

Resultaten :

	I.	II.
Kwik . . .	144,805 grein (200,768).	125,98 grein (199,96)
Zuurstof .	11,54 (16)	10,08 (16).

Eene analyse met uit den handel door warmte bereid kwikoxyde werd eveneens in het werk gesteld. Aan eene temp. van 600° blootgesteld, verloor dit eenig metallisch kwik, hetwelk T. bij vele proeven, en zooals hij meent, door de desoxyderende kracht van het licht gereduceerd vond. De geanalyseerde stof bevatte buitendien nog 0,01 vreemde vaste stoffen, eenige silica en tinoxyde door ijzer gekleurd, en eenigen kalk.

Resultaten :

	I.	II.
Kwik	173,561 grein (200,94)	114,294 grein (200,93)
Zuurstof . . .	13,82 » (16)	9,101 » (16).

Derhalve schijnt het aeq.-get. van kwik niet, zooals de Engelschen aannemen 200, maar ongeveer 201 te zijn.

Deuto-chloride van kwik. Van gereinigd, goed gedroogd sublimaat werden 137,595 grein in warm water opgelost en door nitrates argenti ontleed; het met salpeterzuurhoudend water gewaschen zilver-chloride bedroeg in gesmolten toestand 144,374 grein, aequivalent aan 35,659 grein chloor.

Het sublimaat bestaat derhalve, zooals het schijnt, uit :

Kwik . . .	101,936	201
Chloor . .	35,659	70,31.

Daar *t.* echter vond, dat eenig deuto-chloride van het kwik geneigd was, zich met het zilverchloride te verbinden, bij smelten van het laatste verjaagd werd en alzoo een verlies aan chloor veroorzaakte, zoo ontleedde hij het sublimaat met zuiveren kalk, neutraliseerde met salpeterzuur en bepaalde het chloor door nitras arg. op de gewone wijze. Na drie verschillende proeven vond hij de volgende hoeveelheden chloor :

35,214 35,28 35,26.

Calomel op gelijke wijze als sublimaat met kalk ontleed, gaf een resultaat, dat bij berekening met de overige tamelijk wel overeenkwam.

t. reduceerde deuto-chloride van kwik op de volgende wijze. Bij een bepaald gewigt daarvan, in water opgelost, werd zuiver tinprotochloride in overvloed gevoegd, het mengsel eenige minuten gekookt, en al het verkregen kwik in eene groote ballon gewaschen en onder eene glazen klok boven zwavelzuur gedroogd; terwijl men later de lucht daarin nog verdunde. Hij verkreeg de volgende resultaten:

	I.		II.	
Kwik	44,782	201	73,09	201
Chloor.	15,90	71,366	25,97	71,413

Tamelijk willekeurig neemt TURNER nu 202 ($H = 1$), voor $O = 100 = 1262,5$, als aeq. van kwik aan en zegt, dat hij dit doet op grond van de resultaten van sublimaat, dat veel zuiverder kan verkregen worden dan calomel.

Omtrent de door TURNER gevolgde methode vermeldt FRESENIUS (1), dat zij alleen bij zeer naauwkeurig werken goede resultaten geeft. In den regel wordt te weinig verkregen, zooals door SCHAFFNER, een der discipels van FRESENIUS, aangetoond werd. Want 2,010 gr. kwikchloride gaven hem 1,465 kwik, d. i. in plaats van $73,83\%$ 72,88, of in plaats van 100,00 d. 98,71. — Maar het hier geleden verlies ligt niet in de methode, zooals gewoonlijk aangenomen wordt, d. i. het is geen gevolg van het kwik, dat bij koken en droogen verdampt, zooals FRESENIUS (2) door eene proef aanwees, maar de eenige oorzaak is deze, dat

(1) FRESENIUS, Quant. Chem. Anal. 1847. 2^{de} Aufl. S. 173 u. 477. (Versuch n^o. 61).

(2) Dito dito S. 472. (Versuch n^o. 42).

men doorgaans het kwik niet geheel en al laat afgezonderd worden, dat in zeer fijn verdeelden toestand op de vloeistof drijft, en in het algemeen door gebrek aan zorg bij afschenken, afdroogen met papier enz. verlies doet ontstaan.

Tot veel beter resultaten leidden de proeven van ERDMANN en MARCHAND (1). Zij hebben evenals SEFSTRÖM door ontleding van kwikoxyde getracht het aeq.-getal van kwik te bepalen.

Om het rein te verkrijgen, werd kwik uit den handel in zuiver salpeterzuur opgelost, het gekristalliseerde zout in eene glazen retort ontleed, het terugblijvende oxyde in eene ijzeren retort tot aan volkomene ontleding verhit en het overgedestilleerde zuivere kwik door behandeling met zuiver salpeterzuur en zacht gloeijen geoxydeerd. Bij onderzoek werd het volkomen vrij van salpeterzuur gevonden en liet bij ontleding door gloeijen volstrekt geene rest achter. De ontleding van kwikoxyde door gloeijen geeft een eenvoudig middel aan de hand, om zijne zamenstelling te leeren kennen. Evenwel vonden ERDMANN en MARCHAND daarbij zwa-righeden. Gloeit men kwikoxyde in eene retort, zoo verkrijgt men nooit een volkomen rein en blank metaal; het schijnt traag vloeibaar en meer of min aangelopen, ja is soms met eene graauwe huid overtoegen; het heeft blijkbaar, terwijl de dampen in eene atmosfeer van zuurstof verkeerden, in de koudere deelen van den toestel weder zuurstof opgenomen en is aan de oppervlakte geoxydeerd. Dit verschijnsel hebben voorzeker vele scheikundigen waargenomen; ERDMANN en MARCHAND hadden het vroeger meermalen bij ontleding van oxyde uit den handel opgemerkt, maar het ten onregte aan een terughouden van salpeterzuur door het oxyde toegeschreven. Men bespeurt het genoemde verschijnsel insgelijks bij ontleding van het zuiverste oxyde en het kan zoo sterk zijn, dat er zich dunne laagjes van oxyde op sommige plaatsen in den toestel vormen, welke ten gevolge hunne aggregatie bijna geel gekleurd schijnen.

Hierin is volgens ERDMANN en MARCHAND klaarblijkelijk eene bron van fouten gelegen, welke ten gevolge moet hebben, dat

(1) Journ. f. prakt. Chem. 1844. B. 31. S. 385. Ueber die Atomgewichte des Kupfers, des Quecksilbers und des Schwefels. LIEBIG'S Ann. 1844. B. 52. S. 216. Pharm. Centralblatt 1844. S. 356.

het aeq.-gewicht van het kwik te hoog is uitgevallen. Om die fout te vermijden, handelden E. en M. op de volgende wijze:

Het oxyde werd eerst, om het volkomen droog te verkrijgen, in eene vooraf met eene lange, benedenwaarts gebogen, spitse punt voorziene, aan de andere zijde tot eenen langen hals uitgetrokken, glazen buis boven eene lamp van HESS in eenen stroom lucht zoo sterk gegloeid, dat de geheele massa ontleed werd. Langzamerhand werd de hitte vermeerderd en het oxyde ten laatste in eenen luchtstroom, ter verwijdering van allen kwikdamp, bekoeld. Bij het onderzoek van het oxyde bespeurde men geen spoor van teruggebleven metallisch kwik. Nadat ook de punt der buis van kwik gereinigd en toegesmolten was, ging men tot de eerste weging over. De ontleding van het oxyde geschiedde in eene ongeveer drie voet lange buis van boheemsch glas, die aan de eene zijde uitgetrokken was tot eene 9—10 duim lange, nederwaarts gerigte opene punt. Door het andere einde werd eerst een los zamenhangend propje van koperdraaisel, hetwelk eerst door gloeijen in de lucht geoxydeerd en later in eenen stroom waterstof gereduceerd was, ingebracht en tot aan de punt voortgeschoven. Op dit koper werd eene 5—6 duim lange laag van kleine stukjes sterk uitgegloeide suikerkool gebragt, waarvan alle poeder zorgvuldig verwijderd was, en daarop werd het oxyde uit de eerste buis er in gebragt en de laatste daarop gewogen; uit de eerste weging dezer buis en de nu vermelde tweede kende men het gewigt aan gebruikt oxyde. Om elk spoor van oxyde, dat in het achterste gedeelte der buis (de 2^{de}) had kunnen blijven hangen, naar beneden te brengen, werd de buis ten laatste met poedervormig koper nagespoeld. De zoo gevulde buis werd daarna evenals bij eene organische analyse geklopt en in eenen langen Liebig'schen oven gelegd. Aan het achtereinde werd eerst door middel eener caoutchouc-buis eene wijde, met stukjes chloorcalcium gevulde buis aangehecht; aan deze werd een met zwavelzuur gevuld LIEBIG's kaliapparaat en daarop een groote, met koolzuur gevulde gazometer bevestigd. De punt aan het voorste gedeelte der buis werd met het ter opname van het kwik dienende, gewogen vat door middel eener caoutchouc-buis in verband gebragt. Dit vat (zie fig. 2) kwam overeen met het door MITSCHERLICH in diens nieuwsten druk van zijn leerboek afgebeelde

kali-apparaat. Het uit de uitgetrokken punt afflopende kwik werd in eenige aan elkaâr geblazen bollen *aa* verzameld; aan het eind dezer bollen was een opgaande, ongeveer 5 duim lange, $\frac{3}{4}$ duim wijde arm *b*; deze was los met goudblad aangevuld, om elk spoor van kwikdamp, hetwelk niet in de bollen *aa* gecondenseerd was, terug te houden; aan den bovenrand was hij met eene kurk gesloten, die geheel met lak was bedekt, terwijl een naauw buisje *c* aan het gas den doortogt liet. Een tweede met goudblaadjes gevulde toestel, dien zij in den beginne met den eersten verbonden, bleek niet noodig te zijn, daar hij niet in gewigt veranderde. De kwikdampen gingen zelfs bij zeer snellen gang der bewerking slechts tot de onderste goudblaadjes van den arm der eerste buis, zoodat deze tot vele proeven kon gebruikt worden, zonder dat hij op nieuw met goudblaadjes behoefde gevuld te worden.

Nadat de toestel op de beschreven wijze in elkaâr gezet was en men er zich van overtuigd had, dat alles behoorlijk sloot, lieten *E.* en *M.* uit den gazometer eenen stroom van droog koolzuur door den geheelen toestel strijken, terwijl daarbij de buis van voren naar achteren voortgaande, met gloeiende kolen werd omringd, waarbij geheel op de wijze der org. analyses werk te werk gegaan. Men zag de kool in het voorste gedeelte der buis ten koste van de zich ontwikkelende zuurstof verbranden, en het kwik, dat in eenen stroom van koolzuur destilleerde, kwam volkomen spiegelend in de bollen van den toestel. Om zich voortdurend van den goeden gang der bewerking te overtuigen, waartoe reeds het zwavelzuurapparaat en het overdestillerende kwik dienden, werd aan het buisje, waarin de met goudblaadjes gevulde buis eindigde, nog een onder water reikend buisje aangebragt, waaruit natuurlijk een sterkere stroom trad, dan die was, welke in het zwavelzuur-apparaat aan het einde des toestels vrij kwam. Bij de verbranding der kool vormde er zich eenig water, dat met het kwik in de bollen *aa* overging. Dit water werd aan het eind der bewerking door eenen stroom dampkringslucht, te gelijk met het in den toestel bevatte koolzuur geheel en al verwijderd. Zoodra namelijk al het kwikoxyde volkomen ontleed was, bragt men in de plaats van den koolzuur bevattenden gazometer eenen anderen, die met dampkringslucht gevuld was en liet den geheelen toestel langzamerhand bekoelen, terwijl er een stroom drooge lucht door-

heen gevoerd werd. Reeds na korten tijd scheen het kwik volkomen droog; maar men liet den stroom verscheidene uren achtereen door den toestel gaan. Om zich ten laatste van de geheele verwijdering van alle vochtigheid uit den voorsten toestel te overtuigen, hechte men daaraan een gewogen buisje met chloorcalcium en beproefde, of dit, na verloop van een half uur, zijn gewigt onveranderd behouden had. Ten slotte werd het in de punt der uitgetrokken buis vastgehechte kwik met behulp van eene spirituslamp zoo veel mogelijk in de bollen *aa* gedreven, de punt zelve eindelijk zoo hoog naar boven als noodig was, afgesmolten en vooreerst met het kwikapparaat, en na daarop gevolgd uitgloeijen nogmaals alleen gewogen, om haar gewigt van het geheele gewigt af te trekken.

ERDMANN en MARCHAND hebben op de beschreven wijze vijf proeven in het werk gesteld, die de volgende uitkomsten opleverden:

1). 81,999 Gr. kwikoxyde gaven 75,9278 gr. kwik. Gereduceerd tot het luchtledige: $82,0079 : 75,9347 = 92,594$ proc. Aeq.-gewicht: 1250,3.

2). 51,0265 Gr. oxyde gaven 47,2495 kwik. Gered. 51,032 : 47,2538 = 92,596 proc. Aeq.-gewicht: 1250,7.

3). 84,4905 Gr. oxyde gaven 78,243 kwik. Gered. 84,4996 : 78,2501 = 92,604 proc. Aeq.-gewicht: 1252,1 (1).

4). 44,6235 Gr. oxyde gaven 41,3215 kwik. Gered. 44,6283 : 41,3252 = 92,598 proc. Aeq.-gewicht: 1251,1.

5). 118,3938 Gr. oxyde gaven 109,6308 kwik. Gered. 118,4066 : 109,6408 = 92,596 proc. Aeq.-gewicht: 1250,6.

Het gemiddelde uit genoemde proeven geeft als samenstelling van het kwikoxyde:

Kwik 92,597

Zuurstof. . . . 7,403

en het aeq.-gewicht van kwik = 1250,9, d. i. zeer nabij het 100voudige van dat der waterstof, want $12,5 : 1250,9 = 1 : 100,07$.

Zondert men de 3^{de} proef uit, die waarschijnlijk een eenigzins

(1) Bij deze proef was in plaats van suikerkool graphiet gebezigd geworden. Deze was niet in staat, al de zuurstof spoedig genoeg in koolzuur te veranderen; het metaal destilleerde in eene zuurstofhoudende lucht over; het scheen dus eenigzins traag vloeibaar en mat.

te hoog cijfer gegeven heeft, dan verkrijgt men als aeq.-gewicht 1250,6, en de betrekking van het aeq.-gewicht van kwik en dat van waterstof wordt nog naauwer, namelijk als 1:100,04.

Wij zullen straks gelegenheid hebben op de proeven van ERDMANN en MARCHAND terug te komen. Vooraf echter mogen wij de volgende onderzoekingen vermelden.

MILLON (1) heeft in 1846 eene zeer uitvoerige verhandeling over de verbindingen van kwik bekend gemaakt, en daarbij tevens op eene zeer naauwkeurige wijze opgegeven, hoe hij het aeq.-getal van kwik bepaald had. Wij zullen zijne methode hier uitvoerig laten volgen.

Hij had verscheidene malen getracht, kwik quantitatief te bepalen langs den natten weg, maar steeds gevonden, dat daarmede eigenaardige groote bezwaren verbonden waren. Daarentegen verkreeg hij langs den droogen weg regelmatige resultaten. SOUBEIRAN had deze wijze het eerst aangegeven. Later hebben ETTLING en BUNSEN er partij van getrokken en ERDMANN en MARCHAND hebben deze wijze ten grondslag gelegd voor hunne aeq. bepalingen, die wij zoo even opgaven.

Nadat MILLON de toepassing der methode en hare naauwkeurigheid op de verbindingen van kwik in het algemeen had opgespoord, zocht hij haar gemakkelijk en spoedig uitvoerbaar te maken, zonder hare juistheid te schaden.

De grootste wijziging, die hij der methode deed ondergaan, was deze, dat hij de kwikverbinding in eenen stroom van waterstof ontleedde. Waterstof kan regelmatig ontwikkeld worden; zij is tot ontleding van alle kwikverbindingen geschikt en een aanhoudende stroom daarvan verjaagt het water en de verschillende producten van ontleding der kwikverbindingen, terwijl hij behulpzaam is tot de verdigting van het kwik in de buis, waarin het moet verzameld en gewogen worden.

De waterstof moest vooraf gedroogd en gezuiverd worden. MILLON liet haar daarom door twee Uvormige buizen gaan, met

(1) Ann. de chim. et de physique. 3^e Serie. 1846. T. 18. p. 333—443. Recherches chimiques sur le mercure et sur les constitutions salines. Annuaire de chimie par MILLON et REISET, 1846. p. 199. etc. Comptes rendus T. 20. p. 1291. Pharm. Centralblatt 1845. S. 939. BERZELIUS, Jahresbericht 1848. B. 27. S. 112.

stukjes bijtende potasch gevuld, en daarna door eene horizontale glazen buis, gevuld met koperdraaisel, dat tot de roode gloeihitte verwarmd was. Op deze wijze behoudt het kwik, na de analyse verkregen, zijnen metaal-glans, waardoor men vooral van zijne reinheid overtuigd wordt. Buitendien is de genoemde wijze om waterstof te reinigen eenvoudig.

Bij het verlaten van de met koper gevulde buis, kwam de waterstof in de buis, die de te onderzoeken kwikverbinding bevatte.

Deze buis (zie fig. 3) moet volgens MILLON 35—40 centimeters lang zijn en eene wijdte hebben van de gewone buizen der elementair-analysen. Verder was de buis op eene plaats een weinig vernauwd en aan het eene uiteinde in eene punt uitgetrokken, die omgebogen was. Er was derhalve eene ruimte van 8—10 centimeters, door twee vernauwingen begrensd. Vervolgens boog *m.* de eene vernauwing een weinig om, zooals de aangewezen figuur nader aanduidt; *c* is de plaats, waar het kwik verzameld werd, *a* is asbest, *b, b, b, b* bijtende kalk, of metallisch koper, met de kwikverbinding gemengd.

Als men de proef in het werk wil stellen, doet men eenig asbest in de buis, vervolgens stukjes watervrijen kalk ter lengte van 15—20 centimeters. Daarna doet men de kwikverbinding in de buis, tot eene hoeveelheid van 1—4 grammen, hetzij onmiddellijk op den kalk of op een stukje koperblad. Men vult vervolgens de geheele buis met kalk aan.

Bij het onderzoek van nitraten van kwik, moet men in plaats van kalk metallisch koper gebruiken.

De buis werd vervolgens gedeeltelijk met koperblad bedekt, zoodat het bovenste gedeelte open bleef. Deze onderlaag rustte op de gewone steunsels, bij de elementair-analysen in gebruik. Het omgebogen gedeelte der buis stak buiten het oventje uit; aan het uiteinde *d* trad de stroom waterstof in. Wanneer de toestel met gas gevuld was, ging men warmte aanbrengen, eveneens op de wijze der elementair-analysen. *m.* was vooral bedacht op de rugwaartsche beweging van het vervlugtigende metaal.

Het vrijgeworden water vertoonde zich weldra in het gedeelte der buis, dat nog niet verwarmd was. Men verjoeg het door langzame verwarming. Men scheidde aan het einde der bewerking

het omgebogen einde der buis, dat kwik bevatte, van het verdere gedeelte der buis, door het verwarmde uiteinde een weinig te bevochtigen. Men woog deze buis met het kwik, dat zij bevatte, vervolgens goot men het metaal er uit en waschte de buis met eenig salpeterzuur, daarna met water uit, droogde haar en woog op nieuw. Het verschil dezer twee wegingen gaf het gewigt van het bekomen kwik aan.

Door opzettelijk daartoe gedane proeven is het gebleken, dat 3 en 4 grammen metallisch kwik van het eene einde der met koper en kalk gevulde buis tot het andere konden verjaagd worden; zij werden zonder het minste verlies in het omgebogen einde der buis teruggevonden.

Wat de analyses aangaat, zij gaan veel sneller dan eene org. verbranding en zij geven opmerkelijk overeenstemmende resultaten. Deze overeenkomst heeft MILLON geleid tot het onderzoek van het aeq.-gewigt van kwik. Hij ging uit van bi-chloruretum hydrargyri. Dit zout was in aether opgelost, gedroogd, vervolgens in eene goed drooge ballon gesublimeerd. De kristallen, in lange naalden afgezet, waren zonder rest in alcohol en aether oplosbaar.

Twee bepalingen zijn met kleine hoeveelheden gedaan. De inrigting van MILLON'S toestel liet hem in den beginne niet toe, groote massa's te ontleden; maar door de hoeveelheden te verdubbelen en het bi-chloruretum hydragyri met kalk en carbonas potassae te mengen, gelukte het hem eene vrij aanzienlijke hoeveelheid bi-chloruretum hydrargyri te verwerken.

Eerste analyse.

Gebr. bi-chlor. hydr.	Verkr. kwik.	In 100 d.
1,217 gr. (1)	0,899	73,87,
waaruit volgt voor aeq.-getal 1251,36 (beter 1251,352) als men met BERZELIUS voor chloor aanneemt 442,64 of = 1252,93 voor Cl = 443,2 (MARIGNAC).		

Tweede analyse.

Gebr. bi-chlor. hydr.	Verkr. kwik.	In 100 d.
2,5785 gr.	1,9035	73,81,
of aeq.-gew. van kwik = 1248,24 of = 1249,04.		

(1) In het Annuaire de chimie 1846. p. 205. staat verkeerdelijk 2,217 gr.

Derde analyse.
 Gebr. bi-chlor. hydr. Verkr. kwik. In 100 d.
 19,398 gr. 14,323 gr. 73,83,
 waaruit aeq.-gew. van kwik = 1249,24 of = 1250,34.

Vierde analyse.
 Gew. bi-chlor. hydr. Verkr. kwik. In 100 d.
 21,401 gr. 15,810 gr. 73,87,
 of aeq.-gewicht van kwik niet = 1251,67 volgens MILLON, maar
 = 1251,352 en voor Cl = 443,2 = 1252,93.

Derhalve geven deze analyses, die volgens beweren van MILLON onderling eene overeenkomst bezitten, welke naar de proef niet beter verlangd kon worden, voor 100 d.

I.	II.	III.	IV.
73,87	73,81	73,83	73,87

en voor aeq.-gewicht :

	MILLON.	Verbet. aeq.-gew.
I.	1251,36 (1251,352)	1252,93
II.	1248,24	1249,04
III.	1249,24	1250,34
IV.	1251,67 (1251,352)	1252,93
Gemiddeld	1250,12 (1250,046)	1251,06.

MILLON geeft verder op, dat ERDMANN en MARCHAND vonden voor aeq.-gew. van kwik (zie bl. 142):

I.	II.	III.	IV.	V.
1250,3	1250,7	1252,1	1251,1	1250,6 (1),

dat de 3^e analyse hiervan volgens de bij de uitvoerige opgave (zie boven bl. 142) vermelde redenen moet wegvallen en dat zij dus gemiddeld vonden 1250,6.

MILLON neemt ten slotte als resultaat zijner proeven, in verband met die van ERDMANN en MARCHAND, voor aeq.-gew. van het kwik het cijfer 1250 aan, dat, zooals hij zegt, een veelvoud om 100 is van waterstof.

(1) MILLON deelt in zijn stuk nog deze noot mede: Het gemiddelde uit de analyses van ERDMANN en MARCHAND geeft voor 100 d. oxyde voor het kwik 92,597. Bij het onderzoek van dampkringslucht heeft LAVOISIER 45 grein *per se* gepraecipiteerd bekomen, en de ontleding van deze 45 grein door middel van warmte hebben hem $41\frac{1}{2}$ grein vloeibaar kwik opgeleverd. Indien men deze gegevens tot honderd berekent, vindt men, dat LAVOISIER in het bi-oxydum hydrargyri gevonden heeft 92,22 d. metallisch kwik voor 100 d. oxyde.

Het kan niet ontkend worden, dat de proeven van MILLON onderling nog al verschillen, zooals BERZELIUS (1) ook te regt aanmerkt. Ook is het te bejammeren, dat er niet meer met grootere hoeveelheden stof verrigt zijn en eindelijk is eene hoofdaanmerking deze, dat men om uit de cijfers van MILLON een aeq.-gewicht voor kwik te berekenen, dat van een ander element behoeft, wat bij kwik toch niet volstrekt noodzakelijk is.

Wij zeiden zoo even op de onderzoekingen van ERDMANN en MARCHAND terug te zullen komen. BERZELIUS heeft daarop in zijn *Jahresbericht* eenige aanmerkingen gemaakt en ERDMANN en MARCHAND (2) hebben daarop geantwoord.

BERZELIUS heeft omtrent hunne aeq.-bepaling van kwik gezegd (3): »dass sich das Quecksilberoxyd nicht wohl zur Bestimmung des Atomgewichts vom Quecksilber eigne, weil ein Fehler in Sauerstoffgehalte einen mehr als zwölffmal grössern Fehler im Atomgewicht des Metalles veranlasse.»

Zij hebben hierop geantwoord, dat deze voorwaar ongunstige omstandigheid eensdeels rijkelijk wordt opgewogen door de mogelijkheid, de berekening direct op het grondgetal van de bepaling der aeq.-gewigten te doen steunen (de zuurstof) en daardoor het resultaat van de fouten, die in andere getallen aanwezig zijn, onafhankelijk te maken, en anderdeels door de groote nauwkeurigheid, welke de door hen gevolgde methode toelaat. Er kan ééne fout in hunne methode schuilen, die zij zelve toelichten.

BERZELIUS deelt in zijn *Lehrbuch* (4) omtrent de proeven van ERDMANN en MARCHAND mede, dat het kwikoxyde door destillatie met koper, en van dezelfde proeven in het *Jahresbericht* (5), dat het met suikerkool gemengd, ontleed is. De laatste wijze zouden zij, zooals zij zeggen, gebezigd hebben, als zij door ervaring niet geleerd hadden, dat daarbij gemakkelijk kooldeeltjes met de kwikdampen en het koolzuur medegevoerd werden. Buitendien letteden zij er op, zich te overtuigen, dat ook de

(1) *Jahresbericht* 1848. B. 27. S. 112.

(2) *Journ. f. prakt. Chem.* 1846. B. 37. S. 65. *Rechtfertigung einiger Atomgewichtsbestimmungen.* *Pharm. Centralblatt* 1846. S. 520.

(3) *Jahresbericht etc.* B. 25. S. 35.

(4) *Lehrbuch*, 5^{te} Aufl. B. 3. S. 1215.

(5) *Jahresbericht etc.* B. 25. S. 36.

grootste tot de proef gebezigde hoeveelheden oxyde geene zichtbare rest in de buis achterlieten en dat het alzoo van vuurbestandige bijmengselen geheel vrij was. Daarom legden zij voor het kwikoxyde eene laag van kool, om het ontwikkelde zuurstofgas in koolzuur te veranderen en daardoor zijne inwerking op het fijn verdeelde kwik (namelijk de wederoxydatie hiervan) te verhinderen. Maar hiervan konden eveneens kooldeeltjes meêgevoerd worden.

In het *Lehrbuch* (1) heeft BERZELIUS de cijfers van ERDMANN en MARCHAND zoo omgerekend opgegeven, dat de reductie der gewigten tot het luchtledige wegvalt, waardoor de resultaten natuurlijk verder verwijderd worden van het cijfer 1250,0 dan uit de berekeningen van ERDMANN en MARCHAND volgde. Hij zegt ter aangehaalde plaatse: »Folgendes sind die Resultate ihrer Versuche» terwijl hij hier niet hunne, maar de door hem uit de analytische data berekende cijfers laat volgen. Het wekt verwondering, dat hij dat hier niet bij vermeld heeft. Als gemiddelde uit de proeven van ERDMANN en MARCHAND geeft BERZELIUS het cijfer 1251,293 op, dat hij ook in zijne tabellen heeft opgenomen, terwijl ERDMANN en MARCHAND als gemiddelde uit hunne proeven het cijfer 1250,6 opgeven (zie bl. 143).

Daarbij merkt BERZELIUS het volgende op (2): »Es is klar, dass diese Zahlen von der Art sind, dass sie den Quecksilbergehalt stets zu niedrig angeben müssen, da man niemals mehr Quecksilber erhalten kann, als das Oxyd enthielt, wohl aber Quecksilber verloren gehen kann. Dessenungeachtet nehmen ERDMANN und MARCHAND das Atomgewicht des Quecksilbers gerade zu 1250,0 an.»

ERDMANN en MARCHAND merken omtrent dit punt op, dat kwikoxyde zeker niet meer kwik oplevert dan het bevat, en dat het even duidelijk is, dat ten gevolge der gebezigde methode het gewigt van het kwik door eene verontreiniging eer te groot moet verkregen worden, dan dat er een verlies kan plaats hebben. Zij hebben in hun onderzoek aangewezen, welke verontreiniging de vroegere proeven van SEFSTRÖM en anderen het aeq.-gewigt van

(1) *Lehrbuch*, 5^{te} Aufl. B. 3. S. 1215.

(2) *Lehrbuch etc.*, 5^{te} Aufl. B. 3. S. 1216.

kwik te hoog heeft doen vinden, namelijk het opnemen van zuurstof gedurende het overdestilleren. Door het gebruik van kool hebben zij wel is waar deze bron van fout trachten te vermijden, maar haar geheel te voorkomen is zeer moeilijk, en zij zeggen, alle redenen te hebben om te gelooven, dat al hunne getallen eenigzins te hoog en dus ook boven 1250,0 uitgevallen zijn, omdat het hun niet gelukte, de daardoor voortgebrachte vermeerdering aan gewigt van het kwik, hoe klein die dan ook wezen moge, geheel en al te vermijden. Onder de vijf proeven van ERDMANN en MARCHAND, welke goed, d. i. met reductie tot het luchtledige berekend, de getallen

1250,3

1250,7

1252,1

1251,1

1250,6

geven, is er een, hetwelk klaarblijkelijk een te hoog resultaat gaf, daar bij de proef, *ten gevolge van eene door hen in hunne verhandeling naauwkeurig opgegeven omstandigheid*, het kwik zuurstofhoudend, traag vloeibaar en mat van oppervlakte in den ontvanger overging. Zij hebben deze proef mede aangevoerd, omdat zij zeer duidelijk aantoot, in welke rigting de fouten der gebezigde methode liggen. Het is echter duidelijk, dat deze proef bij de berekening van het aeq.-gewicht niet in aanmerking kon komen; zij moet buiten berekening gesteld worden, zooals ook werkelijk geschied is, terwijl zij het aeq.-gewicht = 1250,6 berekenden, wat zoo nabij 1250,0 komt, dat dit getal zonder eenige fout als grondslag voor andere berekeningen kan dienen. Zij protesteren uitdrukkelijk tegen de bewering van BERZELIUS, dat zij het cijfer 1250,0 zouden aangenomen hebben (1) en zeggen, dat daarvan in hunne verhandeling niet alleen geen enkel woord voorkomt, maar dat zij zelfs bij de berekening van het aeq.-getal van zwavel het gevonden cijfer 1250,6 hebben gebruikt.

Ten slotte dienen zij ernstig protest in tegen het aannemen

(1) BERZELIUS, Jahresbericht B. 25. S. 36, 37 : „Ergeben der Abrundung zu geraden Multipla's vom Aequivalentgewicht des Wasserstoffs nehmen sie das Atomgewicht gerade zu 1250,0 an.“

van het door BERZELIUS uit hunne opgaven berekende cijfer. Uit hunne proeven zal een onpartijdig beoordeelaar naar hunne meening moeilijk eenig ander besluit afleiden, dan dat het te hoog moet zijn, wat wij moeten toestemmen. Ook vinden wij de aanmerkingen van BERZELIUS niet belangrijk genoeg, om het aeq.-gewicht van ERDMANN en MARCHAND niet aan te nemen en meenen, dat het in elk geval verre de voorkeur verdient boven dat van SEFSTRÖM, in eenen tijd verrigt, waarin de analytische scheikunde nog niet zulke hooge eischen deed en op eene wijze, die voor de door ERDMANN en MARCHAND gevolgde zeker moet onderdoen.

Wij moeten nog ten slotte eenige bepalingen vermelden van SVANBERG (1), die het aeq.-gewicht van kwik nagegaan heeft, om de methode van ERDMANN en MARCHAND te controleren, tegen welke men steeds aanvoeren kan, dat eene zeer geringe hoeveelheid van niet ontleed salpeterzuur zout (door welks verhitting het oxyde bereid werd) nog ingemengd aanwezig kon zijn, of ook, dat door eene eenigzins te zeer verhoogde temperatuur bij de ontleding van het salpeterzure zout, eene geringe hoeveelheid kwik of oxydule zich naast het oxyde gevormd kan hebben. Deze bezwaren kunnen moeilijk door zulke nauwkeurige proeven gecontroleerd worden, dat de fout niet door de ontoereikendheid der methode, in zulke gevallen mogelijk, kan bedekt worden. SVANBERG hoopte met zekerheid tot het besluit te komen, of de aangewende methode in dit geval het vertrouwen verdiende, dat haar bij bepalingen steeds toegedragen moet worden, welke regtstreeks door proeven met metaaloxiden geschieden. In den beginne meende SVANBERG spoedig een antwoord gereed te zullen hebben, maar later bleek het hem, dat een antwoord minder spoedig bekomen werd, dan men wel verwachten zou.

(1) Journal f. prakt. Chem. 1848. B. 45. S. 468. Ueber das Atomgewicht des Quecksilbers. Oorspronkelijk stuk in: Kongl. Vetensk. Acad. Förhandl., Arg. 1845. S. 135. Ook in: LIEBIG's Ann. 1849. B. 72. S. 215. Comptes rendus des travaux de chim. par MM. AUG. LAURENT et CH. GERHARDT. Nouvelle Série n°. 7. Juillet 1849. p. 256. Journ. de chim. et de pharm. 3^e Ser. 1849. T. 15. p. 391. Bibl. Univ. de Genève. 3^e Serie T. 10. p. 229. LIEBIG und KOPP, Jahresber. 1847—1848. S. 445. Chem. Gaz. 1849. 135. Annuaire de MILLON et REISET 1849. p. 168.

Wij willen in het volgende op het voetspoor, door SVANBERG in zijne verhandeling gevolgd, zoowel de proeven mededeelen, die hem geen voldoende zeker resultaat gaven als die, welke hem zulks wel schijnen opgeleverd te hebben.

A. In plaats van het kwikoxyde door gloeijen van het salpeterzure zout te maken, beproefde hij het zich door praecipiteren met bijtende potasch te verschaffen, hetwelk in groote overmaat bij eene warme oplossing van sublimaat gevoegd werd (1).

Het aldus bereide, zorgvuldig uitgewasschen en bij 150° gedroogde, oxyde, werd in eene met 2 bollen voorziene glazen buis door waterstofgas gereduceerd, waarbij het kwik van den eenen bol in den anderen overdestilleerde. Hierbij bleef echter eene zoo aanzienlijke hoeveelheid van een vreemd ligchaam in den bol, waarin het oxyde gebragt was, terug, dat het duidelijk bleek, dat het bereide oxyde op geenerlei wijze tot eene naauwkeurigere bepaling van het aeq.-gewicht van kwik zou kunnen dienen.

B. Eene poging, om kwikchloride met waterstofgas te reduceren, in de verwachting, dat hierbij zoutzuur en metallisch kwik zouden ontstaan, mislukte eveneens, daar een groot gedeelte van het sublimaat onder gedeeltelijke vorming van calomel hierbij vervlugtigde en er slechts eene geringe hoeveelheid metallisch kwik verkregen werd.

C. Bij het digereren van een bepaald gewigt van zuiver kwik met eene overmaat van gedestilleerd zwavelzuur, afdampen van het overvloedige zuur en wegen van het watervrije zwavelzure kwikoxyde, verkreeg SVANBERG even zoo min een scherp of slechts benaderend naauwkeurig resultaat, daar het zwavelzuur, reeds bij eene temperatuur, die $+ 240^{\circ}$ niet overschrijdt, bestendig van het zout afdampt, waardoor er een meer en meer basisch zout terugblijft, hetwelk, als neutraal zout berekend, een aeq.-gew. voor het metaal geeft, dat somwijlen meer dan 1300 kan bedragen.

D. Door vermengen van eene bepaalde hoeveelheid chloras potassae met een gegeven gewigt calomel, en door daarna zout-

(1) De geheele hoeveelheid sublimaat, welke tot deze proeven gebruikt werd, was vooraf in chloorgas nogmaals gesublimeerd geworden, om het van eene geringe en steeds aanwezige hoeveelheid ingemengd kwikchlorure te bevrijden. SVANBERG heeft gevonden, dat het chlorure in eene chloride-oplossing een weinig oplosbaar is.

zuur over het mengsel te gieten en te verwarmen, meende SVANBERG een goed resultaat te moeten bekomen, terwijl de chloorzure potasch daarbij, onder ontwikkeling van chloor, tot chloorpotassium gereduceerd en een gedeelte aangewend werd, om het kwikchlorure in chloride te veranderen. Uit het gewigt der tot droog verdampte massa kon men het aeq.-gewigt van kwik alleen berekenen, wanneer men volgens de proeven van MARIIGNAC de hoeveelheid chloorpotassium kende, welke uit een gegeven gewigt chloras potassae ontstaat. Bij het gebruik dezer methode bleken er evenwel groote moeilijkheden te bestaan, om een kwikchlorure te verkrijgen, dat te gelijker tijd, zoowel vrij was van chloride, als van metallisch kwik. Buitendien is men moeilijk in staat, om, bij het behouden van alle quantitatieve naauwkeurigheid, al het chlorure in chloride te veranderen.

E. Door praecipiteren van sublimaat door eene in gewigt bepaalde, in salpeterzuur opgeloste hoeveelheid rein zilver, kwam SVANBERG evenmin tot een resultaat, daar er zich, terwijl de proef in de koude plaats had, een moeilijk oplosbaar dubbelzout van salpeterzuur kwikoxyde en salpeterzuur zilveroxyde vormde, zoodat het gepraecipiteerd worden van chloorzilver niet langer met het oog kon waargenomen worden, terwijl er zoo veel sublimaat bijgevoegd werd, dat de toegevoegde massa op een aeq.-gewigt = 1220 wees. Wanneer men nu het mengsel verwarmt, zoo lost zich voorzeker het dubbelzout op, waarna meer van de sublimaatoplossing kan toegevoegd worden, maar wanneer de vloeistof langen tijd warm gehouden wordt, zoo lost er steeds meer en meer chloorzilver in de door salpeterzuur zure oplossing van salpeterzuur kwikoxyde op, hetwelk, zooals voor de hand ligt, door op nieuw toevoegen van sublimaatoplossing wederom gepraecipiteerd kan worden. Maar deze methode is niet bruikbaar bij eene naauwkeurige aeq.-gewigtsbepaling. Op deze wijze heeft SVANBERG somtijds zoo veel kwikchloride toegevoegd, dat het daarmede overeenkomende aeq.-gewigt tot op 1360 steeg. Deze waarneming van de oplosbaarheid van chloorzilver in eene oplossing van salpeterzuur kwikoxyde is reeds vroeger door WACKENRODER gedaan, waarvan SVANBERG echter bij de eerste proeven volgens deze methode geene kennis droeg, zooals hij zelf zegt.

F. SVANBERG stelde een zesde onderzoek in het werk door

eene bepaalde hoeveelheid sublimaat met gebranden kalk te vermengen, het mengsel te verhitten en den kwikchloride bevattenden kwikdamp over een gloeiend mengsel van bijtenden kalk met koolpoeder te leiden, om op die wijze het ingemengde kwikchloride te ontleden. Hierbij moet eene aanzienlijke overmaat van kalk met het sublimaat vermengd worden, omdat anders de glazen buis, waarin de bewerking geschiedt, gemakkelijk springt, zoodra gesmolten chloorcalcium op eenige plaats met haar in aanraking komt. Gedurende de bewerking moet men voortdurend eenen stroom van waterstof door de buis voeren, waarin het mengsel verhit wordt. In het achterste gedeelte der buis is eveneens eene laag bijtende kalk aanwezig. Het kwik, dat overdestilleerde, werd opgevangen en gewogen. Op deze wijze heeft SVANBERG drie proeven gedaan, die hem de volgende resultaten opleverden:

12,048 Gr. HgCl gaven 8,889 gr. Hg, overeenkomende met een aeq.-gewicht van kwik = 1247,33.

12,5290 Gr. HgCl gaven 9,2456 gr. Hg, volgens welke proef het aeq.-gewicht van kwik wordt = 1248,21.

12,6491 Gr. HgCl gaven 9,3363 gr. Hg, waaruit een aeq.-gewicht van kwik = 1249,27 volgt.

Bij deze berekeningen, waarbij geene correctie tot het luchtledige werd aangebragt, heeft SVANBERG voor aeq.-getal van het chloor, aangenomen het cijfer 443,28, dat door BERZELIUS uit de proeven van MARIIGNAC berekend is. Het gemiddelde uit de 3 proeven geeft tot aeq.-gewicht van het kwik het getal 1248,27, volgens welk aeq.-gewicht het kwikoxyde 7,4106% zuurstof zou moeten bevatten, welk cijfer om 0,0076% van dat van ERDMANN en MARCHAND afwijkt.

SVANBERG wil geene groote waarde aan het door hem gevonden cijfer toekennen, en zegt alleen, dat het dienen kan ter bevestiging van dat van ERDMANN en MARCHAND, daar alle tegenwerpingen, die men tegen zijne methode maken kan, hierop neêrkomen, dat er eer een verlies van kwik kan plaats gevonden hebben, dan dat de hoeveelheid kwik te hoog kan uitgevallen zijn. Daar echter het aeq.-gewicht onder alle omstandigheden des te lager uitvalt, hoe lager het bij de proef gevonden gehalte aan kwik is, zoo mag het door SVANBERG gevonden aeq.-gewicht, volgens hem, wel zooveel vertrouwen verdienen, dat het aeq.-gewicht van kwik

niet lager dan 1248,27 kan aangenomen worden. Verder, daar SVANBERG met niet grooter hoeveelheden dan hoogstens $27\frac{1}{2}$ gr. kwik gewerkt heeft, terwijl ERDMANN en MARCHAND met $352\frac{1}{2}$ gr. hunne proeven deden, zoo zal ook, wanneer de nauwkeurigheid der resultaten naar de hoeveelheid van het gewogen kwik moet beoordeeld worden, de verandering van het aeq.-gewicht van weinig beteekenis zijn, weshalve SVANBERG van meening is, dat het cijfer 1250,9 de naaste uitdrukking is der resultaten, welke door de proeven aangaande de verbindingen van kwik gevonden zijn. Maar SVANBERG eindigt zijne verhandeling met de bekentenis, dat de vraag omtrent het aeq.-gew. van kwik nog niet als geheel en al uitgemaakt mag beschouwd worden, zoolang het niet op eene andere wijze bevestigd is, b. v. door bepaling van het chloorgehalte in kwikchloride (1), van het gehalte aan zwavel in cinnaber, of met één woord door bepaling van het andere element in eenige verbinding, welke dan ook, van kwik of kwikoxyde. Eerst wanneer zulk eene bepaling tot hetzelfde besluit leidt, als hetgeen wij thans voor waar aannemen, eerst dan zal het cijfer met zekerheid uitgemaakt zijn, maar tot aan dien tijd heeft het thans door ons voor waar gehouden getal slechts eene waarschijnlijkheid voor zich, waarachter, volgens SVANBERG, steeds nog een vraagteeken moet geplaatst worden.

Wanneer wij de opgegeven aeq.-getallen vereenigen, dan verkrijgt men daardoor het volgende overzicht, waarin wij het bl. 132 opgegevene niet behoeven op te nemen :

SEFSTRÖM.	vond in 1812 een aeq.-gew. =	1265,823
GUIBOURT	» » 1816 » » »	=1111,11
»	» » » » »	=1250,00
DONOVAN.	» » 1820 » » »	=1212,62
»	» » » » »	=1279,31
DUMAS	» » 1827 » » »	=1257,73
TURNER.	» » 1835 » » »	=1262,5
ERDMANN en MARCHAND	» » 1844 » » »	=1250,6
MILLON.	» » 1846 » » »	=1250,04
		of = (1251,06)
SVANBERG	» » 1848 » » »	=1248,27.

(1) TURNER heeft dit reeds gedaan, maar voorwaar niet nauwkeurig genoeg.

Van deze cijfers houden wij dat van ERDMANN en MARCHAND voor het meest de waarheid uitdrukkende, terwijl wij ons op 't in het bovenstaande uitgesproken oordeel beroepen. Het aeq.-gewicht van kwik kan dus = 1250,6, aangenomen worden.

VII.

Z I L V E R.

Al wat tot het bepalen van het equivalent-gewigt van zilver behoort, zal bij het chloor worden opgegeven. Wij behoeven er daarom hier niet over te handelen, en verwijzen derhalve naar de verhandeling van den Heer E. MULDER.

VIII.

G O U D.

Omtrent het aeq.-gewicht van goud zijn niet vele goede onderzoekingen in het werk gesteld.

Zooals reeds meermalen bleek, dat de oudere onderzoekingen

aangaande de samenstelling van oxyden zeer uiteenlopende resultaten opleverden, zoo vinden wij ook bij het goud bepalingen, die al zeer slecht met elkaâr overeenstemmen.

PROUST (1) vond voor het zuurstofgehalte van goudoxyde 9 tot 31%, terwijl wij eene bepaling, door hem verrigt, aantreffen, volgens welke 7,9 d. zuurstof met 92,1 d. goud verbonden zouden zijn (2), waaruit voor Au een aeq.-gewicht = 1164,5 volgt.

RICHTER (3) vond voor de samenstelling van goudoxyde het cijfer 25,48 voor de hoeveelheid zuurstof, die zich met 100 d. metaal verbond. BERZELIUS (4) zegt hiervan: »und diese Angabe, gehörig berichtet nach den verbesserten Analysen der Zusammensetzungen, von welchen er diese Zahl berechnete, giebt 21 Th. Sauerstoff.» Berekent men hieruit een aeq.-gewicht dan vindt men, voor AuO^3 , het cijfer 1428,6.

Ook VAUQUELIN (5) en BUCHOLZ (welke 82 d. goud met 18 d. zwavel verbonden vond, waaruit voor S = 200, een aeq.-gew. = 911,11 voor goud volgt), hebben de samenstelling van goudoxyde en zwavelgoud nagegaan. Hunne bepalingen bezitten evenwel voor ons geene waarde, evenmin als ook die van BERGMANN (welke vond, dat 100 d. goud 10,00 zuurstof opnamen), en van THOMSON (6) (welke aangeeft, dat 100 d. goud zich met 8 d. zuurstof verbonden), uit welke onderzoeken aeq.-gewigten = 1000,00 en 1250,00 volgen, wanneer men voor het oxyde de formule AuO aanneemt.

OBERSKAMPF (7) voerde door eene oplossing van goud eenen stroom zwavelwaterstofgas en vond het zwarte praecipitaat zamengesteld uit (terwijl hij het bij eene roode gloei-hitte ontleedde): 80,39 goud en 19,61 zwavel, want 2,968 gr. lieten 2,386 gr. goud na.

(1) J. Phys. 62. 131. N. Gehl. 1. 477.

(2) GMELIN, 4^{te} Aufl. B. 3. S. 660.

(3) Door BERZELIUS (SCHWEIGGER, 1813. B. 7. S. 43) en door GMELIN (Handbuch 4^{te} Aufl. B. 3. S. 660) opgegeven.

(4) SCHWEIGGER, 1813. B. 7. S. 43.

(5) Ann. de chim. T. 77. p. 321. SCHWEIGGER, B. 3. S. 323.

(6) Système de chim.

(7) Ann. de chimie, 1811. T. 80. p. 140. Mémoire sur diverses combinaisons de l'or.

Eene oplossing van goud werd met eenen overvloed van een alcali behandeld. Het verkregen bruine oxyde lostte geheel in zoutzuur op en het bevatte dus geen goud als metaal.

Eene zekere hoeveelheid werd in eene glazen buis gedaan, aan het eene einde gesloten en aan het andere omgebogen. Het volumen van het bij verhitting ontweken gas werd gemeten in eene klok, nadat alles bekoeld was. Ook werden de temperatuur en de barometerstand waargenomen en werd het gereduceerde metaal gewogen. Daaruit volgde, dat 100 d. goud 9,82 zuurstof opnamen; eene tweede proef gaf 10,21 zuurstof voor 100 d. metaal, eene derde 10,60 zuurstof voor 100 d. goud. Het gemiddelde hieruit is 10,01 en het oxyde moet dus zamengesteld zijn uit:

Goud	90,90
Zuurstof . .	9,10
	<u>100,00.</u>

Voor aeq.-gewicht van goud verkrijgt men hieruit het getal 2996,7 voor AuO^3 .

Eindelijk heeft OBERKAMPF nog eene goudsolutie door chloortin gepraecipiteerd. Hij vond het praecipitaat zamengesteld, naar gelang van eenen overvloed van chloortin:

Tinoyde .	60,18
Goud . . .	39,82
	<u>100,00</u>

en met eenen overvloed von chloorgoud uit:

Tinoyde .	20,58
Goud . . .	79,42
	<u>100,00.</u>

Hij vermeldt, dat PROUST gevonden heeft:

Oxydum stanni	76,00
Goud	24,00
	<u>100,00.</u>

Deze analyses komen, zooals het blijkt, onderling zeer slecht overeen en zijn buitendien ter berekening van een aeq.-gewicht volstrekt onvoldoende.

Na de onderzoekingen van OBERKAMPF stelde ook BERZELIUS (1)

(1) SCHWEIGGER, 1813. B. 7. S. 43. Versuch die chem. Ansichten etc. zu rechtfertigen. In GILBERT'S Ann. 1812. B. 42. (12) S. 276 vindt men: Zwei

eenige proeven in het werk, waardoor het aeq.-gew. van goud nader bekend werd.

Zuiver goud werd in koningswater opgelost en de verkregen vloeistof in eene opene glazen schaal ingedroogd en zoolang verhit, totdat er chloor ontwikkeld werd. Het goudzout werd in water opgelost, de vloeistof, nadat zij bezonken was, in eene kolf gegoten, en met eene hoeveelheid kwik gelijk aan de helft van het gewigt aan goud, gedigereerd. De digestie werd verscheidene dagen lang voortgezet en het goud, dat werd afgezet, met een glazen staafje meermalen fijngemaakt en gewreven. Toen het vocht geen kwik meer scheen te bevatten, werd de aan goud nog zeer rijke vloeistof afgegoten, en het goud meermalen, eerst met koud en daarna met kokend water uitgewasschen. Het sterk gedroogde goud werd in eene kleine glazen retort hevig gegloeid, waarbij eene kleine hoeveelheid kwik in den hals der retort werd afgezet. Het gewigt van het kwik werd met de meest mogelijke nauwkeurigheid bepaald, en van de hoeveelheid kwik afgetrokken, die gebezigd was, om het goud neêr te slaan. In eene proef waren door 14,29 gr. kwik 9,355 goud en in eene andere door 9,95 gr. kwik 6,557 gr. goud als metaal gepraecipiteerd.

BERZELIUS neemt nu naar aanleiding van de proeven van SEFSTRÖM over het kwikoxyde aan, dat 100 d. kwik daarin met 7,9 d. zuurstof verbonden zijn, uit welke cijfers een aeq.-gew. voor kwik = 1265,823 (bl. 133) volgt. Houdt men deze proeven voor juist en berekent men met behulp daarvan, hoeveel zuurstof in de bovengenoemde proeven van BERZELIUS met 100 d. goud verbonden was, dan vindt men voor de eerste een getal 12,077 en voor de tweede 12,003, zoodat het goudoxyde derhalve gemiddeld zamengesteld was uit :

Goud	89,225	100,00
Zuurstof . . .	10,775	12,04 (1),

terwijl men hieruit door berekening een aeq.-gew. van goud = 2491,7 vindt.

Schreiben von BERZELIUS an Prof. GILBERT, waarin B. zegt, dat 100 d. goud tot oxyde 12 d. zuurstof opnemen.

(1) BERZELIUS neemt alleen 12,077 aan. Aeq.-gew. = 2484,2.

BERZELIUS vermeldt ook deze proeven in SCHWEIGGER's Journal etc. 1818. B. 22. S. 326. BERZELIUS, Gewicht der elementaren Maasstheile u. s. w. Aus

Maar wij spraken reeds vroeger over de onderzoekingen van SEFSTRÖM over het kwikoxyde (bl. 133) en maakten als eindbesluit uit alle onderzoekingen aangaande kwikoxyde op, dat 7,996 d. zuurstof zich met 100 d. metaal verbonden, en dat het waarschijnlijke aeq.-gew. = 1250,6 bleek te zijn (zie bl. 155).

Door middel van deze cijfers, verkrijgt men in plaats van de zoo even opgegeven hoeveelheid zuurstof, die in de beide proeven met het goud verbonden was, deze resultaten, dat in de eerste proef 100 d. goud met 12,22 d. zuurstof en in de tweede 100 d. goud, met 12,13 d. zuurstof vereenigd waren, waaruit als gemiddelde zamenstelling van goudoxyde volgt, dat verbonden zijn :

Goud 100

en Zuurstof. . . 12,18

terwijl men hieruit voor aeq.-gewicht van het goud het getal 2463,05 berekent.

BERZELIUS vermeldt ten slotte de proeven van OBERKAMPF en besluit, dat de resultaten daarvan met de zijne (als hij hieruit berekent, hoeveel zwavel zich met 100 d. goud verbinden) vrij wel overeenkomen.

Het getal 1243,01 werd in de 'scheikunde als aeq.-gewicht van goud aangenomen, totdat BERZELIUS na de proeven van ERDMANN en MARCHAND aangaande het aeq.-gewicht van kwik (1844), op eene andere wijze het aeq.-gewicht van goud zocht te bepalen.

Als algemeene aanmerking op zijne methode mogen wij er op wijzen, dat het aeq.-gew. van kwik hier noodig is, om dat van goud te leeren kennen, en dat dus eene fout in het eerste noodzakelijk tot onnaauwkeurigheid in het tweede aanleiding moet geven.

dem Engl. übersetzt mit Anm. von Dr. BISCHOF. Hij neemt hier ter plaatse aan, een hyperoxyde en een protoxyde. Vervolgens houdt hij het protoxyde voor $Au+O$ en het hyperoxyde voor $Au+3O$, terwijl hij buitendien het bestaan van een deutoxyde $Au+2O$ in het *purper van Cassius* heeft trachten aan te toonen. Eindelijk berekent hij een aeq.-gew. = 2483,8. — BERZELIUS geeft deze cijfers eveneens op in POGG. Ann. 1826 : B. 8. S. 177 : Ueber die Bestimm. der relat. Anzahl von einf. Atom. etc. en voegt er bij, dat de waarnemingen van DULONG en PETIT aangaande de spec. warmte van het goud alleen kunnen uitmaken of de oxyden van goud bestaan uit $Au+O$ en $Au+3O$ of uit $2Au+O$ en $2Au+3O$. Hij neemt het laatste aan en berekent een aeq.-gew. van goud = 1243, terwijl hij voor het kwik het cijfer 1265,3 aanneemt.

Maar daar BERZELIUS zijne methode later zelf verbeterde, behoeven wij er hier niet verder over te handelen en mogen eerst eenige andere onderzoekingen vermelden.

PELLETIER (1) namelijk, heeft eene verbinding van goud en iodium gemaakt en daaruit het aeq.-gewicht van goud bepaald. Hij bereidde het door goud op te lossen in acid. hydro-iodicum, waarin iodium opgelost was. Het beste handelt men, door goud met acid. hydro-iodicum te koken en er daarna salpeterzuur toe te voegen. Er moest steeds een overvloed van acid. hydro-iodicum aanwezig zijn, omdat er anders iodiumgoud, met goud-metaal gemengd, gepraecipiteerd wordt. De kokend-heet gefiltreerde vloeistof zette bij bekoelen dikwijls goud-iodium af in den vorm van een citroen-geel, zeer glanzend en bijna kristallijn poeder; maar het grootste gedeelte van het iodure bleef in de oplossing terug. Wilde men alles daarvan bekomen, dan moest men tot de vloeistof salpeterzuur voegen, waardoor het acid. hydro-iodicum ontleed werd, en de vloeistof verhitten, om de overmaat van iodium af te zonderen; op deze wijze werd het goud-iodureet in den vorm van een groen-geel poeder neêrgeslagen.

Andere bereidingswijzen gaan wij hier voorbij. Alleen moge nog vermeld worden, dat het goud-iodureet in koud water onoplosbaar is en slechts zeer weinig in kokend water. Het werd bij 150° ontleed.

Het iodureet werd met zorg in een waterbad onder het kookpunt gedroogd, om alle ontleding te voorkomen; daarop werd het iodium in de gloeihitte verjaagd. Op deze wijze verkreeg PELLETIER uit 50 milligr. iodureet bij eene eerste proef 33 milligr. en bij eene tweede bijna 33 milligr. metallisch goud. Eene derde proef gaf uit 100 milligr. iodureet meer dan 65 milligr., derhalve ook bijna 66 milligr. goud. Deze 3 proeven stemmen goed overeen. Toen PELLETIER daarna weder 50 milligr. iodureet met potasch ontleedde, verkreeg hij weder iets meer dan 32 milligr. goud. Ten slotte herhaalde hij het onderzoek met een onder eene klok met zwavelzuur gedroogd goud-iodureet en verkreeg uit 1 gr. 0,655 goud. Derhalve bestaat het ioduretum auri uit :

(1) Ann. de chimie et de physique T. 15. p. 5, 113. Faits pour servir à l'histoire de l'or. SCHWEIGER'S Journal 1821. B. 31. S. 305.

Iodium	34	100
Goud	66	194,1176.

Dit resultaat valt in het oog. Want daar volgens GAY-LUSSAC, zooals PELLETIER zegt, 100 d. iodium corresponderen met 6,402 zuurstof, zoo moeten 194,1176 goud bij oxydatie 6,402 zuurstof opnemen, wat voor 100 goud 3,3495 zuurstof geeft, in plaats van 12,077 volgens BERZELIUS, of 10,01 volgens OBERKAMPF. Nemen wij hier echter het laagste oxyde van het goud met 4,026% zuurstof volgens BERZELIUS, of met 3,33% volgens OBERKAMPF ($3,33 = \frac{1}{3}$ van 10,01), dan komt de analyse van PELLETIER, welke 3,3495 geeft, beter daarmede overeen, en wij mogen het iodureet dus voor een subiodureet houden, dat met het eerste oxyde van goud gelijk staat. Het hyperiodureet kon PELLETIER niet verkrijgen.

Wanneer nu de analyse van PELLETIER goed is (en hij zegt zelf, dat hij daaraan na herhaalde proeven niet twijfelt), dan vindt men door berekening voor de samenstelling van het

Eerste goudoxyde .	{	Zuurstof 3,3495
		Goud . . 100
Hoogste goudoxyde	{	Zuurstof 10,03
		Goud . . 100.

De laatste opgave komt het meest met de cijfers van OBERKAMPF overeen. Maar OBERKAMPF heeft (volgens PELLETIER) waarschijnlijk met het goudoxyde baryt mede geanalyseerd.

PELLETIER zegt, dat hij het verschil van zijne cijfers met die van BERZELIUS toeschrijft aan de gebezigde zamengestelde methode.

Volgens de proeven van PELLETIER zou het gewigt van een aeq. goud = 29,93 zijn in plaats van 24,86 (de zuurstof = 1) en zouden de samenstellingen der andere goudverbindingen zijn:

Goud 29,9	{	1 Zuurstof
		5 (3?) »
		4,4 Chloor
		13,2 »

De eenige aanmerking, die wij op de proeven van PELLETIER maken zullen, is deze, dat eene iodium-verbinding minder geschikt is ter bepaling van een aeq.-gewicht, terwijl het vervolgens geen betoog behoeft, dat de kennis aan het iodium en zijn aeq.-gewicht in 1821 nog lang zoo verre niet gevorderd ware als thans.

We zullen nu meêdeelen wat BERZELIUS er van zegt.

BERZELIUS (1) heeft naar aanleiding van de door PELLETIER en OBERKAMPF verrigte onderzoekingen eenige nieuwe bepalingen verrigt aangaande het aeq.-gewicht van goud. Terwijl wij deze zullen laten volgen, zullen wij tevens de aanmerkingen van BERZELIUS op de proeven der beide genoemde scheikundigen opnemen.

Indien PELLETIER regt had, zou BERZELIUS minstens een vijfde verlies aan gepraecipiteerd of te praecipiteren metaal bij zijne bl. 158 beschreven proeven geleden heben. Zulk eene onnaauwkeurigheid is meer dan onwaarschijnlijk, hoe onvolkomen dan ook de gevolgde methode wezen moge. Buitendien verkreeg BERZELIUS langs eenen anderen weg, namelijk door reductie van goudoxyde uit eene zoutzure oplossing (die van een chlorure) met phosphorus (2) resultaten, die met zijne vroegere zeer goed overeenstemmen. De proeven van het iodium-goud van PELLETIER schijnen dus tot eene onware uitkomst geleid te hebben. BERZELIUS bewees dit nog door de volgende proeven.

Hij ontleedde het proto-chloruretum auri door middel van warm water (wat volgens hem het eenigste middel is, om een volkomen onzijdig goudchlorure te verkrijgen), en vermengde de daardoor bekomen rubin-roode oplossing met zuivere koolzure natron; het mengsel werd tot droog uitgedampt, en de drooge massa tot rood gloeijens verhit. Weder in water opgelost bleef er 0,85 gr. goud-metaal terug, en de oplossing gaf na verzadiging met salpeterzuur 1,9 gr. zoutzuur zilver (chlorzilver). Hieruit berekent BERZELIUS een aeq.-gewicht voor goud = 2400. Nemen wij voor chloor met MARIIGNAC 443,2 aan, dan verkrijgt men door berekening uit hetgeen BERZELIUS vond, een ander aeq.-gewicht, dat wij niet behoeven uit te rekenen, omdat het toch niet juist zijn zou. BERZELIUS zegt van deze proef zelf, dat zij niet tot zulke goede uitkomsten leidt, als die door reductie met kwik of phosphorus, maar dat zij evenwel de door middel der eerste bepaling verkregen cijfers bevestigt en verre verwijderd is van het uit de analyse

(1) Note uber die Oxyde des Platins und des Goldes von JAC. BERZELIUS. SCHWEIGGER'S Journal etc. 1822. B. 34. S. 81. Ann. de chimie, T. 18. P. 146. Edinb. Phil. Journ. Vol. 5. p. 9.

(2) Wij hebben deze wijze alleen ter loops aangegeven gevonden. Niet één enkel cijfer van eene aldus in het werk gestelde proef vonden wij vermeld.

van iodium-goud afgeleide aeq.-gewicht. Weshalve hij het cijfer 2486 voor zeer tot het ware aeq.-gewicht van goud naderende beschouwt.

Nadat BERZELIUS nog opgemerkt heeft, dat er minstens twee verbindingen van zoutzuur (chloor) en goudoxyde (goud) bestaan, beide gekristalliseerd, één zuur en één neutraal zout, vermeldt hij de onderzoekingen van OBERKAMPF, welke hij herhaalde.

Om evenwel zeker te zijn, dat de lucht, in de vloeistof bevat, geen invloed uitoefende op het resultaat, kookte hij de oplossing van het goudzout in zoutzuur, voordat hij zwavelwaterstof doorvoerde, en ving hiermede aan, voordat het vocht bekoeld was. Het op die wijze verkregen zwavelgoud bevatte op 100 d. goud slechts 7,56 d. zwavel en de vloeistof gaf met chloorbaryum nog een overvloedig praecipitaat. De zwavel kan zich derhalve ten koste van het goudoxyde oxyderen. Eene goud-oplossing, verkregen door het tot droog uitgedampte chloorgoud weder op te lossen, welke met kalium-hypersulphureet (KS^{10} of daar K hier = 2K is, KS^5) gepraecipiteerd werd, gaf juist $1\frac{1}{2}$ meer goud, dan het kalium naar berekening had moeten neêrslaan. BERZELIUS zegt, dat het hem onbekend is, of de oxydatie van een gedeelte der zwavel hiervan de oorzaak is, of dat het chloorgoud $1\frac{1}{2}$ meer chloor bevat, dan de neutrale verbinding.

Aan het einde zijner korte mededeeling vermeldt hij nog, dat hij het iodiumgoud niet onderzocht heeft, maar dat PELLETIER wel zal nagaan, waaraan het verschil van zijne resultaten en die van BERZELIUS moet toegeschreven worden.

Voor zoover wij weten heeft PELLETIER zijne onderzoekingen niet herhaald, en mogen wij in allen gevalle het besluit trekken, dat het verschil tusschen de proeven van BERZELIUS en PELLETIER, aan de soort der gebruikte verbinding en de methode, die de laatste scheikundige volgde, moet geweten worden.

Tot betere resultaten zou eene methode kunnen leiden, om dubbelzouten te onderzoeken, zooals FIGUIER (1) heeft verrigt. Hij onderzocht het dubbelzout van chloorgoud en chloorsodium en vond het zamengesteld uit:

(1) Ann. de chimie et de phys. 1821. T. 19. p. 177. Observations sur le chlorure d'or et de sodium. Comp. Rend. T. 18. p. 813.

Chloorgoud .	69,3
Chloorsodium	14,1
Water	16,6
	<u>100,0.</u>

Door te stellen (voor O = 10)

het aeq.-gewicht van goud	= 248,6
» » » chloorgoud .	= 380
» » » chloorsodium	= 73
en » » » water	= 11,2,

vindt hij door berekening deze cijfers :

Chloorgoud .	70,6
Chloorsodium	13,4
Water	16,6.

Deze waarden komen zeer nabij de gevonden zamenstelling, te meer als men bedenkt, dat deze onderzoeken in het jaar 1821 verrigt zijn. Zij bevestigen dan ook in onze oogen de bepalingen van BERZELIUS, waaruit een aeq.-gewicht = 2486 werd afgeleid, terwijl men er naar ons oordeel geen ander besluit uit mag afleiden.

J. JAVAL (1) heeft een tamelijk uitvoerig stuk over het goud meêgedeeld, waarin hij de onderzoeken van VAUQUELIN (2), OBERKAMPF, BERZELIUS en PELLETIER aan eene kritiek onderwerpt. Wij zullen daaraan het volgende ontleenen.

VAUQUELIN's proeven over het gele praecipitaat van alcaliën met eene oplossing van goud en zijne kristallen van chloorgoud en chloorpotassium, als ook een door hem gevonden goudoxyde, werden door die van OBERKAMPF ondersteund.

OBERKAMPF vond, dat 1°. het zwarte praec. van zwavelwaterstof en chloorgoud een sulphuretum was en niet een mengsel; 2°. dat het sulphureet bij verhitting gaf 24,39 zwavel voor 100 d. goud; 3°. dat men bij de inwerking van potasch op chloorgoud, het bruin-zwarte praecipitaat moet onderscheiden van dat, hetwelk meer of min geel is; het eerste is zuiver goudoxyde, en ontstaat alleen door veel alcali; terwijl het laatste altijd wat chloor

(1) Ann. de chimie et de phys. 1821. T. 17. p. 337. Sur quelques combinaisons de l'or. SSWEIGGER, 1821. B. 33. S. 238.

(2) Ann. de chim. 1811. T. 77. p. 321. Expériences sur quelques préparations de l'or.

bevat en steeds ontstaat, als er niet genoeg alcali geweest is ter vorming van een zwart oxyde; 4°. dat de verschijnselen, bij de reactie van chloorgoud en alcaliën ontstaande, gemakkelijk verklaard worden door de eigenschap, welke het chlorure bezit om zich met het chloorpotassium en chloorsodium te verbinden, tot dubbelzouten; en wanneer men bij chloorgoud een alcalisch chlorure voegt in toereikende hoeveelheid, wordt het van stonden aan niet meer door alcaliën ontleed; 5°. dat door verhitting van goudoxyde, door baryt gepraecipiteerd, en door meten van de ontweken zuurstof, en het overblijvende (dat hij voor zuiver goud hield) te wegen, het hem bleek, dat 100 d. goud met 10,10 zuurstof verbonden waren, wat overeenkomt met een resultaat dat BERGMANN in der tijd verkregen heeft. Maar zoo men de oxydatie van goud uit de analyse van het sulphureet afleidt, vindt men dat 100 d. goud zich met 12,127 zuurstof verbinden. Evenwel vergete men hierbij niet, dat ten tijde van OBERKAMPF (1811) de theorie der scheik. aeq. nog niet juist bekend was.

BERZELIUS heeft daarna het aeq.-gewicht van goud bepaald, op de wijze, die hier boven (bl. 158) beschreven is. Wij zullen die wijze hier niet herhalen, maar wijzen alleen hierop, dat zij veel uitvoeriger is dan die van OBERKAMPF en dat zij tot resultaat gaf, dat 100 d. goud zich met 12,077 zuurstof verbonden. Dit cijfer komt tamelijk overeen met de oxydatie van goud, uit de analyse van OBERKAMPF afgeleid, en is dan ook algemeen aangenomen geworden.

PELLETIER heeft daarna eene verhandeling publiek gemaakt, waarin hij eveneens het aeq.-gewicht van goud trachtte te leeren kennen en die wij insgelijks hier boven hebben uiteengezet.

Wij zullen er hier alleen van datgene meêdeelen, waartegen JAVAL meent te moeten opkomen.

Vooreerst heeft PELLETIER getracht aan te toonen, dat het gebezigde zoutzure goud van BERZELIUS en OBERKAMPF een chlorure en geen hydro-chloraat is. En werkelijk heeft het zout dan ook de eigenschap om bij 180°, wanneer al het water, dat het kan bevatten, verdwenen is, chloor te doen vrij komen. Maar hiermeê is de zaak niet uitgemaakt en buitendien was dit feit reeds ten tijde van PELLETIER bekend.

PELLETIER vond verder, dat ioduretum auri bestond uit 100 d.

goud en 51,515 iodium en hij besloot daaruit, dat het analoog was met het protoxyde van goud en dat het peroxyde dus zamengesteld moet zijn uit 100 d. goud en 10,0485 zuurstof PELLE-TIER heeft hierbij berust, ofschoon dit cijfer slechts met een van die van OBERKAMPF overeenstemt. Maar het cijfer 12,077 van BERZELIUS kan zoo niet verworpen worden.

JAVAL heeft daarom goudoxyde onderzocht en heeft daarin de methode van OBERKAMPF gevolgd, en slechts eenigzins gewijzigd.

Hij heeft het zuivere en neutrale chlorure ontleed door eenen grooten overvloed van baryt. Hij verkreeg een bruin-grijs praecipitaat, zamengesteld uit goudoxyde en baryt, zooals PELLE-TIER heeft opgemerkt. Verder werd de baryt door salpeterzuur afgescheiden, en het goudoxyde meermalen gewasschen. Het werd zeer langzaam ontleed en vormde met water eene gelatineuse massa van een groot volumen, waardoor JAVAL op het denkbeeld kwam, dat het een hydraat zou kunnen zijn. Hij heeft het daarna zooveel mogelijk gedroogd in een waterbad, terwijl hij het van kolenvuur verwijderd hield, omdat hij had opgemerkt, dat goudoxyde gemakkelijk door kooloxyde wordt ontleed. Maar evenwel heeft hij getracht de mogelijke fout door reductie van goud te bepalen.

Hij heeft daarom het gedroogde oxyde in twee deelen verdeeld, en het gewigt daarvan bepaald. De eene hoeveelheid werd gebracht in eene buis, die verbonden was aan het bovenste gedeelte van eene klok, waarin de zuurstof zou opgevangen worden. Het oxyde werd daarop verwarmd, totdat er geen gas meer ontweek en hij liet bekoelen. Daarna werd de hoeveelheid gas gemeten, en nadat hij de noodige correcties voor drukking, temperatuur en vochtigheid had aangebracht, heeft hij het gewigt daarvan bepaald volgens het soort-gew. door BERZELIUS en DULONG aangegeven. Het goud der proef werd behandeld met zoutzuur, om er de sporen van baryt, die het nog bevatten mogt, aan te ontnemen.

Het tweede gedeelte werd onmiddellijk met zoutzuur behandeld. Er werd een weinig goud-metaal afgezet en buitendien een wit poeder (waarschijnlijk, zooals JAVAL zegt, sulphas barytae, afkomstig van een weinig zwavelzuur in het gebezigde zoutzuur aanwezig). Het overblijvende werd gewasschen, gedroogd en gewogen. Hij verkreeg daardoor 0,052 onoplosbare stof op 1,680

gr. goudoxyde. Door het gewigt van het goud der vorige proef te herleiden, heeft hij de hoeveelheid metaal leeren kennen, die door enkele werking der warmte gereduceerd was. Deze hoeveelheid was 3,516 gr. en door haar te vergelijken met die van het ontweken gas, heeft hij gevonden, dat 100 d. goud 11,909 zuurstof opnemen. Voor hij echter de proef zoo deed, als zij hier beschreven is, heeft hij haar meermalen herhaald om rekenschap te houden van de kleine hoeveelheid gereduceerd goud en van het witte poeder. De *kleinste* hoeveelheid zuurstof, die hij vond was 11,33, dus steeds meer dan PELLETIER gevonden had.

Er bestaat een groot verband tusschen de cijfers van BERZELIUS, OBERKAMPF en JAVAL, die langs drie verschillende wegen verkregen zijn. JAVAL houdt het er voor, dat het cijfer 12,077 van BERZELIUS het meest tot de waarheid nadert. Met welk regt hij dit besluit trekken kan, is onverklaarbaar, indien hij namelijk eenig vertrouwen in zijne eigene proeven meent te kunnen stellen.

Hij heeft meermalen het sulphureet van OBERKAMPF onderzocht, maar variërende cijfers gevonden van 17—23,5 zwavel voor 100 d. metaal. Hij had het sulphureet in het luchtledige en niet boven vuur gedroogd. Er zou in het laatste geval waarschijnlijk ontleding plaats gehad hebben, en JAVAL houdt zijne cijfers op grond daarvan voor minima.

Er volgt evenwel, volgens JAVAL uit, dat het cijfer 10,01 van OBERKAMPF te laag is. Waarschijnlijk bevatte het oxyde, waarmede hij werkte, gereduceerd goud en eene hoeveelheid baryt. PELLETIER zegt hetzelfde en neemt toch het cijfer van OBERKAMPF aan.

Maar bovendien heeft PELLETIER nog over de dubbelzouten van goud gehandeld.

Hij heeft ontwikkeld, dat er door praecipiteren van eene goudoplossing door een alcali, alleen een mengsel van chloorpotassium en auras potassae ontstaat. Door potasch wordt goudoxyde opgelost en geeft een kleurloos vocht, dat PELLETIER voor auras potassae houdt. JAVAL meent, dat de kleur er al zeer weinig toe doet en deelt meê, dat hij meermalen gele oplossingen heeft gehad, die toch eene overmaat van potasch bevatteden. JAVAL houdt de beschouwing van PELLETIER ook nog op andere gronden voor onjuist, die wij hier niet verder zullen opgeven.

JAVAL heeft chloorpotassium en chloorgoud uitgedampt en op die wijze goud-gele kristallen verkregen. Hij lostte er eene zekere hoeveelheid van op in water, en voerde er eenen stroom zwavelwaterstof door; er werd sulphuretum auri gepraecipiteerd, en dit met zorg gewasschen, gedroogd en tot de roode gloeihitte verwarmd. De rest was goud, dat in gewigt bepaald werd. Het vocht, met zwavelwaterstofgas behandeld, werd gevoegd tot het waschwater van het sulphureet en eenige dagen aan de lucht blootgesteld, opdat het zwavelwaterstofgas zou ontsnappen. Het vocht werd gewogen, in twee deelen verdeeld, en deze eveneens gewogen. Het eene werd tot droog uitgedampt, en het andere met nitras argenti ontleed. Daardoor werden de hoeveelheden chloorpotassium en chloor, in elk dezer gedeelten aanwezig, bekend, en derhalve ook die, welke in het geheele vocht geweest waren. Uit de bekende hoeveelheden chloor, chloorpotassium en goud, heeft hij de hoeveelheid van het goudchlorure en het potassiumchlorure afgeleid, die in de onderzochte kristallen aanwezig waren. De hoeveelheid water is bepaald door het verschil in gewigt. Hij vond, dat 100 d. van het dubbelzout zamengesteld waren uit :

Chloorpotassium	24,26
Chloorgoud	68,64
Water	7,10
	<u>100,00.</u>

Veronderstelt men nu in deze kristallen 1 at. chloorpotassium, 2 at. chloorgoud en 2 at. water, en neemt men het aeq.-gewigt van goud van BERZELIUS, dan vindt men dat 100 d. dezer kristallen moeten bevatten :

Chloorpotassium	25,21
Chloorgoud	68,71
Water	6,08
	<u>100,00.</u>

Er heeft hier een verlies van 1% plaats, en dit moet aan het water toegeschreven worden. De geheele analyse werd buitendien slechts met 1,8 gr. stof verrigt. JAVAL besluit er uit, dat er een chloruretum auri et potassii bestaat.

Uit deze analyse, waaruit men veel zou kunnen afleiden, indien de berekende en gevonden zamenstelling beter overeenkwamen, indien er meer proeven en ook met grooter hoeveelheden

stof waren verrigt, kunnen wij niet veel meer besluiten, dan dat het aeq.-gewicht van BERZELIUS zeer nabij het ware schijnt te liggen, ofschoon dit eenige jaren daarna door nieuwe bepalingen over het aeq.-gew. van goud verrigt, eenigzins veranderd is.

BERZELIUS (1) heeft namelijk in 1845 zijne onderzoekingen over het aeq. der zwavel en van het goud herhaald, omdat zijne vroegere bepalingen op het aeq.-gewicht van kwik berustten, hetwelk door ERDMANN en MARCHAND gewijzigd is. Buitendien bezigden deze scheikundigen zwavelkwik. Het door hun verkregen cijfer voor het aeq. van kwik hangt dus naauw zamen met dat der zwavel.

BERZELIUS koos als uitgangspunt ter bepaling van een nieuw aeq.-gew. van goud door verscheidene omkristallisatiën goed gereinigd potassium-goudchloride = $KCl + AuCl^3$, hetwelk door waterstof gereduceerd, chloorpotassium en goud achterlaat, welke mét quantitative zekerheid van elkaâr gescheiden kunnen worden. Dan staat het gewicht van chloorpotassium tot dat van het goud als $KCl: Au$. Het gemiddelde uit de proeven van BERZELIUS gaf hem voor aeq.-gew. het getal 2458,33 (2).

In het *Jahresbericht* van BERZELIUS (3) vonden wij de volgende analytische cijfers :

Gebruikt zout.	Nadered. met waterstofgas.	Chloor potass.	Goud.	Aeq.gew. vangoud.
4,1445	2,9775	0,8185	2,159	2458,745
2,2495	1,61625	0,44425	1,172	2459,120
5,1300	3,6360	1,01375	2,67225	2457,120
3,4130	2,45125	0,6740	1,77725	2457,92
4,19975	3,01975	0,8295	2,1880	2458,73,

gemiddeld = 2458,83, zooals hier staat opgegeven. Bij berekening vindt men echter het cijfer 2458,327 of 2458,33, zooals

(1) POGG. Ann. 1845. B. 65. S. 319. Ueber die Atomgewichte des Schwefels und des Goldes. Oorspronkelijk in : Oefversigt af K. Vetensk. Acad. Förhandling, 1845. n°. 3. p. 34. LIEBIG'S Ann. 1845. B. 56. S. 205, 206. Journal de pharmacie et de chimie 1845. T. 8. p. 375. 3^e Serie. Dito 1846. T. 9. p. 389. Pharm. Centralblatt 1845. S. 638. Annuaire de Chimie, par MILLON etc. 1846. p. 8.

(2) Dit cijfer wordt op de vermelde plaats in POGG. Ann. opgegeven.

(3) BERZELIUS, Jahresbericht 1846. B. 25. S. 41.

BERZELIUS in de 5^{de} uitgaaf van zijn *Lehrbuch* (B. 3. S. 1212) zelf opgeeft.

De hier gevolgde methode is zeker beter dan de vroegere. Ook stemmen de verkregen resultaten tamelijk wel overeen en liggen tusschen 2457,120 en 2459,120, waaruit dus een verschil van 2,000 volgt, wat op zulk een hoog aeq.-gew. van niet zeer veel invloed is. Ook is het aeq.-gew. van BERZELIUS thans nog vrij algemeen aangenomen en zijne boven opgegeven 5 proeven stemmen nog het best onderling overeen van al degenen, die omtrent het aeq.-gew. van goud in het werk gesteld zijn.

GERHARDT (1) heeft echter goedgevonden op de door BERZELIUS medegedeelde proeven eenige aanmerkingen te maken, bij gelegenheid, dat hij daarvan melding maakt in een : *Compte rendu des travaux de chimie*, hetwelk door hem voor het geciteerde tijdschrift in der tijd werd geredigeerd.

GERHARDT houdt het voor waarschijnlijk, dat BERZELIUS bij zijne berekeningen het getal 443,28 voor het aeq.gewigt van het chloor en 488,857 voor dat van het potassium heeft aangenomen en de formule ($\text{AuCl}^3, \text{ClK}$), welke beide onderstellingen niet alleen waarschijnlijk, maar bovendien zeker waar zijn.

GERHARDT (2) heeft trachten aan te toonen, dat het aeq.-gew. van MARIIGNAC van het chloor te laag was, en daar BERZELIUS dat aeq.-gew. aangenomen heeft, moet hij natuurlijk, indien

(1) Journal de pharm. et de chim. 1846. 3^e Ser. T. 9. p. 389.

(2) GERHARDT (Chem. Gaz. n^o. 78. p. 38) heeft de meening geuit, dat alle bepalingen omtrent het aeq.-gewigt van chloor verrigt, foutief zijn geweest. Hij berigt zelf, het aeq.-getal van chloor gelijk gevonden te hebben aan $12,5 \times 36 = 450$.

BERZELIUS (Jahresbericht 1847. B. 26. S. 39) laat zich hierover onder anderen op de volgende wijze uit :

„Zu den stärkeren Seiten dieses Chemikers gehören weder Genauigkeit in der Ausführung der Versuche, noch Zuverlässigkeit in den Angaben, und weniger eine gründliche Beurtheilung der Resultate.“ Verder zegt BERZELIUS te regt, dat als het aeq. van het chloor een veelvoud wordt van dat der waterstof, dan het aeq.-gewigt van het zilver zeer daarvan afwijkt. Ten slotte eindigt hij zijn verslag van de proeven van GERHARDT door te schrijven, dat wanneer men op eene zekere wijze werkende eene fout aantreft van ongeveer 7 eenheden in het 3^{de} cijfer, dit van eenige beteekenis zijn kan : „Wenn derjenige, welcher die Versuche macht, einer von denen ist, auf die man sich verlassen kann.“

GERHARDT'S meening juist is, een te hoog aeq.-getal voor het goud bekomen hebben. GERHARDT meent, dat BERZELIUS verkeerdelijk voor het aeq.-gewicht van chloorpotassium 932,137 in plaats van 937,5 aangenomen heeft.

GERHARDT berekent het aeq.-getal van goud uit de door BERZELIUS gevonden analytische data met de getallen 487,5 en 450 (=39 en 36 maal 12,5) en verkrijgt dan het cijfer 2450 of $196 \times 12,5$.

De beide eerste proeven van chloorauras-potassii zouden dan moeten gegeven hebben aan BERZELIUS:

Voor 4,1445 gr. zout 0,820 chloorpot. en 2,143 goud,
 » 2,2495 » » 0,445 » » 1,164 »

terwijl BERZELIUS voor de beide opgegeven hoeveelheden zout vond:

0,8185 chl. pot. en 2,159 goud,
 en 0,44425 » » » 1,172 ».

GERHARDT meent te mogen besluiten, dat er geene grootere overeenkomst mogelijk is tusschen proeven, waarin men met water moet uitwasschen. Hij stelt dus het aeq.-gew. van goud = 2450. Het valt evenwel dadelijk in het oog, dat de wijze van redeneren van GERHARDT niet juist is. Buitendien heeft bijna de geheele geleerde wereld het aeq.-getal van MARIGNAC voor chloor = 443,2 aangenomen, wat zeer van een veelvoud van 12,5 afwijkt en eindelijk betreffen de aanmerkingen van GERHARDT niet de methode, maar de in de berekening begrepen elementen, waarover wij hier niet nader behoeven uit te weiden.

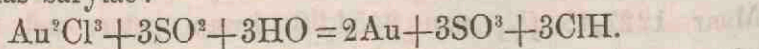
Wij vermelden liever de onderzoekingen van A. LEVOL (1), die in 1850 het aeq.-gewicht van goud op eene nieuwe wijze bepaald heeft.

Hij geeft een overzicht van de kennis aan het aeq.-gewicht van goud, door BERZELIUS voor het eerst verspreid en naderhand door hem verbeterd, toen ERDMANN en MARCHAND hunne onderzoekingen over het kwik en de zwavel hadden meêgedeeld.

LEVOL had scheikundig zuiver goud (hoe verkregen, geeft hij

(1) Ann. de chim. et de phys. 1850. 3^e Ser. T. 30. p. 355. Observations sur l'or sulfuré et détermination du poids atomique de l'or à l'aide d'une nouvelle méthode. Journal für prakt. Chemie 1850. B. 51. S. 446. LIEBIG'S und KOPF'S Jahresber. 1850. S. 335.

niet op), en veranderde dat in een klein kolfje, na het op eene essaay-balans gewogen te hebben, in chloride, ontleedde het zout door eenen stroom gewasschen zwaveligzuur, en woog nu het zwavelzuur, dat na de volgende bekende reactie ontstaan was, als sulphas barytae:



De eenige voorzorg, die men nemen moet is deze, dat men alle verandering voorkome van zwaveligzuur in zwavelzuur ten koste van de zuurstof, die het vocht omringt; en niets is gemakkelijker, daar men met eene kokende oplossing van goud werkt, welke men kokend houdt ook nog eenigen tijd na de reductie van het goudchloride, om al het zwaveligzuurgas volkomen te verjagen.

Een gram zuiver goud, in goudchloride veranderd, heeft op die wijze behandeld, opgeleverd 1,782 gr. sulphas barytae (1),

$$1782 : 1000 = 3\text{BaO},\text{SO}^\circ = 4373,07 : x = 2454,02.$$

Waaruit $\text{Au} = 1227,01$, een cijfer, dat om zoot te zeggen, volgens LEVOL, zeer wel met het aeq.-gewicht van goud overeenkomt, wat na het nieuwe aeq.-gewicht van kwik berekend is, namelijk 1227,45 (BERZELIUS).

Eene tweede bepaling heeft volgens LEVOL *rigoureusement le même resultat* opgeleverd. Hij geeft er de analytische data niet van op. Hij had in plaats van water in de eerste waschflesch eene oplossing van chloorbaryum gebruikt.

Het is te betreuren, dat LEVOL zijne andere bepalingen niet heeft medegedeeld, en dat wij slechts ééne proef van hem kennen, waarin toch zoo gemakkelijk eene fout kan ingeslopen zijn, ook door de zeer geringe hoeveelheid, waarmede de proef verrigt werd, terwijl het zeer wel mogelijk is, dat een gemiddelde uit meerdere proeven, welligt tot het cijfer van BERZELIUS (2458,33) zou genaderd zijn, waarvan 2454,02 betrekkelijk slechts weinig verschilt.

We nemen de vrijheid aan de 5 proeven van BERZELIUS de

(1) Men begrijpt, dat het noodzakelijk is bij deze bewerking om het bijzijn van salpeterzuur te weren; te dien einde, lostte LEVAL goud op in eene hoeveelheid koningswater, waarin veel zoutzuur, en bragt de vloeistof in een zoo klein mogelijk volumen door uitdamping; daarna voegde hij op nieuw zuiver zoutzuur toe en dampte op nieuw evenals de eerste maal uit, voordat hij met water verdunde, om er gebruik van te maken.

voorkeur te geven boven het eene onderzoek van LEVOL en meenen daarenboven, dat LEVOL goed gedaan zou hebben, behalve het aeq. van goud, van het nieuwe aeq. van kwik afgeleid, ook het andere, door BERZELIUS bepaalde aeq.-gewicht van goud te vermelden, iets, wat tot onze bevreemding niet geschied is. Maar 1227,45 ($\frac{1}{2}$ van 2454,90) kwam beter met LEVOL's proeven overeen, dan 1229,16 ($\frac{1}{2}$ van 2458,33).

Tot besluit van hetgeen wij aangaande het aeq.-gewicht van het goud hebben medegedeeld, mogen wij hier een overzicht laten volgen der gevonden cijfers :

PROUST	1164,5
RICHTER	1428,6
BUCHOLZ	911,11
BERGMANN	1000,0
THOMSON	1250,0
OBERKAMPF 1811	2996,7
BERZELIUS 1813	2491,7 (2463,05)
» 1818	2483,8
PELLETIER 1821	2993
FIGUIER 1821	2486
JAVAL 1821	2486
BERZELIUS 1826	1243
» 1845	2458,33
GERHARDT 1846	2450
LEVOL 1850	2454,02.

Welk cijfer is nu het meest waarschijnlijke? Het zal zijn of dat van BERZELIUS = 2458,33, of dat van LEVOL = 2454,02, en op de gronden, die wij boven omtrent de bepalingen van LEVOL hebben uitgesproken, meenen wij te mogen besluiten, dat 2458,33 waarschijnlijk het beste aeq.-gewicht is, wat uit alle onderzoekingen omtrent goud-verbindingen is afgeleid. Evenwel mogen wij de meening hier niet verbergen, dat eene nieuwe aeq.-gewichtsbepaling door de tegenwoordige wetenschap mag worden verwacht.

IX.

P L A T I N U M.

Het platinum (platina) is door verschillende scheikundigen, als door WATSON, SCHEFFER, LEWIS, MARGGRAF, BERGMANN, SICKINGEN, MUSSIN-POUSCHKIN, FOURCROY en VAUQUELIN, WOLLASTON, DESCOTILS, TENNANT, BERZELIUS, EDMUND DAVY en door DOEBEREINER onderzocht. Aangaande het aeq.-gewicht zijn de beste onderzoekingen naar het schijnt door BERZELIUS verrigt. Maar behalve de onderzoekingen van dezen scheikundige zijn er ook nog andere in het werk gesteld, die wij zeer kort zullen opgeven.

Zoo heeft EDMUND DAVY (1) eenige verbindingen van platina met zwavel onderzocht. In ronde getallen vond hij eene verbinding van

Platina . . 72

Zwavel . . 28

en eene van

Platina . . 84

Zwavel . . 16.

De eerste noemt hij *overzwavelde platina*, de tweede *zwavelige platina*. Het behoeft evenwel geen betoog, dat uit deze analyses geen juist aeq.-gewicht van platina kan berekend worden.

BERZELIUS (2) bepaalde in 1813 de zamenstelling van eenige oxyden, en onder anderen ook van die van platina.

(1) SCHWEIGGER's B. 10. S. 382. Ueber die Verbindungen des Schwefels und Phosphors mit Platin. Phil. mag. 1812. Julij.

(2) SCHWEIGGER, 1813. B. 7. S. 43. Versuch die chem. Ansichten etc. zu

Hij onderzocht daartoe zoutzuur platinaoxydule (chloorplatina), waarvan hij 10 gr. in eenen platina kroes gloeide. Hij had het zout vooraf in de hitte van smeltend tin, nadat alle ontwikkeling van chloor had opgehouden, om alle vochtigheid te verwijderen, 4 uren lang op eene zandkapel laten staan. Het liet 7,33 grein platina-metaal achter.

Dezelfde proef werd in eene retort herhaald en in den aangelegden ontvanger was evenmin als in den hals der retort eenig spoor van water te bespeuren. Er ontweek slechts chloor. Nu zijn volgens BERZELIUS in 1813, 100 d. watervrij zout met 29,454 d. zuurstof verbonden en het bestaat dus uit

Platinaoxydule	
Radicaal	73,300
Zuurstof	6,075
	} 79,375
Zoutzuur	20,625
	100,000.

Nu zijn echter 753 d. metaal met $60\frac{3}{4}$ d. zuurstof verbonden geweest, en derhalve moeten 100 d. platina 8,287 d. zuurstof opnemen, en het oxydule bestaat dus uit:

Platina . .	92,35	100,00
Zuurstof .	7,65	8,287.
	100,00	

Uit welke proeven men een aeq.-gewicht = 1206,7 kan berekenen (1).

Platinaoxyde. Onzijdig zoutzuur platinaoxyde (chloorplatina) werd met 20 gr. kwik gedigereerd, en de van platina bijna bevrijde oplossing zoo dikwijls vernieuwd, dat de ten laatste afgegotene, na meerdere uren gekookt te hebben, niet meer in kleur scheen te veranderen. De grijze metaal-rest werd met water verscheidene malen uitgekookt, en dan bij eene temperatuur, welke die van kokend water overtrof, gedroogd. Zij woog 10,885 gr.

rechtfertigen. In 1812 schreef hij in eenen brief aan GILBERT (GILBERT's Ann. B. 42 (12). S. 276), dat 100 platina met 8,16 d. zuurstof oxydule en met $8,16 \times 2 = 16,32$ d. zuurstof oxyde vormen.

(1) Het aeq.-gewicht van het platina werd het eerst door BERZELIUS. (SCHWEIGER's Journ. 1818. B. 22. S. 325, Gewicht der element. Maasstheile u. s. w. Aus dem Engl. übersetzt mit Anmerk. von Dr. BISCHOF) uit de zamenstelling van dit platinaoxyde opgemaakt. Aannemende dat dit oxyde is PtO, zoo vindt men voor het aeq.-gewicht het getal 1206,7, uit de in 1813 gevonden cijfers.

In eene gewogen glazen retort uitgegloeid, kwamen eenige bolletjes kwik vrij, benevens een gering spoor van chloorkwik, hetwelke afstamde van het chloorkwik, dat niettegenstaande het aanhoudende uitkoken, nog achtergebleven was. Van vochtigheid kon geen spoor bespeurd worden. Door den hals der retort van kwik te ontdoen, had deze 2,334 gr. in gewigt verloren, welke tot op $1\frac{1}{2}$ centigram in het kwik wedergevonden werden. De in de retort nog achtergebleven 8,551 gr. platina werden daaruit genomen en in eenen kleinen gewogen platina kroes aan eene witte gloeihitte van $\frac{1}{2}$ uur blootgesteld, waardoor nog 0,04 gr. aan gewigt verloren werd. Door nieuw gloeijen werd het gewigt niet meer verminderd. Worden de laatste 0,04 gr. kwik gevoegd tot de hoeveelheid kwik, die in de retort door destillatie verkregen was (2,334 gr.), dan vindt men, dat van de gebezigde 20 gr. kwik 2,374 gr. niet gebruikt zijn. Er was dus door 17,626 gr. kwik 8,511 gr. platina gereduceerd, en 100 d. kwik nemen evenveel zuurstof als 48,23 d. platina op; nu staat echter

$$48,23 : 7,9 = 100 : 16,38$$

en het platinaoxyde bestaat uit :

Platina . . .	85,93	100,00
Zuurstof . .	14,07	16,38.

Neemt men voor dit oxyde de formule PtO^2 aan, dan verkrijgt men een aeq.-gew. = 1221,00.

CHENEVIX (1) vond het platinaoxyde uit 87 d. metaal en 13 d. zuurstof zamengesteld, waaruit men voor de formule PtO^2 voor aeq.-gew. van het platina een cijfer = 1538,4 berekent. RICHTER (2) vond daarentegen, wanneer (volgens BERZELIUS) de data voor zijne berekeningen verbeterd worden, slechts 12 d. zuurstof op 100 d. metaal, waaruit eveneens voor PtO^2 een aeq.-gew. = 1666,66 voor platina zou volgen. — Wanneer wij de samenstelling van het platinaoxydule met die van het platinaoxyde van BERZELIUS vergelijken, dan vinden wij, dat het metaal in het laatste de dubbele hoeveelheid zuurstof van het eerste opneemt; want $8,287 \times 2 = 16,574$ en het verschil tusschen 16,38 en 16,574 kan aan de moeilijkheden worden toegeschreven, om een in

(1) Behalve door BERZELIUS ook door GMELIN geciteerd : *Handbuch* 4^{te} Aufl. B. 3. S. 724. *Annales de chimie*, 1803. T. 47. p. 151. *Phil. Transact.* 1803.

(2) Door BERZELIUS en GMELIN (zie vorige noot) geciteerd.

allen deele gelijk getal te bekomen. Wanneer wij nu de proef van SEFSTRÖM aangaande kwik (waaruit volgde, dat 100 d. kwik 7,99 d. zuurstof opnamen, en waaruit een aeq.-gew. = 1265,823 volgt) aannemen, dan stemt deze analyse van het oxyde met de berekening van de analyse van het oxydule volkomen overeen. — We toonden evenwel bl. 155 aan, dat het waarschijnlijke aeq.-gewicht van kwik = 1250,6 is, waaruit volgt, dat 100 d. kwik met 7,996 zuurstof verbonden zijn. Neemt men dit getal als waar aan, dan geeft de tweede proef ons een zuurstofgehalte van het platinaoxyde = 14,21 en hieruit volgt voor platina een aeq.-gew. = 1207,46 (1).

Na BERZELIUS heeft VAUQUELIN (2) eenige bepalingen verrigt omtrent zwavelplatina, welke wij echter hier niet behoeven te vermelden, omdat zij tot geen bepaald resultaat voerden. Vóór hem had ook reeds EDMUND DAVY (3) onderzoekingen omtrent zwavelplatina verrigt, welke VAUQUELIN niet schijnt gekend te hebben.

In hetzelfde tijdschrift (4) vinden wij proeven van VAUQUELIN aangaande chloorplatina en platinaoxyde medegedeeld, waarvan wij hier alleen behoeven op te teekenen, dat hij vond, dat 100 d. platina zich met 14,63 d. en 16,67 d. (gemiddeld 15,65 d.) zuurstof verbonden, afgeleid uit 2 proeven. Zijne verdere onderzoekingen gaan wij voorbij en vermelden alleen nog, dat VAUQUELIN aan het einde zijner verhandeling besluit, dat het platinaoxyde, in het zoutzure zout voorkomende, meer dan 15% zuurstof bevat.

Later (5) onderzocht VAUQUELIN ook nog het dubbelzout van chloorplatina en chloorsodium en vond, dat 100 d. van dit zout 21,25 d. platina bevatteden en welke hoeveelheid gelijk is aan de helft van die, welke het dubbelzout van chloorplatina en chloorammonium gaf of = 42,5. Eene tweede proef van chloorplatina en chloorsodium gaf 23,52% platina.

(1) In de hier boven (bl. 176) opgegeven cijfers schuilt eene fout; 100 d. kwik nemen namelijk evenveel zuurstof op als 48,287 d. (en niet 28,23 d.) platina, waaruit voor het zuurstofgehalte van platinaoxyde volgt 16,35% en een aeq.-gewicht van platina = 1223,2.

(2) SCHWEIGER, 1817. B. 20. S. 394. Journal de phys., de chim. etc., par DE BLAINVILLE, 1817. p. 21. Ann. de chim. et de phys. T. 5. p. 260.

(3) SCHWEIGER, B. 10. S. 382.

(4) SCHWEIGER, 1817. B. 20. S. 398. Journ. de phys., par DE BLAINVILLE Juillet 1817. p. 23. Ann. de chimie et de phys. Juillet 1817. S. 260.

(5) SCHWEIGG, 1817. B. 20. S. 451. Ann. de chim. et de phys. 1817. p. 392. (Aug)

Deze onderzoekingen leiden echter tot geen bepaald resultaat en wij mogen volstaan met ze alleenlijk te vermelden.

EDMUND DAVY (1) onderzocht een oxyde van platina, dat hij op de volgende wijze verkreeg.

Hij voegde bij knal-platina sterk salpeterzuur, kookte het mengsel tot droog uit, en bragt de drooge massa bijna tot de roode gloei-hitte, om het salpeterzuur weder te verwijderen. Dan bleef er platinaoxyde over. Dit werd fijn gewreven, eerst met water en daarna met eene slappe potasch-oplossing gekookt, om al het zuur te verdrijven. Nadat dit oxyde nu goed uitgespoeld was, werd het bij eene temperatuur, niet boven het kookpunt van kwik liggende, gedroogd in eenen platina kroes en een zandbad.

Van dit goed gedroogde en daarop tot de roode gloei-hitte op eene platina plaat gedroogde poeder, werd een weinig in eene zeer kleine glazen retort boven kwik gereduceerd, en verkreeg E. DAVY bij 2 proeven, waartoe telkens 7 grein. oxyde gebezigd werden, juist 6 grein metaal, en 2,1 cub. duim zuurstof (thermometer 60° F. en barometer 30'). In den hals der retort vond hij buitendien een gering spoor eener vloeistof, die lakmoes rood kleurde en welke naar salpeterigzuur rook. Wanneer nu 6 grein platina in dit oxyde zich met 2,1 cub. d. zuurstof verbonden, dan hebben 100 gr. 34 (34,9?) cub. d. noodig, en naar H. DAVY's bepalingen 100 cub. d. zuurstofgas op 34 gr. berekend, bestaat het graauwe platinaoxyde, dat in koningswater onoplosbaar is, (en waarmede H. DAVY's beschouwingen van het platina overeenstemmen) uit:

Platina . .	89,366	100
Zuurstof . .	10,634	11,9.

Deze opgave wijkt 1% af van zijne vroegere (2) onderzoekingen, wat hij aan eenig salpeterzuur toeschrijft.

(1) Ueber verschiedene neue Verbindungen des Platins. SCHWEIGGER's Journ. 1821. B. 31. S. 340. Philos. Transactions, 1820. p. 1.

(2) DAVY, Ueber Knallplatin. SCHWEIGGER's Journ. 1817. B. 19. S. 91. THOMSON's Annals of philosophy, 1817. p. 229. Hij vond in 100 grein van het graauwe poeder, verkregen door knal-platina op te lossen in salpeterzuur en voorzigtig indampen 82,5 grein oxyde, en dit derhalve zamengesteld uit:

Platina	100
Zuurstof	11,86.

Houdt men dit voor protoxyde, dan is het gewigt van 1 aeq. platina = 8,431, waarvoor wij zonder bezwaar volgens DAVY 8,5 kunnen schrijven, voor O=1.

Wanneer naar VAUQUELIN en BERZELIUS het zwarte platinaoxyde ongeveer 15% zuurstof bevat, dan kan het graauwe als protoxyde met 1 d. oxygenium aangezien worden, terwijl het zwarte oxyde $1\frac{1}{2}$ d. zuurstof moet bevatten. De zuurstof = 15 (H. DAVY) aannemende, wordt het bindingsgewigt van platina 126, of voor $O = 100 = 1890$.

COOPER (1) vond het zwarte oxyde zamengesteld uit 100 platina en 4,317 zuurstof. E. DAVY kreeg een geheel ander resultaat. Het bleek hem, dat COOPER nitras hydrargyri tot de ontleding van het chloorplatina gebruikt en het salpeterzuur over het hoofd gezien had.

Op de proeven van COOPER komen wij zoo straks terug. Aangaande die van DAVY behoeven wij alleen te doen opmerken, dat zij aanzienlijk van andere bepalingen afwijken.

Wij mogen dus overgaan tot de vermelding van onderzoekingen van BERZELIUS in 1822.

Hij had in 1812 eenige onderzoekingen omtrent metaaloxiden verrigt en onder anderen, zooals wij zagen, ook aangaande het platinaoxyde. Eenige scheikundigen echter hadden zijne proeven voor onnaauwkeurig gehouden en om die reden herhaalde hij ze (2). Wij zullen in het volgende de nieuwe onderzoekingen van BERZELIUS opgeven en er tevens die bijvoegen, naar aanleiding waarvan BERZELIUS nieuwe proeven in het werk stelde.

COOPER maakte in 1817 eene verhandeling over eenige platina-verbindingen bekend, waarin hij de proeven zijner voorgangers over platinaoxyde beoordeelt. Hij houdt de door BERZELIUS gevolgde methode voor verkeerd. Deze namelijk had, zooals wij boven zagen, de samenstelling van het protoxyde uit protochloridum platini bepaald, hetwelk met bijtende kali behandeld, een zwart oxyde en chloorkalium geeft. Is nu de samenstelling van het protochloride eenmaal bekend, dan verkrijgt men die van het protoxyde daaruit gemakkelijk. Ook is de analyse van protochloride zeer eenvoudig; men weegt het, verhit tot de roode gloei-hitte en weegt het teruggebleven platina-metaal weder. COOPER

(1) Journal of science, 1817. n°. 5. p. 119.

(2) Note über die Oxyde des Platins und des Goldes von JAC. BERZELIUS. SCHWEIGGER'S Journal etc., 1822. B. 34. S. 81. Ann. de chimie, T. 18. p. 146. Edinburgh Phil. Journal by R. JAMESON. V. 5. p. 9.

bereidde echter het protoxyde op de volgende wijze: Eene verdunde oplossing van chloorplatina werd met eene onzijdige oplossing van salpeterzuur kwikoxyde gepraecipiteerd, het bruinachtige praecipitaat zorgvuldig gewasschen en gedroogd, en dan aan eene matige hitte zoo lang blootgesteld, als er nog calomel gesublimeerd werd. Op den bodem der retort bleef nu een zwart poeder terug, wat volgens COOPER het ware protoxyde van platina is en $4,3-4,7\%$ zuurstof bevat; nemen wij als gemiddelde hiervan $4,5\%$, dan verkrijgen wij voor platina een aeq.-gewicht = 2122,22.

Maar het is bekend, dat nitras argenti en nitras hydrargyri (als protoxyde) de eigenschap bezitten, om chloorplatina en chloorgoud te praecipiteren en dat met de oxyden van deze metalen ook onoplosbare chloruren worden neêrgeslagen, terwijl het salpeterzuur in de vloeistof terugblijft. De oxyden worden overigens daarbij niet veranderd, want men kan ze gemakkelijk met zoutzuur uit het praecipitaat verkrijgen. COOPER ving dus zijne analyse aan met een dentoxyde, maar verkreeg voorts een protoxyde van verschillende samenstelling, naar gelang der aangewende hitte. COOPER geeft ook nog op, dat zijn dusgenoemd protoxyde alleen in zoutzuur oplosbaar was, waarmeê het dezelfde verbinding gaf, welke men door oplossen van platina in salpeter-zoutzuur verkrijgt.

BERZELIUS zegt, dat de meêgedeelde proeven, evenals de daaruit afgeleide besluiten, naar zijne meening geene opmerkzaamheid hoegenaamd verdienen. Evenwel heeft THOMSON in de zevende uitgaaf van zijn *Systhem of chemistry* het oxyde van COOPER als protoxyde opgenomen en het door BERZELIUS geanalyseerde verworpen. Daarenboven heeft hij naar aanleiding van de analytische opgaven van COOPER, op de volgende wijze een (zooals hij het noemt) tritoxye berekend: »EDMOND DAVY vindt, dat 100 d. platina zich met 11,86 zuurstof verbinden. BERZELIUS daarentegen geeft 16,496 zuurstof op 100 d. metaal aan; het gemiddelde hieruit is 14,177 voor het peroxyde; dit wijkt evenwel niet zeer van 13,269 zuurstof af, wat voor een tritoxye (volgens THOMSON's berekening) noodig zijn zou." »Diese Weise, die Wissenschaft zu behandeln," zegt BERZELIUS, »ist dem Herrn THOMSON eigen." Deze toch vergat, dat het oxyde

van DAVY wel een deutoxyde zou kunnen zijn, terwijl hij bovendien het oxyde van COOPER ten onregte voor het protoxyde hield. BERZELIUS had de zamenstelling van het peroxyde door reductie van platina door middel van eene bepaalde hoeveelheid kwik bepaald — eene methode, wier juistheid men betwijfeld heeft, maar waarbij volgens BERZELIUS alles van de wijze van handelen afhangt. Verder heeft hij chloorplatina door waterstof gereduceerd (1), eene wijze, die niets te wenschen overig laat en wier resultaten met de volgende, zooals men zien zal, overeenstemmen. Daar het chloorplatina voor zich alleen niet neutraal genoeg voor deze proeven kon bereid worden, zoo heeft BERZELIUS zich van de dubbelzouten van chloorplatina met kalium en natrium bediend.

a) *Chloorkalium-chloorplatina*. Dit in kleine kristallen aanschiëttende zout, werd zorgvuldig gewasschen, en dan zoo fijn mogelijk gemaakt, om het verknappingswater eenen uittogt te verschaffen, dat daarin evenwel slechts zelden aanwezig is. Daarop werd een bepaald gewigt van het poeder in eenen doelmatigen toestel verhit; er werd geen spoor van water zichtbaar, ofschoon de hitte zonder ontleding hoog genoeg kon aangebragt worden. Hierop werd chloor ontwikkeld zonder eenig spoor van vochtigheid. Het zout was derhalve watervrij. Volgens de nieuwe hypothese, zegt BERZELIUS, is het een dubbelchloride van platina en kalium. 2,251 Gr. daarvan werden in eenen stroom waterstof zoo lang zacht verhit, als het gas, dat uit den toestel trad, nog naar chloor rook. De rest was zwart geworden en had 0,65 gr. aan gewigt verloren. Na behandeling met water bleven hiervan 0,898 gr. onopgelost platina terug. Het dubbelzout had dus gegeven:

Chloor	0,650
Platina	0,898
Chloorkalium	0,703.

Berekent men dit, vervolgt BERZELIUS, volgens de getallen mijner tabellen, die aan vroegere analyses tot grondslag verstreken, dan vindt men, dat in deze verbinding het platina tweemaal meer chloor bevat, dan het kalium, en dat hier derhalve 2 aeq. platina met 1 aeq. kalium verbonden zijn. Een aeq. chloorka-

(1) Waar deze proeven vermeld zijn, is ons onbekend. Welligt zijn zij niet bekend gemaakt. Wel vonden wij later daarvan door BERZELIUS nogmaals, maar toen uitvoeriger, gewag gemaakt.

lium weegt nu (volgens BERZELIUS) 1865,13 en 2 aeq. chloorplatina wegen 4201,6, zoodat derhalve het zamengestelde aeq. 6066,19 weegt. Door eene eenvoudige berekening vindt men hieruit, dat 2,251 gr. van het dubbelzout aan chloor 0,657, aan platina 0,898 en aan chloorkalium 0,696 hadden moeten geven, waaruit in vergelijking met de meêgedeelde proef volgt, dat het aeq.-gewicht van platina = 1215,23 tamelijk nadert tot hetgeen de wetenschap in 1822 leveren kon.

Dezelfde proef met 2 gr. chloorplatina-chloorkalium herhaald, gaf 0,58 chloor, 0,8 platina en 0,62 chloorkalium, wat met het vorige overeenstemt.

b). *Chloorplatina-chloornatrium*. De proeven werden op dezelfde wijze en met gelijke resultaten in het werk gesteld, dit slechts uitgezonderd, dat het dubbelzout 19,25% kristalwater gaf. Het bestond namelijk uit 1 aeq. chloornatrium, 2 aeq. chloorplatina en 12 aeq. water.

BERZELIUS voegt hierbij, dat deze methode naar zijne meening eene groote naauwkeurigheid bezit, weshalve zij ook waarschijnlijk met voordeel bij de dubbelzouten van iridium kan toegepast worden, van wiens oxyden in 1822 er nog geene geanalyseerd was.

EDMUND DAVY heeft uit zijn knal-platina door behandeling met salpeterzuur een platinaoxyde verkregen, dat op 100 d. metaal 12 d. zuurstof bevat (door eene rekeningfout wordt 11,86 d. opgegeven). Dit cijfer ligt tusschen 8,23 en 16,46. BERZELIUS vond er ook minder zuurstof in, dan in het peroxyde. Maar het knal-platina, in zoutzuur opgelost en dan door kwik gepraecipiteerd, geeft evenveel platina-metaal als het zoutzure peroxyde, volgens BERZELIUS, die zelf zegt, dat zijne onderzoekingen aangaande het oxyde slechts oppervlakkig zijn. Zij behooren dan ook eigenlijk hier niet te huis en wij vermeldden ze slechts om der volledigheds wille.

Wat de onderzoekingen van BERZELIUS aangaat, zoo verdienen de cijfers van 't eerste dubbelzout (a) vertrouwen, terwijl uit het tweede (b) geen goed aeq.-gew. kan afgeleid worden, daar het water bevat.

Maar BERZELIUS deed later zelf bepalingen aangaande het aeq.-gew. van platina op eene andere wijze.

Vooraf moge vermeld worden, dat men in 1826 het aeq. gew. weder door BERZELIUS (1) bepaald vindt, maar volgens eene geheel andere methode, namelijk door gloeiing van platinachlorure; 100 d. van deze verbinding lieten na gloeiing 73,3 d. platina achter; uitgaande nu van de formule $PtCl^2$ voor het gebruikte chlorure, zoo volgt hieruit voor het aeq.-gewicht van platina het cijfer 1215,23. Dit is de eenige bepaling, die op deze wijze verrigt is. Uit ééne bepaling zal wel geen waar aeq.-gew. kunnen afgeleid worden en terecht kwam BERZELIUS (2) dan ook in 1828 nogmaals op het aeq.-gewicht van platina terug, maar de methode, die hij volgde, werd, ofschoon dezelfde, die hij vroeger gebruikte, nu beter volbragt, daar hij b. v. het hydrogenium reinigde en met eene 3 maal grooter hoeveelheid werkte. 6,981 Gr. kalium-platinachlorure, $KCl+PtCl^2$, werden, nadat zij in eenen stroom chloor gedroogd waren, gegloeid en door waterstof gereduceerd, die door eene oplossing van sublimaat en door chloorcalcium was gezuiverd. Er ontweken 2,024 gr. chloor. Het verkregen platina woog 2,822 gr. en het kaliumzout 2,135 gr. Hierbij werd al het platina gereduceerd, het aan het platina gebonden chloor ontweek als zoutzuurgas en chloorpotassium bleef, met platina gemengd, terug. Men heeft hier dus, evenals in de bovengemelde proef (a), twee gegevens, om het aeq.-gewicht van platina te berekenen 1°. de hoeveelheid van 2 aeq. chloor (of 4 at.), die aan platina gebonden zijn en door het verlies bepaald werden; 2°. de hoeveelheid van 1 aeq. chloorpotassium, die met 1 aeq. platina overeenkomt. Volgens het eerste gegeven vindt men door berekening voor aeq.-gew. van het platina 1234,34; volgens het laatste 1232,18. Het midden is 1233,26.

FRESENIUS (3) heeft de door BERZELIUS verkregen resultaten berekend naar de aeq.-gew. van chloor en potassium = 443,2 en 488,85 volgens MARIIGNAC, en verkrijgt uit het chloor een aeq.-

(1) Pogg. Ann. 1826. B. 8. S. 177.

(2) Pogg. Ann. 1828. B. 13. S. 435. Versuche über die mit dem Platin vorkommenden Metalle etc. Kongl. Vetensk. Acad. Handl. 1828. Ann. de chim. et de phys. 1829. T. 40. p. 51, 138, 257, 337. Jahresbericht 1830. B. 9. S. 115.

(3) Quant. Chem. Anal. 1847. 2^e Aufl. S. 488.

gew. voor platina = 1238,74 en uit het chloorkalium = 1229,36, waaruit hij een gemiddelde = 1233,5 neemt.

Deze cijfers wijken nog meer van elkaâr af, dan die, welke BERZELIUS met de vroegere aeq.-gew. van chloor en potassium verkreeg. De tegenwoordige toestand der analytische scheikunde eischt eene groote reeks van proeven op de beschreven wijze verrigt, ten einde omtrent het aeq.-gew. van platina meer in het zekere te geraken.

In tijdsorde volgen proeven van BOETTGER (1), die verbindingen van zwavel en platina onderzocht en voor de verbinding, welke ED. DAVY nagegaan had, als gemiddelde uit 3 proeven vond :

75,11 platina en
24,89 zwavel.

Hij meent dus dat DAVY's praeparaat nog vrije zwavel bevat heeft. Wij zullen ook uit deze cijfers evenmin als uit die van DAVY een aeq.-gew. berekenen, omdat ook hier de formule van de zwavel-verbinding niet nauwkeurig bekend is.

Ter bepaling van het aeq.-gew. van platina heeft ANDREWS ten slotte eenen anderen weg ingeslagen (2) en kalium-platinachloride gekozen, hetwelk bij 150° C, gedroogd, door digestie met water en metallisch zink ontleed werd. Bij droogen, zelfs bij eene temperatuur boven 100°, had het zout nog 0,0055 van zijn gewigt aan vochtigheid teruggehouden. Het overvloedige zink werd door azijnzuur en dan door salpeterzuur verwijderd en het chloor in de vloeistof volgens de wijze van GAY-LUSSAC bepaald. Hij vond in drie proeven voor aeq. van het platina (H=1) 98,93—98,84—99,06, of gemiddeld 98,94 of voor O=100 een aeq.-gew. voor platina = 1236,75, derhalve iets hooger dan het aeq.-gew. door BERZELIUS bepaald en met de nieuwste aeq.-gew. van chloor en potassium berekend. De analytische data van ANDREWS zijn ons niettegenstaande onze nasporingen, evenals ook de door hem gebruikte aeq.-gew. van chloor en potassium onbekend en zijn ook niet te vinden in de *Chemical Gazette*, (zooals in vele tijdschrif-

(1) Journal f. prakt. Chem. B. 3. S. 267. LIEBIG'S Ann. 1835. B. 16. S. 207.

(2) Chem. Gaz. Oct. 1852. p. 379. n°. 239. Journal f. pract. Chem. 1852. B. 57. S. 377. Ueber die Atomgewichte des Platins und Baryums. LIEBIG'S Ann. 1853. B. 85. S. 255.

ten wordt opgegeven), waar zij verkort voorkomen onder de rubriek: *Proceedings of societies. British Association for the Advancement of Science. Meeting held at Belfast, Septemb. 1 St. 1852.*

Wij mogen er op wijzen, dat 1236,75 zeer nadert tot 1237,5 of $99 \times 12,5$. We behoeven de in het bovenstaande opgegeven aeq.-gewigten niet in een tabelletje te vereenigen, en mogen ten slotte besluiten, dat het aeq.-gew. van platina niet naauwkeurig bekend is en dat het noodig is, dat er nieuwe proeven dienaangaande in het werk worden gesteld.

X.

IRIDIUM.

Het iridium is gelijktijdig met het osmium in 1803 door TENNANT (1) in de onoplosbare rest van platina-erts ontdekt, nadat COLLET-DESCOTILS (2), evenals ook FOURCROY en VAUQUELIN (3) vroeger daarin wel een metaal meenden te bespeuren, maar het iridium en het osmium als één metaal beschouwden.

Er bestaat ééne tamelijk goede aeq.-gew. bepaling van iridium en wel door BERZELIUS in 1828 verrigt.

Voordat wij die echter vermelden, mogen wij ter loops meê-

(1) Phil. Transact. 1804 p. 411. GEHLEN's Journ. B. 5. p. 166. TROMMENDORFF, B. 14. S. 28, 48, 62. GILBERT, B. 19. S. 118. NICHOLSON's Journ. 1804. p. 220.

(2) Ann. de chim. T. 48. p. 153. GEHLEN's Journ. B. 2. S. 73.

(3) Ann. de chim. T. 50. p. 5. GEHLEN's Journ. B. 3. S. 262.

deelen, dat VAUQUELIN eene zwavel-verbinding onderzocht, en dat THOMSON trachtte, op zijne wijze het aeq.-gewicht. van iridium te bepalen.

VAUQUELIN (1) geeft in eene uitvoerige verhandeling over het iridium en het osmium alleen op, dat 100 d. metaal $33\frac{1}{3}$ d. zwavel opnemen, maar daar niet bekend is, welke zwavel-verbinding op die wijze ontstaat, voert deze proef ons tot geen bepaald resultaat.

Het aeq.-gew. van het iridium werd in 1826 door THOMSON (2) nagegaan door een bepaald gewigt iridiumchloride te gloeijen en het overblijvende iridium te wegen. 100 Gr. kristallijn chloride werden in eene kleine retort van groen glas twee uren lang aan de roode gloeihitte blootgesteld. Zonder van aanzien of hunne volkomene oplosbaarheid in water te veranderen, werd er toch een merkbare chloorreuk vrij en verloren zij 2,625 gr. in gewigt. THOMSON houdt dit voor zuiver watervrij iridiumchloride. 82,5 Grein watervrij iridiumchloride verloren door gloeijing in eenen platina kroes in een' windoven 45,0 grein en lieten 37,5 zuiver iridium-metaal terug, zoodat het chloride zamengesteld schijnt te zijn uit :

Iridium . . .	3,75
Chloor . . .	4,5
	8,25.

Daar nu het aeq. van het chloor volgens hem 4,50 is en de samenstelling van het gegloeide zout IrCl , zoo verkrijgt hij als aeq.-gewicht van iridium het getal 3,75. Twee andere proeven gaven hem voor aeq.-getal dergelijke resultaten.

Eenmaal vond hij eene hoogere, eenmaal eene lagere waarde, gemiddeld bleven 3,88 grein iridium van 8,25 zout terug, dat dus zeer overeenstemt met het aangegeven cijfer volgens THOMSON. Wij verwijzen echter tot hetgeen wij bl. 10 en 11 aangaande THOMSON'S onderzoekingen meêdeelden, en behoeven hier niet

(1) Zie in SCHWEIGGER'S Journal 1818. B. 24. S. 21. Ann. de chim. T. 89. p. 150.

(2) SCHWEIGGER'S Journal, 1826. B. 47. S. 55. Analyse des Iridiumerzes von THOMSON. Dito dito S. 59. Versuch das stöchiometrische Gewicht des Iridiums zu bestimmen von THOMSON. Ook in : Ann. of philos. Jan. 1826. S. 17 en in Magazin f. Pharmacie, B. 16. S. 353.

uitvoeriger te spreken over analyses van een zout, waarvan eene toevallige hoeveelheid (zooals THOMSON het voorstelt) = 82,5 grein bij gloeiing juist 45,0 gr. chloor zou verliezen, welk laatste cijfer het aeq.-gew. volgens THOMSON uitdrukt.

In 1828 bepaalde BERZELIUS (1) het aeq.-gewicht van iridium op de volgende wijze. Zwartkalium-iridiumchloride, $KCl + IrCl^3$, werd in eenen stroom van chloorgas zacht gegloeid, totdat er geene vochtigheid meer zichtbaar was, daarna gewogen en in eenen stroom van waterstof gegloeid. 100 D. zout verloren daardoor 29,00 d. chloor.

Het chloorkalium werd in water opgelost en zijn gewigt bepaald, evenals ook het gewigt van het onopgelost gebleven metaal, hetwelk vóór het wegen in waterstofgas gereduceerd werd. Wij vinden evenwel geen dezer gewigten opgegeven.

BERZELIUS neemt nu voor aeq.-getal van het chloor het cijfer 442,6 en voor potassium het cijfer 489,916 aan, en berekent met behulp daarvan voor iridium een aeq.-gew. = 1233,499. Neemt men evenwel voor chloor met MARIGNAC een aeq.-gew. = 443,2 en voor potassium = 488,85, dan wordt dat van het iridium = 1232,080.

BERZELIUS vond voor platina door eene proef, op dezelfde wijze in het werk gesteld, bijna hetzelfde aeq.-gew. en besluit uit zijne bepalingen, dat het iridium en platina, evenals nikkel en kobalt, aeq.-gew. bezitten, die ongeveer of volkomen gelijk aan elkaâr zijn.

Evenwel moeten wij nog vermelden, dat BERZELIUS opgeeft, dat hij het iridium niet volkomen van osmium bevrijd heeft; maar daar dit metaal ongeveer hetzelfde aeq.-gew. als het iridium bezit, zoo kan een gering gehalte daarvan in het iridium-zout geenen merkbaaren invloed op het chloorgehalte uitoefenen.

Ten slotte mogen wij er op indachtig maken, dat het thans geldige aeq.-gew. van iridium op ééne bepaling van het gehalte aan chloor in kalium-iridiumchloride berust en dat tot eene

(1) Pogg. Ann. 1828. B. 13. S. 435. Versuche über die mit dem Platin vorkommenden Metalle, und über das Verfahren zur Zerlegung der natürlichen Platinlagerungen oder Platinerze. Kongl. Vetensk. Acad. Handling 1828. Ann. de chim. et de phys. 1829. T. 40. p. 51, 138, 257, 337. Jahresber. 1830. B. 9. S. 115.

naauwkeurige kennis daarvan voorzeker meerdere proeven wenschelijk zijn (1).

XL

PALLADIUM.

Het palladium werd in 1803 door WOLLASTON (2) ontdekt en onderzocht. Hij gaf eene zekere hoeveelheid zonder zijnen naam te noemen aan eenen koopman in mineralen in London, FORSTNER. Men hield het metaal vrij algemeen voor platina, door middel van kwik verwerkt, volgens de door MUSSIN-PUSCHKIN voorgeslagen methode. CHENEVIX maakte daarop bekend, dat hij palladium kunstmatig bereid had. De bewering van CHENEVIX (3), dat het eene verbinding van platina en kwik zijn zou, werd evenwel door VALENTIN ROSE en GEHLEN (4), door TROMMSDORFF (5) en WOLLASTON (6) weêrlegd en het bleek ook later,

(1) In 1846 vergeleek Dr. c. CLAUS het iridium met het ruthenium, maar geeft geene analyses op, waaruit een aeq.-gew. te berekenen is. Zie Pharm. Centralblatt 1846. S. 817. Ann. de Chem. u. Pharm. B. 59. S. (234—260). Journ. de chim. et de pharm. 3^e Ser. T. 11. p. 76, 137.

(2) TROMMSDORFF, B. 14. S. 29, 76. GILBERT, B. 14. S. 126.

(3) Phil. Transact. 1803. p. 4. GEHLEN, B. 1. S. 174. NICHOLSON'S Journ. 1804. Vol. 7. p. 85, 176.

(4) GEHLEN, B. 1. S. 529.

(5) GEHLEN, B. 2. S. 238.

(6) Phil. Transact. 1804. p. 419. 1805. p. 316. GEHLEN, B. 5. S. 175. N. GEHLEN'S Journ., B. 1. S. 231.

dat CHENEVIX eene verbinding van platina, silicium en borium voor palladium gehouden had.

BERZELIUS heeft vooral de kennis omtrent het palladium en het aeq.-gew. daarvan uitgebreid. Voordat wij zijne onderzoekingen vermelden, mogen we eerst (ofschoon alleen eene daarvan vóór de proeven van BERZELIUS in het werk gesteld werd), bepalingen van VAUQUELIN aangaande eene zwavel-verbinding en eene poging van THOMSON, om het aeq.-gew. van palladium te leeren kennen, laten volgen.

VAUQUELIN (1) geeft in een uitvoerig stuk over eenige eigenschappen en verbindingen van palladium alleen op, dat het palladiumoxyde, goed uitgewasschen en zooveel mogelijk in zachte warmte gedroogd, 20% zuurstof verliezen en metallisch worden zou, waarop HILDEBRANDT terecht opmerkt, dat deze opgave niet juist zijn kan.

Verder vond VAUQUELIN het sulphuretum palladii zamengesteld in 100 d. uit :

Palladium	80,78
Zwavel	19,22

of uit 100 d. metaal en 23,8 zwavel, waaruit voor aeq.-gewicht van palladium voor $S=200$ volgt het getal 840,3, als wij zwavelpalladium door PdS voorstellen. Maar over dit getal behoeven wij niet verder te spreken.

In 1826 deed ook THOMSON (2) eene proef ter bepaling van het aeq.-gewicht van palladium. Hij zegt er zelf van, dat hij te weinig bezat, om tot zekere resultaten te komen, ofschoon zij die van BERZELIUS (*Essai sur la théorie des prop. chim.* p. 137), zeer nabij komen, waar voor aeq.-gewicht het cijfer 1407,5 wordt opgegeven. Hij analyseerde het dubbelzout van chloorpalladium en chloorpotassium, en vond daarvoor:

Palladiumoxyde	30,52	} 5,555 = 1 aeq. chloorpalladium	12,625
Zoutzuur	2,035		
Potasch	2,64	} 4,166 = 1 » chloorpotassium	10,625
Zoutzuur	0,526		
Water	0,279 = $\frac{2}{5}$	» water	0,675
	10,000		23,925.

(1) SCHWEIGGER's Journ. 1814. B. 11. S. 265. Abhandlung über das Palladium und Rhodium. Annales de chimie, 1813. T. 88. p. 167.

(2) SCHWEIGGER's Journ. 1826. B. 47. S. 64.

De proeven, waarbij door oplossen van palladiumoxyde in zoutzuur en verhitten van het gedroogde overblijvende een chloride werd gevormd en daaruit het aeq.-getal van palladium werd berekend, gaven geene voldoende resultaten, ofschoon zij toch steeds het cijfer 7 als het meest waarschijnlijk deden kennen.

Aannemende voor het aeq.-gewicht van chloor 4,50 en voor dat van potassium insgelijks een veelvoud van 1,25, verkrijgt hij voor aeq.-gewicht van palladium 7,00 of (voor $O=100$) 875.

Wij wijzen den lezer op het toevallige, dat de cijfers van THOMSON altijd op 25, 50 of 75 eindigen en gaan over tot betere bepalingen, welke niet onder bepaalde vooronderstellingen geschieden, zooals die van THOMSON, die vooraf scheen te bepalen, wat hij vinden moest.

BERZELIUS (1) heeft 6 gram fijn palladium en 1 gr. zwavelpoeder vermengd en in een zeer klein glazen kolfje verhit, tot dat de overvloedige zwavel vervluchtigd was. Er waren 0,2815 gr. zwavel opgenomen. Hij voegde weder zwavel bij, maar verkreeg geene aanwinst in gewicht. Derhalve namen 100 d. palladium 28,15 d. zwavel op (2). Door sterke warmte verliest zwavelpalladium al de zwavel en geeft zuiver palladium.

Maar BERZELIUS zocht ook regtstreeks naar de hoeveelheid zuurstof, die in palladiumoxyde kon bevat zijn. Hij bezigde dezelfde methode, die hij ook bij goudoxyde en platinaoxyde in toepassing gebragt had. Zoutzuur palladiumoxyde (chloorpalladium), hetwelk 1 gr. palladium bevatte, werd met 2 gr. kwik in eenen porceleinen kroes, onder voortdurend omroeren met een glazen staafje, 2 uren kokend gedigereerd en buitendien het verkregen grijze metaalpoeder nog 12 uren zachter gedigereerd. De kleur van het vocht wees aan, dat al het palladium nog niet afgescheiden was, dat derhalve niet al het chloor tot zoutzuur kwikoxydule (chloorkwik) kon verbonden zijn. Het vocht liet bij filtratie een

(1) SCHWEIGER, 1813. B. 7. S. 43. Versuch die chem. Ansichten etc. zu rechtfertigen. In GILBERT, 1812. B. 42 (12). S. 276. komt in : Zwei Schreiben von BERZELIUS an Prof. GILBERT voor, dat 100 d. palladium 14,12 d. zuurstof en 28,3 d. zwavel opnemen.

(2) Dezelfde proef deelt BERZELIUS meê in POGG. Ann. 1826. B. 8. S. 180. Ueber die Bestimmung etc. en berekent daaruit een aeq.-gew. = 714,60, in de vooronderstelling, dat het oxyde is = PdO.

donker-grijs metaal-poeder achter, hetwelk 1,441 gr. en derhalve meer dan het opgeloste palladium bedroeg. BERZELIUS deed het poeder in eene kleine retort en verhitte deze $\frac{1}{2}$ uur lang tot de kersroode gloeihitte. In den hals der retort werden eerst waterdampen aangeslagen en later eenige kogeltjes kwik, die weldra in hoeveelheid niet meer toenamen. Door uitdrijving van het water had de kleine toestel 0,006 gr. aan gewigt verloren en nadat het kwik verwijderd was 0,118 gr. De hoeveelheid kwik was dus 0,112 gr. geweest. De in de retort blijvende rest was nog onveranderd. BERZELIUS deed haar in eenen platina kroes en hield dezen gedurende een half uur wit gloeiend. Hij verkreeg nu eene zamen gebakken, wit-graauwe, metaal-glanzende massa, welke 0,7073 gr. woog en door nieuw gloeijen niet meer aan gewigt verloor.

De 1,441 gr. verkregen graauw metaal-poeder waren derhalve uit 0,7073 gr. palladium, 0,006 gr. water, 0,112 gr. mechanisch aanhangend, en 0,6157 met het palladium scheidkundig verbonden kwik zamengesteld. Van de gebezigde hoeveelheid kwik waren dus 0,7277 gr. niet opgenomen en 1,2723 gr. ter reductie van 0,7073 gr. palladium verbruikt. Volgens deze proef zouden dus 100 d. kwik 55,6 d. palladium reduceren, of 100 d. palladium nemen 14,209 d. zuurstof op. Het palladiumoxyde moet dus bestaan uit :

Palladium	87,56	100,000
Zuurstof	12,44	14,209
	<u>100,00.</u>	

Het aeq.-gew., dat wij hieruit kunnen berekenen, is = 703,77. BERZELIUS zegt, dat hij niet weet of het cijfer, dat uit het onderzoek van zwavelpalladium voor het zuurstofgehalte van palladiumoxyde volgt (namelijk 14,056% voor S = 201,16, waaruit een aeq.-gew. = 711,43 kan afgeleid worden) beter of minder goed is dan het zoo even opgegevene. Maar in elk geval is BERZELIUS van meening, dat hij tot zijne proeven eene te kleine hoeveelheid stof bezigde, om op groote naauwkeurigheid aanspraak te kunnen maken.

Omstreeks het jaar 1818 bepaalde BERZELIUS (1) het aeq.-gew.

(1) SCHWEIGGER's Journ. 1818. B. 22. S. 327. BERZELIUS, Gewicht der

van dit metaal door oxydatie van eene gewogen hoeveelheid palladium door het in eenen platina kroes met bijtende kali en een weinig salpeter te verbranden, waardoor het palladium ge-oxydeerd werd. Men verkrijgt dan volgens BERZELIUS een kastanje-bruin oxyde, dat kali bevat, maar in zoutzuur oplost, zonder chloor te ontwikkelen en de gewone zoutzure (chloor) verbinding vormt. Hij vond, dat 100 d. Pd zich met 14,209 d. zuurstof tot een oxyde verbonden, waarvoor hij meent de formule PdO^2 te mogen vaststellen. Hieruit berekende hij een maatdeel (aeq.) van palladium = 1407,56.

Neemt men evenwel voor het oxyde de formule PdO, dan vindt men een aeq.-gew. = 703,78.

Maar behalve in de genoemde onderzoekingen bepaalde BERZELIUS (1) in 1828 te gelijk met de aeq.-gewigten van eenige andere metalen die van de platina-groep en derhalve ook dat van het palladium. Hij onderwierp daartoe weder het dubbelzout van chloorpalladium en chloorpotassium aan eene analyse. Het zout werd evenals het overeenkomstige platina-zout behandeld en gedroogd. BERZELIUS berekende het aeq. getal alleen uit het terugblijvende chloorpotassium, omdat het chloorgehalte moeilijk met volkomen zekerheid kan bekend worden, daar het zout, bij zachte warmte gedroogd, water bevat en, sterk verhit, zoutzuur verliest, terwijl er palladiumoxyde gevormd wordt.

1^e Proef. 1,757 Gr. KCl, PdCl, voor het wegen tot smeltens toe verhit, gaven door reductie met waterstof

0,373 Cl
0,575 Pd en
0,809 KCl.

2^e Proef. 2,606 Gr. KCl, PdCl, in eenen stroom drooge lucht sterk verwarmd, maar niet tot smeltens toe verhit, gaven

elementaren Maastheile, u. s. w. Aus dem Engl. übersetzt mit Anmerk. von Dr. BISCHOF.

(1) POGG. Ann. 1828. B. 13. S. 435. Versuche über die mit dem Platin vorkommenden Metalle, und ueber das Verfahren zur Zerlegung der natürlichen Platinlegirungen oder Platinerze. Kongl. Vetensk. Acad. Handling 1828. Ann. de chim. et de phys. 1829. T. 40. p. 51, 138, 257, 337. Jahresber. 1830. B. 9. S. 125.

0,563 gr. Cl
 0,851 » Pd en
 1,192 » KCl.

Voor het genoemde dubbelzout als samenstelling aannemende $KCl+PdCl$, zoo volgt uit de eerste proef, dat het aeq.-getal van palladium gelijk zou zijn aan 664,61, terwijl uit de tweede proef volgt, dat het zijn zou 665,84 en gemiddeld derhalve = 665,23. Uit het ontweken chloor berekent men het aeq.-gewicht op 669,69. Het gemiddelde uit deze drie proeven geeft 666,71. BERZELIUS meent echter, aan het getal 665,84 het meeste vertrouwen te kunnen schenken.

Wanneer men voor chloor het aeq.-gew. = 443,2 en voor potassium een aeq.-gew. = 488,94 met MARIGNAC aanneemt, volgt er uit de 2^{de} analyse van BERZELIUS een aeq.-gew. = 662,54, zooals FRESSENIUS (1) berekend heeft.

Het valt evenwel niet te ontkennen, dat er tusschen de gevonden cijfers nog al verschil bestaat. De door hem gevolgde methode is verreweg te verkiezen boven de beide vroeger gebezigten, maar er zijn toch bronnen van fouten en het ware der wetenschap voordeelig, als eens eene grootere reeks van proeven op dezelfde wijze in het werk gesteld werd, daar wij regt hebben tot het besluit, dat het aeq.-gew. van palladium nog niet zoo juist bekend is, als de middelen der analytische scheikunde dat thans mogelijk maken.

(1) Quantit. Chem. Ann. 1847. 2^{te} Aufl. S. 487.

XII.

RHODIUM.

Het rhodium werd in 1804 door WOLLASTON (1) ontdekt en later door BERZELIUS nauwkeurig nagegaan, die er drie malen een aeq.-gewicht van bepaalde.

Vóórdat BERZELIUS onderzoekingen omtrent het rhodium verrigtte, onderzocht VAUQUELIN (2) eenige verbindingen van het rhodium, maar geeft alleen deze cijfers op, dat 100 d. sulphuretum rhodii zouden bestaan uit 80 d. rhodium en 20 d. zwavel, waaruit voor aeq.-gewicht van rhodium zou volgen het cijfer 800, als men voor aeq.-gewicht der zwavel 200 en voor sulphuretum rhodii de formule RhS aanneemt.

BERZELIUS, die in 1812 van WOLLASTON eene genoegzame hoeveelheid rhodium verkreeg, beproefde de bepaling van het aeq.-gewicht (3) eerst door natrium-rhodiumchloride met behulp van kwik te reduceren. Dit mislukte echter en evenzoo de oxydatie van rhodium met salpeterzuur of koningswater. Ook was hij niet bij magte, om eene onmiddellijke verbinding van rho-

(1) Phil. Transact. 1804. GEHLEN'S Journ. B. 5. S. 175. TROMMSDORFF, B. 14. S. 27, 69. GILBERT, B. 19. S. 126, 255. NICHOLSON'S Journ. Vol. 10. p. 34. Ann. de chimie, T. 52. p. 51.

(2) SCHWEIGGER, 1814. B. 12. S. 265. Abhandlung über das Palladium und Rhodium. Annales de chimie, 1813. T. 88. p. 167.

(5) SCHWEIGGER Journ. 1818. B. 22. S. 317. BERZELIUS, Gewicht der elementaren Maassteile u. s. w. Aus dem Engl. übersetzt mit Anm. vom Dr. BISCHOF. Overgenomen uit de Annals of phil. Vol. 3. p. 52, 93, 244, 353. Later in SCHWEIGGER, 1818. B. 23. S. 277. Meêgedeeld door BERZELIUS in: Versuche, die Zusammensetzung verschiedener anorg. Körper näher zu bestimmen. Uit het 4^e deel der Afh. i Physik, Kemi och Mineralogie, waarin eenigzins andere cijfers voorkomen.

dium met zwavel te vormen; de zwavel destilleerde over, zonder dat het rhodium werd aangetast. Daarop sloeg hij eenen anderen weg in; hij smolt namelijk rhodium met bijtende potasch en salpeter in eenen platina kroes; daardoor werd het rhodium geoxydeerd en verbond zich als oxyde met potasch; dit oxyde noemde BERZELIUS oxydum rhodium. Met zoutzuur behandeld, werd deze potasch-verbinding ontleed; er ontstond eene oplosbare verbinding van rhodium met chloor.

BERZELIUS droogde 1,48 d. van dit zout in eenen platina kroes. Na eenige uren digestie met zoutzuur, werd het vocht afgezonderd, tot droog uitgedampt en de rest zwak verhit bij de roode gloei-hitte, daarna in water opgelost. De oplossing was zwak rood gekleurd en gaf bij uitdamping 0,37 gr. zoutzure kali (d. i. chloor kalium). Het onoplosbare gedeelte van het aldus behandelde oxyde woog 1,433 gr.

1,27 Gr. van deze onoplosbare verbinding werden boven eene alcoholvlam in eenen platina kroes gedroogd, waardoor 0,014 gr. verloren werden. De overige 1,256 gr. werden nu door hevig gloeijen van één uur lang gereduceerd; er bleef 0,97 gr. metallisch rhodium terug. Bij eene tweede proef verloren 100 d. van hetzelfde zout 22,77% aan gewigt; beide resultaten komen zeer wel met elkander overeen.

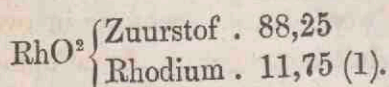
BERZELIUS (die de chloorverbinding nog steeds volgens zijne theorie voor eene verbinding van zoutzuur en oxyde hield) geeft nu voor de samenstelling van dit zout, volgens de aangehaalde proeven, het volgende:

Zoutzuur	17,626	
Rhodiumoxydule	{ O 5,144 }	82,374 (1),
	{ Rh 77,230 }	
en voor die van het rhodiumoxydule (RhO)		
Rhodium	93,756	
Zuurstof	6,244 (2).	

(1) In SCHWEIGGER B. 22. S. 320 staat :
 Zoutzuur 17,5544
 Rhodiumoxyde 82,4456
 100,0000.

(2) In SCHWEIGGER B. 22. S. 321 staat :
 Rhodium 93,712 100,00
 Zuurstof 6,288 6,71.

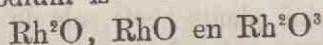
Door redenering en berekening komt BERZELIUS verder tot de kennis van de samenstelling van het oxyde, zooals het met potasch verbonden door smelten van rhodium met potasch en salpeter wordt verkregen. Hij geeft voor de samenstelling het volgende op:



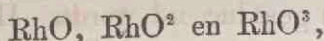
Uit de samenstelling van het rhodiumoxydule, waarvan de formule RhO wordt aangenomen, volgt het aeq.-gewicht van rhodium = 1490,31.

Bovendien is er nog, volgens BERZELIUS, een derde oxyde RhO^3 , dat hij oxydum rhodicum noemt en dat verkregen wordt door praecipiteren van natrium-rhodiumchloride met potasch.

We behoeven over deze analyses niet uitvoeriger te spreken, omdat BERZELIUS ze later zelf afkeurde. Reeds in 1826 kwam hij (2) op het aeq.-getal van het rhodium terug. Hij zegt, dat hij het voor waarschijnlijker houdt, dat de samenstelling der 3 oxyden van het rhodium is



en niet:



zooals hij vroeger meende.

De voornaamste oorzaak van deze verandering ligt in de betrekking tusschen de soortelijke gewigten van platina en rhodium. Wanneer deze formules Rh^2O enz. nu eenmaal zijn aangenomen, zoo volgt uit 'eene analyse van chloorrhodium RhCl (100 d. ClRh gaven 77,23 Rh bij gloeiing) voor het aeq.-gewicht van het rhodium het getal 750,65.

Voordat wij het derde onderzoek van BERZELIUS vermelden, moeten wij nog opteekenen, dat in 1826 het aeq.-gewicht van dit metaal mede door THOMSON (3) bepaald werd door eene analyse van natrium-rhodiumchloride.

(1) In SCHWEIGGER B. 23. S. 290 staat :

Rhodium	11,85
en Zuurstof	88,25,

wat dus niet 100,00, maar 100,10 bedraagt.

(2) POGG. ANN. B. 8. S. 177. Ueber die Bestimmung der relat. Anzahl von einfachen Atomen in chem. Verbind.

(3) SCHWEIGGER, 1826. B. 47. S. 62. Versuch das stöchiometrische Gewicht

100 Grein van dit zout in water opgelost, werden door NH^3 gepraecipiteerd, terwijl er gezorgd werd, dat er geene overmaat van dit reactief voorhanden was. Het gewasschen en gedroogde praecipitaat bedroeg 26,07 grein.

Volgens eene tweede proef werden 100 grein van hetzelfde zout opgelost; er werd daarna zoutzuur in overvloed bijgevoegd en daarna door zink het rhodium uit de oplossing neêrgeslagen. Hij verkreeg 19,1 grein rhodium. Derhalve schijnt het oxyde te bestaan uit:

Rhodium 19,1 of 5,486

Zuurstof 6,97 » 2,

waaruit kan afgeleid worden, dat het aeq.-gewicht van rhodium 5,5 is en dat het door opname van 2 aeq. zuurstof in het gele oxyde = 7,5 veranderd is.

Hierop werden 28,625 gr. van het zout in eene kleine retort van groen glas langzamerhand tot aan de roode gloeihitte verwarmd, en zoo lang daarmee voortgegaan, totdat er geene waterdampen meer ontweken. Zoo behield het zijne oplosbaarheid volkomen, wat geenszins plaats heeft, als de bewerking in metalen vaten geschiedt, daar dan het zoutzuur vervluchtigt en een deel van het rhodium gereduceerd wordt. Het verlies aan water bedroeg 9 grein. In water opgelost en met ammoniak op de opgegeven wijze gepraecipiteerd, werden 7,5 grein van het gele oxyde verkregen. 14,5 Grein bedroeg de rest uit keukenzout en salmiak van de tot droog uitgedampde gepraecipiteerde vloeistof. Na sublimatie van de salmiak bleven er 7,5 grein terug, 7 grein was alzoo het verlies.

De salmiak bestaat nu volgens THOMSON uit:

1 aeq. Zoutzuur . 4,625

1 » Ammoniak 2,125

6,750.

De nog ontbrekende 0,25 gr. waren klaarblijkelijk niets dan water. Nu echter is het zoutzuur van deze salmiak met het rhodiumoxyde verbonden geweest en was dus het zout zamengesteld uit:

des Rhodiums zu bestimmen von THOMSON. Ook in : Ann. of philosoph.
V. 1. p. 460. Magazin für Pharmacie, B. 16.

Geel rhodinmoxyde	7,5
Zoutzuur	4,625
Keukenzout	7,5
Water	9,0
	<u>28,625.</u>

Dit komt overeen met :

1 aeq. Zoutzuur rhodiumoxyde	12,125
1 » Keukenzout	8,625
1 » Water	7,875
	<u>28,625,</u>

want 1 aeq. water behoort zeker tot het keukenzout. Beide proeven bevestigen dus elkaâr.

Volgens deze proeven bevat het rhodiumoxyde op 26,07 d. 19,1 rh. en 6,97 zuurstof, of op 7,486 d. 5,486 Rh en 2,000 zuurstof. Voor de zamenstelling van dit oxyde de formule RhO^2 aannemende, zou men dus als aeq.-gewicht moeten verkrijgen $5,487 \times 100$, maar THOMSON stelde korthedshalve $5,5 \times 100$ (!).

In 1828 werd de zaak van het aeq.-gewicht van het rhodium nogmaals door BERZELIUS (1) opgevat. De methode, die hij gebruikte, om het aeq.-gewicht van rhodium te bepalen, was dezelfde als die, welke hij tot het bepalen der aeq.-gewigten van platina, iridium, enz. had aangewend.

Fijn gewreven rhodium werd met chloorpotassium of chloornatrium in een' stroom van chloorgas gegloeid. Dit geschiedde in eene barometerbuis, die aan het einde tot eenen bol was uitgeblazen; terwijl de buis boven eene alcoholvlam eenige uren werd verhit, werd het daarin bevatte mengsel aanhoudend door eenen stroom chloorgas omringd. Daarna werd de massa met water uitgetrokken, gefiltreerd, de roode oplossing met alcohol geprecipiteerd en het daardoor verkregen dubbelzout ter verwijdering van het overvloedig toegevoegde NaCl of KCl met alcohol van 0,84 s. gew. uitgewasschen, waarin het, zoo het eens in vasten toestand is afgezet, onoplosbaar schijnt te zijn. Er werden 2 reeksen van proeven verrigt, een met een natrium-, de andere met een kalium-zout. De gevolgde methode was deze:

(1) Pogg. Ann. 1828. B. 13. S. 435. Versuche über die mit dem Platin vorkommenden Metalle etc. Kongl. Vetensk. Acad. Handling 1828. Ann. de chim. et de phys. 1829. T. 40. p. 51, 138, 257, 337.

Het dubbelzout werd gedroogd, in een daartoe geschikt apparaat gewogen en in een' stroom van waterstofgas verhit. Dit gas was vooraf door eene sterke oplossing van kwik, waarmede een stuk linnen bevochtigd was, gevoerd en daarna over chloorcalcium; er werd rhodium gereduceerd; chloor ontweek als ClH en KaCl of NaCl bleef met het metallische rhodium terug. Er was zoo lang waterstof doorgevoerd; totdat het uitstroomende gas op een met ammoniak bevochtigd staafje gevoerd, geenesalmiakdampen meer gaf. Na bekoeling was er eenig water gevormd. Om dit te verdrijven, werd een stroom van drooge lucht doorgevoerd, waardoor het ontweek. Daarop werd het verlies in gewigt bepaald, waaruit het chloorgehalte van het chloorrhodium volgde. Het mengsel van rhodium en NaCl of KaCl werd weder met water uitgeloozd, het doorgeloozen vocht uitgedampt en gewogen op een klein en gewogen filtrum van fijn papier, waarvan het aschgehalte bekend was. Het metaal werd zoo lang met kokend water uitgewasschen, totdat het doorloopende vocht bij verdamping, geenen reuk achterliet. Daarop werd het metaal met het filtrum gedroogd, in eenen zeer kleinen en ligten platina kroes gedaan en gegloeid, totdat het filtrum geheel verbrand was. Daarna werd de kroes gesloten met een deksel, waardoor een stroom waterstofgas kon gevoerd worden en daarna verhit. Nadat het metaal zoo ver bekoeld was, dat het niet meer werd geoxydeerd, werd het deksel weggenomen en het nog aanwezige waterstofgas ontsnapte. Daarna werd het gewogen. De chloor-alcaliën werden bij de analyses niet altijd dadelijk gewogen, maar later door aftrekking bepaald, daar de eerst genomen proeven bewezen, dat de som van het verkregen metaal en chloormetaal steeds gelijk was aan de hoeveelheid van het oorspronkelijk verkregen mengsel. Op deze wijze werden de volgende uitkomsten verkregen.

a. *Natrium-dubbelzout.*

1). 0,434 Gr. watervrij natrium-rhodiumchloride verloren bij reductie 0,118 Cl; de overblijvende stof bestond uit 0,117 Rh en 0,199 NaCl.

2). 0,415 Gr. van ditzelfde zout verloren 0,114 Cl; 0,113 Rh en 0,188 NaCl bleven over.

3). 1,204 Gr. verloren 0,3325 chloor: het terugblijvende werd tot een ander doeleinde gebruikt.

Deze analyses, ofschoon met te kleine hoeveelheden gedaan, om het aeq.-gewicht met zekerheid te kunnen bepalen, zijn echter voldoende om aan te toonen, dat in het aangewende dubbelzout evenveel chloor met het natrium als met het rhodium is verbonden en dat het bestond uit 1 aeq. chloornatrium en 1 aeq. chloorrhodium.

b. *Kalium-dubbelzout.*

Het kalium-dubbelzout, dat door uittrekken met alcohol van chloorkalium goed was bevrijd, gaf bij ontleding de volgende resultaten :

1). 3,146 Gr. van het in chloor bijna tot gloeijens toe verhitte zout gaven 0,930 Cl (als verlies); 0,912 Rh en 1,304 NaCl waren in het overblijvende aanwezig.

2). 1,3 Gr. watervrij zout gaven 0,3635 Cl (als verlies), 0,358 Rh en 0,515 NaCl.

Uit deze proeven blijkt, dat het chloor in het chloorrhodium bevat, $1\frac{1}{2}$ maal zooveel bedraagt als het chloorgehalte van het chloorkalium. Neemt men dus als zamenstelling van het dubbelzout aan de formule $KCl^2 + RhCl^3$ of $KCl + Rh^2Cl^3$ en berekent men uit de 1^e proef volgens deze laatste formule het aeq.-gewicht van het rhodium, zoo verkrijgt men uit de betrekking tusschen chloor en rhodium 651,12, uit de betrekking tusschen rhodium en chloorkalium 652,27; het gemiddelde hieruit is 651,695; uit de tweede proef verkrijgt men 651,15. Het gemiddelde van dit cijfer en het vroeger gemiddelde is = 651,4, welk getal BERZELIUS voor waarschijnlijk het ware houdt.

In zijn *Lehrbuch* (1) geeft BERZELIUS alleen de eerste proef van het kalium-dubbelzout op en berekent daaruit naar het chloorkalium een cijfer 651,924 en uit het chloor = 652,05. Het gemiddelde hieruit is = 651,962. Bij deze berekeningen zijn voor kalium en chloor de cijfers 488,85 en 443,2 van MARIIGNAC gebezigd.

Ofschoon er eene groote overeenkomst tusschen de proeven van BERZELIUS bestaat, valt het evenwel niet te ontkennen, dat eene herziening hier evenals bij alle metalen der platina-groep wenschelijk mag geacht worden.

(1) *Lehrbuch*, 5^{te} Aufl. B. 3. S. 1214.

Wij gaan hier eene slechte analyse van BIEWEND (1) van het dubbelchloride voorbij en vermelden ten slotte, dat RÜCKER (2) aangetoond heeft, dat BERZELIUS in zijn *Lehrbuch* (B. 3. S. 1214) eene rekenfout begaan heeft. Hij zegt ter aangehaalde plaatse :

»Atomgewicht van het rhodium = 651,987, want het gemiddelde getal uit 652,05 en 651,924 is :

$$\frac{1303,974}{2} = 651,987,$$

(1) Wij willen die analyse, waaruit, zoo zij goed verrigt was, wel eenige contrôle zou kunnen afgeleid worden, hier laten volgen.

EDUARD BIEWEND, (*Analyse des Rhodiumchloridnatrium, und über eine neue Rhodiumverbindung.* Journ. f. prakt. Chemie, 1838. B. 15. S. 126), heeft het goed gereinigde gekristalliseerde dubbelchloride geanalyseerd, maar zegt zelf, dat hij daarbij niet de grootst mogelijke nauwkeurigheid trachtte te bereiken.

Hij vond 19,4% water, 25,657% chloor door waterstof-ontleding bij verlies (BIEWEND zegt zelf, dat de ontwijkende chloorwaterstof onvolkomen werd opgevangen) en in het overblijvende 13,16% chloorsodium.

Hij had 0,304 gr. geanalyseerd en vond daarin :

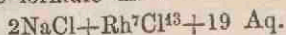
0,059 gr. water
0,078 „ chloor (van 't rhodium)
0,024 „ chloor {
0,016 „ sodium }
0,127 „ (verlies) rhodium

0,304 gekr. natrium-rhodiumchloride.

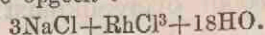
Hij berekent hieruit in procenten het volgende, waarnaast wij de analyse van BERZELIUS zullen plaatsen, waarvan zijne resultaten zeer afwijken :

	BIEWEND.	BERZELIUS.
Water	19,4	30,00
Chloor	26,0	19,24
Rhodium	41,3	18,88
Chloor	8,0	19,24
Natrium	5,3	12,64.

BIEWEND berekent er de formule uit :



terwijl BERZELIUS de formule opgeeft :



BERZELIUS zegt hiervan, (*Jahresber.* 1840. B. 19. S. 268) : Diese Formel ist ein Criterium, nicht so wohl für die Analyse, als vielmehr für den Chemiker, dem etwas mehr Gründlichkeit und Übung und weniger Anmaasung zu wünschen wäre.

(2) Journ. f. pract. Chemie, 1852. B. 57. S. 58, 59, Berichtigung einiger Fehler in den von BERZELIUS berechneten Atomgewichtszahlen.

hetwelk nader bij het cijfer 652 komt, dan 651,962, wat BERZELIUS opgeeft.

E. SCHNEIDER heeft dit eveneens gevonden (1).

Het thans gebruikelijke aeq.-gew. van rhodium = 651,987 (in plaats van 651,962), is afgeleid uit proeven, in 1828 door BERZELIUS verrigt.

XIII.

OSMIUM.

Het osmium is in 1803 door SMITHSON TENNANT (2) ontdekt, te gelijkertijd met iridium, zooals wij bl. 185 reeds vermeld hebben.

Aangaande het aeq.-gewicht is eigenlijk weinig bekend. Er zijn twee bepalingen verrigt, door BERZELIUS in 1828 en door FREMY in 1844.

Van de andere onderzoekingen (waarvan wij de literatuur bij het iridium opgaven) noemen wij hier alleen hetgeen VAUQUELIN (3) meêgedeeld heeft. In eene uitvoerige verhandeling over het osmium (tevens ook over het iridium) komt aangaande het

(1) Zie POGG. ANN. 1853. B. 88. S. 314, Bemerkungen über einige Aequivalentzahlen.

(2) TROMMSDORFF, B. 14. S. 24, 34. GILBERT, B. 19. S. 118, 254. NICHOLSON'S JOURN. V. 8. p. 220. Zie verder bij *iridium* noot 1, 2, 3, bl. 185.

(3) SCHWEIGGER'S JOURN. 1818. B. 24. S. 21. Ann. de chim. T. 89. p. 150.

osmium niet eene enkele verbinding, in gewigt bepaald, voor, weshalve wij er geen gebruik van kunnen maken.

Het aeq.-getal van het osmium werd in 1828 door BERZELIUS (1) berekend en wel aldus. Door fijn gewreven osmium met chloorpotassium in een stroom van chloor te gloeijen, werd eene massa verkregen, die met water uitgeloogd, van het overtollige chloorpotassium werd bevrijd; waarna een dubbelzout van chloorosmium en chloorpotassium terugbleef, dat in koud water weinig en langzaam oplosbaar was. Het werd door zacht gloeijen in chloorgas gedroogd.

1,3165 Gr. van dit gedroogde zout verloren bij reductie met waterstof 0,3805 gr. Cl; uit de na reductie overblijvende rest werd het zout opgelost, het metaal uitgewasschen en de zoutoplossing in eenen gewogen platina kroes verdampt. Zij gaf 0,401 gr. tot bijna gloeijens verhit chloorpotassium. Het gehalte aan osmium kon niet met zekerheid op eene directe wijze bepaald worden, maar moest door aftrekking bekend worden. In dit geval bedroeg het dus 0,535 gr. Uit deze gegevens vindt men, dat het chloorosmium 2 maal zooveel chloor bevat als het chloorpotassium. Neemt men nu voor de samenstelling van het zout de formule $KCl + OsCl^2$ aan, zoo berekent men het aeq.-getal van osmium volgens de hoeveelheid chloorpotassium op 1244,18, volgens het ontweken chloor op 1244,24. Het gemiddelde uit deze beide cijfers is 1244,21.

In zijn *Lehrbuch* (5te Aufl. B. 3. S. 1213) berekent hij uit het chloorkalium een aeq.-gew. = 1242,624, (voor Cl = 443,2 en Ka = 488,9 volgens MARIGNAC), waarop wij straks zullen terugkomen.

Ook op deze proef is dezelfde aanmerking, welke wij reeds meermalen bij de platina-metalen maakten, van toepassing. Zij kan niet voor volkomen afdoende gehouden worden, ofschoon van de opgegeven bepaling moet gezegd worden, dat de beide cijfers, die men door verschillende berekening verkrijgt, vrij wel overeenkomen.

(1) Pogg. Ann. 1828. B. 13. S. 435, 527. Versuche über die mit dem Platin vorkommenden Metalle etc. Kongl. Vetensk. Acad. Handling 1828. Ann. de chim. et de phys. 1829. T. 40. p. 51, 138, 257 et 337. Jahresbericht, 1830. B. 9. S. 120.

In de wetenschap is het aeq.-gewicht, door BERZELIUS opgegeven, aangenomen.

In 1844 werd het aeq.-gewicht van het osmium nog eens bepaald door FREMY (1), bij gelegenheid van zijne onderzoekingen over de osmium-verbindingen en wel op deze wijze: In eene buis, die door uittrekken in twee afdeelingen was verdeeld, werd in het eerste gedeelte zuiver osmium en in het andere potaschhydraat gebragt. Het osmium werd in een' stroom zuurstof verbrand en de dampen van osmiumzuur werden door de potasch geheel opgenomen, terwijl het gebruik van kurken geheel werd vermeden, om geene aanleiding tot de reductie van de osmiumzure dampen te geven. Uit verscheidene analyses, waarvan de afzonderlijke gedeelten niet vermeld worden, bleek het, dat in het zuur 4 aeq. zuurstof met 1 aeq. osmium zijn verbonden. 0,365 D. osmium namen gemiddeld 0,117 d. zuurstof op en dus is het aeq.-getal van osmium = 1247,8.

FREMY zegt zelf, dat hij het aeq.-gewicht van osmium niet voor bepaald houdt, en schrijft, dat hij er eene afzonderlijke *Mémoire* over zal meêdeelen, welke evenwel naar ons weten nog niet verschenen is. Hij behield het aeq.-gewicht van BERZELIUS, dat ook slechts een weinig lager is, dan het zijne, terwijl hij in eene noot in de boven aangehaalde *Annales de chim. et de phys.*, 3^e ser., p. 515 zegt: »Dans plusieurs expériences qui ont été faites depuis l'impression de ce mémoire, j'ai obtenu pour l'équivalent de l'osmium un nombre moins élevé que celui de M. BERZELIUS.» Maar daar hij zijne resultaten al wederom niet opgeeft, kunnen wij er geen oordeel over uitspreken.

Ten slotte moet nog vermeld worden, dat RÜCKER (2) beweerd heeft, dat het aeq.-getal van het osmium in plaats van 1242,624 moet zijn 1243,624 (3).

Wij lezen daar: »Atomgewicht van het osmium = 1243,624;

(1) Journ. f. prakt. Chem. 1844. B. 33. S. 407. Journ. de chim. et de pharm. 1844. 3^e Ser. T. 6. p. 241. Mémoire sur l'osmium. Ann. de chim. et phys. 3^e Ser. T. 12. p. 361, 457. Comptes rendus, T. 19. p. 468. Pharm. Centralblatt, 1845. S. 172.

(2) Zie Journ. f. prakt. Chemie, 1852. B. 57. S. 58, 59. Berichtigung einiger Fehler in den von BERZELIUS berechneten Atomgewichtszahlen.

(3) Door berekening vonden wij 1243,628.

de logarithmus daarvan = 3,0946891. (Voor $H = 1,00$ is het 99,49 en de logarithmus hiervan = 1,9977794). BERZELIUS, *Lehrbuch*, III. S. 1212. Want:

$$0,401 : 0,535 = 932,1365 \text{ (KCl) : } x$$

$$\text{of log. } x = [2,9694795 + (0,7283538 - 1) - (0,6031444 - 1)] \\ = 3,0946889 = \text{log. } 1243,624.$$

In het getal 1242,624 schuilt derhalve eene drukfout.

R. SCHNEIDER (1) heeft dit evenzoo gevonden.

Als eindresultaat mogen wij dus het besluit trekken, dat het aeq.-gewicht van het osmium niet zeker bekend is en herziening vereischt.

XIV.

RUTHENIUM.

In het jaar 1845 deelde CLAUS (2) zijne proeven mede, met hetgeen uit de platina-ertsen na behandeling met koningswater overbleef, waaruit bleek, dat hij een metaal ruthenium had afgezonderd, en in het *Jahresbericht* (3) vinden wij, dat hij *privatim* aan BERZELIUS meldde, dat het eigenlijk niet in de korrels van het platina-erts, maar in het osmium-iridium gevonden werd.

(1) POGG. Ann. 1853. B. 88. S. 314. Bemerkungen über einige Aequivalentzahlen.

(2) Berz. Jahr. 1846. B. 25. S. 205. Oefvers. af. K. V. Acad. Handl. 1845. p. 1. Bibl. Univ. de Genève, 3^e Ser. T. 58. p. 387. Journ. de chim. et pharm. 3^e Ser. T. 7. 442. Phil. Mag. 4^e Ser. V. 27. p. 230. Pharm. Centralblatt, 1845. S. 342. POGG. Ann. B. 65. S. 200. 1845.

(3) 1847. B. 26. S. 181.

Zijne onderzoekingen zullen wij zoo straks vermelden.

Vooraf echter moge nog opgeteekend worden, dat OSANN in 1828 (1) vermeld heeft, dat hij drie nieuwe metalen, het *pluran*, *ruthenium* en *polin* meende gevonden te hebben. Over de beide eersten voedde hij geenen twijfel, en het derde zag hij later voor iridium aan (2). Door een later onderzoek (3) en door eenen brief van BERZELIUS opmerkzaam gemaakt, hervatte hij zijne proeven, vond, dat het door hem vermeende ruthenium een mengsel was van kiezelzuur, titaanzuur en zircoonaarde, en verklaarde de ontdekking van het ruthenium voor eene dwaling (4).

Zoo was gedurende 17 jaren de kennis omtrent het al of niet bestaan der genoemde metalen, toen CLAUS het ruthenium ontdekte, zooals wij boven meêdeelden. OSANN herhaalde (5) zijne onderzoekingen, waarop door CLAUS (6) geantwoord werd, die beweerde, dat er noch *pluran*, noch *polin* bestaat. OSANN heeft hierop zijn beweren door nieuwe gronden gestaafd (7) en de zaak is tot nog toe niet uitgemaakt.

Na dit korte overzicht aangaande de geschiedenis van de ontdekking van het ruthenium mogen de zoo even ter loops vermelde onderzoekingen van CLAUS worden meêgedeeld, welke hij eerst *privatim* aan BERZELIUS schreef, maar later ook zelf openbaar maakte (8).

(1) Pogg. Ann. B. 13. S. 283. B. 14. S. 329. Berz. Jahresber. 1846. B. 25. S. 205.

(2) Pogg. Ann. B. 14. S. 351—352.

(3) Pogg. Ann. B. 15. S. 208.

(4) Pogg. Ann. B. 15. S. 158.

(5) Pogg. Ann. 1845. B. 64. S. 197.

(6) Pogg. Ann. 1845. B. 64. S. 622. Journ. f. prakt. Chem. 1846. B. 38. S. 164.

(7) Journ. f. prakt. Chem. 1846. B. 39. S. 111.

(8) Journ. f. prakt. Chem. 1845. B. 34. S. 173, 420. Entdeckung eines neuen Metalles (Ruthenium). Bulletin de St. Pétersbourg, n^o. 68. Berzelius Jahresber. 1848. B. 27. S. 116. Bibl. Univ. de Gen. 4^e S. T. 3. p. 163. Liebig's Ann. 1845. B. 56. S. 257. Pogg. Ann. B. 64. S. 192, 624. B. 65 S. 200. Journ. de chim. et de pharm. T. 11. p. 76. et 137. Annuaire de Millon 1846. p. 234. Phil. Mag. 4^e Ser. V. 29. p. 556. Pharm. Centralbl. 1846. S. 817. Reeds vroeger had hij met de rest der platina-ertsen proeven gedaan, zonder het ruthenium te vinden. Journ. f. prakt. Chem. 1844. B. 32. S. 479. Bulletin de St. Pétersbourg.

Hij bepaalde het aeq.-gewicht van het ruthenium op twee verschillende wijzen.

De eene was de reeds vroeger besproken wijze, die door BERZELIUS bij de aeq.-bepaling van de platina-metalen werd gevolgd. De andere methode bestond hierin, dat het dubbelzout $2\text{KCl} + \text{Ru}^2\text{Cl}^3$ in eenen platina kroes met bijtende baryt vermengd, daarop met water bevochtigd en in eenen stroom waterstofgas gereduceerd werd; de massa werd daarop eerst met water en daarna met verdund salpeterzuur uitgeloozd. In de doorgeloozen vloeistof werd het chloor als chloorzilver bepaald en de potasch, na verwijdering van het zilver en de baryt, in sulphas potassae veranderd en aldus gewogen.

De grootste zwarigheid bestaat hier in het verkrijgen van een zuiver zout, daar ligtelijk het Ru^2Cl^3 kan ontleed worden. Om het zoo zuiver mogelijk te verkrijgen, ging CLAUS aldus te werk. Eene oplossing van rutheniumoxyde-potasch in koningswater werd met chloorpotassium vermengd, uitgedampt en in een beerglas met zeer verdund zoutzuur gebragt. Hierbij losten de twee zouten op, die 400 malen vergroot onder het mikroskoop octaëders en prismata vertoonden, terwijl het terugblijvende cubisch was. Dit laatste zuivere zout bezat de samenstelling $2\text{KCl} + \text{Ru}^2\text{Cl}^3$. Het werd na eenige malen met aangezuurd water gewasschen en bij 200°C . in een' stroom van chloor gedroogd te zijn, aan eene analyse onderworpen.

CLAUS vond volgens de eerste methode:

I. 1,096 Gr. van dit zout gaven in 100 d.:

0,316 Metaal 28,96 Ru

0,445 Chloorkalium	40,80 KCl	} 49,59% Cl.
	{ 21,45 K 19,35 Cl	
0,339 Verlies, als		
Chloor berekend	30,24 Cl	

II. 0,990 Gr. van dit zout gaven in 100 d.:

0,282 Metaal 28,48 Ru (1)

0,409 Chloorkalium	41,39 KCl	} 49,78% Cl.
	{ 21,71 K 19,60 Cl	
0,310 Verlies, als		
Chloor berekend	30,22 Cl	

(1) In het Journ. f. prakt. Chem. B. 34. S. 435 staat :

III. 1,003 Gr. van dit zout gaven in 100 d.:

0,290 Metaal. . . . 28,91 Ru (2)

0,412 Chloorkalium 41,08 KCl $\left\{ \begin{array}{l} 21,59 \text{ K} \\ 19,49 \text{ Cl} \end{array} \right.$

0,301 Verlies, als $\left. \begin{array}{l} \text{Chloor berekend } 30,04 \text{ Cl} \dots\dots\dots \end{array} \right\} 49,5\% \text{ Cl.}$

Volgens de tweede methode vond hij:

1. 0,704 gr. gaven 1,364 AgCl. of 48,30% Cl.

2. 0,654 » » 1,268 » » 48,95% »

CLAUS gelooft, dat de zouten volgens de eerste methode nog water bevatteden, daar zij bij de analyse meer chloor gaven dan die volgens de tweede methode ontleed werden, maar het was minder dan 1%. Ten laatste namen volgens eene nieuwe proef 0,838 gr. ruthenium 0,155 gr. zuurstof op, dus 18,4 d. op 100 d. metaal. Dit oxyde is $3 \text{ RuO} + \text{Ru}^2\text{O}^3$.

0,752 Gr. zwart rutheniumoxyde-hydraat, door potasch uit eene oplossing van rutheniumchloride gepraecipiteerd en acht dagen uitgewasschen, bevatteden volgens eene analyse:

0,166 gr. Water

0,102 » Zuurstof

0,424 » Metaal

0,060 » Kalihydraat.

Het watervrije, kalivrije oxyde bevatte dus op 75,9 d. metaal 18 d. zuurstof, en komt derhalve ongeveer overeen met de door BERZELIUS gevonden zamenstelling van rhodiumoxyde R^2O^3 .

Het geanalyseerde drooge zout is dus = $2 \text{ KCl} + \text{Ru}^2\text{Cl}^3$, het door gloeijen verkregen oxyde = $3 \text{ RuO} + \text{Ru}^2\text{O}^3$, het gepraecipiteerde oxyde in zuiveren toestand Ru^2O^3 .

	28,48 Cl
	41,39 —
natuurlijk in plaats van	
	28,48 Ru
	41,39 KCl.

(2) Eveneens staat l.l. hier

	28,91 Cl
	41,08 —
in plaats van	
	28,91 Ru
	41,08 KCl

Uit al deze proeven blijkt, dat het aeq. van ruthenium met dat van rhodium overeenkomt, en CLAUS aarzelt dan ook niet het daarmede gelijk te stellen, namelijk = 651,387.

CLAUS heeft later (1) nog eenige eigenschappen van ruthenium meêgedeeld. Hierin vermeldt hij, dat het ruthenium 3 oxyden bezit: RuO — Ru^2O^3 en RuO^3 en vervolgens een zuur RuO^3 . Maar CLAUS onderzocht ook eenige chloorverbindingen en eenige dubbelzouten.

Zoo vond hij b. v. het kalium-rutheniumchloride-zout in 100 d. zamengesteld, uit:

	Gevonden.	Berekend.
Ruthenium	26,82	26,39
Chloor	35,50	35,83
Chloorkalium . . .	37,68	37,78
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Vergelijkt men het door de analyse en het door berekening gevondene, zoo blijkt het, dat er eene tamelijk groote overeenkomst bestaat.

Dit is al wat omtrent het aeq.-gewicht van het ruthenium verigt is. De zeer groote bezwaren om zuivere zouten te bereiden, maken die bepaling moeilijk en de boven meêgedeelde 5 onderzoekingen der hoeveelheden chloor in 100 d. van het dubbelzout voorkomende, gaven getallen = 49,78 en 48,30, waar tusschen een verschil van 1,48 bestaat. Wij hebben naar onze meening regt tot het besluit, dat het aeq.-gewicht van ruthenium nog geenszins met juistheid bekend is.

(1) Journ. f. prakt. Chem. 1846. B. 39. S. 88. Ueber die chemischen Verhältnisse des Rutheniums, verglichen mit denen des Iridiums. Bulletin de St. Pétersbourg. Annuaire de MILLON, 1847. p. 135. Pharm. Centralblatt, 1847. S. 869.

XV.

TITANIUM.

Dit metaal werd in den vorm van oxyde in 1791 door GREGOR (1) in menakit als eene nieuwe grondstof erkend en in 1794 vond KLAPROTH (2) het ook in rutil. Hij ging de eigenschappen van titanium nader na en H. ROSE herhaalde dit onderzoek uitvoerig in 1821, zooals wij straks zullen opgeven.

Behalve door de genoemde scheikundigen, is het titanium nog onderzocht door WOLLASTON (3), VAUQUELIN en HECHT (4), VAUQUELIN (5), LOWITZ (6), LAMPADIUS (7), LAUGIER (8) en anderen.

Van de oudere onderzoekingen mogen wij hier die van RICHTER vermelden, omdat BERZELIUS deze in 1818 nog bezigde ter berekening van een aeq.-gewicht. RICHTER (9) vond namelijk, dat eene oplossing van zoutzuur titaniumoxyde (chloortitaan), welke 84,4 titaniumoxyde bevatten zou, 150 d. zoutzuur zilver (chloorzilver) zou geven. BERZELIUS citeert deze proef (10), ofschoon hij zelf er niet

- (1) CRELL, Ann. 1791. B. 1. S. 40, 103.
 (2) Beiträge, I. 233, 245. II. 222, 226. IV. 153.
 (3) Phil. Transact. 1823. p. 17, 400. SCHWEIGGER, B. 41. S. 83. Dito, B. 42. S. 236. GILBERT, B. 75. S. 220.
 (4) Journal des mines, T. 15. p. 20.
 (5) Ann. du museum d'hist. nat. T. 6. p. 93. A. GEHLEN, B. 5. S. 464. Journ. de phys. T. 66. p. 345.
 (6) CRELL's Ann. 1799. B. 1. S. 183.
 (7) Sammt. prakt. chem. Abhandl. B. 2. S. 113. CRELL's Ann. 1796. B. 1. 259.
 (8) Ann. de chim. T. 39. S. 306. SCHWEIGGER, B. 19. S. 54.
 (9) Ueber d. neuern Gegenstände, H. 10. S. 120.
 (10) SCHWEIGGER, 1818. B. 22. Gew. d. elem. Maasstheile etc.

veel waarde aan hecht. Hij leidt er het volgende uit af: »volgens de proef verbinden zich 100 zoutzuur met 295,2 titaniumoxyde, d. i. het witte oxyde bevat ongeveer 10% zuurstof. Wanneer nu het koperkleurige oxyde = TiO is, zoo moet het witte = TiO^2 zijn en derhalve een maatdeel titanium = 1801 wegen.» Hij zegt er bij, dat VAUQUELIN uit zijne proeven aanneemt, dat het witte oxyde uit 90 d. rood oxyde en 10 d. zuurstof bestaat. Maar er is reden om het vermoeden, dat het witte oxyde kali bevatte.

Het blijkt, dat uit deze proeven geen goed aeq.-gewicht kan afgeleid worden.

HEINRICH ROSE (1) is dan ook de eerste, die in 1823 het aeq. gewigt van het titanium op wetenschappelijke wijze bepaald heeft. Nadat hij te vergeefs beproefd had, om titaniumzuur door waterstofgas te reduceren, alsook om zwaveltitanium te bereiden, door zwavelwaterstofgas over gloeiend titaanzuur te leiden, of door zwavelkalium met titaanzuur te smelten, beproefde hij om, door den damp van zwavelkoolstof over gloeiend titaniumzuur te leiden, zwaveltitanium te verkrijgen.

In den beginne bekwam ROSE steeds een mengsel van zwaveltitanium met titaniumoxyde, en negen malen verkreeg hij bij verbranding ongelijke hoeveelheden titaniumzuur. In vijf achtereenvolgende proeven verkreeg hij evenwel ten slotte een constant resultaat.

Wij moeten hier de gevolgde methode uitvoerig beschrijven.

ROSE mengde het poedervormige titaniumzuur met water, en perste de verkregen brij tusschen vloeipapier uit. Zelfs bij gloeijen verloor het titaniumzuur zijnen samenhang niet.

Het aldus gegloeide zuur werd in eene porceleinen buis gedaan, aan welker eene einde eene retort met geredificeerde zwavelkoolstof luchtdigt bevestigd was, en aan het andere einde eene glazen buis, die open bleef. De warmte werd langzaam aangebragt. Nadat de buis een half uur gegloeid had, werd de retort en de daarin bevatte zwavelkoolstof zeer zacht verwarmd, door eene lamp, die op tamelijken afstand naast haar geplaatst was. Het

(1) GILBERT Ann. 1823 (73) 13. S. 67 u. 129. Ueber das Titan und seine Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel. Ook in : Pogg. Ann. 1826. B. 8. S. 177 door BERZELIUS aangehaald.

gas, dat door de glazen buis ontweek, werd aangestoken, om na te gaan of er niet te veel ontsnapte. Daar het resultaat des te beter zijn moest, hoe langzamer de bewerking geschiedde, was de vlam der lamp zoo klein, dat zij nauwelijks te zien was. De bewerking duurde gewoonlijk 4—5, met grootere hoeveelheden 6 uren en werd geëindigd, voordat al de zwavelkoolstof vervluchtigd was. Met eene spirituslamp smolt ROSE dan de glazen buis toe, en nam het apparaat uit het vuur, opdat het gevormde zwaveltitanium, gedurende den tijd, dien het nog met dampen van zwavelkoolstof omgeven was, zou kunnen bekoelen, hetwelk zeer noodig is, daar het bij toetreding van lucht weder onmiddellijk in titaniumzuur verandert. Het zwaveltitanium werd eerst uit de buis genomen, toen deze geheel bekoeld was.

ROSE verbrandde nu het zwaveltitanium op een zeer dun platina blik, welks randen omgebogen waren, boven eene spirituslamp met dubbele luchttrekking. 1,017 Gr. zwaveltitanium gaven door verbranding 0,757 gr. volkomen wit titaniumzuur.

Is de hoeveelheid zwavel in zwaveltitanium evenredig aan de hoeveelheid zuurstof in het titaniumzuur, zoo is, terwijl een aeq. zwavel verbrand werd, een aeq. zuurstof toegetreden. Het verschil der aeq.-gewigten van beide ligchamen, of 101,16 (daar een aeq. zwavel = 201,16 in 1823 werd aangenomen en 1 aeq. zuurstof = 100), moet dus staan tot 100, als het verschil van 1,017 en 0,757, of 0,260 tot de hoeveelheid zuurstof, die in 0,757 titaniumzuur voorhanden is. Dit geeft 33,95% zuurstof in het titaniumzuur, welk cijfer ROSE voor het beste houdt, wat hij verkreeg. In 2 andere proeven bekwam hij uit 0,7105 en uit 0,359 gr. zwaveltitanium 0,533 en 0,268 gr. titaniumzuur. Uit het eerste cijfer leidt men 32,95, uit het tweede 33,19% zuurstof in het titaniumzuur af. ROSE hield 33,95% voor het beste. Derhalve bestaat volgens hem titaniumzuur uit:

Titanium . . .	66,05
Zuurstof . . .	33,95
	<hr/> 100,00

en het zwaveltitanium uit:

Titanium . . .	49,17
Zwavel	50,83
	<hr/> 100,00.

Door proeven bewees hij, dat zijne onderstelling omtrent het aantal aeq. zuurstof in titaniumzuur juist was. MITSCHERLICH maakte ROSE opmerkzaam op de isomorphie tusschen *rutil* en *tinsteen*, waaruit ROSE besluit, dat ook titaniumzuur en tinoxyde isomorph zijn. Dit wordt ook nog door andere facta duidelijk. Het titaniumzuur moet dus 2 of 4 aeq. zuurstof bevatten. ROSE neemt 4 aeq. aan en berekent dan een aeq.-gewicht voor titanium = 778,20 (beter 778,42). Neemt men voor aeq. S = 200, dan verkrijgt men niet een aeq.-gewicht = 764,6, zooals DUMAS (zie bl. 215) berekent, maar = 773,84.

ROSE heeft deze methode later zelf verbeterd of liever op eene andere wijze het aeq.-gewicht van titanium bepaald.

Wij moeten hier evenwel nog doen opmerken, dat het moeilijk schijnt, een zuiver zwaveltitanium te verkrijgen en dat EBELMEN (1) later heeft opgegeven, dat men sulphureten bekomt van verschillende kleur, die ook verschillende samenstelling bezitten.

Na ROSE heeft E. S. GEORGE (2) chloortitanium onderzocht. De wijze hoe hij dat bereidde en zijne analytische cijfers gaan wij hier voorbij. Wij vermelden slechts zijne resultaten, omdat hij uit zijne proeven een aeq.-gew. van titanium afleidt.

Hij vond het zoutzure (chloor) titanium zamengesteld uit 7 d. titanium en 3,74 zoutzuur (= 3,64 chlorine + 0,1 hydrogenium). Hij veronderstelt, dat de zoutzure verbinding bestaat uit 1 differentiaal (atome) zoutzuur en 1 differentiaal titaniumoxyde; zoo is het oxyde een protoxyde, dat uit de verbinding van 1 differ. zuurstof met 1 differ. titanium ontstaat en het aeq.-gew. van titanium zou, (voor H = 1) = 61,2 zijn, wat voor O = 100 = 765,00 wordt. Hij zegt, dat het waarschijnlijke cijfer volgens ROSE = 64 is, of voor O = 100, = 800,00, iets, wat ROSE nooit heeft gezegd. Hier vinden wij dus weder een streven naar het vinden van een veelvoud van 12,5 en daardoor welligt eene slechte analyse opgegeven.

In het daarop volgende jaar (1826) berekende BERZELIUS (3) voor de formule TiO^2 uit de cijfers van HEINRICH ROSE een aeq.-gew. = 289,1, in plaats van 389,1, en vermeldde geene andere proeven.

(1) Ann. de chim. et de phys. 1847. 3^e Ser. T. 20. p. 385.

(2) SCHWEIGGER'S Journ. 1825. B. 34. S. 48. Ueber Chlorintitanium (Titaniumhaloid). Annals of philosophy 1825. V. 9. p. 18—20.

(3) Pogg. Ann. 1826. B. 8. S. 177.

Maar behalve uit de genoemde onderzoekingen werd ook een aeq.-gew. uit den damp van chloortitanium afgeleid.

DUMAS (1) namelijk, werd naar aanleiding van de door MITCHERLICH aangewezen isomorphie van titaan en tin, die ROSE in zijne onderzoekingen ontwikkeld heeft, er toegebracht, om met chloortitaan proeven in het werk te stellen. Hij gebruikte in den beginne zuiver titaanoxyde en verkreeg daarmee ook volkomen zuiver chloortitaan. Het oxyde, met een vierde van zijn gewigt aan goedgedroogde kool gemengd, werd tot de roode gloeihitte in eene porceleinen buis verhit en hierdoor een stroom droog chloorgas gevoerd. In de ballon en het voorstuk, dat daarmee verbonden was, zag men van het eerste oogenblik der proef eene kleurlooze vloeistof verdigt worden, die aan de lucht veel dampen afgaf en zeer vlugtig was. Deze was chloortitaan. De eigenschappen daarvan toonden weldra, dat het zich zeer gemakkelijk van chloorijzer im maximo liet scheiden en dat men het derhalve gemakkelijk en in groote hoeveelheid uit natuurlijk titaanoxyde zou kunnen bereiden. Inderdaad, als dit oxyde tot poeder gewreven, met een vierde of een derde van zijn gewigt aan kool gemengd en evenals het zuivere oxyde behandeld werd, verkreeg men in den ontvanger en in de ballon veel chloorijzer, hetwelk aan de wanden van het vat was vastgehecht, en veel vloeibaar chloortitaan, dat men door afgieten bijna zuiver kon afzonderen. Het bevatte evenwel nog een weinig chloorijzer, maar niet opgelost en alleen in kleine stukjes, die bij rust werden afgezet.

Alzoo verkregen, is het chloortitaan nooit volkomen kleurloos. Zijn reuk wijst op het aanwezen van chloor en zijne gele kleur bevestigt dit vermoeden. Eindelijk, wanneer men het in water oplost, bevat dit, behalve het gewone chloorwaterstofzure titaan, chloor opgelost, dat lakmoespapier verkleurt.

Men reinigt het gemakkelijk door het met kleine hoeveelheden kwik te schudden en daarop 2—3 maal in eene kleine retort over een weinig van dat metaal te destilleren. Men verkrijgt het dan volkomen kleurloos en doorzigtig. Het oefent dan geen

(1) Ann. de chim. et de phys. T. 33. p. 388. Pogg. Ann. 1827. B. 9. S. 293, 416. Ueber einige Punkten in der Atomtheorie. Geciteerd in : Pogg. Ann. 1829. B. 15. S. 149 door ROSE. BERZELIUS Jahresbericht, 1828. B. 7. S. 28.

invloed meer uit op kwik, en vormt met water chloorwaterstofzuur titaan en overvloedig chloor.

GEORGE heeft (1) een chloortitaan leeren kennen, dat door onmiddellijke inwerking van chloor op het verhitte metaal bereid was. Dit chloortitaan komt met het zoo even beschrevene in meerdere opzichten overeen, hetwelk volgens GEORGE een perchlorure zijn zou, dat door inwerking van water een gewoon chloorwaterstofzuur zout zou opleveren en daarbij de helft van zijn chloorgehalte zou verliezen. Door meermalen destilleren, zelfs zonder kwik, verloor de verbinding van DUMAS haren reuk aan chloor en haar gele kleur.

DUMAS vond de digtheid van chloortitaan-damp = 6,836 en het gewigt van een liter daarvan = 8,881 gr.

ROSE heeft het aeq.-gewigt van titaan hoofdzakelijk daardoor bepaald, dat hij zwaveltitaan door verbranden in de lucht in oxyde veranderde. Hij besluit uit zijne proeven (2), dat dit gewigt = 778,2 (778,4?) is. Het wordt volgens DUMAS op 764,6 gereduceerd (dit is fout berekend, en moet 773,84 zijn, zie bl. 213), als men in de berekening 200 voor het aeq.-gewigt der zwavel neemt, in plaats van 201,16. Dit aeq.-gewigt 764,6 geeft volgens DUMAS door berekening 8,430 voor de digtheid van titaandamp. Maar deze bepaling veronderstelt 4 aeq. zuurstof in het oxyde, en deze staan gelijk met 8 aeq. chloor in chloortitaan. Hieruit volgt :

$$1 \text{ Vol. titaandamp} = 8,430$$

$$8 \text{ Vol. chloor. . .} = 19,760$$

$$\hline 28,190.$$

28,190

Maar $\frac{28,190}{4} = 7,047$, een resultaat, dat zich zeer na aan het

zoo even opgegevene sluit. Men heeft hier alzoo, evenals bij het chloortin, 9 vol. tot 4 verdigt. Op gelijke gronden, als voor dit metaal, reduceerde DUMAS het aeq.-gewigt op een vierde gedeelte. Het wordt daardoor = 191,15. De digtheid van titaandamp wordt 2,107 en het titaanzuur of het witte titaanoxyde bevat dan 1 aeq. metaal en 1 aeq. zuurstof. Wat het chloortitaan betreft, zoo is het gevormd uit :

(1) Ann. of philos. Jan. 1825. p. 18. Pogg. Ann. B. 3. S. 171.

(2) Zie boven bl. 211.

1 Vol. titaandamp . . = 2,107

2 Vol. chloor. . . . = 4,940

1 Vol. chloortitaan . = 7,047.

Het was volgens DUMAS noodig, dat er eene nieuwe aeq.-gew. bepaling van titaan verrigt werd, om tusschen de cijfers van ROSE en de zijne te beslissen. (De noodzakelijkheid hiervan valt nog meer in het oog, als men op de foutieve berekening van DUMAS (zie bl. 213) let.) De analyse van chloortitaan scheen daartoe aan DUMAS geschikt en POGGENDORFF bevestigde dat in eene noot, waarin hij meêdeelde, dat ROSE zich daarmede onledig hield, en zijne resultaten spoedig zou bekend maken.

Dit geschiedde ook weldra. Reeds in 1829 deelde HEINRICH ROSE (1) nieuwe bepalingen van het aeq.-gewicht van titanium mede.

Hij vond, dat het vroeger door hem gebezigde zwaveltitaan waarschijnlijk eene aanzienlijke hoeveelheid titaanzuur ingemengd bevat had, daar hij vroeger op den metaalglans was afgegaan en het hem nu bleek, dat die bleef bestaan, zelfs bij veel ingemengd titaanzuur.

Hij liet verder over zulk zwaveltitaan droog chloorgas strijken. Er werd daardoor gemakkelijk eene vlugtige verbinding van chloorzwavel en chloortitaan met gele kleur gevormd, die bij zachte hitte vloeibaar was; en in de koude tot eene vaste massa stolde, terwijl er titaanzuur terugbleef. Daar bij deze proeven het toetreden van lucht niet mogelijk was, zoo kon dit zuur niet gevormd worden, maar moest reeds in het gebezigde zwaveltitaan voorhanden geweest zijn. ROSE leidde daarop de verkregen chloorverbinding voorzigtig in water, terwijl het vat, waarin zij zich bevond, met chloorgas gevuld was. Door wegen van het tot de proef gebruikte zwaveltitaan en van het titaanzuur, dat als rest achterbleef, alsook door wegen der bekomen zwavel en van het gevormde zwavelzuur, dat door eene oplossing van chloorbarium gepraecipiteerd was, bepaalde ROSE de hoeveelheid zwavel in zwaveltitaan. Berekende hij nu daaruit de zuurstof van het titaanzuur, dan verkreeg hij een hooger cijfer, dan hij vroeger gevonden had.

(1) POGG. Ann. 1829. B. 15. S. 145. Ueber das Atomengewicht des Titans. Ook in Ann. de chim. et de phys. 1830. T. 44. p. 55. Sur le poids atomiq. du titane, par M. HENRI ROSE. Magazin für Pharmacie, B. 28. S. 298. BERZELIUS, Jahresber. 1831. B. 10. S. 106.

Hij herhaalde deze proef meerdere malen, maar bekwam niet zulke overeenstemmende resultaten, dat hij daaruit met groote zekerheid het aeq.-gewicht van titaan kon afleiden. Hij koos daartoe chloortitaan, welks meermalen herhaalde analyse zulke overeenstemmende resultaten gaf, dat zij als grondslag ter berekening van het aeq.-gewicht van titaan kon aangenomen worden.

Het gebruikte chloortitaan was door behandeling van een mengsel van titaanzuur en kool met chloorgas verkregen, en door zorgvuldige rectificaties volkomen van bijgemengd of opgelost chloor gereinigd. Deze reinigingen geschieden deels boven kwik, deels ook boven potassium, waardoor het chloortitaan bij de temperatuur, waarop het daarvan afdestilleert, niet ontleed wordt. ROSE gebruikte voor zijne analyses alleen zulk chloortitaan, dat vier tot vijf malen overgedestilleerd was. Dan is het water-helder, en bij ontleding door water kon geen vrij chloor bemerkt worden.

Eene afgewogen hoeveelheid daarvan werd met water ontleed, en in de oplossing het gehalte aan chloorwaterstofzuur en titaanzuur bepaald. Wegens het zeer groote vermogen, om vochtigheid aan te trekken van het chloortitaan, werd het op de volgende wijze afgewogen: ROSE blies uit tamelijk dun glas eenen kleinen glazen kogel met eenen langen hals, die in eene lange zeer fijne punt eindigde. Hij werd daarop gewogen en zoo met chloortitaan gevuld, dat ROSE haar verwarmde en daarop met de punt in chloortitaan dompelde. Hij kon nu zeer goed gewogen worden, daar de punt van de glazen ballon zoo fijn was, dat er niets verdampen kon. De kleine glazen ballon werd daarop in eene flesch met water gelegd, welke met eene glazen stop luchtdigt gesloten en dan geschud werd, zoodat het ballonnetje brak en het chloortitaan zich met het water vermengen kon. De werking was hevig, en daar er daarbij veel warmte vrij werd, zoo was de oplossing zwak melkachtig gekleurd. Dit is niet het geval, wanneer chloortitaan in eenen toestel aan de vochtige lucht wordt blootgesteld, waarvan het 't water langzamerhand aantrekt; er ontstaat dan eene heldere oplossing, omdat er geene verwarming plaats vindt. Na langeren tijd werd de melkachtige oplossing met nog meer water verdund, en het titaanzuur door ammoniak geprecipiteerd, waarbij

eene groote overmaat daarvan zorgvuldig vermeden werd. Vóór het filtreren werd het geheel op eene zacht verwarmde plaats gesteld, totdat de vrije ammoniak verjaagd was. Tot de van het titaanzuur afgefiltreerde vloeistof werd eenig salpeterzuur en daarop nitras argenti gevoegd, waarna het verkregen chloorzilver bepaald werd.

Deze gang van het onderzoek verdient de voorkeur boven dezen, dat eerst het chloor (1), dan zilveroxyde en later het titaanzuur geprecipiteerd wordt, zelfs ook dan, wanneer de oplossing van chloortitaan helder en niet melkachtig is, want er kan in het laatste geval met het chloorzilver ook titaanzuur zilveroxyde neêrgeslagen worden.

ROSE vond in vijf proeven het volgende:

Proef.	Hoeveelheid gebezigt chloortitanium.	Verkregen titaaniumzuur.	Verkregen chloorzilver.
I.	0,885 gr.	0,379 gr.	2,661 gr.
II.	2,6365 »	1,120 »	7,954 »
III.	1,7157 »	0,732 »	5,172 »
IV.	3,0455 »	1,322 »	9,198 »
V.	2,4403 »	1,056 »	7,372 »

Berekent men hieruit het chloorgehalte van het chloortitanium, dan verkrijgt men in 100 d.:

74,18

74,43

74,37

74,51

74,53.

Neemt men het eerste cijfer niet in de berekening op, omdat bij die proef eene te geringe hoeveelheid chloortitanium gebruikt werd, en neemt men alleen uit de 4 laatste proeven het gemiddelde, dan verkrijgt men de volgende cijfers voor de zamenstelling van chloortitanium:

Chloor . . . 74,46

Titanium . . 25,54

100,00.

Daar nu 74,46 d. chloor met 16,82 d. zuurstof overeenkomen, zoo bevat het titaanzuur derhalve 39,71% zuurstof.

(1) In het oorspronkelijke stuk staat *chloorwaterstofzuur*.

Men verkrijgt andere, minder overeenstemmende resultaten, wanneer men het zuurstofgehalte van het titaanzuur op die wijze berekent, dat men bij het chloorgehalte de hoeveelheid titaanzuur telt, welk bij de proef door 100 d. chloortitaan gegeven waren. Bij de aangevoerde vijf proeven werden volgens ROSE de volgende hoeveelheden zuurstof verkregen, welke met 100 d. chloortitaan overeenkomen :

42,82

42,48

42,66

43,41

43,27.

Neemt men het gemiddelde uit de 3 eerste getallen, die met elkaâr overeenstemmen, dan vindt men 40,12% zuurstof in het titaanzuur, welk gehalte 1,23% grooter is, als men het gemiddelde uit de 5 proeven proeven te zamen neemt. Daar echter het titaanzuur na het gloeijen niet meer met groote nauwkeurigheid kan gewogen worden en het na eenigen tijd vochtigheid aantrekt, waardoor het gewigt daarvan vermeerdert, zoo is het ontwijfelbaar beter, de bovengenoemde getallen, die uit de vergelijking der aeq.-gewigten van chloor en zuurstof verkregen werden, bij de berekening van het aeq.-gewigt van titanium ten grondslag te leggen.

ROSE eindigt zijn stuk door te herinneren, dat DUMAS het spec. gewigt van den damp van chloortitanium heeft trachten te bepalen. Hij vond dat = 6,836 (dampkring = 1). Berekent men daaruit de zamenstelling van chloortitaan en titaanzuur, dan verkrijgt men de volgende cijfers :

Chloortitanium	{	Chloor . . .	71,461
		Titanium . .	23,539
Titaniumzuur	{	Zuurstof . .	36,130
		Titanium . .	63,870.

Het aeq.-gew. van titanium zou dus volgens DUMAS 353,554 zijn, terwijl uit de proeven van ROSE volgt, dat het = 303,686 zijn zou. ROSE zegt, niet te kunnen bepalen, waaraan dat verschil moet worden toegeschreven. Hij belooft echter, dat hij het aeq.-gewigt uit nog andere verbindingen zal nagaan, wat, voor zoover ons bekend is, tot heden niet is geschied.

Neemt men met MARIIGNAC voor Cl 443,2 aan, dan verkrijgt men uit de bepalingen van ROSE de volgende cijfers (1) :

Verkr. chloorz.	Geb. chlor.	Tit. h. chloride.	Aeq.-gew. v. titanium.	Aeq.-gew. tit. zuur.	Verkr. tit. zuur.	Aeq.-gew. v. van titan.	Aeq.-gew.
2,661	0,885	1192,572	306,012	0,379	510,728	310,728	
7,954	2,6365	1188,606	302,046	1,120	504,936	304,936	
5,172	1,7157	1189,538	302,978	0,732	507,514	307,514	
9,198	3,0455	1187,302	300,739	1,322	515,388	315,388	
7,372	2,440	1187,008	300,435	1,056	513,658	313,658	

Het gemiddelde van de verkregen cijfers voor het aeq.-gew. uit het chloride (namelijk de 4 eerste) is = 301,5495 of = 301,55, wat BERZELIUS in zijne tabellen opgenomen heeft.

Het kan niet worden ontkend, dat er tusschen de proeven van ROSE nog al verschil bestaat. Maar later is het aeq.-gew. nogmaals op andere wijzen nagegaan en daarom behoeven wij er hier niet langer bij stil te staan, ofschoon het door ROSE gevonden aeq.-gew. door vele scheikundigen nog gebruikt wordt.

DUMAS (2) beantwoordde HEINRICH ROSE weldra.

Hij zeide, dat de eerste proeven van ROSE leidden tot een aeq.-gewicht van titaan liggende tusschen 380 en 450. DUMAS kwam door zijne proeven over de digtheid van den damp van chloortitanium tot een cijfer = 353. Daarop onderzocht ROSE het chloortitanium en kwam daaruit tot een aeq.-gew. van het titaan = 303. Is dit de waarheid, dan moest het door DUMAS gevonden cijfer 6,836 in 6,615 veranderd worden.

Wel is waar kan er in het door DUMAS gebruikte chloortitanium eenig vocht aanwezig geweest zijn, maar het chloortitanium van ROSE kan ook wel chloorsilicium bevat hebben. ROSE geeft ook niet op, dat het door hem gebezigde chlorure een vast kookpunt had. Ten slotte zegt DUMAS nog, dat hij geenszins de digtheid van den damp bepaald had ter berekening van het aeq.-gew. van titanium, waaruit dus blijkt, dat men deze proeven ter contrôle niet kan bezigen.

(1) BERZELIUS, Lehrbuch, 5^{te} Aufl. B. 3. S. 1210.

(2) Ann. de chim. et de phys. 1830. T. 44. p. 288. Note sur la densité de l'hydrogène arséniqué et celle du chlorure de titane, par M. DUMAS. Pogg. Ann. B. 9 S. 438.

Omtrent het aeq.-gew. van titanium vonden wij verder het volgende.

BERZELIUS vermeldt in zijn *Lehrbuch* (1), dat volgens proeven van MOSANDER, die nooit beschreven zijn, het aeq.-gewicht van titanium, als gemiddelde uit *negen* proeven zou zijn 295,81.

In vroegeren tijd had BERZELIUS (2) echter reeds zelf de cijfers van MOSANDER opgegeven, die ter bepaling van het zuurstofgehalte van titaanzuur de volgende cijfers vond :

40,814

40,825

40,61

40,18

40,107

40,05

40,78

40,66

39,83,

het gemiddelde hieruit is = 40,338. Het laatste getal komt het meest met de door ROSE gevonden cijfers overeen. Daar de proeven van MOSANDER die van ROSE slechts met geringe afwijking bevestigen, zoo schijnen zij te bewijzen, dat het wegen van chloortitaangas tot een onjuist besluit heeft geleid. Maar er bestaat toch verschil tusschen de proeven van MOSANDER en ROSE, wat wij niet nader kunnen nagaan, omdat de door MOSANDER gevolgde methode ons geheel en al onbekend is.

Geruimen tijd, nadat wij MOSANDER's proeven aangehaald vonden, werd een onderzoek omtrent het aeq.-gew. van titanium van ISIDORE PIERRE (3) bekend, die eene nieuwe bepaling van het aeq.-gewicht van titanium noodig vond.

(1) 5^e Aufl. B. 3. S. 1211.

(2) Jahresbericht, 1831. B. 10. S. 107, 108. Overgenomen hierin uit : K. Vet. Acad. Handl. 1829. p. 220.

(3) Journ. f. prakt. Chem. 1847. B. 42. S. 65. Ann. de chim. et de phys. 3^e Ser. B. 20. S. 257. In uittreksel in LIEBIG's Ann. 1847. B. 64 S. 220. Annuaire de chimie, par MILLON et REISET 1848. p. 8. Pharm. Centralblatt, 1847. S. 497. Bibl. Univ. de Gen. 4^e Ser. 1847. T. 4. p. 304. LIEBIG, Jahresber. 1847—1848. S. 401. SVANBERG, Jahresber. 1849. B. 28. S. 70. Journ. de chim. et de pharm. 3^e Ser. T. 12. p. 78. Phil. magaz. 4^e Serie. T. 31. p. 155.

ROSE had zwaveltitanium gebruikt en een chlorure, zooals in het voorgaande uitvoerig beschreven is.

PIERRE volgde eenen anderen weg en wel dien, welke GAY-LUSSAC aanwees en dien PELOUZE volgde bij het bepalen der aeq.-gewigten van phosphorus, stikstof, silicium, natrium, baryum, strontium, arsenicum.

Hij ging op de volgende wijze te werk :

Chloortitaan, dat in eene aan het eene einde uitgetrokken glazen buis bevat was, werd in eene dunne, geheel drooge glazen buis gebragt, die aan het eene einde gesloten, aan het andere uitgetrokken en op de vernaauwde plaats met eenen trechter voorzien was. Deze trechter diende tot ingieten van de vloeistof in de kleine buis; daarop werd het uitgetrokken gedeelte voor de blaasbuis toegesmolten en de trechter gereinigd en goed gedroogd.

Het verschil in gewigt van de buis en den trechter voor en na het vullen gaf het gewigt aan van de gebezigde hoeveelheid chloortitaan.

De buis met het vocht werd daarop in een vat met ingeslepen stop gebragt, dat voor een vierde gedeelte met gedestilleerd water gevuld was en daarop door schudden de buis gebroken; zonder het vat te openen, beproefde PIERRE door dikwijls te schudden den witten nevel weg te nemen, die zich in den beginne boven de vloeistof vertoonde. Zonder deze voorzorg zou men gevaar loopen, eene kleine hoeveelheid chloorwaterstofzuur of door ontijdig de flesch te openen, of door te vroeg ingieten van zilveroplossing te verliezen.

Voor het overige ging hij op de door PELOUZE beschrevene wijze voort (1).

Het chloortitaan, waarvan PIERRE zich bediende, was uit gloeid kunstmatig titaanoxyde en niet uit rutil bereid. Het bevatte geen spoor van ijzer, evenzoo in chloorsilicium, want bij zijne zuivering werden de in den aanvang gecondenseerde gedeelten ter zijde gesteld, totdat het kookpunt constant was.

PIERRE verkreeg de volgende cijfers :

I. Gebruikte stof 0,8215 gr.

Zilver 1,84522 ».

(1) Zie deze uitvoerig beschreven in de verhandelingen van de HH. E. MULLER en OUDEMANS bij *phosphorus* en *natrium*.

Daaruit berekend :

Chloor 0,60623 gr.

Titaan uit het verschil 0,21727 ».

Deze resultaten geven voor aeq.-gewicht van titaan het cijfer 314,76.

II. Gebruikte stof . . 0,774 gr.

Zilver 1,73909 ».

Daaruit berekend :

Chloor 0,57136 gr.

Titaan door 't verlies. 0,20264 ».

Deze resultaten geven voor aeq.-gew. van het titaan het getal 314,37.

III. Gebruikte stof . 0,7775 gr.

Zilver 1,74613 ».

Daaruit berekend :

Chloor 0,57367 gr.

Titaan door verlies . . 0,20383 ».

Daaruit volgt voor het aeq.-gew. van titaan het getal 314,94.

IV. Gebruikte stof . 0,716 gr.

Zilver 1,61219 ».

Daaruit berekend :

Chloor 0,52966 gr.

Titaan door verlies . . 0,18634 ».

Aeq. van titaan hieruit = 311,84.

V. Gebruikte stof . . 0,8085 gr.

Zilver 1,82344 ».

Daaruit berekend :

Chloor 0,59907 gr.

Titaan door verlies . . 0,20943 ».

Aeq. van titaan hieruit = 309,38.

De buizen, die tot de 3 eerste proeven dienden, waren te gelijker tijd gevuld geworden, zonder telkens de buis, die het chloortitaan inhield, weder te sluiten. De buizen, tot de beide laatste proeven gebruikt, waren niet te gelijker tijd gevuld; de hoofdbuis werd alzoo tot elke vulling op nieuw geopend.

De drie eerst verkregen cijfers stemmen volkomen overeen; de beide laatste verschillen aanzienlijk van elkaâr. PIERRE schreef deze afwijkingen aan eene gedeeltelijke ontleding van het chloor-

titaan toe, die door den invloed van de vochtigheid der lucht gedurende het vullen ontstaan was.

Hij vond dit vermoeden gegrond.

PIERRE had namelijk twee andere hoeveelheden chloortitaan afgezonderd, welke te gelijker tijd met het andere bereid waren; de eene dezer hoeveelheden was in eene buis, die slechts eenmaal, om twee thermometers te vullen (?), geopend was; de andere had ter bepaling van de digtheid van chloortitaan gediend en was alzoo langen tijd aan den invloed der lucht blootgesteld geweest. De eerste dezer hoeveelheden gaf PIERRE bij twee op elkaâr volgende proeven de volgende uitkomsten; de buis werd daarbij tweemaal geopend:

I. Gebruikte stof 0,6325 gr.

Zilver 1,42230 »

Daaruit berekend:

Chloor 0,46728 »

Titaan door 't verlies . 0,16522 »

Aeq. van titaan = 313,41.

II. Gebruikte stof 0,8155 »

Zilver 1,83705 »

Daaruit berekend:

Chloor 1,60354 »

Titaan door 't verschil. 0,21196 »

Aeq. van titaan = 311,30.

De tweede hoeveelheid gaf de volgende resultaten:

Gebruikte stof 0,8165 gr.

Zilver 1,83889 »

Daaruit berekend:

Chloor 0,59782 »

Titaan door verschil . . 0,20868 »

Aeq. van titaan = 309,41.

Het is derhalve onmogelijk, om zelfs bij de grootste zorg, de ontleding van eene geringe hoeveelheid chloortitaan te vermijden; daaruit volgt eene bestendige vermindering van de hoeveelheid titaan, die in een gegeven gewigt chloortitaan bevat is. Zoo dikwijls men de buis vult, evenzoo dikwijls opent men het uitgetrokken einde der buis, welke het chlorure bevat; daardoor zet zich, onder den invloed van de vochtigheid des dampkrings,

steeds een weinig titaanoxyde aan het einde van het uitgetrokken gedeelte af; het door deze ontleding vrij geworden chloorwaterstofzuur valt in de buis weder neder; van daar overtollig chloor en betrekkelijke vermindering van de hoeveelheid titaan.

Onderstellen wij, dat elk aeq. chlorure eene hoeveelheid water had opgenomen, voorgesteld door x ; dan zou, wanneer het chloor alleen gewogen werd, een gewigt van dit chlorure, voorgesteld door $2 \text{Cl} + \text{Ti} + x$, alleen 2Cl geven, en de overschietende x zou bij het titaan gerekend worden, dat door 't verschil bekend werd; van daar loopt het in 't oog, dat de betrekking

$\frac{\text{Ti} + x}{2 \text{Cl} + \text{Ti} + x}$ van het cijfer, voor het titaan gevonden, vergele-

ken met het gewigt der gebruikte stof, grooter is dan de betrek-

king $\frac{\text{Ti}}{2 \text{Cl} + \text{Ti}}$, waartoe men zou geleid worden door het ge-

bruik van zuiver bi-chloruretum titanii.

Weshalve PIERRE meent, dat men het naast bij de waarheid is, wanneer men het gemiddelde uit zijne 3 eerste proeven neemt, welke met voor zuiver gehouden chloortitaan geschiedden:

$$\left. \begin{array}{l} 314,76 \\ 314,37 \\ 314,94 \end{array} \right\} \text{gemiddeld } 314,69.$$

Dit cijfer is nog ver verwijderd van het cijfer 355, dat men uit de digtheid van den damp (volgens DUMAS = 6,836) berekent.

Met het aeq.-getal 314,69 komt eene digtheid van den damp = 6,614 overeen.

Wanneër men in overweging neemt, dat DUMAS de vermelde digtheid ongeveer 20 jaren (namelijk in 1827) vóór PIERRE bepaalde, en men toenmaals de uitzettingscoëfficiënt van dampkringslucht = 0,00375 in plaats van = 0,00367 aannam, dan valt het in het oog, dat deze omstandigheid een te groot resultaat geven moet, en dat aan de andere zijde, de getallen 6,614 en 6,836 binnen de grenzen der bronnen liggen van fouten, die bij bepalingen van de digtheid van dampen bij zoo hooge temperatuur en eene zoo ligt ontleedbare stof kunnen voorkomen.

PIERRE vat zijne resultaten in de volgende woorden zamen:

- 1). Het aeq. van titaan moet aanzienlijk verhoogd worden en wél op 314,69 in plaats van 303,686 (ROSE);
- 2). Wanneer men eene uitgetrokken buis, die titaanchlorure bevat, meermalen opent en het aeq.-getal van titaan door middel van dit chlorure bepalen wil, dan vallen de verkregen cijfers des te lager uit, naarmate de hoeveelheid titaanchloruur in de buis minder aanzienlijk is.

PIERRE overtuigde er zich van, dat deze verlaging een aeq.-gewicht = 298,58 ten gevolge kon hebben, wanneer men ongeveer 20 minuten lang de uitgetrokken punt eener buis van 3—4 cub. centim. inhoud open laat, die ongeveer 1,5 gr. van hetzelfde chlorure bevatte, wat aan hem de cijfers 314,75, 314,17 en 314,94 opgeleverd had.

De laatste zinsnede van zijn stuk nemen wij hier woordelijk over:

»Le titane nous offre donc un exemple remarquable de la difficulté que l'on peut rencontrer dans la détermination exacte de l'équivalent de certains corps simples, exemple dans lequel il pourrait arriver que la moyenne des résultats s'éloignerait d'autant plus de la vérité, que ces résultats seraient eux-mêmes plus nombreux.»

SVANBERG (1) zegt aangaande de proeven van PIERRE terecht, dat het kleinere aeq.-gewicht, dat bij gebruik van het door de lucht veranderde praeparaat verkregen werd, moeilijk kan worden verklaard, en dat men dit zal moeten zoeken óf in de methode, óf in de zuiverheid van het praeparaat, maar waaruit in elk geval volgt, dat het aeq.-gewicht van titanium nog zal moeten bepaald worden.

Tot een zelfde besluit leiden ons de proeven van DEMOLY (2), die insgelijks onderzoekingen omtrent het titaan verrigt, en tevens daarvan het aeq.-gewicht bepaald heeft.

(1) Jahresbericht 1849. B. 28. S. 70.

(2) Uittreksel in LIEBIG's Ann. 1849. B. 72. S. 213. Comptes rendus par LAURENT et GERHARDT, 1849. 325. Recherches sur le titane et ses combinaisons. Hierin overgenomen in uittreksel uit: Thèse de chimie, présentée à la Faculté des Sciences de Besançon. LIEBIG, Jahresber. 1849. p. 269. Compt. rendus, T. 25. p. 82. SVANBERG, Jahresber. B. 30. S. 58. Liebig's Ann. B. 72. S. 213.

Hij geeft een overzicht van de verschillende aeq.-gewigten van titanium (1).

Om er zich van te overtuigen, dat de oorzaak van deze verschillende cijfers, door zulke kundige scheikundigen verkregen, de onzuiverheid was van het ligchaam, waarmee zij hunne proeven in het werk stelden, heeft hij twee reeksen van onderzoekingen gedaan, de eene met een chlorure, dat niet volgens eene nieuwe, door DEMOLY gevonden wijze gezuiverd, en de andere met chlorure, dat volgens die methode gereinigd was.

Wanneer men let op de resultaten der analyses, die in het volgende zullen opgegeven worden, zal men ontwaren, dat het eindcijfer, waartoe DEMOLY geraakt is, zeer nadert tot het cijfer door DUMAS opgegeven, door het aeq.-gewicht van titaan van de digtheid van den damp van het chlorure af te leiden. Men kan zich gemakkelijk rekenschap van deze omstandigheid geven, als men zich herinnert, dat hetgeen het product, waarmee men werkt, kan verontreinigen, chloruretum silicii is, waarvan het aeq.-gewicht lager is dan dat van titaan. De bepaling, afgeleid van de digtheid van den damp van het chlorure, moet met eene minder groote fout zijn aangedaan dan die door regtstreeksche analyse, niettegenstaande de onvolkomenheid, welke uit de methode zelve voortvloeit, omdat de verhooging van temperatuur, voor het vullen der ballons noodzakelijk, eene aanleiding is om het product te zuiveren, door eene grootere hoeveelheid chloruretum silicii te vervlugtigen, waarvan het kookpunt minder hoog ligt dan dat van chloruretum titanii.

I. DEMOLY heeft eene zekere hoeveelheid chlor. tit., geredificeerd boven kwik en potassium, in eene glazen flesch gebragt, daarna er water bijgevoegd en de flesch onder dit vocht gebroken. De werking was zeer hevig en, naar gelang van de verhooging van temperatuur, werd de oplossing een weinig melkachtig, het-

(1) DEMOLY spreekt ook van een aeq.-gew. van titaan van LIEBIG = 306,642. Wij hebben dit nergens kunnen vinden, en alleen door LIEBIG opgegeven gevonden, (POGG. Ann. 1831. B. 21. S. 159. Darstellung des metallischen Titans) eene wijze, om titaan-metaal te bereiden. In zijn *Handbuch der Chemie*. (Handbuch der Chemie von GEIGER, 5^{te} Aufl. von JUSTUS LIEBIG, 1843. B. 1. S. 439), vonden wij het aeq.-gew. = 303,66 opgegeven, wat door ROSE bepaald is.

welk niet geschiedt, wanneer het chlorure in een vat aan vochtige lucht wordt blootgesteld, waarvan het langzamerhand de vochtigheid opneemt. Na eenige oogenblikken werd de melkachtige oplossing met een weinig water verdund en het titaanzuur door ammoniak gepraecipiteerd. Voor het filtreren stelde DEMOLY het geheel aan eene zeer zachte temperatuur bloot, om de vrije ammoniak te verjagen. Het van het titaanzuur afgescheiden vocht werd met salpeterzuur gemengd, en er daarna eene oplossing van zilver toegevoegd, om de hoeveelheid chloor te bepalen.

DEMOLY verkreeg de volgende cijfers :

Hoeveelheid gebezigd chlorure.	Verkregen titaanzuur.	Verkregen chloorzilver.
1,730 gr.	0,642	5,052
2,170	0,809	6,336.

Indien men volgens deze analyses de hoeveelheid chloor berekent, die chlor. tit. bevat, verkrijgt men, het gemiddelde der analyses nemende, 72,94% en de samenstelling van het chlorure wordt :

Chloor. . .	72,94
Titanium .	27,06
	<u>100,00.</u>

Op deze cijfers steunende, wordt het aeq.-getal van titanium = 335,875.

II. Voor de tweede reeks van onderzoekingen gebruikte DEMOLY een chlorure, dat volgens eene eigene methode gereinigd was.

Hij ging ter bereiding van een chlorure uit van rutil en ging in de eerste plaats de samenstelling hiervan na. Drie analyses gaven hem de volgende cijfers :

	I.	II.	III.
Oxydum titanicum . .	96,41	96,45	96,43
Oxyd. ferri	1,63	1,62	1,62
Oxyd. manganesii . .	0,13	0,14	0,11
Silica	1,83	1,79	1,84
	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100.</u>

Hij verkreeg altijd eene groote hoeveelheid silica. ROSE geeft deze bij zijne analyses niet op. Is het verschil zijner resultaten ook hieraan te wijten? vraagt DEMOLY.

Hij moest het ijzer, mangaan en kiezelzuur dus verwijderen

en sloeg daartoe eenen eigenen weg in, terwijl hij, door het oxyde in chlorure te veranderen, eene dubbele methode verkreeg, om het aeq.-gewicht van titaan te bepalen.

Hij voerde eenen stroom droog chloorgas in eene porceleinen, tot de roode gloeihitte verwarmde buis, die fijn poeder van rutil bevatte, met hetzelfde gewigt aan gegloeide kool gemengd. Hij ving het product op door middel van twee met bollen voorziene verlengstukken en eene Uvormige buis, die in koud water dompelde. Het perchloruretum ferri werd in den eersten bol van het eerste verlengstuk afgezet en het chlor. tit., deels in den bol van het tweede verlengstuk, deels in de Uvormige buis. Aldus bereid, bevat het chlor. tit. in oplossing chloridum ferri, eene overmaat van chloor en van chloruretum silicii. Men bevrijdt het van de beide eerste lichamen door het verscheidene malen over kwik en potassium te destilleren, maar het moeilijkste is, om het te zuiveren van chloruretum silicii. Om dit te bewerkstelligen ging DEMOLY op de volgende wijze te werk. Hij voerde over het chlorure eenen stroom drooge ammoniak. Er werd een wit poedervormig ligchaam afgezet, dat HEINRICH ROSE heeft aangeduid als eene verbinding van chlor. tit. en van ammoniak. Nadat het praecipitaat verzameld en gedroogd was, werd het door warmte in eenen stroom van ammoniak ontleed. Er ontstaat dan metallisch titaan, dat laagsgewijze wordt afgezet, en er ontwijkt stikstof en chloorammonium. Toen werd het metallische titaan in eenen droogen kroes gebragt, hierin een stroom droog chloorgas geleid, en aldus weder chlor. tit. gevormd. Men ontdoet zich op deze wijze van sporen van kiezelzuur, die afstammen van de ontleding van chlor. silicii en die door het chlor. tit. et amm. teruggehouden zouden kunnen zijn. Men verkrijgt op die wijze een volkomen zuiver chlorure, waaruit men het aeq.-gewicht van titaan bepalen kan.

Voordat wij overgaan tot het meêdeelen der resultaten van DEMOLY'S onderzoek van chlor. tit., op de zoo even beschreven wijze gereinigd, moeten wij vermelden, op welke wijze hij het zout van alle vochtigheid bevrijd heeft. De voorzorgen, die hij bezigde, waren overigens reeds onder het oog gehouden bij de reiniging van het chlorure, waarvan de analyses hierboven werden opgegeven, met dit gevolg, dat de omstandigheden, waarin

DEMOLY de vorige proeven gedaan heeft en waarvan de resultaten beschreven zullen worden, volkomen identisch zijn en alzoo in alle opzigten vergelijkbare resultaten opleverden.

Om te vermijden, dat het chlorure, waarmee hij proeven doen zou, in aanraking kwam met de lucht, waaruit het zoo snel vochtigheid opneemt, heeft DEMOLY, om het te reinigen en het op een constant kookpunt te brengen, eenen eigenaardigen toestel gebruikt, die hier dient beschreven te worden.

Deze toestel bestond uit verscheidene retorten, die aan elkaar zoodanig bevestigd waren, dat de eene zich boven de andere verhief. De eerste retort bevatte chloruretum titanii en kwik. De ballon, die als condenserende ontvanger diende, bevatte eveneens kwik, en hieraan was eene omgebogen glazen buis bevestigd, die in de daarop volgende retort neërdaalde, waarvan de hals met amaril was uitgeslepen, ten einde de daardoor gaande buis ook zonder kurken, die vocht zouden kunnen aantrekken, sluiten zou. De tweede retort en de tweede ontvanger bevatteden een amalgama van kwik en potassium. Eindelijk bevattede de derde retort en de derde ontvanger zuiver potassium, dat zoo veel mogelijk van steenolie was bevrijd (1). Hier was DEMOLY genoodzaakt, eene kurk te gebruiken, daar een thermometer, die het kookpunt moest aangeven, in het chlor. tit. moest reiken, opdat hij er zich van zou kunnen overtuigen, dat het bij eene tweede bewerking constant was; maar die kurk was met de meeste zorg gedroogd. Eindelijk was er aan den laatsten ontvanger insgelijks eene ingeslepen Uvormige buis bevestigd, die tot eene punt was uitgetrokken en die in een koudmakend mengsel werd gehouden.

Alvorens het chloortitanium in de eerste retort te brengen, droeg DEMOLY zorg, om den geheelen toestel te droogen, door er eenen stroom lucht door te voeren, gedroogd over chloorcalcium en over zeer geconcentreerd en gekookt zwavelzuur.

(1) Ten einde het potassium van steenolie te ontdoen, ging DEMOLY op deze wijze te werk. Hij ontdeed het potassium van de aanklevende olie gedeeltelijk door middel van vloeipapier en wierp het daarop in zuiveren aether. Het bolletje metaal wordt dan slechts zeer langzaam aangetast en men neemt het uit het vocht, als zijne oppervlakte blinkend wordt. Daarna droogt men het met zorg door middel van vloeipapier af, en doet het daarna in de retort.

Ten einde den toestel in werking te brengen, werd de eerste retort, die chloortitanium bevatte, verwarmd, daarna de eerste ontvanger, eindelijk de tweede retort en daarop werd al het chlorure in de Uvormige buis gebracht. Door deze bewerking twee malen met hetzelfde chlorure te herhalen, heeft DEMOLY bij de twee laatste bewerkingen steeds een zeer vloeibaar, volkomen kleurloos en bij 135° C. kokend product verkregen. Hij meende daaruit te mogen besluiten, dat zijn chlorure voldoende zuiver was, en dat het hem zekere uitkomsten zou opleveren.

Hoeveelheid gebezigd	Verkregen ti- taanzuur.	Verkregen chloor- zilver.
Chloor-titaan.		
1,470 gr.	0,565	4,241
2,330 »	0,801	6,752
2,880 »	1,088	8,330.

100 D. titaanchloride gaven derhalve :

- I. 288,
- II. 289,
- III. 289, chloorzilver.

Indien men uit deze cijfers de samenstelling van chloortitaan afleidt, verkrijgt men als gemiddelde de volgende cijfers :

$$a) \begin{cases} \text{Chloor} 72,02 \\ \text{Titanium} 27,98 \\ \hline 100,00. \end{cases}$$

Volgens deze getallen zou het aeq.-gewicht van titaan voorgesteld worden door het cijfer 350, wat ook volgens ERDMANN en MARCHAND het aeq.-gewicht van ijzer is.

DEMOLY geeft niet op, welke aeq.-getallen van zilver en chloor hij aangenomen heeft. Neemt men $Ag = 1350$ en $Cl = 443,3$, dan wordt de gemiddelde samenstelling van titaanchloride

$$b) \begin{cases} \text{Chloor} 71,43 \\ \text{Titaan} 28,57. \end{cases}$$

Men verkrijgt voor $Ag = 1350$ en $Cl = 443,3$, het aeq.-gewicht van titaan = 344,5, als men de samenstelling *a*) van DEMOLY aanneemt. Neemt men de laatste *b*) naar $Ag = 1350$ en $Cl = 443,3$, door SVANBERG uit de cijfers van DEMOLY berekende, dan verkrijgt men 354,6 (of $H = 1$, $Ti = 28,4$). Dit resultaat wijkt zoozeer af van de proeven van H. ROSE (303,7) en PIERRE (314,7), langs gelijken weg verkregen, dat nieuwe proeven noo-

dig zijn, omdat er een te groot verschil bestaat tusschen de door verschillende scheikundigen gevonden cijfers, hetwelk het volgende overzicht ten overvloede nog moge verduidelijken.

RICHTER	vond een aeq.-gew.	= 1801		
HEINRICH ROSE	» » »	1823	778,20	(773,84)
GEORGE	» » »	1825	765,00	
BERZELIUS . . .	» » »	1826	289,1	(389,1?)
DUMAS	» » »	1827	353,554	
HEINRICH ROSE	» » »	1829	303,686	
MOSANDER . . .	» » »	1831(?)	295,81	
ISIDORE PIERRE	» » »	1847	314,700	
DEMOLY	» » »	1849	350	(?).

XVI.

TANTALUM (COLUMBIUM).

HACHETT (1) ontdekte in 1801 in een Amerikaansch fossiel het columbium (ook colombium) en EKEBERG (2) in 1802 het tantalum in twee Zweedsche fossilen. WOLLASTON (3) wees in 1809 de identiteit dezer beide metalen aan en BERZELIUS zonderde in 1824 het zuivere tantalum af en gaf toen van de verbindingen daarvan een uitvoerig overzicht.

In 1814 vinden wij een uitvoerig onderzoek van GOTTLIEB

(1) CRELL's Ann. 1802. B. 1. 197. SCHERER, J. B. 9. S. 363. GILBERT, B. 11. S. 120. CRELL's Ann. 1802. B. 1. S. 257, 352.

(2) SCHERER's, J. B. 9. S. 597. CRELL's Ann. 1803. B. 1.

(3) SCHWEIGGER, B. 1. S. 520. GILBERT, B. 37. S. 98.

GAHN, BERZELIUS en EGGERTZ (1) over de eigenschappen van het tantalum-metaal en het zuurstofgehalte zijner oxyden, waarvan wij een kort overzicht zullen laten volgen.

Wij vinden opgegeven, dat het een zeer moeilijk onderzoek was en dat de genoemde scheikundigen in de allereerste plaats trachtten het tantalumoxyde tot metaal te reduceren. Dit geschiedde in eenen goed uitgegloeiden potlooden kroes, die, nadat hij gewogen, met tantalumoxyde gevuld, en met een stuk kool gesloten was, in eenen hessischen kroes werd geplaatst, en een uur lang sterk gloeiend gehouden werd. Na bekoelen lag in den kroes een klompje metaal, ongeveer $\frac{1}{4}$ van het volumen van het gebezigde oxyde innemende.

1). 10 Gr. tantalumoxyde gaven 9,49 gr. tantalum.

2). 4,885 Gr. tantalumoxyde gaven 4,634 gr. metaal, evenals de vorige proef. In de beide proeven bedraagt dus de zuurstof 5,1%, tegen 94,9% metaal.

3). 6,33 Gr. tantalumoxyde gaven 6,02 gr. metaal = 94,803% metaal en 5,197% zuurstof.

4). 5,64 Gr. tantalumoxyde gaven 5,34 gr. metaal = 5,32% zuurstof en 94,68% metaal.

Deze proeven stemmen tamelijk goed overeen en als gemiddelde volgt daaruit voor de zamenstelling van tantalumoxyde :

Tantalum .	94,8	100
Zuurstof. .	5,2	5,485

en, als met G., B. en EG. voor het oxyde de formule TaO aangenomen wordt, een aeq.-gewicht = 1823.

Zij beproefden ook het metaal te oxyderen, maar verkregen als resultaat, dat 100 d. metaal 3,54 — 4 — 4,22 d. zuurstofopnamen, waardoor zij tot geene bepaalde uitkomst geraakten.

Wij behoeven over deze zeer ruwe quantitative bepaling hier niet uitvoerig te spreken, daar BERZELIUS zelf later andere proeven verrigtte. Vooraf echter mogen wij vermelden, dat BERZELIUS (2) in 1818 tot onze verwondering meêdeelt: »Wir können

(1) Vermeld in : SCHWEIGGER, 1816. B. 16. S. 437. Eigenschaften des Tantal-Metalls, Sauerstoffgehalt seines Oxyds, sein Sättigungscapacität und chemische Eigenschaften. Afh. i. Fysik etc. B. 5. p. 252. Ann. de chim. et de phys. T. 3. p. 140.

(2) SCHWEIGGER, 1818. B. 22. S. 74. Gew. d. elem. Maasstheile etc.

das Volumen dieses Metalls nicht berechnen, da wir nicht die Verhältnisse kennen, nach welchen es irgend eine Verbindung eingeht."

Eenige jaren later onderzocht BERZELIUS de vloeispaathzuren en hunne verbindingen, en stelde bij die gelegenheid ook onderzoekingen in het werk aangaande het tantalum.

Hij (1) verbrandde tantalum, dat in waterstof gegloeid was, en verkreeg 17,0 — 15,84 — 15,33 vermeerdering in gewigt, welke getallen merkelyk van de vroeger verkregene verschillen. Maar er kan silicium van het gebruikte vloeispaathzuur aanwezig zijn; buitendien was het niet mogelijk, door kalium een zuiver koolvrij tantalum te verkrijgen. BERZELIUS ondernam dus de verbranding van zwaveltantalum.

Hij bereidde het op de volgende wijze:

Waterhoudend tantalumzuur werd in vloeispaathzuur opgelost, de oplossing gefiltreerd, met zwavelzuur vermengd, ingedroogd en de gedroogde massa zoo lang gegloeid, als zij nog aan gewigt verloor. Door deze methode werd een van kiezelzuur vrij tantalumzuur bekomen, daar het kiezelzuur met het vloeispaathzuur verbonden werd. Het gegloeide tantalumzuur werd in eene porceleinen buis gebragt en tot de witte gloeihitte verwarmd. Door deze buis werden dampen van zwavelkoolstof gevoerd, zooals HEINRICH ROSE (2) in zijne verhandeling over het titanium heeft aangewezen. Deze dampen werden in water gevoerd en zoo verdigt, terwijl de toestel na de proef op die wijze ingerigt, bekoelen kon. In twee proeven gaven 100 d. zwaveltantalum: 89,6 d. tantalumzuur, in een derde 89,743 d. In al deze proeven moest het tantalumzuur in eene atmosfeer van koolzure ammoniak gegloeid worden, om het geheel van zwavelzuur te bevrijden.

Welke zamenstelling heeft nu het oxyde? Eerst werd nagegaan, of het zwaveltantalum ook vreemde stoffen ingemengd had en als zoodanig 0,25% gevonden. Trekt men dit van het verkregen zwaveltantalum en tantalumzuur af, dan hebben 99,75 d. zwaveltantalum 89,35 d. tantalumzuur gegeven. Het verschil

(1) POGG. Ann. 1825. B. 4. S. 6. D. Flusspathsäure, Tantalsäure und flusspathsäure Tantalsalze. Tantalum und verschiedene seiner Verbindungen. Magazin für Pharmacie B. 12. S. 289. Jahresber. B. 5. S. 132. 1826.

(2) GILBERT. Ann. 1823. B. 13, (73). S. 67. u. 129.

tusschen deze getallen is 10,4 en het verschil tusschen 1 aeq. zuurstof en zwavel is 101,16 (zwavel = 201,16), derhalve staat 101,16 : 100 als 10,4 : 10,287. Wanneer nu 89,35 tantalumzuur 10,287 zuurstof bevatten, dan bestaat dit zuur in 100 d. uit :

Tantalum . .	88,487	100,000
Zuurstof . .	11,513	13,011.

Op verschillende gronden neemt BERZELIUS nu voor het tantalumzuur de formule Ta^2O^3 aan en verkrijgt dan tot einduitkomst, dat een aeq. tantalum weegt 2305,75 of 1152,87.

Later (1) deelde BERZELIUS meê, dat men eigenlijk aangaande het aantal der tantalum-atomen geene kennis bezat en neemt even als vroeger weder de formule Ta^2O^3 voor tantalumzuur aan, terwijl hij zijne vroegere proeven aanhaalt.

In zijn *Lehrbuch* (2) vinden wij door BERZELIUS, behalve nieuwe proeven omtrent de zamenstelling van het zuur, de vroegere cijfers opgegeven.

Door verzadiging van het tantalumzuur met barytwater werden op 100 d. niet volkomen 40 d. baryt verkregen, wier 4,2 zuurstof in eene veelvoudige verhouding tot die in het tantalumzuur staan en òf het 2 òf het 3 voudige bedragen moet. Om te bepalen, welk van beide veelvouden het ware was, werden 99,75 d. zwaveltantalum, door verhitten in chloorgas, in tantalumchloride veranderd. Dit gaf met water ontleed, 89,35 gegloeid tantalumzuur. Het verschil tusschen beide gewichtshoeveelheden is 10,4. Maar het verschil tusschen het gewicht van 1 aeq. zwavel en 1 aeq. zuurstof is 100,75 (zwavel = 200,75) (3), waaruit gemakkelijk berekend wordt, dat 89,35 d. tantalumzuur 10,3226 d. zuurstof bevatten, 100 d. zuur derhalve 11,433. Dit is tamelijk nabij het 3voudige van de zuurstof der barytaarde, waaruit derhalve volgt, dat het zuur 3 aeq. zuurstof bevat. Bij de analyse van fluoortantalum-fluorkalium werden, zooals BERZELIUS opgeeft 23,77 d. kali en 56,3 d. tantalumzuur bekomen, waarin, volgens het zuurstofgehalte in het zuur, de zuurstof staat als $1 : 1\frac{1}{2}$

(1) POGG. Ann. 1826. B. 8. S. 177. Ueber die Bestimmung etc. Jahresber. 1826. B. 5. S. 133. K. Vet. Acad. Handl. 1824. II. H.

(2) Lehrbuch, 1845. 5te Aufl. B. 3. S. 1209.

(3) BERZELIUS geeft foutief op 100,075.

of als 2 : 3, hetwelk gewoonlijk voorkomt tusschen de electro-negatieve elementen in dubbelzouten van kalium met ligchamen, die 3 aeq. van het negatieve element bevatten. Dat het tantalumzuur derhalve 3 aeq. zuurstof bevat, kan als bewezen aangenomen worden. Berekenet men nu uit de zamenstelling van zwaveltantalum een aeq.-gew. dan wordt dat = 2296,73. Maar dit is te hoog en zal = 2 aeq. zijn; het aeq.-gew. van tantalum is dus = 1148,365.

Na BERZELIUS zijn er nog onderzoekingen aangaande het tantalum verrigt.

ROSE heeft (1) aangetoond, dat het tantalumzuur, het tantalumchloride van BERZELIUS en het tantalumzure tantalumoxyde verbindingen van niobium kunnen zijn. Door de ontdekking van twee metalen — het niobium en het pelopium — is het aeq.-gew. van tantalum met waarschijnlijkheid vrij onzeker geworden.

Er zijn echter nog eenige bepalingen dienaangaande verrigt.

R. HERMANN (2) deed namelijk in 1846 proeven aangaande het tantalum, maar bepaalde geen aeq.-gew. daarvan. Hij deelde alleen zijn oordeel mede omtrent de hoeveelheid zuurstof, die in het tantalumzuur zou voorkomen en neemt die = 2 aeq. aan. BERZELIUS vond nu, dat in 100 d. tantalumzuur 11,515 d. zuurstof voorkomen, waaruit voor TaO^2 een aeq. volgt volgens HERMANN = 1531,15 in plaats van 1148,365 voor Ta^2O^3 .

Later heeft HERMANN (3) het aeq.-gew. van tantalum bepaald.

BERZELIUS gaf vroeger het aeq.-gew. van tantalum = 1148,365 aan, berekend naar de formule Ta^2O^3 . Later rekende hij dit aeq.-gew. naar het nieuwe aeq.-gew. van zwavel (200,75) om, en verkreeg het getal 998,365 (4). Neemt men nu met HERMANN en ROSE in het tantalumzuur 2 aeq. zuurstof aan, dan verkrijgt men in plaats van 998,365 een aeq.-gew. = 1331,15 (5).

(1) Pogg. Ann. 1844. B. 63. S. 317. BERZELIUS, Jahresber. 1846. B. 25. S. 161.

(2) Journ. f. prakt. Chem. 1846. B. 38. S. 91. Untersuchung russischer Mineralien (7. Fortsetzung). Annuaire de MILLON, 1847. p. 95. Pharm. Centralblatt 1846. S. 564.

(3) Journ. f. prakt. Chem. 1847. B. 40. S. 457. Untersuchungen über das Ilmenium. Annuaire de MILLON, 1848. p. 8. SVANBERG, Jahresber. B. 28. S. 67. MILLON, Annuaire, 1848. p. 8. Pharm. Centralblatt, 1847. S. 503.

(4) Wij hebben dit cijfer door BERZELIUS opgegeven gevonden in zijn Jahresber. 1846. B. 25. S. 40.

(5) Dit cijfer is afgeleid uit het aeq.-gew. 998,365, hetwelk door BERZELIUS

Met dit getal stemt ook volgens HERMANN de door hem gevonden samenstelling van tantalumchloride overeen. 100 D. hiervan namelijk, uit finlandsche tantalit bereid, gaven hem 40,00 chloor en 69,36 gegloeid tantalumzuur. Berekent men hieruit het aeq.-gew. van tantalum naar het chloor, dan verkrijgt men 1329,84 en berekent men het uit 't tantalumzuur, dan bekomt men het getal 1337,29; gemiddeld derhalve 1333,565.

Minder goed komt dit aeq.-gew. overeen met het getal, dat uit de samenstelling van gekristalliseerde tantalumzure natron verkregen wordt. Dit zout bestaat namelijk in watervrijen toestand uit :

	a.	b.	Gemiddeld.
Tantalumzuur . .	80,115	80,28	80,198
Natron	19,885	19,72	19,802
	<u>100,000</u>	<u>100,00</u>	<u>100,000.</u>

Het hieruit berekende aeq.-gewicht van tantalum bedraagt 1378,45. Welligt komt dit hoogere getal hiervan, dat het zeer moeilijk is, aan het tantalumzuur de laatste sporen alcali of zwavelzuur te ontnemen, waardoor bij ontleding zijner verbindingen, het gewigt van het tantalumzuur gewoonlijk iets te hoog uitvalt.

HERMANN nam bij zijne berekeningen dan ook het aeq.-gewicht dat BERZELIUS opgegeven heeft, aan, wat, zooals wij boven bl. 236 zagen, niet goed kan zijn.

wordt opgegeven bij gelegenheid, dat hij over zijn aeq.-gew. der zwavel = 200,75 handelt, maar wat wij op geenerlei wijze hebben kunnen afleiden uit de boven vermelde proeven. Het wordt door berekening daaruit = 1518,27 gevonden. Bovendien zijn de meeste der opgaven, op deze en de vorige bladzijde meêgedeed, fautief. Zoo moet b. v. het cijfer 10,287 (bl. 235 r. 3 v. b.) voor het zuurstofgehalte van 89,35 d. tantalumzuur wezen 10,2807, waardoor natuurlijk het daaruit door BERZELIUS afgeleide aeq.-gew. = 1152,87 een ander wordt.

In de fransche uitgaaf van het Leerboek (naar den 4^{den} hoogduitschen druk vertaald) vonden wij een aeq.-gew. = 1153,715, afgeleid uit dezelfde analyse van zwaveltantalum.

Reeds gaven wij op, dat BERZELIUS voor verschil van het aeq.-gew. der zwavel en der zuurstof verkeerdelijk 100,075 voor 100,75 gesteld heeft en het behoeft na al het gezegde geen betoog, dat de berekende cijfers weinig waarde bezitten, ofschoon in de berekening 100,75 en niet 100,075 opgenomen is.

Het was niet noodig al de berekeningen van BERZELIUS te herhalen, omdat de cijfers, die wij zouden verkregen hebben, de ware toch niet geweest zouden zijn.

ROSE (1) toonde later aan, dat het door HERMANN bepaalde aeq.-gewicht van tantalum onjuist was, omdat hij met een basisch chloortantalum schijnt gewerkt te hebben. Ook houdt ROSE de samenstelling van chloortantalum niet analoog met die van zwaveltantalum.

Het volgende overzicht geeft de gevonden aeq. aan :

GAHN, BERZELIUS en EGGERTZ.	1816	1823
BERZELIUS	1825	2305,75 (1152,87)
BERZELIUS	1845	1148,265(998,365?)
HERMANN.	1846	1531,15
HERMANN.	1847	1333,565
»	»	1378,45.

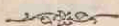
Als eindresultaat mogen wij opmaken, dat het aeq.-gewicht van tantalum eigenlijk onbekend is en WEBER geeft in zijne *Atomgewichtstabellen* dan ook geen aeq.-gewicht voor tantalum op.

Buitendien moeten wij hier nog opmerken, dat wij nog bijna geheel in de onzekerheid verkeeren of de gebruikte tantalum-verbindingen met niobium, of misschien ook met pelopium verontreinigd waren. Want ofschoon H. ROSE in zijn: *Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie*, (1851) B. II. S. 326 en 341, zegt, dat de niobium- en pelopium-verbindingen tot nog toe in de natuur niet te gelijk met tantalum zijn gevonden geworden, zoo zou men evenwel uit eenige meêdeelingen van HERMANN geneigd zijn, te besluiten, dat werkelijk tantalum-verbindingen met niobium verontreinigd in de natuur aangetroffen worden. Des te meer komt ons dit waarschijnlijk voor, omdat eene nauwkeurige kwalitatieve en kwantitatieve analyse der metalen van de tantalum-groep tot nog toe onder de onmogelijkheden behoort. Voor deze meening pleit ook nog de omstandigheid, dat verbindingen van bases, die zeer met elkander in eigenschappen overeenkomen, meestal gemengd met elkander in de natuur worden aangetroffen. Wij noemen hier slechts de verbindingen van baryt en strontiaan, van cerium, lanthanium en didymium, van yttrium, erbium en terbium, van nikkel en kobalt, van mangaan en ijzer, enz.

(1) POGG. Ann. B. 73. S. 449. SVANBERG, Jahresber. 1850. B. 29. S. 60.

XVII.

PELOPIUM.

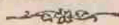


Het pelopium werd in 1846 door HEINRICH ROSE (1) in tantalit (columbit) van Beyeren gevonden.

ROSE heeft zijne voorloopige onderzoekingen in 1846 bekend gemaakt en heeft, voor zoo ver wij weten, zijne belofte nog niet vervuld, om op zijne proeven uitvoerig terug te komen. Ook vonden wij nog geene bepaling van het aeq.-gewicht van pelopium.

XVIII.

ILMENIUM.



Dit metaal werd in 1846 door HERMANN (2) gevonden in een

(1) POGG. Ann. 1846. B. 69. S. 115. Ueber ein zweites im Tantalit (Columbit) von Baiern enthaltenes neues Metall. Comptes Rendus T. 19. S. 1275. Journ. f. prakt. Chem. 1846. B. 38. S. 501. Annuaire de MILLON, 1847. p. 95. BERZELIUS, Jahresber. 1848. B. 27. S. 94. Journ. de chim. et de pharm. T. 7. p. 30. Phil. Magaz. T. 29. p. 409. Bibl. Univ. de Genève, 4^e. Se. T. 3. p. 238. Pharm. Centralblatt, 1846. S. 753.

(2) Journ. f. prakt. Chem. 1846. B. 38. S. 91. Untersuchungen russischer

russisch mineraal, dat hij eerst ytterotantalit, in de veronderstelling, dat er tantalumzuur in aanwezig was, maar later yttero-ilmenit noemde. Hij geeft omtrent het aeq.-gewicht van ilmenium alleen op, dat het lager is, dan dat van tantalum en niobium, en dat het, wanneer men in het ilmeniumzuur 2 aeq. zuurstof aanneemt, ongeveer = 753,0 zijn zal.

Kort daarop deelde ROSE mede (1), dat hij een nieuw metaal, het pelopium had ontdekt, dat eveneens tot de groep der tantalum-metalen behoorde, en uitte tevens de meening, dat het zeker bestaan van ilmenium nog niet bepaald vaststond.

Daarop heeft HERMANN zijn onderzoek voortgezet en de eigenschappen van ilmenium en pelopium met elkaar vergeleken, bij welke gelegenheid hij (2) het aeq.-gewicht van ilmenium bepaald heeft uit chloorilmenium, dat hij door kool en eenen stroom chloor uit ilmeniumzuur bereid had. Hij ging op de volgende wijze te werk:

100 D. chloorilmenium werden door water en ammoniak ontleed. Het afgescheiden ilmeniumzuur werd op een filtrum verzameld en gegloeid. De hiervan afgefiltreerde vloeistof werd met salpeterzuur goed zuur gemaakt en met nitras argenti geprecipiteerd. Het neêrgeslagen chloorzilver werd gesmolten en gewogen. Hij nam daarbij aan, dat 1 aeq. zilver 1349,66 en het aeq. van chloor 443,28 woog, en verkreeg uit 100 d.

53,00 chloor en

58,86 ilmeniumzuur.

Hiernaar bedraagt het aeq.-gewicht van het ilmenium, bij de aanname, dat het chloorilmenium 1 aeq. metaal en 2 aeq. chloor bevat:

Volgens het chloor berekend 786,18

» » ilmeniumzuur » 790,70.

Mineralien (7 Fortsetzung). Annuaire de MILLON, 1847. p. 95. BERZELIUS, Jahresber. 1848. B. 27. S. 97. Journal de chim. et de pharm. T. 10. p. 369. Phil. Magaz. T. 29. p. 417. Pharm. Centralblatt, 1846. S. 564, 584.

(1) Zie bij pelopium.

(2) Journ. f. prakt. Chem. 1847. B. 40. S. 457. Untersuchungen über das Ilmenium. SVANBERG, Jahresber. 1849. B. 28. S. 64. Journ. de chim. et de pharm. 3^e S. T. 12. 313. Annuaire par MILLON, 1848. p. 97. Bibl. Univ. de Genève. 4^e S. T. 5. p. 282. Pharm. Centralblatt, 1847. S. 499.

Gekristalliseerde ilmeniumzure natron werd door zacht gloeijen van haar kristalwater bevrijd. Het fijn gewreven en afgewogen drooge zout werd door smelten met zure zwavelzure ammoniak ontleed. Bij oplossing der ammoniak-verbinding in warm water bleef zwavelzuur houdend ilmeniumzuur terug, hetwelk door sterk gloeijen in zuiver ilmeniumzuur werd veranderd. 100 D. drooge ilmeniumzure natron gaven:

Ilmeniumzuur 71,607

Natron 28,393.

Neemt men voor aeq.-gewicht der natron 389,729 aan, dan weegt 1 aeq. ilmeniumzuur 982,90 en 1 aeq. ilmenium 782,90. HERMANN verkreeg dus voor aeq.-gewicht van het ilmenium de getallen:

782,90

786,18

790,70

Gemiddeld $\overline{786,59}$.

H. ROSE (1) had kort voor deze onderzoekingen meêgedeeld, dat hij het ilmenium hield voor een mengsel van niobium en wolfranium. Hij heeft dit later herhaald (2).

HERMANN (3) heeft daarop geantwoord en getracht te be-
toogen, dat ROSE's meening de ware zeker niet is, daar behalve
nog andere eigenschappen van ilmenium het aeq.-gewicht genoeg
aantoot, dat het geen mengsel zijn kan, hetwelk een metaal
(het niobium) zou bevatten, wat een aeq.-gewicht = ongeveer
1251,53 bezit. Ware de onderstelling van ROSE juist, dan
zou het aeq. van ilmenium niet = 786,59, maar meer dan 1251,53
bedragen. Buitendien vond HERMANN in chloorilmenium 53,0%
chloor en in chloorniobium slechts 41,67%. Ilmeniumzure natron
bevatte 28,39% natron, niobiumzure natron integendeel slechts
21,04%.

ROSE heeft op de door HERMANN gemaakte aanmerkingen, voor
zoover wij weten, nog niet voldoende geantwoord (4), en de zaak

(1) Pogg. Ann. 1847. B. 71. S. 517. SVANBERG, Jahresb. B. 28, 1849. S. 63.

(2) Pogg. Ann. 1847. B. 72. S. 469.

(3) Journ. f. prakt. Chem. 1847. B. 42. S. 129.

(4) In Pogg. Ann. B. 73. S. 449 is ROSE nogmaals op de zaak teruggekomen. Wij lezen daar: „Ich habe diese neuen Versuche nur darum so er-

is dus eigenlijk nog niet beslist (1). De toekomst zal haar moeten uitmaken, alsook het door HERMANN opgegeven aeq.-gewicht op deze of gene wijze moeten controleren.

XIX.

NIOBIUM.

Het niobium is in 1844 door ROSE ontdekt in tantalit van Beyerens (2). In het aangehaalde tijdschrift lezen wij omtrent het aeq. alleen, dat, wanneer men voor tantalumzuur en niobiumzuur eene gelijke atomistische zamenstelling aanneemt, dan het aeq.-gewicht van niobium grooter is dan dat van tantalum, maar wij vinden er geene gewigtsbepalingen aangegeven.

Een paar jaar later stelde ook HERMANN (3) proeven met het

schöpfend beschrieben, damit ich nun nicht mehr auf diesen Gegenstand zurück zu kommen brauche, und ich bin fest überzeugt, dass Hr. HERMANN selbst bei sorgfältiger Prüfung der Richtigkeit meiner Ansicht anerkennen wird." HERMANN heeft hierop in Journ. f. prakt. Chem. B. 44. S. 207 geantwoord. Zie SVANBERG, Jahresber. 1850. B. 29. S. 60.

(1) BERZELIUS heeft in zijn Jahresbericht 1848. B. 27. S. 98 reeds gezegd, dat hij aan het bestaan van ilmenium twijfelt.

(2) Journ. f. prakt. Chem. 1845. B. 34. S. 36. Ueber die Zusammensetzung der Tantalite und über ein im Tantalite von Baiern enthaltenes neues Metall. Ber. der Berl. Acad. POGG. Ann. 1844. B. 63. S. 317. BERZ. Jahresber. 1846. B. 25. S. 158. Journ. de chim. et de pharm. 3^e S. T. 7. p. 30. Comptes rendus. T. 19. p. 1275.

(3) Journ. f. prakt. Chem. 1846. B. 38. S. 91. Annuaire de MILLON, 1847. p. 95. Pharm. Centralblatt, 1846. p. 567.

niobium in het werk, maar heeft toen insgelijks geen aeq.-gewicht bepaald.

In het daarop volgende jaar bepaalde HERMANN (1) het aeq.-gewicht van niobium op de volgende wijze:

Hij bezigde niobiumzuur, uit aeschynit verkregen. Dit gaf na zamensmelten met zure zwavelzure natron met weinig water eene zeer heldere oplossing. Zij kon derhalve geen spoor tantalumzuur of ilmeniumzuur bevatten. Maar HERMANN zegt, dat hij er niet zeker van was, dat er geen pelopiumzuur in voorkwam. De eigenschappen van dit metaal zijn nog niet voldoende bekend. Hij deed daarom slechts voorloopige proeven, vooral ter kenmerking van het ilmenium.

100 D. chloorniobium, door water en dubbel-koolzure natron ontleed, gaven 41,67 d. chloor.

100 D. drooge niobiumzure natron gaven 21,04 d. chloor.

Hierna bedraagt het aeq.-gewicht van niobium, naar het chloor berekend 1241,01 en naar de natron 1262,06. Gemiddeld derhalve 1251,53.

HEINRICH ROSE (2) heeft in een later stuk over het niobium verklaard, dat hij daarom nog geene mededeelingen gedaan heeft omtrent het aeq.-gewicht van niobium, omdat hij niet wist of het niobiumzuur = NbO^2 of Nb^2O^3 is. Hij beloofde, later zijne quantitative bepalingen bekend te zullen maken, hetgeen voor zoo ver wij weten nog niet geschied is. Tot zoo lang is de kennis, die wij aan het aeq.-gewicht van niobium hebben gering, en mogen wij achter het cijfer van HERMANN wel een vraagteken schrijven.

(1) Journ. f. prakt. Chem. 1847. B. 40. S. 457. Volgt na: Untersuchungen über das Iminenium. Annuaire de MILLON, 1848. p. 8. Pharm. Centralblatt, 1847. S.503.

(2) Pogg. Ann. 1848. B. 73. S. 313 seqq.

XX.

WOLFRAMIUM (TUNGSTENUM).

In 1780 werd door SCHEELE (1) het tungsteen-
zuur ontdekt, en later door de gebroeders D'ELHUYART (2) in het mineraal
wolfram het metaal, dat eerst *tungstenum*, later *wolframium* en
door sommigen (b. v. nog door GMELIN) *scheelium* wordt ge-
noemd.

Omtrent dit metaal zijn, wat het aeq.-gewicht betreft, vele on-
derzoekingen ook in de laatste jaren verrigt.

Wij zullen ze, evenals bij de vorige metalen, in historische
orde laten volgen.

Maar voordat wij daartoe overgaan, mogen eerst eenige ou-
dere bepalingen ter loops vermeld worden, welke BERZELIUS (3)
gedeeltelijk heeft gebezigd ter berekening van de samenstelling
van scheeliumzuur.

Zoo vond a). KLAPROTH (4) dat 100 d. scheeliumzure kalk 32 d.
koolzuren kalk en 77,75 d. scheeliumzuur gaven. Deze 32 d. kool-
zure kalk bevatten 18,05 d. kalk, waarin 4,0719 d. zuurstof
aanwezig zijn. Worden deze met 4 vermenigvuldigd, dan ver-
krijgt men 16,2876 en wanneer zooveel zuurstof in 77,75 d.
scheeliumzuur bevat is, zoo bestaat dit zuur volgens BERZELIUS
in 1811 uit 79,1 d. metaal en 20,9 d. zuurstof.

(1) SCHEELE, Opuscul. 2. 119.

(2) Gebrüder D'ELHUYART: Chemische Zergliederung des Wolframs, übersetzt
von GREN. Halle, 1786. Zie ook nog proeven van FR. TIHAVSKY in GREN'S
Journ. 1792. B. 5.

(3) GILBERT'S Ann. 1811. B. 8. S. 161. SCHWEIGGER, 1818. B. 22. S. 62.

(4) Beiträge, B. 3. S. 47.

b). BUCHOLZ (1) vond dit zuur zamengesteld uit 80 d. metaal en 20 d. zuurstof.

Maar behalve onderzoekingen van RICHTER (2) en VAUQUELIN en HECHT (3) zijn er ook

c). bepalingen verrigt door de gebroeders D'ELHUYART (4), die vonden, dat 100 d. wolframium 24—25 d. zuurstof opnamen ter vorming van het gele oxyde en

d). door AIKIN (5), die 16 d. zuurstof op 100 d. metaal vond.

Over deze uiteenlopende resultaten behoeven wij niet uitvoerig te spreken.

Er volgen deze aeq.-gewigten uit :

a). 1135,41

b). 1200,00

c). 1250—1200

d). 1875,00,

als wij voor scheeliumzuur de formule WO^3 aannemen. Wij kunnen nu met het meêdeelen der proeven van BERZELIUS beginnen. Hij (6) beproefde te vergeefs om zwavelwolframium te bereiden door destillatie in een mengsel van het zuur met zwavel. Hij voegde daarom wolframiumzuur en zwavelkwik bijeen en verhitte in eene retort. Maar de hitte was niet groot genoeg. Hij mengde daartoe geel wolframiumoxyde (dat uit gekristalliseerde wolframiumzure ammoniak verkregen was) met viermalen zijn gewigt aan zuiver zwavelkwik in eenen hessischen kroes en bedekte alles met kolen. Deze kroes werd in eenen tweeden gesteld en nu alles goed gegloeid.

100 D. van deze zwavel-verbinding, in eenen platina kroes zoo lang verhit, totdat er geen zwaveligzuur gas meer vrij kwam, lieten 93,5 d. van een bruin oxyde achter, dat bij sterkere hitte donkergroen werd, zonder verandering in gewigt; 100 d. van dezelfde zwavel-verbinding gaven met salpeterzuur verhit

(1) SCHWEIGGER, B. 3. S. 1.

(2) Ueber die neuern Gegenstände der Chemie I. 45. X. 148.

(3) Journ. des Mines, T. 19. p. 3.

(4) Zie bl. 243. noot 2.

(5) Door BERZELIUS geciteerd in SCHWEIGGER, 1818. B. 22. S. 62.

(6) Dr. SCHWEIGGER, Journal etc. 1818. B. 22. S. 62. BERZELIUS, Gewicht der element. Maasstheile u. s. w. Aus dem Engl. übersetzt mit Anmerk. von Dr. BISCHOF.

met chloorbarium 182 d. sulphas barytae. Derhalve bestaat zwavelwolframium uit:

Wolframium	75,04	100,00
Zwavel . . .	24,96	35,26
	<u>100,00.</u>	

Dit zwavel-metaal liet bij verbranding, zooals vermeld is, 93,5 wolframiumoxyde over; hieruit volgt, dat 24,96 zwavel door 18,46 zuurstof vervangen worden en derhalve, daar 100 d. zwavelwolframium 75,04 d. metaal bevatten, en daaruit 93,5 d. oxyde ontstaan, hebben zich 75,04 d. metaal met 93,5—75,04 = 18,46 zuurstof verbonden of 100 d. met 24,6 d. zuurstof, zooals BERZELIUS opgeeft.

Wij vinden, zegt BERZELIUS, hier evenals bij het molybdaenium eene verbinding, die niet analoog is met het zuur; en wel een oxyde, welks zuurstof staat tot die van het zuur als 1:1 $\frac{1}{2}$. Berekenen wij nu hiernaar de samenstelling van het zuur uit de zwavel-verbinding, dan vinden wij, dat 100 d. wolframium zich met 24,9 d. zuurstof verbinden. Daar echter de analyse op die van het zwavelmetaal gegrond is, zoo zal het ware zuurstofgehalte volgens BERZELIUS liggen tusschen 24,6 en 24,9 (24,96?). Hij nam aan 24,75 en hield het wolframiumzuur voor zamengesteld uit:

Wolframium	80,16	100,00
Zuurstof . .	19,84	24,75
	<u>100,00</u>	

Om dat wolframiumoxyde te vinden, welks samenstelling met de zwavel-verbinding overeenkwam, bragt BERZELIUS eenig wolframiumzuur in eene glazen buis, die in eenen kleinen oven tot de roode gloeihitte verwarmd was, terwijl een stroom waterstof door de buis streek. Het gas verdween eerst, deed waterdampen ontstaan en ging ten slotte zonder verandering door de buis. Er werd waterstof doorgevoerd, totdat de buis bekoeld was. Het zuur was in een bruinachtig oxyde veranderd, dat zeer brandbaar was, daar het reeds ver onder de roode gloeihitte ontvlamde, evenals tondel brandde en geel-groen wolframiumzuur achterliet. 100 D. van dit oxyde leverden na op een platina blikje verbrand te zijn, 107 d. wolframiumzuur. Deze 107 d. bevatten 21,26 d. zuurstof, waarvan 7 d. ongeveer het derde gedeelte is. Derhalve was dit oxyde zamengesteld uit:

Wolframium	85,84	100,0
Zuurstof . .	14,16	16,5
	<u>100,00.</u>	

Dit oxyde was noch in zuren, noch in alcaliën oplosbaar. Er moest onderzocht worden, of het zich op het oogenblik van zijn ontstaan niet met zuren vereenigt; b. v. met zoutzuur. BUCHOLZ (1) heeft reeds van een bruin wolframiumoxyde gewaagd, dat hij door ontleding van wolframias ammoniacae verkreeg; hij beschouwde dit als den oxydratietrap tusschen het blaauwe oxyde en het zuur. BERZELIUS heeft aangetoond, dat de beide laatste ligchamen hetzelfde waren.

Om de hoeveelheid zuurstof in het wolframiumzuur te bepalen, onderzocht BERZELIUS wolframias ammoniacae. Hij bereidde dit zout door wolframiumzuur met salpeterzuur te behandelen en daarna aan eene roode gloeihitte bloot te stellen. Ammoniak lostte het wolframiumzuur langzaam op, edoch was de verkregen verbinding zeer zuiver. 10 D. poedervormig gedroogde wolframias ammoniacae werd in eene gewogen retort gedaan, waaraan een getubuleerde, met bijtende potasch gevulde ontvanger paste. Deze had eene buis, die eveneens met bijtende potasch gevuld was. De retort werd tot de roode gloeihitte verwarmd, totdat er geene ammoniak meer ontweek. Er bleven 8,88 d. indigo-blaauw poeder terug. Door verhitting van den ontvanger en de buis, om de teruggebleven ammoniak uit te drijven, vond BERZELIUS eene aanwinst in gewigt = 0,557; het verlies van ammoniak was dus $10 - 8,88 - 0,557$ d. i. 0,563 d. Deze proef werd eenige malen herhaald en het gewigt van het overblijvende in de retort bedroeg 86,9; 87; 87,8; 88,8 in verschillende proeven. Daar echter de eerste proef met veel zorg in het werk gesteld werd, is daaruit de zamenstelling van wolframias ammoniacae berekend:

Wolframiumzuur	88,80
Ammoniak	5,63
Water	5,57
	<u>100,00.</u>

5,57 Water bevatten 4,91 zuurstof en 5,63 ammoniak = 2,48;

(1) SCHWEIGGER'S Journ. B. 3. S. 15.

$2,48 \times 2 = 4,96$. Er komen derhalve twee deelen water op een deel ammoniak, juist zooals bij sulphas, boras en oxalas ammoniae. 100 D. zuur verbinden zich met 6,34 ammoniak, die 2,914 zuurstof bevatten. Nu is $2,914 \times 6 = 17,484$ en wij hebben gevonden, dat het zuur bevat 19,8 d. zuurstof. Deze analyse, zegt BERZELIUS, toont dus, dat het 6 maal meer zuurstof dan de basis bevat en wanneer wij het gemiddelde uit de verkregen resultaten nemen, wanneer wij namelijk het voor waarschijnlijk houden, dat dit wolframiumzure zout 87,8 d. zuur bevat, dan worden 100 d. van dit zuur door 7 d. ammoniak geneutraliseerd, die 3,206 d. zuurstof bevatten, en $3,206 \times 6 = 19,236$. (Wij namen hier het door BERZELIUS in 1818 meêgedeelde geheel over, ofschoon hij in ammoniak zuurstof vooronderstelt).

De in de retort overgebleven rest veranderde door gloeijen en toevoegen van salpeterzuur niet in aard, zij werd geel van kleur, maar hield niet haar gewigt. Het blaauwe oxyde veranderde zijne kleur door verhit te worden in eene retort. Het blaauwe poeder loste op in ammoniak en in potasch, ofschoon langzamer dan het gele. Van waar dat verschil in kleur van oogenschijnlijk hetzelfde ligchaam?

100 D. nitras plumbi werden in water opgelost en gepræcipiteerd door een gedeelte van de zoo even vermelde wolframiumzure ammoniak, waarin 88,8% wolframiumzuur gevonden werden. BERZELIUS verkreeg 235,5 d. wolframias plumbi, eene gele massa evenals het zuivere wolframiumzuur. Dit zout bestaat dus uit:

Wolframiumzuur	71,42	100
Loodoxyde	28,58	40
	<hr/>	
	100,00.	

Daar deze 40 d. loodoxyde 2,86 zuurstof bevatten, zoo stemt dit resultaat vrij goed met de analyse van wolframias ammoniae overeen.

Wanneer wij nu vragen, zegt BERZELIUS in 1818 aan het einde van zijn stuk, hoeveel maatdeelen zuurstof in het wolframiumzuur bevat zijn, zoo blijft ons alleen de keus tusschen 3 en 6. De overeenkomst met het arsenicum- en chroomzuur, in overeenstemming met de omstandigheid, dat wolframias ammoniae niet met meer ammoniak verbonden kan worden, en dat het kristalliseert in eene vloeistof, die veel ammoniak bevat, toont, dat het wolframiumzuur 6 maatdeelen zuurstof moet bevatten. Dit komt

buitendien met het groote spec. gewigt van dit metaal overeen. Een maatdeel wolframium zal derhalve wegen 2424,24.

Het bruine oxyde is dus $W+4O$ en het zuur $W+6O$ volgens BERZELIUS in 1818. Neemt men evenwel de formules WO^2 en WO^3 aan, dan verkrijgt men uit bovenstaande bepalingen een aeq.-gew. = 1212,12 (1).

BERZELIUS heeft later (2) nog het volgende omtrent het aeq. van wolframium meêgedeeld.

De verbindingen van wolframium met zwavel en zuurstof geven de multipla van 2 en 3, en de verzadigingscapaciteit van het wolframiumzuur en zwavelwolfraam is een derde van het gehalte dezer verbindingen aan zuurstof of zwavel. Men kan derhalve met regt aannemen, dat het zuur 3 aeq. zuurstof bevat. Het aeq.-gewigt is op de volgende wijze bepaald.

0,899 D. wolframiumzuur, in een' gewogen toestel met waterstofgas gereduceerd, lieten 0,716 d. metaal terug; dit geeft dus 79,644% wolframium en het aeq.-gewigt hieruit berekend, is dus = 1173,7.

Van deze 0,716 d. metaal werden 0,676 d. weder tot zuur geoxydeerd, en gaven 0,846 daarvan; dit geeft derhalve 79,905% wolframium en een aeq.-gew. = 1192,9.

Het gemiddelde uit deze beide eind-resultaten is dus :

Wolframium . .	79,768
Zuurstof	20,232
	<hr/>
	100,000,

waaruit een aeq.-gew. volgt = 1183,2.

Dit getal verschilt van het vroeger door BERZELIUS = 1212,12 gevondene. De verbranding van zwavelwolframium gaf vroeger voor het zuur slechts 19,9% (vroeger gaf BERZELIUS op 19,84) zuurstof, waaruit een aeq.-gew. = 1207,5 volgt, dat met het later bepaalde eveneens niet overeenkomt.

(1) BISCHOF berekent in SCHWEIGER B. 22. S. 69 uit dezelfde cijfers van BERZELIUS een aeq.-gew. = 2426,29, terwijl BERZELIUS zelf daaruit in SCHWEIGER B. 23. S. 194 andere uitkomsten voor de zamenstelling van zwavelwolframium opgeeft, waaruit hij dezelfde zamenstelling als in B. 22 van wolframiumzuur afleidt.

(2) POGG. Ann. 1825. B. 4. S. 147 seqq. Untersuchungen über die Flussspathsäure etc. De hier aangegeven analyses komen ook voor in : POGG. Ann. 1826. B. 8. S. 23. Ueber die Bestimmung der relativen Anzahl von einfachen Atomen in chemischen Verbindungen. Ann. de chim. et de phys. T. 29.

Eenigen tijd later heeft WÖHLER (1) eenige nieuwe verbindingen van wolframium onderzocht. Het is vreemd, dat hij, terwijl hij ook over het zuur handelt en meedeelt hoe het zuiver bereid moet worden, niet opgeeft, hoeveel zuurstof in dat zuur voorkomt. Voor ons tegenwoordig doel heeft die verhandeling dus hier geene waarde, behalve alleen daardoor, dat WÖHLER twee verbindingen van wolframium en chloor meedeelt, bestaande uit :

	I.	II.
Chloor	35,9	26,79
Wolframium	64,1	73,21
	100,0	100,00,

welke wij als in 1824 verrigt en geenszins om een aeq.-gew. te berekenen, hier voorbij mogen gaan.

H. ROSE (2) heeft, zooals hij opgeeft, wolframchloride (oxychloride?) onderzocht. Hij geeft hiervoor de formule $2\text{WO}^3 + \text{WCl}^3$ op en de samenstelling in 100 d. :

Wolfram	64,80	
Chloor	24,25	
Zuurstof	10,95	
	100,00.	

ROSE heeft uit deze verbinding evenwel geen aeq.-gew. berekend, en zij past dus ook niet in ons plan.

MALAGUTI (3) heeft in een onderzoek omtrent eenige wolframium-verbindingen eenige analyses opgegeven van chloor-verbindingen en van het blaauwe oxyde van het wolframium. Dit laatste verkreeg hij als eene standvastige verbinding door zuiver wolframiumzuur (bereid door zwavelwolframium te calcineren) in eenen bol door middel van waterstofgas te reduceren. Toen hij eene bepaalde hoeveelheid van het wolframiumzuur op deze wijze reduceerde, verkreeg hij daarvan de volgende hoeveelheden blaauw oxyde, welke weder tot wolframiumzuur geoxydeerd, een bijna

(1) FOGGENDORFF'S Ann. 1824. B. 2. S. 345 ff. Ueber das Wolfram. Ann. de chim. et de phys. 29.

(2) ROSE, Ann. B. 40. S. 395. Journ. f. prakt. Chem. 1837. B. 11. S. 79. Ann. de chim. et de phys. T. 66. p. 214.

(3) Ann. de chim. et de phys. 1835. T. 60. p. 278. Journ. f. prakt. Chem. 1836. B. 8. S. 179.

overeenkomstig gewigt aan wolframium opleverden, zooals uit het volgende overzicht blijkt.

	Gew. van het wolfr.zuur.	Gew. van het gereduc. oxyde.	Verl. op 100 d. wolfr.zuur.	Wolfr.zuur door reoxyd. verkregen.
I.	1,984	1,924	3,024	1,984
II.	1,563	1,515	3,071	1,563
III.	1,891	1,830	3,067	1,890
IV.	1,276	1,237	3,054	1,275.

Als gemiddelde uit deze resultaten verkrijgt hij voor de zamenstelling van het blaauwe oxyde het volgende :

Wolfram . . . 82,28

Zuurstof . . . 17,72

100,00,

waaruit blijkt, dat het oxyde de zamenstelling W^2O^5 heeft. Berekent men uit deze analyses het aeq.-gew. van het wolframium, dan verkrijgt men daarvoor het getal 1158,02.

Voor wij uitvoeriger onderzoekingen opgeven, wogen wij nog die van BERZELIUS (1) vermelden, waarvan hij in zijn leerboek mededeelt, dat het wolframiumzuur bij reductie door waterstofgas sterk gegloeid werd. Door naauwkeurige berekening der decimalen komt hij tot de getallen 1173,77 en 1192,94, maar geeft als gemiddelde hieruit op 1188,36 in plaats van 1183,36. REGNAULT (2) heeft dit verkeerde cijfer overgenomen, alsmede PELOUZE en FREMY (3).

LIEBIG geeft (4) het cijfer 1183,00 op; GRAHAM-OTTO (5) 1188.

Weldra verscheen evenwel een zeer uitvoerig onderzoek omtrent het aeq.-gew. van wolframium.

Dr. R. SCHNEIDER (6), assistent aan het scheikundig Univer-

(1) Lehrbuch etc. 1845. 5^{te} Aufl. S. 1209.

(2) Cours élémentaire de chimie etc. 2^e ed. 3^e partie p. 259.

(3) Abrégé de chimie, 1848. T. 1. p. XXVII en Cours de chim. générale 1848—1849. T. 1. p. XLVII. In de hollandsche bewerking door L. MULDER staat D. 1. bl. 47 eveneens 1188,36 voor 1183,36.

(4) Handbuch der Chemie etc. 5^{te} Aufl. von GEIGER's Handbuch der Pharmacie, 1843. B. 1. S. 441.

(5) Lehrbuch der Chemie, 1844. 2^{te} Aufl. B. 1. S. 439.

(6) Journ. f. prakt. Chemie, 1850. B. 50. S. 152. Ueber das Aequivalent des Wolframmetalles. Ook in: Annalen der Chemie und Pharmacie, 1851. B.

siteits-Laboratorium te Halle, heeft ter bepaling van het aeq. gew. van wolframium ongeveer dezelfde methode gebezigd als BERZELIUS; hij heeft namelijk gloeiend wolframiumzuur door waterstofgas geheel en al in metaal gereduceerd en het gereduceerde metaal door gloeijen onder toetreding der lucht wederom in zuur veranderd. Het was dus in de allereerste plaats noodig, om scheikundig zuiver wolframiumzuur te bereiden. Het verkrijgen van dat zuur is met niet onaanzienlijke zwarigheden verbonden en men heeft daarnaar dan ook op verschillende wijze getracht, door zouten van vaste alcaliën of door sterke minerale zuren, ter ontleding van het gebezigde mineraal (vooral natuurlijk wolfram te gebruiken. Van al deze methoden heeft SCHNEIDER die gemeend te moeten buitensluiten, waar zouten van vaste alcaliën, in het algemeen vuurbestendige stoffen gebruikt worden. De gronden, die hem daartoe leidden, behoeven nauwelijks vermelding. Juist zijn het de vaste alcaliën, welke de scheikundige zoo dikwijls als lastige begeleiders van een voor rein gehouden praeparaat ontmoet. Zoo mag men het wel voor eene daadzaak houden, dat het, zoo wel niet in het algemeen onmogelijk, toch zeer bezwaarlijk is, om uit neêrslagen van zilver-, koper- en nikkeloxyde de laatste sporen alcali volkomen uit te wasschen, hetwelk ter hunner bereiding gebezigd werd. Evenzoo is het met het wolframiumzuur gelegen. Naar de gemeenschappelijke ondervinding van verschillende scheikundigen is het bijna onmogelijk, om een uit eene oplossing in potasch door middel van zoutzuur neêrgeslagen wolframiumzuur, door wasschen zoowel van 't alcali, waarin het vooraf opgelost was, als ook van het zuur, waardoor het neêrgeslagen werd, volkomen te bevrijden. Wat hier van enkele stoffen gezegd is, kan welligt met hetzelfde regt van vele andere beweerd worden. Volgens het oordeel van MARCHAND is het in het algemeen zoo goed als onmogelijk, om volkomen zuivere praecipitaten te bekomen. Zulk eene bekentenis klinkt eenigzins vreemd, maar wij zeggen er toch niets anders mee, dan wat wij dagelijks kunnen bevestigen: dat al onze bewerkingen en waarnemingen onvermijdelijk met fouten zijn aangedaan.

77. S. 261, verkort meêgedeeld. LIEBIG's und KOPP's Jahresber. 1850. S. 302. Pharm. Centralblatt, 1850. S. 609. Annuaire de MILLON, 1851. p. 132.

SCHNEIDER volgde nu de volgende methode. Hij gebruikte wolframium van Zinnwald, waarvan hij reeds in vroegeren tijd analyses verrigt had. Dit mineraal werd zoo fijn mogelijk gewreven en met zoutzuur, waarbij eenig salpeterzuur gevoegd was, in eene kolf aanhoudend gekookt. Nadat de geconcentreerde oplossingen van ijzer- en mangaanoxyde verscheidene malen, terwijl er telkens nieuw zuur was toegevoegd, waren afgeschonken en de rest eene tamelijk zuivere citroen-gele kleur had aangenomen, werd er gefiltreerd en het wolframiumzuur met warm water afgewasschen. SCHNEIDER merkt hierbij in zijne verhandeling op, dat hij met het uitwasschen niet zoo lang is voortgegaan, totdat de afloopende vloeistof van metaaloxyden vrij was, daar hij onderstelde, dat de nog aanwezige metaaloxyden bij behandeling van het wolframiumzuur met ammoniak onopgelost zouden terugblijven en alzoo geheel zouden afgezonderd worden. SCHNEIDER vond, dat deze onderstelling valsch was. Als namelijk het wolframiumzuur met verdunde bijtende ammoniak overgoten werd, loste het daarin niet geheel en al op, en er werd behalve het niet ontleedde gedeelte van het mineraal eene aanzienlijke hoeveelheid van een geel-graauw neerslag afgescheiden, dat zelfs bij verwarming met bijtende ammoniak niet zichtbaar veranderd werd. De van dit neerslag (dat wij voor de korthed A zullen noemen) afgefiltreerde vloeistof was niet kleurloos, maar was eenigzins geel gekleurd; werd een klein gedeelte daarvan tot droog verdampt en de rest met bijtende potasch verwarmd, dan bleven er bruine vlokken onopgelost terug, waarin een gehalte van ijzer- en mangaanoxyde kon aangetoond worden. Hier kwam alzoo het merkwaardige geval voor, dat in eene oplossing, die eenen overvloed van ammoniak bevatte, oxyden waren overgegaan, welke voor zich zelve in ammoniak geheel en al onoplosbaar zijn; daar SCHNEIDER het mineraal echter door koningswater had ontleed, zoo konden alleen ijzer- en mangaanoxyde aanwezig zijn.

Om de oorzaak van deze oogenschijnlijke anomalie te vinden, onderzocht SCHNEIDER het neêrslag A. Een gedeelte daarvan werd aanhoudend met koud water gewasschen (waarbij steeds een troebel vocht door het filtrum ging), en daarna met eene warme potasch-oplossing behandeld. Het praecipitaat werd onder ontwikkeling van ammoniak voor het grootste gedeelte daarin

opgelost; het onoplosbaar achtergeblevene bestond uit ijzer- en mangaanoxyde; in de potaschhoudende oplossing echter bragt zoutzuur een overvloedig praecipitaat van wolframiumzuur-hydraat te weeg. Uit deze opmerkingen meende SCHNEIDER het besluit te mogen afleiden, dat het neêrslag A voor eene eigendommelijke verbinding van wolframiumzuur met ammoniak en de oxyden van ijzer en mangaan moet gehouden worden, welke, daar zij in verdunde ammoniak niet onoplosbaar zijn, ijzer- en mangaanoxyde in de ammoniakale oplossing van het wolframiumzuur kan overbrengen. SCHNEIDER zegt, dat het hem onbekend is, of deze opmerking alreede door een ander is gemaakt. Evenmel vermeldt hij proeven van BUCHOLZ (1), die bij behandeling van het zoogenaamde »scheelsche scheelzuur" (een met potasch en zoutzuur verontreinigd wolframiumzuur) met ammoniak, eene aanzienlijke hoeveelheid van eene eigenaardige verbinding van wolframiumzuur, potasch, ammoniak en zoutzuur verkreeg, welke in de oplossing van de wolframiumzure ammoniak overging en gedurende de verdamping als een moeilijk oplosbaar zout werd afgescheiden. Ook LAURENT (2) schijnt iets soortgelijks waargenomen te hebben, zooals SCHNEIDER eveneens vermeldt. Bij afdampen van eene ammoniakale oplossing van wolframiumzuur verkreeg hij eene moederloog, waaruit zich eene siroopachtige bruine laag afzette, die tot eene niet kristallijne massa indroogde. Van deze massa zegt hij, »zij schijnt uit een dubbelzout van ammoniak en ijzer te bestaan."

De ammoniakale oplossing van het wolframiumzuur leverde, bij zachte warmte tot kristallisatie verdampt, een zout, hetwelk door zijnen kristalvorm dubbel-wolframiumzure ammoniak bleek te zijn. De poging, om dit zout door herhaald omkristalliseren van de daarin aanwezige oxyden van ijzer en mangaan geheel te bevrijden, is aan SCHNEIDER mislukt, ofschoon hij de bewerking 5—6 maal herhaald heeft en de laatst verkregen kristallen volkomen wit gekleurd waren. Hij zegt er bij, dat hij evenwel geenszins wil beweren, dat in het algemeen op deze wijze geene scheikundig zuiver wolframias ammoniae zou kunnen verkregen

(1) SCHWEIGGER's Journ. B. 3. S. 1. u. s. w.

(2) Journ. f. prakt. Chem. B. 42. S. 126.

worden, maar dat het waarschijnlijk mogelijk is, wanneer men de voorzorg gebruikt, om het wolframiumzuur, wat men uit het oorspronkelijke mineraal afzondert, voordat men het met ammoniak behandelt, zoo lang met aangezuurd water uit te wasschen, als dit nog ijzeroxyde daaruit opneemt.

Evenzoo leidde ook de poging, om het, uit de oplossing van wolframias ammoniae door zoutzuur gepraecipiteerde, wolframiumzuur door behandelen met zwavelammonium van ijzer- en mangaanoxyde te bevrijden, tot geene gewenschte resultaten. SCHNEIDER vond, dat eene geconcentreerde oplossing van zwavelwolframium in zwavelammonium, vooral bij verwarming, eene kleine hoeveelheid zwavelijzer en zwavelmangaan kan opnemen, een verschijnsel, dat volgens SCHNEIDER nog niet waargenomen was. Dat zwavelwolframium met zwavelijzer en zwavelmangaan verbindingen aangaat, welke voor een deel in water oplosbaar zijn, heeft BERZELIUS in zijn uitvoerig onderzoek *over zwavelzouten* (1) reeds aangegeven; dat die verbindingen echter door zwavelammonium niet geheel ontleed worden, dat veeleer ijzer en eene oplossing van van zwavelwolframium in overvloedig zwavelammonium kan overgaan, mag als eene nieuwe bijdrage tot de kennis der wolframium-verbindingen aangemerkt worden. Deze verhouding schijnt in zekeren zin een analogon te vormen tot hetgeen wij boven vermeldden, waar wij namelijk ijzer- en mangaanoxyde in eene oplossing van wolframiumzuur in overvloedige ammoniak zagen treden, met dit onderscheid slechts, dat er hier in plaats van oxyden van zwavelverbindingen sprake is.

SCHNEIDER beproefde eindelijk het bereiden van zuiver wolframiumzuur door eene methode, die wel door hare wijdloopigheid en uitvoerigheid weinig aanbevelenswaardig is, maar die toch eindelijk tot het gewenschte doel leidt. Het uit de oplossing van ammonium-sulpho-wolframiaat afgezonderde wolframiumzuur werd in eene kolf aanhoudend met koningswater gekookt, de inhoud van de kolf daarop met water verdund, gefiltreerd en het wolframiumzuur zoo lang met aangezuurd water uitgewasschen, als dit nog ijzeroxyde opnam; daarop werd het van het filtrum genomen en onder verwarming met verdunde ammoniak behandeld, waarbij

(1) ROGG. Ann. B. S. S. 268. u. s. w.

eene gering blaauwachtig grijze rest overbleef, welke afgefiltereerd werd. De kleurlooze oplossing werd met eenen overvloed aan zoutzuur behandeld en het gepraecipiteerde wolframiumzuur op de zoo even beschreven wijze met koningswater en ammoniak behandeld. Nadat deze bewerking nog driemaal herhaald was, werd eindelijk een wolframiumzuur verkregen, waarin geen ijzeroxyde meer kon aangewezen worden. (Op mangaan werd niet onderzocht, daar SCHNEIDER van meening was, regt te hebben tot het besluit, dat mangaan afwezig was, waar hij geen ijzer meer kon aantoonen). Een gedeelte daarvan gaf met scheikundig zuivere potasch-oplossing verhit, eene volkomen helder kleurlooze oplossing, waaruit zelfs na staan van eenige dagen geen spoor van een bruin vlokkig nederslag (ijzeroxyde) afgezet werd, hetgeen bij alle vorige proeven het geval geweest was. Ook kon in het laatste waschwasser zelfs door de meest gevoelige reagentiën geen gehalte aan ijzeroxyde meer worden aangewezen. Het aldus verkregen zuur werd gedroogd, tot een fijn poeder gewreven en in eenen porceleinen kroes hevig gegloeid. Bij verwarming vertoonde zich eene intensief citroen-gele kleur, die bij bekoelen een weinig verbleekte en tevens eenigzins groenachtig werd. Vermoeden op andere metallische verontreinigingen van dit zuur dan die van ijzer en mangaan, konden slechts tot die stoffen bestaan, welker natuurlijk voorkomen met dat van het wolframium meestal vermaagschapt is en welke tevens in hare scheikundige eigenschappen eene zekere overeenkomst hiermede vertoonen. Als zoodanig kwamen hier aanstonds in aanmerking: tin, molybdaenum en de leden der zoogenaamde tantalumgroep. Er volgt echter uit de methode, die SCHNEIDER volgde, dat geen der genoemde stoffen aanwezig zijn kon. Tin niet, omdat het in koningswater wordt opgelost; even zoomin tantalum en zijne aanverwandte metalen, omdat de zuren daarvan in zwavelammonium onoplosbaar zijn; molybdaenum ten slotte ook niet, omdat molybdaenumzuur in sterke gloeihitte vlugtig is.

SCHNEIDER meent alzoo te mogen besluiten, dat hij met zeer zuiver wolframiumzuur gewerkt heeft.

Hij deed reductie- en oxydatieproeven.

I. *Reductieproeven.*

Proef I. 1,7695 Gr. versch gegloeid en in eenen droogen

luchtstroom bekoeld wolframiumzuur werd in eene gewone reductie-buis, waarvoor eene met magnesia gevulde ijzeren halve cylinder als onderlaag diende, boven eene verbrandingslamp (zooals men deze bij org. analyses gebruikt) in eenen stroom van waterstofgas hevig gegloeid. De waterstof werd, evenals ook in alle volgende proeven, uit de ontwikkelingsflesch vooreerst door 2 flesschen, waarin eene oplossing van loodoxyde in potasch was, daarna door eene met zwavelzuur gevulde flesch en eindelijk door eene Uvormig gebogen potaschbuis geleid, voor zij de reductie-buis binnentrad.

De reductie had langzaam en moeilijk plaats, vooral, zooals het scheen, van het tijdstip, waarop zij tot aan de vorming van het bruine wolframiumoxyde voortgegaan was. Als er zich (na 6 uren aanhoudend gloeijen) aan de punt der reductie-buis geen water meer scheen te verdigten, verplaatste SCHNEIDER de waterstof door drooge lucht, en woog. De inhoud der buis, die uit een zwart graauw poeder zonder glans bestond, woog 1,410 gr.; de toename aan gewigt bedroeg dus 0,3595 gr. Als daarop het gloeijen in eenen stroom waterstof voorgezet werd, sprong de buis. Het resultaat dezer proef kan derhalve niet als voldoende worden beschouwd. De proef toonde evenwel, dat de volledige reductie van het wolframiumzuur door de hitte, welke eene alcoholvlam kan geven, slechts zeer moeilijk kan volbragt worden.

Proef 2. 6,348 Gr. wolframiumzuur werden evenals in de 1^e proef aan de inwerking van waterstofgas blootgesteld. Daar zij evenwel na 9 uren aanhoudend roodgloeiend geweest te zijn niet meer dan 0,605 gr. (alzo naauwelijks de helft van haar zuurstofgehalte) aan gewigt verloren hadden, zoo hield SCHNEIDER er mede op, om de reductie op deze wijze verder voort te zetten. De proef toonde, dat het naauwelijks mogelijk is, grootere hoeveelheden wolframiumzuur bij de temperatuur eener alcoholvlam te reduceren. BERZELIUS schijnt, daar hij opgeeft, dat hij eene alcohollamp gebruikt heeft, slechts eene betrekkelijk onbeduidende hoeveelheid wolframiumzuur tot zijne proef gebruikt te hebben.

SCHNEIDER besloot derhalve de reductie boven kolenvuur te doen plaats hebben. Om echter daarbij de reductiebuis zooveel mogelijk te beschutten, legde hij haar tusschen twee ijzeren halve cylinders, waarvan de bovenste met zijnen rand over den ondersten

heen paste. De onderste cylinder werd sterk met magnesia aangevuld, de bovenste daarmede ingewreven, om het afvallen van ijzerdeeltjes gedurende het gloeijen te voorkomen. Het gebruik dezer cylinders voldeed bij alle volgende proeven uitmuntend.

Proef 3. 2,617 Gr. wolframiumzuur werden in eenen kleinen (LIEBIG'schen) verbrandingsoven bij helder-roode gloei-hitte aan de inwerking van waterstof blootgesteld. De reductie had tamelijk gemakkelijk plaats en was na 3 uren afgeloopen. Het gewicht van de metaal-rest bedroeg 2,072 gr. = 79,175% wolframium. Er vertoonde zich gedurende deze proef aan het voorste gedeelte der verbrandingsbuis een witachtig sublimaat, hetwelk door de vlam eener gewone alcoholamp gemakkelijk verdreven kon worden. Het is niet onwaarschijnlijk, dat het basisch chloorwolframium geweest is, hetwelk door het wolframiumzuur zelf bij het gloeijen hardnekkig werd teruggehouden; overigens kon er in het gedurende de reductie opgevangen water een spoor van chloor (echter wolframium niet met duidelijkheid) aangewezen worden. Ofschoon het gewicht van dit sublimaat slechts zeer onbeduidend kan geweest zijn, zoo kon, door het te voorschijn treden daarvan verklaard worden, waarom deze proef een veel ager wolframium-gehalte in het wolframiumzuur gaf, dan de beide volgende, waarvoor een wolframiumzuur gebruikt werd, dat kort te voren voor de lamp sterk was uitgelooid.

Proef 4. 4,4595 Gr. wolframiumzuur gaven 3,538 gr. of 79,336% wolframium. De reductie was na 5 uren gloeijens afgeloopen.

Proef 5. 5,683 gr. wolframiumzuur gaven 4,504 gr. = 79,254% wolframium.

Wel vertoonde zich ook nog bij proef 4 en 5 het bedoelde witte sublimaat, maar veel onbeduidender en in veel geringer hoeveelheid dan in proef 3. Om de daardoor welligt veroorzaakte fout te vermijden, werden ongeveer 15 gr. wolframiumzuur gereduceerd, het metaal door gloeijen bij toetreding der lucht geheel tot zuur verbrand en hiermede de volgende reductie-proeven gedaan.

Proef 6. 2,673 gr. wolframiumzuur lieten na voleindigde reductie achter 2,120 gr. = 79,312% wolframium.

Proef 7 5,021 Gr. wolframiumzuur gaven 3,983 gr. = 79,326% wolframium.

Proef 8. 6,339 Gr. wolframiumzuur gaven 5,030 gr. = 79,350% wolframium.

Bij geene dezer laatste proeven vertoonde zich het beschreven sublumaat; evenwel wijken de resultaten daarvan in het algemeen weinig af van die der proeven 4 en 5, ten bewijze, dat het gewigt van het bij deze beide ontstane sublumaat slechts zeer gering geweest is.

II. *Oxydatie-proeven.*

Met het bij de afzonderlijke reductie-proeven verkregen metaal heeft SCHNEIDER buitendien nog oxydatie-proeven op de volgende wijze verrigt.

Het metaal werd, nadat het nogmaals in eenen stroom waterstofgas verhit en geheel bekoeld was, in eenen porceleinen kroes boven eene alcoholamp met dubbele luchttrekking in den beginne voorzigtig verwarmd en de hitte langzamerhand tot zwak gloeijens verhoogd. Het door reductie in waterstofgas gevormde wolframium-metaal kan door gloeijen aan de lucht geheel en al in zuur veranderd worden; het verglimt daarbij en neemt in volumen aanzienlijk toe, zonder, wanneer de hitte voorzigtig verhoogd wordt, in het minste te verstuiven. Men moet ondertusschen, wanneer de oxydatie geheel en al zal volbragt worden, het verhitten tamelijk lang voortzetten, omdat het in den beginne gevormde wolframiumzuur kleine hoeveelheden onveranderd metaal insluit en deze aan de inwerking der lucht onttrekt. Door toevoeging van eenige druppels salpeterzuur kan men de oxydatie wel is waar bespoedigen, maar men moet zich toch door herhaald verhitten en wegen overtuigen, of al het metaal in zuur veranderd is. Geen der volgende oxydatie-proeven hield SCHNEIDER voor geeindigd, indien niet 3 op elkaâr volgende wegingen hetzelfde resultaat gegeven hadden.

Proef 1. 3,830 Gr. wolframium gaven 4,828 gr. wolframiumzuur, waaruit voor het proc. gehalte van wolframiumzuur aan metaal het getal 79,329 volgt.

Proef 2. 1,8915 Gr. wolframium gaven 2,3845 gr. wolframiumzuur; alzoo bevatte dit 79,324% metaal.

Proef 3. 3,715 Gr. wolframium gaven 4,6875 gr. wolframiumzuur = 79,328% metaal daarin.

SCHNEIDER merkte bij deze oxydatie-proeven op, dat de resul-

taten daarvan waarschijnlijk een weinig te hoog uitgevallen zijn, daar het naauwelijks te vermijden is, dat het metaal gedurende het wegen, geene vochtigheid aantrekt — een bezwaar, dat hier natuurlijk door verwarmen niet uit den weg kan geruimd worden.

Buitendien geeft hij op, dat hij bij alle proeven, zoowel die door reductie als door oxydatie, de getallen door regtstreeksche weging niet tot het luchtledige heeft gereduceerd. De daardoor ontstane fout is gering, daar het wolframium en het wolframiumzuur zulk eenen hoogen graad van digtheid bezitten.

Uit de gevonden cijfers leidt hij ten slotte het aeq.-gewicht van wolframium af.

De reductieproeven n^o. 4, 5, 6, 7 (1, 2 en 3 blijven, om de bovengenoemde redenen, buiten berekening) hebben gegeven :

N ^o . 4.	in 100 d. wolframiumzuur	79,336 d. wolframium.
» 5	» » »	» 79,254 » »
» 6	» » »	» 79,312 » »
» 7	» » »	» 79,326 » »
» 8	» » »	» 79,350 » »

Alzoo gemiddeld 79,316.

Hieruit volgt de evenredigheid :

$$100 : 79,316 = x + 300 : x;$$

aeq.-gew. van wolframium = $x = 1150,39$.

De oxydatie-proeven hebben gegeven :

N ^o . 1	in 100 d. wolframiumzuur	79,329 d. wolframium
» 2	» » »	» 79,324 » »
» 3	» » »	» 79,328 » »

Alzoo gemiddeld 79,327.

Hieruit volgt, daar

$$100 : 79,327 = x + 300 : x$$

het aeq.-gew. van wolframium = $x = 1151,17$.

Het gemiddelde uit 1150,39 en 1151,17 is 1150,78 (1).

SCHNEIDER zegt, dat hij er verre van verwijderd is, om het er voor te houden, dat het gevonden cijfer het ware aeq.-gewicht

(1) In eene vroegere verhandeling van SCHNEIDER: über die chemische Constitution des Wolframminerals (Journ. f. prakt. Chemie, 1850. B. 49. S. 321) staat verkeerdelijk 1150,6 voor 1150,78, zocals uit herhaalde berekening volgt.

uitdrukt, maar meent aan zijne resultaten meer waarde te mogen toekennen dan aan die van BERZELIUS, die slechts ééne oxydatie- en eene reductie-proef deed, en welker resultaten 19 gedeelten van elkaâr verschillen. Het daaruit gevonden gemiddelde is dus van geen bijzonder groot belang.

Maar afgezien daarvan schijnt het SCHNEIDER toe, dat eene andere omstandigheid voor het door hem gevonden cijfer als tamelijk zeker pleit. Het is namelijk bekend, dat tusschen wolframium en molybdaenum eene groote overeenkomst in chemische en physische eigenschappen bestaat, wat b. v. uit de constitutie en den kristalvorm hunner zouten duidelijk blijkt.

Daarbij blijkt er tusschen de spec. gewigten van beide een wezenlijk onderscheid te bestaan en wel zoo, dat dat van wolframium (gemiddeld 17,4) bijna juist tweemaal grooter is dan dat van molybdaenum (8,6 volgens BUCHOLZ). Dit aanzienlijke verschil scheen bij de overigens groote overeenstemming daarop te wijzen, dat de aeq. volumina van beide metalen aan elkaâr gelijk zijn, wat wederom onderstelt, dat, evenals het spec. gewigt, zoo ook het aeq.-gewigt van wolframium tweemaal zoo groot is als dat van het molybdaenum.

Voor eenige jaren hebben SVANBERG en STRUVE (1) met groote naauwkeurigheid het aeq.-gewigt van molybdaenum bepaald en =577,829 aangenomen. Vermenigvuldigt men dit met 2, dan verkrijgt men het cijfer 1151,658, terwijl SCHNEIDER voor aeq.-gewigt van wolframium het cijfer 1150,78 (gemiddelde uit 1150,39 en 1151,17) gevonden heeft.

SCHNEIDER neemt alzoo 1150,78 aan en vindt dan de procentische zamenstelling van wolframiumzuur en wolframiumoxyde:

Wolframium	79,321	85,193
Zuurstof . .	20,679	14,807
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
	100,000	100,000.

MARCHAND (2) merkte later op, dat de bewering van WOEHLER, dat wolframiumzuur door waterstof slechts tot oxyde zou gereduceerd worden, niet geheel juist is. Wanneer de temperatuur

(1) Journ. f. prakt. Chemie, 1847. B. 44, S. 257.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, 1851. B. 77. S. 261. Ueber das Aequivalentgewicht des Wolframs. (Aus einem Briefe von MARCHAND an WOEHLER. April 1850).

hoog genoeg is en lang genoeg aanhoudt, heeft er reductie tot metaal plaats. BERZELIUS heeft reeds op die wijze de zamenstelling van wolframiumzuur en het aeq.-gewicht van wolframium bepaald. WOEHLER heeft dit toegestemd en aangemerkt, dat het al of niet tot metaal gereduceerd worden van de temperatuur afhangt. MARCHAND geeft nog op, dat de ter reductie noodzakelijke hitte zoo groot zijn moet, dat de beste boheemsche buizen, zelfs in een beschuttend omkleedsel, ineen zakken en daarbij ook een klein verlies in gewigt ondergaan. Van daar dat de reductieproeven van SCHNEIDER onderling niet zoo overeenkwamen als zijne oxydatie-proeven. MARCHAND heeft zelf 4 proeven in het werk gesteld, 2 door reductie, 2 door oxydatie. Telkens werden ongeveer 8 gr. zuur en 8 gr. metaal gebezigd. Bij de reductieproeven verloren 100 d. zuur eenmaal 20,693 d. zuurstof, en bij de tweede proef 20,698 zuurstof.

Bij oxydatie namen 100 d. metaal 26,07 en 26,02 zuurstof op. Daaruit volgen deze cijfers voor het aeq.-gew. van het wolframium:

- 1). 1149,5
- 2). 1149,4
- 3). 1150,7
- 4). 1152,9

Gemiddeld $\overline{1150,6}$.

MARCHAND meent hieruit met tamelijke zekerheid te mogen afleiden, dat het aeq.-gewicht van wolframium = 1150 mag aangenomen worden.

Later heeft J. B. V. BORCH (1) het aeq. van wolframium bepaald door reductie van wolframiumzuur en door oxydatie van wolframium-metaal.

De door hem gevolgde wijze wordt niet uitvoerig beschreven.

Hij raadt als de beste methode, om zuiver wolframiumzuur te bereiden, de wijze van BUCHOLZ aan, welke daarin bestaat, dat men het wolframium-mineraal met het dubbele van zijn gewigt aan koolzure potasch smelt, de gesmolten massa met water uit-

(1) Journ. f. prakt. Chemie, 1851. B. 54. S. 254. Ueber das Atomgewicht des Wolframs und dessen Haloidverbindungen. Overgenomen uit: Oefvers. af Vetensk. Akad. Förhandl. 1851. n°. 5. p. 147. LIEBIG's und KOPF's Jahresber. 1851. S. 348. Pharm. Centralblatt, 1852. S. 97.

kookt, waartoe een weinig alcohol gevoegd is, de alcalische oplossing door chloorcalcium praecipiteert en den uitgewasschen wolframiumzuren kalk met zoutzuur ontleedt. Het daarbij afgescheiden wolframiumzuur geeft een van ijzer en mangaan volkomen vrij ammoniakzout.

Verder vermeldt v. BORCH nog, dat hij gevonden heeft, dat men door gloeijen van wolframiumzuur in een' stroom waterstofgas boven eene spirituslamp een blaauw en een bruin wolframiumoxyde verkrijgt; dat het eerste echter geene constante samenstelling bezit. Geschiedt de reductie in de witte gloei-hitte, dan verkrijgt men metallisch wolframium, en wel kristal-lijn, wit-grijs en glanzend als tin.

Negen proeven, waarvan 7 door reductie en 2 door oxydatie in het werk gesteld, gaven aan v. BORCH de volgende cijfers:

	Proef.			Hoeveelheid metaal in het zuur in proc.	Aeq.-gewicht van wolframium.
Reductie-proeven.	I.	6,1942 gr. zuur gaven	4,9132 metaal	79,310	1150,60
	II.	5,7744 » »	4,5740 »	79,212	1143,14
	III.	8,4353 » »	6,6883 »	79,289	1148,51
	IV.	7,1520 » »	5,6725 »	79,313	1150,19
	V.	7,0304 » »	5,5698 »	79,225	1144,05
	VI.	3,9854 » »	3,1600 »	79,290	1148,57
	VII.	2,7636 » »	2,1916 »	79,302	1149,42
Oxydatie-proeven.	VIII.	3,1505 » metaal	3,9700 zuur	79,359	1153,42
	IX.	1,6550 » »	2,0860 »	79,339	1152,01
	Gemiddelde uit de 9 proeven			79,294	1148,85
	Gemiddelde uit proef I—VII (reductie)			79,277	1147,78
	Gemiddelde uit proef VIII en IX (oxydatie) . .			79,349	1152,71

v. BORCH zegt, dat hij van meening is, dat het door hem gevonden gemiddelde als bevestiging dienen kan van het door SCHNEIDER gevonden aeq.-gewicht, vooral daar dit aeq.-gewicht zoo hoog ligt. Verder gelooft hij recht te hebben, om aan te nemen, dat het waarschijnlijke aeq.-gewicht = 1150, en derhalve juist een veelvoud van het aeq.-getal der waterstof zijn zal.

Het is vreemd, dat v. BORCH een gemiddeld aeq.-getal gevonden heeft, dat lager is dan dat van SCHNEIDER, maar hij heeft waarschijnlijk ijzer en mangaan mede geanalyseerd. SCHNEIDER

toch beweert, dat het hem op den door v. BORCH gevolgden weg niet mogelijk geweest is, een ijervrij ammoniak-zout te verkrijgen, ofschoon hij er bij zegt, dat hij daarom nog geenszins gelooft, dat het niet rein zou te verkrijgen zijn. Evenwel verdient het herinnering, dat SCHNEIDER zijn ammoniak-zout verscheidene malen heeft omgekristalliseerd, waarvan v. BORCH in het geheel geene melding maakt.

Wij hebben, hetgeen v. BORCH niet gedaan heeft, de gemiddelden berekend van de reductie- en oxydatie-proeven elk afzonderlijk. Men bespeurt tusschen de op die wijze verkregen aeq.-gewigten een zeer groot verschil namelijk van 1147,78 en 1152,71, welke beide cijfers ongeveer 5 geheelen verschillen. Het is te bejammeren, dat v. BORCH niet opgegeven heeft, of hij het metaal, verkregen door reductie van het zuur en als zoodanig in gewigt bepaald, weder heeft geoxydeerd en ook toen gewogen, of dat hij welligt voor de oxydatie-proeven opzettelijk wolframiumzuur tot metaal heeft geoxydeerd. Ware dit bekend, dan zouden de proeven van v. BORCH, althans zijne oxydatie-proeven, meer bewijzen dan zij nu doen, namelijk niets meer dan het door SCHNEIDER gevonden cijfer zwak ondersteunen en het waarschijnlijk maken, dat men te eeniger tijd het aeq.-gewicht van wolframium gelijk zal vinden aan 1150.

Eindelijk moeten wij hier nog wijzen op het groote verschil der door v. BORCH gevonden uiterste getallen, namelijk 1143,14 en 1153,42, welke meer dan 10 geheelen verschillen.

RÜCKER heeft (1) beweerd, dat in het aeq.-getal door BERZELIUS aangegeven, eene rekeningsfout geslopen was. Wij willen in zijn geheel hier laten volgen wat RÜCKER er van mededeelt.

Atomgewicht des Wolfram. (2) Herr Prof. Dr. OTTO hat in s. Lehrb. d. Chem. II. 2. S. 950 schon bemerkt (3), dass die Zahl 1188,36 bei BERZELIUS Druckfehler sei und 1183,36 heissen sollte. Denn

(1) Journ. f. prakt. Chemie, 1847. B. 57. S. 58, 59. Berichtigung einiger Fehler in den von BERZELIUS berechneten Atomgewichtszahlen.

(2) BERZELIUS, Lehrb. III. S. 1209.

(3) Op deze drukfout heeft R. SCHNEIDER reeds in 1850 in zijne verhandeling over het aeq. van wolframium opmerkzaam gemaakt.

$$\frac{1173,77 + 1192,94}{2} = 1183,35.$$

Die Mittelzahl aus 1150,78 (SCHNEIDER), 1173,77 und 1192,94 ist 1172,497, welke mit der aus dem ersten Versuche von BERZELIUS gefundenen Zahl (1173,77) beinahe übereinstimmt."

Op dit stuk heeft R. SCHNEIDER geantwoord (1).

Het blijkt uit hetgeen door RÜCKER is medegedeeld, dat hij het cijfer 1172,497 als het *verbeterde* aeq.-getal van het wolframium aanneemt. Het valt niet moeilijk, beweert SCHNEIDER, het onhoudbare hiervan aan te toonen.

De door BERZELIUS bij het bepalen van het aeq. van wolframium gevonden getallen 1173,77 en 1192,94 zijne uitkomsten *elk voor zich van eene* enkele reductie- en oxydatie-proef en er mag, daar zij 19 geheelen van elkaâr verschillen, noch aan een dezer getallen, noch aan het gemiddelde (1183,36) daaruit, eene bijzondere waarde worden toegekend.

Het door SCHNEIDER (2) voor het aeq. van wolframium aangenomen cijfer 1150,78 is het gemiddelde uit *acht proeven* (5 reductie- en 3 oxydatie-proeven), die onderling eene voldoende overeenkomst bezaten.

Na SCHNEIDER is, zooals wij zagen, het aeq. van wolframium nog eenmaal door VON BORCH (3) en wel (als gemiddelde uit *negen proeven*) als 1148,85 aangenomen. De verschillen tusschen de door VON BORCH gevonden waarden zijn echter veel grooter dan die, welke door SCHNEIDER gevonden zijn; zij bedragen bij hem 1153,42—1143,14 = 10,28, bij SCHNEIDER 1152,78—1146,06 = 6,72. SCHNEIDER zegt hierop, dat hij geen grond heeft, om het door VON BORCH aangenomen aeq.-getal voor beter te houden dan het zijne, maar dat hij integendeel meent, dat de cijfers van VON BORCH de zijne bevestigen.

Klaarblijkelijk heeft nu het cijfer 1150,78, juist omdat het een gemiddelde uit eene *reeks van proeven* is, eene andere waarde dan de cijfers 1173,77 en 1192,94, welke BERZELIUS elk voor

(1) Pogg. Ann. 1853. B. 88. S. 314, Bemerk. u. einige Aequivalentzahlen.

(2) Journ. f. prakt. Chemie, B. 50. S. 152.

(3) Journ. f. prakt. Chemie, B. 54. S. 254.

zich gevonden heeft, en die 19 geheelen van elkaar verschillen, en kan dus ook niet in waarde op gelijke lijn met de cijfers van BERZELIUS gesteld worden. Evenwel haalt RÜCKER de drie genoemde (zoo geheel verschillende) getallen ter berekening van een gemiddelde aan en schijnt geneigd, aan het laatste (1172,49) eene zeer groote waarde toe te kennen, daar het met het in de eerste proef door BERZELIUS gevonden cijfer (1173,77) bijna overeenkomt. Deze overeenkomst is echter, zooals men gemakkelijker inziet, geheel en al toevallig, en bewijst volstrekt niets bij een verschil van 42 *geheelen*, dat bestaat tusschen de getallen, waaruit RÜCKER een gemiddelde berekent.

Er is alzoo, volgens SCHNEIDER, geene reden, om in het door hem aangenomen aeq.-getal van het wolframium eene wezenlijke verandering te doen plaats hebben. Op eene kleine fout, die er waarschijnlijk in schuilt, heeft SCHNEIDER reeds zelf vroeger opmerkzaam gemaakt; zij is het gevolg hiervan, dat het wolframium in poedervormigen toestand, waarin men het bij reductie van wolframiumzuur door waterstofgas verkrijgt, tamelijk sterk hygroskopisch is, zoodat het nauwelijks kan gewogen worden, zonder eene kleine hoeveelheid water op te nemen. Deze omstandigheid moet natuurlijk het aeq.-getal in de oxydatie-proeven — alzoo ook wat het gemiddelde uit alle proeven aangaat — eenigzins te hoog doen vinden en moet het derhalve een weinig lager zijn, dan zulks uit de proeven van SCHNEIDER gevolgd is. In elk geval is men zeer weinig van de waarheid verwijderd, wanneer men voor het aeq.-getal van wolframium in plaats van 1150,78 in rond getal 1150 (of 92 voor $H=1$) aanneemt, zooals dit in navolging van SCHNEIDER ook reeds tamelijk algemeen geschied is.

Aan het einde van de opgaven, aangaande hetgeen omtrent het aeq.-gew. van wolframium verrigt is, moge het volgende overzicht gegeven worden :

KLAPROTH	1135,41
BUCHOLZ	1200,00
Gebr. D'ELHUYART	1240—1200
AIKIN	1875
BERZELIUS 1818	1212,12
» 1826	1183,2

MALAGUTI 1835	1158,02
BERZELIUS 1845	1188,36 (1183,35)
SCHNEIDER 1850	1150,78
MARCHAND 1851	1150,6
VON BORCH 1851	1148,85.

XXI.

MOLYBDAENUM.

Het molybdaenum werd in 1778 in den vorm van zuur door SCHEELLE ontdekt (1), terwijl HJELM (2) in 1782 daaruit het metaal afzonderde. Men had het mineraal met graphiet verwisseld en van daar is dan ook naar het grieksch de naam afgeleid.

Omtrent het aeq.-gewicht van molybdaenum zijn slechts weinig proeven verrigt.

Het eerste, wat wij vermelden moeten is, dat BERZELIUS (3) de zamenstelling van het molybdaenzuur uit de proeven van KLAPROTH (4) berekend heeft.

100 Grein molybdaenzuur loodoxyde gaven aan KLAPROTH, vol-

(1) Opusc. I. 200.

(2) CRELL's, Ann. 1790. 1. 39. 1791. 1. 179, 248, 266, 353, 429. 2. 59. 1792. 1. 260, 2. 358. 1794. 1. 238.

(3) GILBERT's Ann. 1811. B. 8. S. 161 seqq. 1^e Fortsetzung des Versuchs, die bestimmten und einfachen Verhältnisse anzufinden, nach welchen die Bestandtheile der unorganischen Natur mit einander verbunden sind (Original-Aufsatz).

(4) Beiträge, B. 2. S. 274.

gens hetgeen BERZELIUS opgeeft, $74\frac{1}{2}$ grein zoutzuur loodoxyde. Dit bevat 59,9 grein loodoxyde, met 4,282 gr zuurstof, welke met 3 vermenigvuldigd 12,846 geven. Het molybdaenzout leverde 34,25 d. zuur, en bevat dit 12,846 zuurstof, dan moet het molybdaenzuur uit 65,5 d. metaal en 34,5 d. zuurstof bestaan, zooals BERZELIUS besluit.

Behalve de proeven van KLAPROTH, waarover wij niet uitvoerig behoeven te spreken, zijn er ook nog door RICHTER (1), door FRANS TIHAVSKY (2), door BRANDES (3) en anderen verrigt, en ook door BUCHOLZ (4). Deze scheikundige heeft de oxydatie-trappen van dit metaal naauwkeurig onderzocht. Hij vond, dat 100 d. natuurlijk zwavelmolybdaenum 288—290 d. zwavelbaryum geven, en dat zij ongeveer 1% eener vreemde stof bevatten. Volgens deze bepaling verbonden zich 100 molybdaenum met 66,5 zwavel. BUCHOLZ vond eveneens, dat 100 d. dezer zwavel-verbinding 90 d. molybdaenumzuur geven. In andere gevallen, waarin hij het metallische molybdaenum oxydeerde, vond hij, dat 100 d. metaal zich met 49—50 d. zuurstof tot molybdaenumzuur verbonden. Deze proeven stemmen vrij wel (volgens BERZELIUS in 1818) met elkaar overeen; maar de zamenstelling van zwavelmolybdaenum is niet evenredig aan die van het zuur, hetwelk volgens BUCHOLZ het eenige bekende oxyde van dit metaal is. Deze voortreffelijke scheikundige, zegt BERZELIUS, ontdekte ook, dat het molybdaenum eveneens een onvolkomen zuur en een suboxyde van eene zeer donkere purperkleur vormde. Het schijnt volgens BERZELIUS uit de door BUCHOLZ gevonden verhoudingen voor de bereiding van molybdaenumzuur te volgen, dat het overeenkomt met zwavelmolybdaenum, d. i. $\text{Mo} + 2\text{S}$, terwijl het molybdaenumzuur uit $\text{Mo} + 3\text{O}$ (BERZELIUS schrijft verkeerdelijk 3S) bestaat.

De eerste bepaling ter berekening van een aeq.-gew. is in 1818 door BERZELIUS (5) in het werk gesteld. Wel had BU-

(1) Ueber die neuern Gegenstände der Chemie, 1. 49. II. 97; 10. 86.

(2) GREN'S Journ., 1792. B. 5.

(3) SCHWEIGGER, B. 29. S. 325, 331.

(4) GEHLEN, n. allgen. Journ. d. Chemie, B. 4. S. 598. SCHERER, J. 9. 485.

(5) BERZELIUS in SCHWEIGGER'S Jahr. B. 22. S. 51. BERZELIUS, Gewicht der elem. Maassteile u. s. w. Aus dem Engl. übersetzt mit Anm. vom Dr. BISCHOF.

CHOLZ uit MoS^2 het aeq.-gewicht bepaald, doch deze bepaling was niet nauwkeurig genoeg.

BERZELIUS bouwde zijne bepaling op de vorming van MoO^3 , PbO . Hij loste eene gewogen hoeveelheid onzijdig salpeterzuur loodoxyde op in water en voegde er molybdaenzure ammoniak in overvloed bij (dat uit eene alcalische vloeistof gekristalliseerd was, anders verkrijgt men geen neutraal, maar een zuur zout).

MoO^3, PbO werd gewasschen, gedroogd en gegloeid. 10 Gr. NO^3, PbO gaven 11,068 MoO^3, PbO .

Het zout bestaat dus uit :

Molybdaenumzuur . . .	39,194	100
Loodoxyde	60,806	155,15
	100.	

De 155,15 loodoxyde bevatten 11,093 zuurstof. Nu is $11,093 \times 3 = 33,279$.

Het molybdaenzuur bestaat dus uit :

Molybdaenum . . .	66,721	100
Zuurstof	33,279	49,88.

Dit zijn 3 aeq. zuurstof, dus het aeq.-gew. van Mo is = 601,56, want

49,88

$$\frac{\quad}{3} : 100 = 100 : 601,43 \text{ (1),}$$

3

volgens het oude aeq.-gew. van lood en stikstof. BERZELIUS hield het echter in 1818 voor waarschijnlijk, wegens de overeenkomst van molybdaenumzuur met arsenicumzuren chroomzuur, dat het molybdaenumzuur 6 maatdeelen zuurstof bevatte.

In hetzelfde jaar (1818) vinden wij dezelfde proeven door BERZELIUS vermeld (2), maar de opgegeven cijfers verschillen eenigzins van de vroegere. Hij geeft ook daar op, dat hij had beproefd, om het aeq.-gew. van molybdaenum door middel van molybdaenas barytae te bepalen, maar dat deze wijze onbruikbaar was, omdat het zout de eigenschap bezit, om gedeeltelijk ontleed te worden, als het ter verdrijving van het water gegloeid wordt.

(1) In de oorspronkelijke verhandeling staan beide cijfers zooals zij meêgedeeld zijn. Het eerste is van BERZELIUS, het tweede door NISCHOF in eene noot toegevoegd.

(2) SCHWEIGER, 1818. B. 23. S. 186. Ueber die Zusammensetzung verschiedener unorganischer Körper.

Het wordt dan blaauw, evenzoo ook wanneer men het in salpeterzuur oplost en met zwavelzuur neêrslaat. Daarom bezigde hij molybdaenas plumbi, waarvan hij nu als zamenstelling opgeeft :

Molybdaenumzuur . . .	39,185	100
Loodoxyde	60,815	155,2
	<u>100,000.</u>	

Deze 155,2 loodoxyde bevatten nu volgens hem 11,129 d. zuurstof en $11,129 \times 3 = 33,387$. Men vindt derhalve, dat het molybdaenumzuur bestaat uit :

Molybdaenum . . .	66,613	100
Zuurstof	33,387	50,12
	<u>100,000.</u>	

Waaruit wij, voor het zuur de formule MoO^3 aannemende, een aeq.-gew. vinden = 598,55.

In 1826 geeft BERZELIUS (1) wederom de genoemde analyse op, en besluit daaruit, dat de 110,68 d. molybdaenas plumbi bevatten 67,31 d. loodoxyde, welke zuurstof 4,2268 3 malen in het molybdaenumzuur gevonden wordt. De 43,37 d. molybdaenumzuur, welke het loodoxyde met zich heeft gepraecipiteerd, bestaan dus uit 14,48 zuurstof en 28,89 molybdaenum. Komen er nu 3 aeq. zuurstof in molybdaenumzuur voor, dan weegt, zooals BERZELIUS voor heteerst hier berekent, een aeq. molybdaenum 598,56.

Wij behoeven over de onderzoekingen van BERZELIUS geen oordeel uit te spreken, daar hij later zelf (2) heeft meêgedeeld, dat hij de gevolgde methode voor onnauwkeurig houdt, en het noodig acht, dat er nieuwe bepalingen verrigt worden, terwijl hij het waarschijnlijk vindt, dat molybdaenumzuur door waterstof geredu-

(1) POGG. Ann. 1826. B. 8. S. 23. BERZELIUS, Ueber die Bestimm. der relat. Anzahl von einf. At. in chem. Verb. In hetzelfde jaar gaf BERZELIUS eene uitvoerige verhandeling over de verbindingen van molybdaenum, waarin echter geene opgaven van analyses voorkomen. Zie SCHWEIGGER und SCHWEIGGER-SEIDEL, Jahrbuch der Chemie und Physik. 1826. B. 47. S. 87. BERZELIUS, Beiträg. zur nähern Kenntniss des Molybdäns. Ook in : Kon. Vetenskaps-Akad. Handl. för år. 1825. S. 145. POGG. Ann. 1826. B. 6. St. 3. S. 331. Edinb. Journ. of Sciences (N. VII. Jan. 1826. S. 131). Ann. of Philos. March, 1826. p. 235. Magazin für Pharm. B. 16. S. 347. Jahresbericht, 1827. B. 6. S. 181.

(2) Lehrbuch, 1845. 5^{te} Aufl. B. 3. S. 1239.

ceerd kan worden. Hij heeft het vroeger door hem opgegeven aeq.-gewicht van molybdaenum herleid naar de nieuwe aeq.-gew. van lood en stikstof, waardoor 598,52 (zooals hij hier opgeeft in plaats van 598,55) veranderd wordt in 596,10.

Eerst in 1848 is de 2^e aeq.-bepaling van Mo gedaan door SVANBERG en STRUVE (1), die in eene zeer uitvoerige en belangrijke verhandeling deze hebben bekend gemaakt. Zij werpen eerst eenen blik op de geschiedenis van het molybdaenum, gaan vervolgens de zamenstelling van zijne voornaamste zouten na, en komen eindelijk tot de aeq.-bepaling. Zij hebben verscheidene wijzen onderzocht en de meeste daarvan zijn mislukt. Zij vermelden echter ter waarschuwing van anderen, die proeven insgelijks, wat ook wij, ofschoon zeer kort, eveneens zullen doen.

1. BERZELIUS had reeds gewezen op de reductie van MoO^3 door waterstof. Dit onderzochten zij dus eerst. MoO^3 werd in eenen stroom van drooge lucht verhit, in eene reductie-buis gewogen, dan verhit in eenen stroom van drooge waterstof, totdat de watervorming ophield. Het overblijvende, dat rood-bruin zag, werd gewogen. Daarna werd het nog sterker verhit, en gaf gedurende 8 uren nog water. Het glas was daarbij zeer aangestast. Bij eene 1^e proef verloor het zuur 11,656% zuurstof; bij eene tweede proef met eene andere hoeveelheid zuur 17,298% zuurstof. Het aeq., hieruit berekend, is = 567,136. Zij nemen aan, dat in het eerste geval MoO^3 1 aeq. zuurstof, in het tweede geval 2 aeq. MoO^3 3 aeq. zuurstof verliezen. De proef is echter met vele bezwaren verbonden, weshalve zij haar dan ook niet hebben voortgezet.

2. Proef met MoO^3 en zwavelwaterstofgas. Gegloeid MoO^3 werd in eene reductie-buis aan een' stroom droog SH gas blootgesteld. Door een weinig verwarming ontstond dadelijk krachtige werking. Er werd water en MoS^2 gevormd; men moest

(1) ERDMANN und MARCHAND, Journ. f. prakt. Chem. 1848. B. 44. S. 257—321. LIEBIG'S ANN. 1848. B. 68. S. 209. Comptes rendus des travaux de chimie par MM. AUG. LAURENT et CH. GERHARDT nouv. Série n^o. 7. Juillet 1849. p. 248. Pharm. Centralblatt, 1848. S. 706. Bibl. Univ. de Genève, 4^e Ser. T. 9. p. 348. LIEBIG'S und KOPF'S Jahresber. 1847—48. S. 408. SVANBERG'S Jahresber. 1850. B. 29. S. 53. Annuaire de MILLON, 1849. p. 153. Phil. Mag. 1848. V. 33. p. 409, 524.

langzamerhand hoe langer hoe meer verwarmen, tot de roode gloeihitte toe. Er schijnt zich eerst een oxysulphureet te vormen, dat moeilijk ontleed kan worden. Er konden, ofschoon er geen water meer gevormd werd, geene twee overeenstemmende wegingen verkregen worden. Twee op elkaâr volgende wegingen gaven van 2,739 gr. MoO^3

3,0545 en

3,0551 gr.

Gemiddeld 3,0548 MoS^2 .

Aannemende, dat het sulphureet is MoS^2 (gelijk het natuurlijke) zoo vindt men hierin voor de zwavel stellende 200,75 en 200, voor het aeq.-gewicht van het molybdaenum 580,336 en 567,321. Ook deze proef gaf geen gewenscht resultaat en sv. en str. gingen dus tot eene andere methode over.

3. Proef met neutralen molybdaenas potassae.

Gegloeide MoO^3, KO werd aan eenen stroom droog SH gas blootgesteld. Terstond ontstond er eene sterke werking. Ook hier moest men hoe langer hoe meer warmte aanbrengeu. De werking duurde zeer lang. Bij de bekoeling werd in eenige oogeblikken eene groote hoeveelheid SH gas geabsorbeerd. SVANBERG en STRUVE verdreven het SH door koolzuur en door drooge lucht. Zij wogen, behandelden den inhoud met water, verkregen eene oranjekleurige oplossing, waaruit MoS^2 onopgelost achterbleef, droogden en wogen.

In 100 deelen MoO^3, KO vonden zij 137,658 en in eene andere proef 136,753 zwavelmetalen, waarvan 51,019% MoS^2 .

4. Op dezelfde wijze leidden zij over drievoudige molybdaenumzure kali gas SH, met hetzelfde ongunstige gevolg. Zij vonden namelijk op 100 d. van dit zout 120,635 d. zwavelmetalen, waarin 86,221 d. MoS^2 zijn.

5. Proef om het aeq. van molybdaenum uit zamensmelten van koolzure alcaliën met MoO^3 te bepalen.

Deze wijze zou zeer goed zijn, als men een neutraal zout kon verkrijgen. Uit het verlies aan gewigt (het uitgedreven CO^2) kan men dan het aeq.-gewicht van molybdaenum bepalen. sv. en str. gloeiden in eenen platina kroes CO^2, KO en wogen, na bekoeling boven zwavelzuur. In eenen anderen gewogen kroes gloeiden zij MoO^3 , voegden daarop eenen grooteren overvloed van CO^2, KO

in den kroes, roerden alles om met eenen platina draad, die met den kroes gewogen was. Zij wogen weder het CO^2, KO om te zien, hoeveel zij gebezigd hadden, enz. Het mengsel werd $\frac{1}{2}$ uur sterk gegloeid, daarna gewogen, weder gegloeid enz. Zij vonden altijd verschil in de wegingen en juist daarom is de methode niet zeer te vertrouwen. Zij vonden in 3 proeven (berekend naar het aeq.-gewicht van C = 75,12 en 75,00):

C=75,12	C=75
voor Mo	
I. 573,524	573,143
II. 576,858	576,476
III. 574,216	573,834
Gemiddeld 574,866	574,484.

Ofschoon dit op deze wijze verkregen aeq.-gewicht tamelijk met het later verkregene overeenkomt, zoo leverden echter de verschillende wegingen te zeer verschillende getallen op.

6. Proef met chloor-verbindingen.

SVANBERG en STRUVE trachtten door bereiding en onderzoeking van chloor-verbindingen van molybdaenum tot goede resultaten te komen, doch dit is hun niet gelukt, daar de bereiding van eene zuivere verbinding zeer moeilijk is, ten deele ook daar er vreemde verschijnselen optraden en eindelijk daar in de proeven het chloor niet goed als chloorzilver kon bepaald worden. Ook H. ROSE (1) heeft reeds dergelijke verbindingen onderzocht, die evenwel evenals die van SV. en STR. tot het besluit leidden, dat de chloor-verbindingen van molybdaenum zeer onvoldoende bekend zijn.

7. Proef met zwavelmolybdaenum.

SVANBERG en STRUVE gingen uit van het feit, dat MoS^2 bij verhitten aan de lucht zich oxydeert en in MoO^3 overgaat, terwijl er SO^2 ontwijkt; kan men nu zuiver MoS^2 maken en verhoudt zich dit eveneens als het natuurlijke, dan is dit een goed middel om het aeq.-getal van Mo te bepalen. De methode bestaat dan uit 3 wegingen: 1°. van de glazen buis voor de roosting; 2°. van de buis met MoS^2 ; 3°. van die met MoO^3 . Dit scheen gelukt en zoo zijn zij tot bepaling van het juiste aeq.-getal van molybdaenum gekomen.

(1) POGG. Ann. 1837. B. 40. S. 399.

Zij maakten zuiver MoS^3 , op overeenkomstige wijze als men zuiver MoO^3 maakt; alleen droogden zij het MoS^3 boven zwavelzuur onder de luchtpomp, daar er anders ligt eenig $\text{SO}^3, \text{Mo}^2\text{O}^3$ ontstaat. Ook bereidden zij twee soorten zwavelmolybdaenum: A, door zamensmelten van 4 gr. molybdaenumzuur, 8 gr. zwavel en 6 gr. carbonas potassae; B, door zamensmelten van 11 gr. zure molybdaenumzure kali ($3\text{MoO}^3, \text{KO}$), 20 gr. zwavel en 6 gr. carbonas potassae.

Eene glazen buis met eenen bol in het midden werd aan de eene zijde met asbest voorzien, in eenen stroom van drooge lucht verhit en er daarna MoS^2 in gewogen. Daarna werd verhit, een stroom waterstof doorgevoerd, weder lucht doorgevoerd en weder gewogen. Dan hechtten zij eenen adspirator aan en lieten gewone vochtige lucht overstromen onder verhitting; later voerden zij drooge lucht over. De bol moet dikwijls omgeschud worden. De roosting duurde bij 1 à 2 gr. MoS^2 2 à 3 uur. Daarna werd gewogen, weder geroost en gewogen. Het verschil bedroeg tusschen de eerste en laatste weging nooit meer dan $\frac{1}{2}$ mgr.

Zij hebben door analyse bepaald, dat het natuurlijke MoS^2 van Lindas even zoo zamengesteld is, wanneer men de vreemde bijmengselen er aftrekt.

Zij deden de volgende proeven:

I. 1,4847 Gr. molybdaenum-glans gaven 1,3382 gr. molybdaenumzuur en 0,0427 gr. vreemde bijmengselen.

II. 1,400 Gr. molybdaenum-glans gaven 1,2599 gr. molybdaenumzuur en 0,0112 vreemde bijmengselen.

III. 2,247 Gr. molybdaenum-glans gaven 2,0235 gr. molybdaenumzuur en 0,0252 vreemde bijmengselen.

IV. 1,371 Gr. molybdaenum-glans gaven van Bohus, gaven 1,2348 gr. molybdaenumzuur en 0,0430 vreemde bijmengselen.

Zij onderzochten ook kunstmatig bereid zwavelmolybdaenum, dat zij door behandeling van onzijdige molybdaenumzure kali met zwavelwaterstofgas verkregen en vonden:

V. In 0,3432 gr. zwavelmolybdaenum 0,3064 gr. molybdaenumzuur.

Worden van de verkregen waarden bij natuurlijk zwavelmolybdaenum de gevonden hoeveelheden vreemde bijmengselen afgetrokken, verkrijgt men voor 100 d. molybdaenum-glans:

I.	89,841	molybdaenumzuur.
II.	89,912	»
III.	89,943	»
IV.	89,744	»
V.	89,277	»

Uit deze analyse volgt de indentiteit van kunstmatig en natuurlijk zwavelmolybdaenum, wat nog nader blijkt uit de volgende berekeningen, waar aeq. *a.* beteekent, wat verkregen is voor $S=200,75$ en *b.* voor $S=200$.

Volgens de theorie moet de procentische samenstelling van zwavelmolybdaenum zijn:

	Aeq.-gew. <i>a.</i>	Berekend.	Aeq.-gew. <i>b.</i>	Berekend.
1 aeq. molybdaenum .	588,966	59,464	575,829	59,009
2 » zwavel	401,500	40,536	400,000	40,991
		<u>100,000</u>		<u>100,000</u>

Na aftrek van de gangaard geven de onderzochte soorten natuurlijk zwavelmolybdaenum de volgende cijfers:

	I. Volgens het aeq.-gewicht.		II. Volgens het aeq.-gewicht.	
	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>a.</i>	<i>b.</i>
Molybdaenum.	59,522	59,067	59,569	59,114
Zwavel	40,478	40,933	40,431	40,886
	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>

	III. Volgens het aeq.-gewicht.		IV. Volgens het aeq.-gewicht.	
	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>a.</i>	<i>b.</i>
Molybdaenum.	59,588	59,133	59,458	59,004
Zwavel	40,412	40,867	40,542	40,996
	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>

Wij kunnen nu de onderzoekingen van SVANBERG en STRUVE met het zwavelmolybdaenum ter bepaling van het aeq.-gewicht van het metaal, op de boven beschreven wijze in het werk gesteld, laten volgen. Zij overtuigden zich, dat werkelijk al het zwavelmolybdaenum in molybdaenumzuur veranderd was, door het gevormde zuur in ammoniak op te lossen, waardoor zij steeds eene volkomen heldere oplossing verkregen.

Hunne proeven gaven de volgende resultaten:

Zwavelmolybdaenum A.

Proeven.	Gebruikt zwavelmolybdaen.	Verkregen molybdaenumzuur.	% Molybdaenumzuur.
I.	1,3558 gr.	1,2174 gr.	89,7919%
II.	1,329 »	1,1925 »	89,7291 »

Zwavelmolybdaenum B.

III.	1,487 gr.	1,333 gr.	89,6436 »
IV.	1,4225 »	1,2761 »	89,7082 »
V.	1,403 »	1,2637 »	90,0712 »
VI.	1,268 »	1,1416 »	90,0315 »
VII.	1,2947 »	1,1622 »	89,7660 »
VIII.	1,4957 »	1,3426 »	89,7640 »
IX.	1,299 »	1,1652 »	89,9272 »
X.	1,1138 »	1,0009 »	89,8635 »

Van deze proeven houden SVANBERG en STRUVE N°. V, VI en IX voor onnaauwkeurig, omdat daarbij het schudden der buis verzuimd werd. Uit de 7 overige proeven verkrijgen wij als gemiddelde, dat 100 d. zwavelmolybdaenum gaven:

89,7523 molybdaenumzuur.

Ter berekening van het aeq.-gewicht van molybdaenum is nu dat der zwavel noodig. BERZELIUS vond dit = 200,75, ERDMANN en MARCHAND = 200. SVANBERG en STRUVE trachtten te beslissen, welk aeq.-gew. wel het beste was (zie uitvoeriger in de verhandeling van den Heer E. MULDER) en vonden het waarschijnlijk, dat 200,7 te hoog is. Zij hadden echter geene gelegenheid de zaak naauwkeurig uit te maken. Zij hielden het echter voor waarschijnlijk, dat 200 het aeq.-gewicht van zwavel uitdrukt, naar aanleiding van de aeq.-gewigten, die zij op de straks beschreven wijzen voor molybdaenum gevonden hebben. Voor $S = 200,75$ vindt men het aeq.-gewicht van molybdaenum aldus:

$$100 : 89,7523 = x + 401,5 : x + 300$$

$$x = 588,966,$$

en voor $S = 200$ op deze wijze:

$$100 : 89,7523 = x + 400 : x + 300$$

$$x = 575,829.$$

SVANBERG en STRUVE nemen dit laatste als het waarschijnlijkste aan en de zamenstelling van het molybdaenumzuur wordt dan

Mo	65,714
O	34,286
	100,000.

We behoeven aangaande de proeven van SV. en STR. niet veel te zeggen. De groote overeenkomst tusschen de beide op geheel verschillende wijze bereide zwavelmolybdaenum-soorten en de groote overeenstemming der verkregen hoeveelheden molybdaenumzuur pleiten zeer voor de waarschijnlijkheid van het opgegeven aeq.-gewicht van molybdaenum, wat nog door latere proeven bevestigd is.

N. J. BERLIN (1) namelijk heeft evenals SVANBERG en STRUVE te vergeefs getracht het aeq.-gewicht van molybdaenum door reductie van het zuur in waterstofgas of in ammoniakgas te bepalen. Eveneens gaven de pogingen, om eene constante en aan het doel beantwoordende chloor-verbinding te vormen, geene goede resultaten. BERLIN besloot daarom, om het gehalte aan acid. molybdaenicum van het zout $\text{NH}^4\text{O}, 2\text{MoO}^3 + \text{NH}^4\text{O}, 3\text{MoO}^3 + 3\text{HO}$ zoo naauwkeurig mogelijk te bepalen, daar dit zout bij droogen boven zwavelzuur geen verlies ondergaat en met groote naauwkeurigheid kan gewogen worden. De bepaling geschiedde op deze wijze, dat het fijn gewreven en in eenen platina kroes gewogen zout met salpeterzuur goed bevochtigd en daarna langzaam verhit werd tot aan het uitgedreven worden van het vrije salpeterzuur en ontleding van het gevormde salpeterzure ammoniumoxyde. De rest werd nog eenmaal met salpeterzuur bevochtigd en tot eene temperatuur verhit, waarbij nog geen molybdaenumzuur vervluchtigd kon worden, welke handelwijze herhaald werd, totdat BERLIN een constant gewicht aan molybdaenumzuur verkreeg, hetwelk zonder moeite na 2—3 wegingen plaats had.

Hij deed 4 proeven, die hem de volgende cijfers deden vinden.

- 1). 4,2470 Gr. kleurloos zout gaven 3,4655 molybdaenumzuur.
- 2). 11,4590 Gr. kleurloos zout van eene andere bereiding gaven 9,3520 zuur.
- 3). 6,1057 Gr. lichtblauw zout gaven 4,9797 zuur.

(1) Journ. f. prakt. Chemie, 1850. B. 49. S. 444. Einiges über Molybdän. Pharm. Centralblatt, 1850. S. 685. LIEBIG'S und KOPP'S Jahr. 1850. S. 307. Ann. der Chem. u. Pharm. B. 76. S. 272. SVANBERG, Jahresber. 1851. B. 30. S. 52.

4). 7,6770 Gr. lichtblauw zout van eene andere bereiding, gaven 6,2610 zuur.

Bij berekening dezer proeven verkrijgt men:

I.	81,598%	MoO ³	overeenkomende met het aeq.-gew.	= 875,75
II.	81,612 »	»	»	= 876,57
III.	81,558 »	»	»	= 873,42
IV.	81,555 »	»	»	= 873,25
Gem.	81,581			874,75.

De aeq.-gewigten van stikstof en waterstof waren = 175 en = 12,5 aangenomen. Het aeq.-gewicht van molybdaenum is derhalve 574,75.

BERLIN zegt zelf, dat men aan het op de genoemde wijze gevonden aeq.-gewicht van molybdaenum = 574,75 geene overwegende zekerheid kan toekennen, daar het uit de voor weinig zeker gehouden aeq.-gewigten van stikstof en waterstof berekend is; maar het kan toch in elk geval tot bewijs dienen, dat het door SVANBERG en STRUVE gevonden en naar het aeq.-gewicht der zwavel = 200 berekende cijfer 575,83 het juiste, of althans zeer nabij het juiste zijn moet, maar niet het cijfer 588,966, dat berekend is naar het aeq.-gewicht der zwavel = 200,75. Daardoor wordt ook het aeq.-gewicht der zwavel bevestigd = 200, evenals ook de overeenstemming daarvan met de voor stikstof en waterstof aangenomen aeq.-gewigten.

Eindelijk analyseerde BERLIN molybdaenas molybdaeni door het zout in eenen langzamen luchtstroom zacht te verhitten.

3,223 Gr. oxyde gaven 3,3485 molybdaenumzuur. Het bestaat uit:

	Gevonden.	Berekend naar het aeq.- getal Ma=575,83.
3 Aeq. molybdaenum	= 68,306	68,348
8 Aeq. Zuurstof . . .	= 31,694	31,652.

Het blijkt hieruit, dat de berekende en de gevonden cijfers zeer wel met elkaâr overeenstemmen.

Ten slotte mogen wij herhalen, welke aeq.-gew. voor molybdaenum opgegeven zijn :

BERZELIUS 1818	601,56 (598,55)
BERZELIUS 1826	596,10
SVANBERG en STRUVE 1848.	575,829
BERLIN 1850	574,75.

Wij mogen uit het meêgedeelde besluiten, dat het door SVANBERG en STRUVE bepaalde aeq.-gew. het meest waarschijnlijke is en mogen dus als aeq.-gew. van molybdaenum aannemen het getal 575,829, of als wij een veelvoud van 12,5 wenschen = 575, waartoe de proeven van BERLIN regt schijnen te geven en welk getal SVANBERG (1) dan ook aanneemt.

XXII.

VANADIUM.

Het vanadium werd in 1830 door N. G. SEFSTRÖM ontdekt (2). Hij gaf er eenige eigenschappen en de bereiding van op.

DEL RIO had in 1801 een mineraal van Mexico onderzocht en daaruit afgeleid, dat er een metaal, dat hij *erythronium* noemde, bestaan zou. Maar COLLET DESCOTILS (3), die hetzelfde mineraal later onderzocht, gaf op, dat het erythronium niets dan onzuiver chromium was. DEL RIO (4) nam dit zelf aan, wat tot gevolg had, dat een metaal, waarvan het bestaan vermoed was, maar waarvan de afzondering nog ontbrak, voor de scheikunde onbekend bleef, totdat SEFSTRÖM het ontdekte in een ijzer van

(1) Jahresber. 1850. B. 29. S. 55.

(2) Uit de : Kongl. Vetensk. Acad. Handl. f. 1830. Overgenomen in POGG. Ann. 1831. B. 21. S. 43. Ueber das Vanadin, ein neues Metall, gefunden im Stangeneisen von Eckerholm, einer Eisenhütte, die ihr Erz von Taberg in Småland bezieht.

(3) Ann. de chim. et de phys. T. 53. p. 260.

(4) GILBERT'S Ann. B. 71. S. 7.

de ijzermijn van Taberg, nabij Jönköping in Zweden. WOHLER wees later aan, dat het erythronium uit het mineraal van Mexico vanadium was.

BERZELIUS (1) heeft kort daarop eene uitvoerige verhandeling over het vanadium bekend gemaakt, waarin hij tevens opgeeft, hoe hij het aeq.-gewicht van dit metaal bepaald heeft.

Hij verwijst aangaande de bereiding van zuiver vanadiumzuur uit de frischslakken naar de verhandeling van SEFSTRÖM, en welke voorzorgen men gebruiken moet, om het zuur van aluinaarde, kiezelaarde en phosphorzuur te ontdoen. Alleen voegt hij er nog bij, dat er geen middel is om het kiezelzuur volkomen af te scheiden, dan dit, dat men het vanadiumzuur in geconcentreerd zwavelzuur oplost, tot deze oplossing fluorwaterstofzuur voegt, deze dan met het kiezelzuur verdampt, en bij sterkere hitte hierna zelfs het zwavelzuur.

Vanadiumzuur tot metaal te reduceren is moeilijk en deze wijze is onbruikbaar ter bepaling van het aeq.-gewicht.

Vooraf een woord over de oxydatietrappen van vanadium. Er bestaan er drie : een suboxyde, een oxyde en een zuur.

Het suboxyde verkrijgt men door reductie van vanadiumzuur door middel van waterstofgas in de gloei-hitte.

Het vanadiumoxyde verkrijgt men moeilijk en loopt ligt gevaar een mengsel van de drie oxyden te verkrijgen.

Het vanadiumzuur verkrijgt men door vanadas ammoniae (waarover later) in eenen open kroes, onder omroeren, zacht te verwarmen, totdat de geheele massa donker-rood geworden is. De temperatuur mag daarbij niet tot gloeijen gaan. Na bekoeling vormt het vanadiumzuur een poeder, hetwelk, naar gelang van den ongelijk fijn verdeelden toestand van het ammoniakzout, steenrood of roestgeel is, en door wrijven steeds des te helderder roestkleur bekomt, hoe fijner het gewreven wordt. Het smelt bij eene beginnende gloei-hitte en men kan het sterk gloeijen, zon-

(1) Uit de verhandelingen der Zweedsche Academie der Wetenschappen 1831 overgenomen in POGG. Ann. 1831. B. 22. S. 1. Ueber das Vanadin und seine Eigenschaften. Ook te vinden in : Journ. für Chemie und Physik von Dr. SCHWEIGGER-SEIDEL, 1831. B. 62. S. 323 en 1831. B. 63. S. 26. London and Edinburgh phil. mag. 2^o Ser. Vol. 8. p. 321, Vol. 11. p. 7. Ann. de chim. et de phys. T. 47. p. 337. BERZ. Jahresber. B. 11. S. 100.

der dat het door de temperatuur alleen ontleed wordt, als men aanraking met reducerende stoffen vermijdt. Bevat het vanadiumzuur vanadiumoxyde, zoo bemerkt men dat spoedig bij bekoeling, daar het dan daarbij niet kristalliseert; hetgeen het anders gereedelijk doet. Hetzelfde vertoont het zuur als het metaaloxiden bevat. Is er weinig vanadiumoxyde in aanwezig, dan kristalliseert de massa wel, maar dan is de kleur donkerder en eenigzins violetachtig.

Vanadiumzuur verliest alle neiging tot kristalliseren op den natten weg en om het rein te verkrijgen, kan men ook dien nooit volgen, daar het in zijne verschillende verbindingen meer of min in water oplosbaar is; het gaat met bases verbindingen tot zouten in verschillende hoeveelheden aan en men verkrijgt langs den natten weg door praecipitatie of een basisch zout met een sterker zuur, of een zout, gevormd uit eene der voorhanden bases met eenen grooten overvloed van vanadiumzuur.

Het aeq.-gew. kon om de genoemde redenen niet anders dan door eenen omweg bepaald worden.

BERZELIUS geeft niet op, welke wijze hij gevolgd heeft, om het vanadiumzuur, dat hij ter bepaling van het aeq.-gewicht van vanadium bezigde, rein te verkrijgen.

Hij zegt in zijne verhandeling, dat de eenige poging ter bepaling van het aeq.-gewicht, die op eenen hoogen graad van nauwkeurigheid aanspraak kan maken, bestaat in de reductie van vanadiumzuur tot suboxyde door gloeijen in waterstofgas. De eenige omstandigheid, die daarbij tot eene aanzienlijke fout in het resultaat leiden kan, is deze, dat het zuur, hetwelk tot deze proef zoodanig moet gebruikt worden als men het na smelting verkrijgt, daarbij niet geheel en al (tot zuur) geoxydeerd geworden zijn kan, ofschoon dit, zooals reeds boven vermeld is, gemakkelijk aan de kleur bemerkt kan worden. Men kan dit echter daardoor voorkomen, dat men het zuur, voor het smelten, toereikend lang verhit.

BERZELIUS deed de volgende vier proeven.

I. 0,9805 Gr. vanadiumzuur, door waterstofgas gereduceerd, lieten 0,811 gr. suboxyde achter.

II. 0,5375 Gr. vanadiumsuboxyde, van een metallisch aanzien, door kool gereduceerd, in salpeterzuur opgelost en deze oplossing tot droog uitgedampt, lieten 0,6499 gr. gesmolten vanadiumzuur achter.

III. 2,2585 Gr. vanadiumzuur lieten, bij reductie in waterstofgas, 1,869 gr. suboxyde achter.

IV. 1,4605 Gr. vanadiumzuur, evenzoo behandeld, lieten 1,2075 gr. suboxyde achter. De proef had in eene porceleinen buis plaats en in eenen windoven bij eene zeer hevige hitte.

Berekent men deze resultaten, om ze onderling te vergelijken, dan vindt men, dat 100 d. suboxyde verbonden waren :

In I met	20,901 d. zuurstof.
» II »	20,916 » »
» III »	20,840 » »
» IV »	20,950 » »
alzoo gemiddeld met	<u>20,927</u> » »

Het zuurstofgehalte van het suboxyde werd daardoor bepaald, dat de 1,869 gr. suboxyde, welke in proef III terug bleven, aan eenen over gesmolten chloorcalcium gevoerden stroom chloor blootgesteld, en, wanneer men hem voor vrij van dampkringslucht hield, boven eene alcoholamp verhit werden. Daarbij ontstond er vanadiumzuur, hetwelk in den bol terugbleef, en vanadiumchloride, hetwelk afgedestilleerd en opgevangen werd. Wanneer het zuur in chloorgas smolt en helder bleef, werd de stroom afgebroken en liet men de massa bekoelen. Het bovenste gedeelte van den bol bevatte eene kleine hoeveelheid van eene gele kristallijne stof, welke evenals een sublimaat zich voordeed, maar eigenlijk niets anders was dan vanadiumzuur, dat niet vervluchtigd, maar afgezet was uit het vanadiumchloride, door het geringe spoor van dampkringslucht in chloor, dat moeilijk geheel en al kan verwijderd worden. De in den bol achterblijvende gesmolten massa woog 0,775 gr. en het gesublimeerde, hetwelk, nadat de bol door een springkooltje afgezonderd was, afzonderlijk kon gewogen worden, bedroeg 0,0355 gr. In de proef III waren 2,2585 gr. vanadiumzuur gereduceerd geworden. Hier bleven nu 0,755 gr. vanadiumzuur terug, d. i. een derde der oorspronkelijk aangewende hoeveelheid zuur, want

$$\frac{2,2585 (1)}{3} = 0,753.$$

3

Daaruit volgt dan, dat, wanneer vanadiumzuur door waterstof-

(1) Dit cijfer is foutief in de verhandeling van BERZELIUS opgegeven. Er staat 2,22585.

gas tot suboxyde gereduceerd wordt, twee derde van de zuurstof van het zuur als water weggaan, en een derde in de verbinding met het metaal als suboxyde terugblijft.

Om dit nog meer buiten allen twijfel te brengen, werd eene hoeveelheid chloride afgewogen, waaruit de overvloed van chloor door middel van een' vooraf over gesmolten chloorcalcium gevoerden stroom dampkringslucht verjaagd was. Het werd daarna in water opgelost, met salpeterzuur behandeld en met nitras argenti gepraecipiteerd. 1,6385 Gr. chloride gaven 4,0515 gr. chloorzilver, hetwelk vrij van vanadium was. De gefiltreerde vloeistof werd ingedampt, het zilver door eenig zoutzuur gepraecipiteerd, afgefiltreerd en daarop de oplossing uitgedampt, totdat al het salpeterzuur verdreven was. Er bleven 0,874 gr. gesmolten vanadiumzuur over. De hoeveelheid chloorzilver bevatte 0,9445 gr. chloor, en deze komen overeen met 0,2881 gr. zuurstof en 0,874 gr. vanadiumzuur, hetgeen, met een zeer klein verschil $1\frac{1}{2}$ maal zooveel zuurstof is, als het zuur bij reductie met waterstofgas zou verloren hebben. Dat zulk eene afwijking bij zulk eene zamengestelde analytische bewerking als deze ontstaan kan, is natuurlijk (1).

De berekening der resultaten is gemakkelijk. Wanneer 100 d. suboxyde zich met 20,927 d. zuurstof tot vanadiumzuur verbinden, en de helft dezer hoeveelheid zuurstof, of een derde van de in het vanadiumzuur voorkomende hoeveelheid zuurstof bevatten, dan moet het zuur bestaan uit:

Vanadium	74,0449	100,0000
Zuurstof .	25,9551	35,0533
	<u>100,0000</u>	

en het suboxyde uit:

Vanadium	89,538	100,0000
Zuurstof .	10,462	11,6844.
	<u>100,000</u>	

De verhouding 1 : 3 tusschen het zuurstofgehalte van het suboxyde en van het zuur toont, dat het zuur *drie* aeq. zuurstof bevatten

(1) BERZELIUS voegt hierbij in eene noot, dat wanneer men het chloor optelt bij het volgens de berekening in het zuur bevatte vanadium, er eene kleine hoeveelheid ontbreekt. De oorzaak hiervan ligt vermoedelijk in een gering watergehalte van het chloride.

moet, zooals BERZELIUS zulks ook door de verzadigingscapaciteit daarvan bevestigd vond, waarover straks het een en ander zal meêgedeeld worden. Het aantal aeq. van het radicaal moet 1 of 2 zijn. Met zekerheid kon dit niet uitgemaakt worden, zoolang niet de kristalvormen der verbindingen met die van andere lichamen van eene bekende betrekkelijke hoeveelheid aeq. vergeleken zijn. Daar BERZELIUS echter vond, dat zwavelzuur met vanadiumzuur en potasch geene verbinding vormde, overeenkomende met aluin, zoo is het zeer waarschijnlijk, dat het zuur bevat *een* aeq. radicaal en *drie* aeq. zuurstof.

In dit geval zal dus een aeq. vanadium wegen 855,84; een aeq. van zijn suboxyde, VO, 955,84 en een aeq. vanadiumzuur, VO³, 1155,84.

Wat nu de zamenstelling van het vanadiumoxyde betreft, zoo is het duidelijk, dat het bestaan kan, of uit 2 aeq. zuurstof en 1 aeq. vanadium, overeenkomstig het molybdaenumoxyde, of uit 3 aeq. zuurstof en 2 aeq. vanadium, overeenkomstig het chroomoxyde. Om dit door proeven uit te maken, heeft BERZELIUS sulphas vanadii geanalyseerd, zooals deze uit eene geconcentreerde oplossing door watervrijen alcohol nedergeslagen wordt.

0,775 Gr. van dit zout, in het luchtledige boven chloorcalcium gedroogd, werden in kokend heet water opgelost, eenig zoutzuur toegevoegd en met chloorbaryum gepraecipiteerd. Het neêrslag was wit en vertoonde gedurende het uitwasschen in nog vochtigen toestand bij doorzien eene zwak, ofschoon duidelijk waarneembare blaauwe tint, en gegloeid scheen het eenigzins geel. Het woog daarbij 0,923. Het werd nu met zuren sulphas potassae gesmolten, welke daardoor geel werd, en liet dan, na uittrekken met water en wasschen, 0,913 gr. sulphas barytae achter, welke wit bleef, ofschoon voor de blaasbuis nog een zeer gering spoor van vanadium daarin kon ontdekt worden. De met het barytzout gepraecipiteerde vloeistof werd met eenig zwavelzuur neêrgeslagen, gefiltreerd, afgedampt en de overblijvende massa gegloeid, totdat al het zwavelzuur vervluchtigd was, waarop 0,341 gr. gesmolten vanadiumzuur terugbleven, welke, geteld bij de hoeveelheid, die uit het baryt-neêrslag, met sulphas potassae gesmolten, verkregen was, uitmaakt: 0,351 gr. vanadiumzuur, waarin 0,0912 gr. zuurstof. In de zwavelzure baryt werden echter 0,314 gr.

zwavelzuur gevonden, welke in de basis, die daardoor verzadigd wordt, vooronderstellen: 0,06267 zuurstof, eene hoeveelheid die, op een klein verschil na tot de in het vanadiumzuur bevatte zuurstof staat, als 2:3. BERZELIUS vond alzoo, dat het zout bevatte: 0,3140 zwavelzuur, 0,3206 vanadiumoxyde en 0,1404 kristalwater, welks zuurstof 0,1245 bedraagt, of tweemaal zoo veel als die van het vanadiumoxyde. Klaarblijkelijk is alzoo het het oxyde = VO^2 en het geanalyseerde zout = $\text{VO}^2, \text{SO}^3 + 4\text{HO}$.

Ter naderer bevestiging van deze betrekking werd het oxyde uit sulphas vanadii door carbonas sodae gepraecipiteerd, gedroogd, door gloeijen in het luchtledige van water bevrijd en door waterstofgas gereduceerd. 0,762 Gr. van het op deze wijze verkregen oxyde verloren bij reductie 0,071 gr. en lieten 0,691 gr. suboxyde over. Maar $691:71 = 100:10,28$, d. i. het vanadiumoxyde had hier evenveel zuurstof verloren als het suboxyde bevat.

Volgens deze proef bestaat derhalve het vanadiumoxyde uit:

Vanadium 81,056	100,00
Zuurstof . 18,944	23,37.
100,000	

Wij moeten nu nog het een en ander over de verzadigingscapaciteit van het vanadiumzuur meedeelen.

BERZELIUS bediende zich ter bepaling van de verzadigingscapaciteit van zuivere vanadiumzure ammoniak en chloorbaryum. In ééne proef druppelde hij eene oplossing der eerste in die van het laatste, in eene andere proef geschiedde het omgekeerd. Het eene neêrslag verhitte hij, totdat het kleurloos was, het andere verzamelde hij met gele kleur; maar het werd bij het uitwasschen bijna kleurloos en bij droogen geheel en al. In beide gevallen bleef de neutraliteit van de zouten ongestoord. (De gele en witte kleur van vanadiumzure zouten, die volkomen dezelfde samenstelling hebben, schrijft BERZELIUS toe aan isomerische wijzigingen).

De vanadiumzure baryt werd bij $+ 60^\circ$ gedroogd, zoo lang zij nog aan gewigt verloor, daarop gewogen en zacht gegloeid. Het nog warme zout was licht-geel, maar werd bij bekoeling kleurloos. Het verloor daarbij eene zekere hoeveelheid scheidkundig gebonden water. Daarna werd het zout warm in geconcentreerd zwavelzuur opgelost, dat het met eene roode kleur op-

nam. Tot deze oplossing werd zoo veel sulphas potassae gevoegd, totdat de massa in zuren sulphas potassae veranderd was; hiermede werd het barytzout eenige oogenblikken in gloeienden, vlocibaren staat gehouden, en daarna bekoeld, in kokend water opgelost en de oplossing gefiltreerd. De zwavelzure baryt werd op een filtrum gebragt, volkomen gewasschen, gegloeid en gewogen. Te vergeefs beproefde BERZELIUS uit de roode oplossing in zwavelzuur de zwavelzure baryt zuiver te praecipiteren; dat gelukte hem noch door water alleen, noch door zoutzuur; ook ging het niet beter na voorafgegane ontleding van het vanadiumzuur door alcohol. In al deze gevallen verkrijgt men eenen sulphas barytae, die bij gloeijen geel wordt.

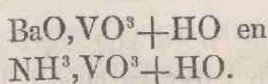
I. a). 4,604 Gr. vanadas barytae lieten na gloeiing 4,3375 gr. watervrij zout achter en verloren alzoo 0,2665 gr. water.

b). 4,2885 Gr. gegloeid zout gaven 2,98 sulphas barytae, overeenkomende met 1,9449 gr. baryt en dus met 2,3456 gr. vanadiumzuur. In het eerste zijn 0,20325 gr. zuurstof aanwezig en in het laatste 0,6093 gr. Maar $0,20325 \times 3 = 0,60975$.

Het water in a), op de geanalyseerde hoeveelheid gereduceerd, bedraagt iets meer dan één aeq., maar klaarblijkelijk wegens teruggehouden hygroskopisch water. Het resultaat der proef is 0,256 water; het had moeten zijn 0,228.

II. 1,608 Gr. vanadas barytae gaven 0,0895 gr. water en lieten 1,06 gr. sulphas barytae over, welke 0,69536 gr. baryt voorstellen, wier zuurstofgehalte 0,0727 gr. bedraagt. Het vanadiumzuur = 0,82514 gr. bevat 0,2145 zuurstof, alzoo 3 maal zoo veel als de basis; het water bevat 0,0778 gr., wat derhalve met de vorige proef overeenkomt.

III. 1,305 Gr. kleurlooze vanadas ammoniae, door omkristalliseren gereinigd en als fijn poeder bij $+ 60^{\circ}$ gedroogd, werden in eenen platina kroes gegloeid en lieten 1,0125 gr. gesmolten vanadiumzuur achter. Het verlies = 0,2925 gr. bestond uit ammoniak en water. Uit het vorige volgt, dat de verkregen hoeveelheid vanadiumzuur met 0,1879 gr. ammoniak moet overeenkomen; derhalve bedraagt de hoeveelheid water 0,1046 gram, wier zuurstofgehalte met een onaanzienlijk overschot $\frac{1}{3}$ van die van het zuur is. Er volgt daaruit, dat de geanalyseerde zouten de samenstelling hadden:



De analyses van dubbel vanadiumzure alcaliën waren veel moeilijker, en gaven nooit een zeer naauwkeurig resultaat, daar men bijna op geenerlei wijze het alcali in eenigerlei vorm vrij van vanadiumzuur kan verkrijgen, om het te wegen, en derhalve verkrijgt men steeds te veel basis en te weinig zuur. BERZELIUS lostte het gegloede zout in zoutzuur op, voegde eenige suiker toe, digereerde het vocht, totdat het blaauw werd, praecipiteerde met ammoniak, waschte het neêrslag met eenig water af, waartoe eenige ammoniak gevoegd was, en verkreeg evenwel nog eenig vanadium in de afgefiltereerde vloeistof. BERZELIUS dampte die af, verjoeg den salmiak en woog de rest. Maar ofschoon deze analyse nooit dubbel zoo veel zuur op de basis als in het neutrale zout aangaf, zoo was evenwel het verschil zoo gering, dat BERZELIUS geen de minste twijfel overbleef, dat in dit zout 1 aeq. basis met 2 aeq. zuur verbonden was.

BERZELIUS is derhalve de eenige, die het aeq.-gew. van vanadium heeft onderzocht. Het door hem gevonden cijfer hangt wel is waar niet van andere aeq.-gew. af, maar staat toch in naauw verband tot de meerdere of mindere zuiverheid van het vanadiumzuur, waarvan hij uitging, terwijl het, bij het bezwarende om het zuiver te verkrijgen en de verontreinigingen, die mogelijk zijn, zeer wel wezen kan, dat het aeq.-getal van vanadium te hoog door BERZELIUS is aangegeven. In allen gevalle is eene nieuwe bepaling wenschelijk, daar BERZELIUS het aeq.-gewicht in 1830 bepaalde en men sedert dien tijd hoogere eischen aan de analytische scheikunde doet.

Over het door BERZELIUS medegedeelde is in 1852 nog het volgende bekend gemaakt.

RÜCKER heeft (1) het volgende medegedeeld over het aeq.-get. van het vanadium (behalve over dat van het osmium en het rhodium), dat wij hier in zijn geheel zullen mededeelen :

»Atomgewicht van vanadium = 655,7; de logarithmus daarvan = 2,8167052. (Voor H (12,5) = 1, is het 52,456; de logarithmus daarvan = 1,7197952).

(1) Journ. f. pract. Chemie, 1852. B. 57. S. 58, 59. Berichtigung einiger Fehler in den von BERZELIUS berechneten Atomgewichtszahlen.

Bewijs. Volgens BERZELIUS (1) verloren 100 d. vanadium-zuur bij gloeiing in waterstofgas in 4 proeven : 20,901—20,916—20,940 (20,840 is klaarblijkelijk eene drukfout!), 20,952 d. zuurstof, om tot vanadiumsuboxyde gereduceerd te worden, alzoo gemiddeld 20,927 d. zuurstof.

Terwijl echter 100 d. vanadiumzuur, VO^3 , 20,927 d. zuurstof verloren, bleven er 79,073 d. vanadiumsuboxyde, VO , terug. Deze 79,073 d. vanadiumsuboxyde bevatten $\frac{1}{2} \times 20,927 = 10,4635$ d. zuurstof en 68,6095 d. vanadium; daaruit wordt het aeq.-gewicht van het vanadium = x aldus berekend :

$$10,4635 : 68,6095 = 100 : x \text{ of}$$

$$\text{Log. } x = \text{Log. } 6860,95 - \text{Log. } 10,4635$$

$$= 3,8363843 - 1,0196770 = 2,8167073 = \text{Log. } 655,703;$$

derhalve $x = 655,603$.

Op welke dwaling het cijfer 856,892, dat in de aeq.-gewichtstabellen staat, of 855,84, hetwelk bl. 1208 (*Lehrbuch*) voorkomt, berust, is niet regt duidelijk. Misschien is de uitkomst der evenredigheid

$$20,901 : 200 (20) = 100 (\text{VO}^3) : x = 967,892$$

voor het aeq.-gewicht van het vanadiumsuboxyde aangezien en daarvan $956,892 - 100 = 856,892$ als aeq.-gewicht van het vanadium afgeleid. Ware 855,84 het aeq.-getal van het vanadium, dan zouden 100 d. vanadiumzuur 25,9315 d. zuurstof bevatten en bij gloeiing in waterstofgas $\frac{2}{3}$ van 25,9315 d. i. 17,2876 d. zuurstof verliezen, iets wat met de boven vermelde 4 proeven volstrekt niet overeenkomt.

Wanneer echter volgens de proeven 100 d. vanadiumzuur bij gloeien in waterstofgas 20,937 d. zuurstof verliezen, dan moet het vanadiumzuur 31,3906 d. zuurstof bevatten, en het aeq. daarvan is dan 955,7 en dat van het vanadium = 655,7".

R. SCHNEIDER heeft op dat stuk geantwoord (2). Hij begint met de verklaring, dat RÜCKER eene zeer groote drukfout van het *Lehrbuch* van BERZELIUS zonder omwegen voor eene berekeningsfout aangenomen heeft en in deze onware vooronderstelling een nieuw aeq.-getal van het vanadium berekend heeft, hetwelk

(1) *Lehrbuch*, 1845. 5^{te} Aufl. B. 3. S. 1207.

(2) Zie *POGG. Ann.* 1853. B. 88. S. 314. Bemerkungen über einige Äquivalenzahlen.

van het tot nu toe gebruikelijke niet minder dan 200 *geheelen* verschilt. Het nieuwe aeq. van vanadium zou namelijk volgens RÜCKER 655,7 zijn.

Dat er volstrekt geen grond tot zulk eene verbazende verandering bestaat, wordt het duidelijkst uit eene vergelijking der volgende citaten :

In het *Lehrbuch* van BERZELIUS, 3. S. 1207 (5^{de} dr.) staat :

»100 D. vanadiumzuur verloren bij gloeiing in waterstofgas 20,901—20,916—20,840—20,952. Het gemiddelde hieruit is 20,927.»

In de oorspronkelijke verhandeling van BERZELIUS (1) leest men integendeel :

»Ik heb de volgende vier proeven in het werk gesteld :

a). 0,9805 Grm. vanadiumzuur, door waterstofgas gereduceerd, lieten 0,811 grm. suboxyde achter.

b). 0,5375 Grm. vanadiumsuboxyde, in salpeterzuur opgelost en deze oplossing tot droog verdampt, lieten 0,6499 grm. gesmolten vanadiumzuur achter.

c). 2,2585 Grm. vanadiumzuur lieten bij reductie in waterstofgas 1,869 grm. suboxyde achter.

d). 1,4605 grm. vanadiumzuur, evenzoo behandeld, lieten 1,2075 grm. suboxyde achter. De proef had plaats in eene porceleinen buis, in eenen windoven bij eenen zeer sterken warmtegraad.

Berekent men deze resultaten, om ze te vergelijken, dan vindt men, dat 100 d. suboxyde verbonden waren :

In *a* met 20,901 deelen zuurstof

» *b* » 20,916 » »

» *c* » 20,840 (2) » »

» *d* » 20,952 » ».

Het gemiddelde hieruit is dus 20,927.»

Uit deze cijfers besluit BERZELIUS nu zeer juist tot de volgende zamenstelling van het vanadiumzuur :

74,0449 d. vanadium en

25,9551 » zuurstof

en eindelijk tot het aeq. van het vanadium 855,84.

(1) rogg. Ann. B. 22. S. 14—17.

(2) Het cijfer 20,840 is *niet* „klaarblijkelijk eene drukfout,“ zooals RÜCKER beweert, maar is volkomen juist uit de uitkomsten van proef *c* berekend.

Er heeft alzoo, behalve twee aangewezen drukfouten bij het osmium en het rhodium, zooals wij bl. 287 zagen, geene dwaling bij BERZELIUS plaats gehad en is er dus ook *volstrekt geen grond* om het door BERZELIUS bepaalde aeq.-gewicht van vanadium wezenlijk te veranderen. Bij nauwkeurige berekening vindt men volgens SCHNEIDER, daar volgens de evengenoemde proeven van BERZELIUS 100 d. vanadiumzuur (gemiddeld) bestaan uit :

82,712 d. suboxyde en

17,288 » zuurstof,

het aeq. niet = 855,84, maar 856,87 (of = 68,55 voor H=1).

XIII.

CHROMIUM.

Het chromium is in 1797 door VAUQUELIN (1) ontdekt. Het is door zeer vele scheikundigen onderzocht en er zijn ook omtrent het aeq.-gewicht zeer vele proeven in het werk gesteld, waarvan wij een ineen gedrongen overzicht zullen laten volgen.

BERZELIUS (2) heeft de eerste proeven gedaan omtrent de hoeveelheid zuurstof, die het chroom in zijne verschillende oxydatie-trappen opneemt. VAUQUELIN had alleen aangegeven, dat het chroomzuur ongeveer 40% zuurstof scheen te bevatten.

(1) Ann. de chim. T. 25. p. 21, 194. CRELL's Ann. 1798. 1. 183. 1798. 1. 276. Ann. de chim. T. 70. p. 70. TROMMSDORFF, B. 7.

(2) Dr. SCHWEIGGER, Journal für Chemie und Physik, 1818. B. 22. S. 53. BERZELIUS, Gewicht der elementaren Maasstheile. (Aus dem Engl. übersetzt mit Anmerk. von Dr. BISCHOF).

BERZELIUS stelde de volgende onderzoeken in het werk, welke wij bijna woordelijk zullen overnemen. Chromas plumbi en chromas barytae bereidde hij door praecipiteren van eene neutrale oplossing van chromas potassae met nitras plumbi en chloorbaryum.

A. *Chromas plumbi*. Eene oplossing van 10 d. nitras plumbi door chromas potassae neêrgeslagen, gaf 9,8772 d. chromas plumbi. De overblijvende vloeistof toonde met zwavelzuur geen spoor van lood; de 9,8772 d. chromas plumbi bevatten dus 6,73 loodoxyde; en dit chromaat bestaat alzoo uit:

Chroomzuur	31,761	100
Loodoxyde .	68,239	213,841
	100,000.	

Daar nu 213,841 loodoxyde, 15,29 zuurstof bezitten, zoo moet het chroomzuur 2, 3 of 4 maal zooveel zuurstof bevatten (1).

10 D. natuurlijke chromas plumbi (uitgezochte kristallen) met een mengsel van alcohol en zoutzuur behandeld, werden bijna dadelijk ontleed onder warmte-ontwikkeling en het tot stand komen van aether. Het chloorlood bleef onopgelost achter, terwijl het chloorchroom in de alcohol houdende vloeistof werd opgelost. Als het vocht bijna tot droog was uitgedampt ter verdrijving van den overvloed aan zoutzuur, voegde BERZELIUS tot het overblijvende alcohol, om het chloorchroom op te lossen. Het chloorlood, goed met alcohol uitgewasschen, werd in water opgelost, waarbij 0,1 van eene vreemde stof onopgelost terugbleef. BERZELIUS dampte de oplossing van chloorlood in eenen goed gewogen platina kroes af, en droogde het zout in een zandbad bij eene hooge temperatuur, waardoor hij 8,485 d. chloorlood verkreeg. De oplossing van chloorlood door ammoniak gepraecipiteerd, leverde groen chroomoxyde op, hetwelk tot rood gloeijens verhit, 2,388 woog. De overblijvende ammoniakale vloeistof werd tot droog uitgedampt en gegloeid, en leverde 0,013 groen chroomoxyde. Daar nu, volgens BERZELIUS, 99 d. chromas plumbi 84,35 chloorlood

(1) In SCHWEIGGER, 1818. B. 23. S. 188 vinden wij opgegeven uit dezelfde analytische cijfers:

Chroomzuur	31,853	100
Loodoxyde .	68,147	213,924

en dat deze 213,924 loodoxyde 15,34 d. zuurstof bevatten.

gaven, dat 80,3876% loodoxyde voorstelt (1), zoo volgt daaruit, dat dit chromaat bestaan moest uit:

Lodoxyde	68,50
Groen chromoxyde.	24,14
Verlies = zuurstof van het zuur	7,36
	<hr/> 100,00 (2).

Deze analyse wijkt van de voorgaande slechts $\frac{1}{4}$ procent af, en kan derhalve volgens BERZELIUS voor tamelijk nauwkeurig gehouden worden. Er volgt daaruit, dat 31,5 chroomzuur uit 24,14 groen oxyde en 7,36 zuurstof bestaan; de 68,5 loodoxyde echter bevatten 4,8997 zuurstof, welk getal geen onderveelvoud van 7,36 om een geheel getal is; maar 7,36 is juist $1\frac{1}{2}$ maal de zuurstof in het loodoxyde; want $4,8997 \times 1\frac{1}{2} = 7,3465$. Wij zien daaruit, zegt BERZELIUS, dat het zuur $1\frac{1}{2}$ maal zoo veel zuurstof heeft verloren, als de basis bevat.

B. *Chromas barytae*. Deze daadzaak eischte door eene andere proef bevestiging. BERZELIUS behandelde daarom 10 d. chromas barytae, die vooraf met een mengsel van zoutzuur en alcohol eerst verwarmd en daarna tot aan de roode gloeihitte verhit was. Hierop zonderde hij de baryt door zwavelzuur af, waarbij hij 9,1233 d. sulphas barytae verkreeg; derhalve is chromas barytae zamengesteld uit:

Chroomzuur 40,15	100,00
Baryt 59,85	149,066 (3).
	<hr/> 100,00

(1) SCHWEIGGER's Journ. B. 7. S. 211 in Beiträge zu der Lehre von den bestimmten chemischen Mischungs-Verhältnissen von F. C. VOGEL, Apotheker zu Bayreuth. Wij vinden hier opgegeven:

Salzsaures Bleioxydul	Salzsaure	19,644	100,00
	Bleioxydul	80,356	409,06.
		<hr/> 100,000.	

(2) In SCHWEIGGER B. 23. S. 188, ueber die Zus. versch. unorg. Körper, 1818 vinden wij uit dezelfde analytische data het volgende berekend:

Lodoxyde	68,38
Chroomoxydule	24,25
Verlies	7,37
	<hr/> 100,00.

(3) In twee andere proeven verkreeg hij op 100 chroomzuur 149,2—149,5 baryt. Hij schreef dit aan den sulphas barytae toe, die steeds eenigzins door chroomzuur gekleurd was, niettegenstaande den overvloed aan zuur; in de boven aangevoerde proef was dit evenwel nauwelijks merkbaar.

Nu bevatten 149,066 baryt 15,6 zuurstof, welk cijfer eenigzins afwijkt van hetgeen door de analyse van chromas plumbi gevonden is; maar dit komt van de eigenschap van sulphas barytae, om te gelijk met een gedeelte chromoxyde gepraecipiteerd te worden, hetwelk bijna met alle metallische oplossingen, waaruit het neêrgeslagen wordt, het geval is; zoo b. v. bij ijzer en koper. De oplossing van het groene chloorchrom, waaruit de sulphas barytae neêrgeslagen werd, werd nu in eenen platina kroes tot droog uitgedampt en aan eene roode gloeihitte blootgesteld. Er bleven 3,043 groen chromoxyde over. Alzoo leverde de chromas barytae behalve de 59,85 d. baryt, 30,43 groen chromoxyde en 9,72 verlies, hetwelk de hoeveelheid zuurstof van het ontlede zuur zijn moet; maar 59,85 baryt bevatten 6,284 zuurstof, welke met $1\frac{1}{2}$ vermenigvuldigd 9,426 geven. Wij zien alzoo hieruit, zegt BERZELIUS, dat, afgezien van de onvolkomenheid der proef, het zuur $1\frac{1}{2}$ maal zoo veel zuurstof verloor, als de baryt bevat, terwijl het zich in groen oxyde veranderde.

Dit schijnt volgens BERZELIUS te bewijzen, dat het chromzuur 2 maal zoo veel zuurstof als het groene oxyde bevat, en 3 maal meer dan de basis, waardoor het geneutraliseerd wordt; want wanneer het groene oxyde 2 maal zoo veel zuurstof bevat als er gevorderd wordt, om tot zuur over te gaan, zoo kan de zuurstof van het zuur niet een veelvoud om een geheel getal van de zuurstof in de basis zijn, waardoor zij wordt geneutraliseerd; en aan den anderen kant, wanneer het groene oxyde 3 maal zoo veel zuurstof bevat als het noodig heeft, om in zuur omgezet te worden, zoo zou de hoeveelheid zuurstof in dit oxyde grooter dan de waarschijnlijke zijn. Het groene oxyde kan dan slechts eene quantiteit zuurstof bevatten, welke of gelijk is aan die ter verandering in zuur, of gelijk aan de helft daarvan. In het eerste geval bevat het zuur 3 maal zoo veel zuurstof als de basis, waardoor het wordt geneutraliseerd, in het tweede geval echter 2 maal zoo veel.

Om hier tusschen te beslissen, bereidde BERZELIUS groen chloorchrom, hetwelk ter verjaging van den overvloed van zuur tot droog werd uitgedampt. Eene oplossing van dit zout werd door eenen grooten overvloed van ammoniak neêrgeslagen, en de gefiltreerde en met salpeterzuur geneutraliseerde oplossing door

nitras argenti gepraecipiteerd. Hij verkreeg 30,5 d. groen chroomoxyde en 156,1 chloorzilver, dat 29,73 chloor bevat. Nu is :

$$29,73 : 30,5 = 100 : 102,4;$$

in deze 102,4 groen oxyde is volgens het chloor, 29,454 zuurstof, derhalve moeten 100 d. oxyde 28,7 d. zuurstof bevatten; maar wanneer, zooals wij boven bepaald hebben, het chroomoxyde eene hoeveelheid zuurstof bevat, welke gelijk is aan die, welke ter verandering in zuur noodig is, dan moet het 29,7% zuurstof bevatten. De bovenstaande analyse toont, ofschoon zij slechts nadering aan de hand geeft, evenwel aan, dat het metaal in het chroomzuur met 2 maal zooveel zuurstof verbonden is als in het groene oxyde. Wanneer de analyse van chromas plumbi voor de naauwkeurigste van de door BERZELIUS medegedeelde proeven gehouden wordt en wij nu daaruit de zamenstelling van het oxyde en het chroomzuur berekenen, zoo verkrijgen wij volgens hem de volgende resultaten :

Groen chroomoxyde.

Chroom	70,24	100,00
Zuurstof	29,76	42,37.
	100,00.	

Chroomzuur.

Chroom	54,13	100,00
Zuurstof	45,87	84,74
	100,00.	

BERZELIUS vraagt nu, hoeveel aeq. zuurstof zijn er in deze beide oxydatie-trappen bevat? De zamenstelling van de chroomzure zouten laat ons volgens hem niet vermoeden, dat het chroomzuur of $\text{Ch} + 2\text{O}$ of $\text{Ch} + 4\text{O}$ is en daar het niet waarschijnlijk is, dat het groene $\text{Ch} + 1\frac{1}{2}\text{O}$ is, zoo kan het zuur niet $\text{Ch} + 3\text{O}$ zijn; er blijft, volgens BERZELIUS, derhalve geen ander getal over dan $\text{Ch} + 6\text{O}$.

Om dit op te helderen beproefde BERZELIUS, om een oxyde te bereiden, waarin de zuurstof minder dan de in het groene oxyde bevatte hoeveelheid bedroeg; maar hij kon dat niet bereiken. Hij stelde chloorchroom, dat vooraf in de roode gloeihitte gedroogd was, in eene retort aan eene nog heviger hitte bloot, met het doel, om geoxydeerd zoutzuur (chloor) en een zoutzuurzout (chlo-

(1) Hij schrijft hier voor chroom Ch.

zure) van lagere graden van oxydatie dan het groene oxyde is, te verkrijgen; maar de proef voldeed niet aan zijne verwachting. Hij verkreeg eerst een weinig zoutzuur (chloor) en daarna eene lichtroode gesublimeerde zelfstandigheid, in de gedaante van kleine, glanzende schubjes. Het grootste gedeelte der stof bleef niet gesublimeerd achter en werd langzaam in water opgelost. Het sublimaat was onoplosbaar en scheen basisch zoutzuur groen oxyde (oxy-chloorchroom) te zijn.

VAUQUELIN ontdekte eenigen tijd voor de proeven van BERZELIUS een nieuw chromoxyde, hetwelk naar hem, tusschen het groene oxyde en het zuur gelegen is. Hij verkreeg dat oxyde door nitras chromii te verhitten. Het is duidelijk, zegt BERZELIUS, dat het bestaan van dit oxyde slechts verklaard kan worden, als men aanneemt, dat het zuur 6 aeq. zuurstof bevat. BERZELIUS stelde derhalve pogingen in het werk, om dit te bevestigen. Hij loste in salpeterzuur eenig groen chromoxyde-hydraat op en dampte de oplossing tot droog uit. Als het drooge salpeterzure zout zwak verhit werd, blies het op, nam eene bruine kleur aan en deed salpeterzure dampen ontwijken. BERZELIUS nam een gedeelte daarvan en loste het in water op. De oplossing had eene bruin-roode kleur, zeer verschillend van die van chromzuur. Bijtende ammoniak sloeg uit deze oplossing groote bruine vlokken neder. Het zoo verkregen oxyde loste zeer snel in zwavelzuur op en gaf eene donker-bruine oplossing, welke, wanneer zij eenigen tijd aan het licht werd blootgesteld, groen werd. Het andere deel van het salpeterzure chromzout werd in een zandbad zoo lang verhit, totdat het geene salpeterzure dampen meer van zich gaf. BERZELIUS goot dus meer salpeterzuur op de bruine massa en dampte verder uit. Als er geene dampen meer te voorschijn kwamen, liet hij alles bekoelen. Het was donker-bruin, glanzend en grotendeels onoplosbaar in water en in alcaliën. Wat het water oplostte was slechts een deel van het bruine, niet ontlede salpeterzure zout. Het bruine, op deze wijze verkregen oxyde was in zuren onoplosbaar; maar zoutzuur ontleedde het onder ontwikkeling van geoxydeerd zoutzuurgas (chloor). Dit midden-oxyde bestaat dus en bewijst, volgens BERZELIUS, dat het zuur of 4 of 6 aeq. zuurstof bevatten moet. Daar wij echter uit de samenstelling der chromzure zouten gezien hebben, zegt gemelde scheikundige,

dat het zuur geene 4 aeq. kan bevatten, zoo moet het noodwendig 6 aeq. bezitten. De bekende oxyden van chroom zijn dus:

- 1). Groen oxyde (oxydum chromosum) $\text{Ch} + 3\text{O}$,
- 2). Bruin oxyde (oxydum chromicum) $\text{Ch} + 4\text{O}$,
- 3). Chroomzuur $\text{Ch} + 6\text{O}$ en een aeq. chroom moet dus wegen 708,045 (708,048?) 6 of 4, want

$$84,74$$

$$\text{---} : 100 = 100 : 708,065,$$

$$6$$

zooals BISCHOF berekent in plaats van 708,048.

Neemt men de formule CrO^3 aan, dan verkrijgt men het getal 354,032.

Wij hebben de onderzoekingen van BERZELIUS hier uitvoerig vermeld, omdat zij in meer dan één opzigt belangrijk zijn, vooral ook met het oog op de andere door hem in het werk gestelde proeven. Het is echter niet noodig, daarover nog uitvoeriger te handelen, omdat het aeq.-gew. van chroom naderhand op zoo velerlei andere wijzen naauwkeuriger bepaald is.

BERZELIUS (1) gaf later het volgende omtrent het aeq.-gewicht van chroom op. 100 D. watervrij salpeterzuur loodoxyde werden met neutrale chroomzure potasch gepraecipiteerd en gaven 98,772 d. chromas plumbi. Daarin zijn bevat 67,31% loodoxyde en derhalve 31,462 d. chroomzuur. In het oxyde worden 4,8268% zuurstof gevonden, die in het chroomzuur met 3 vermenigvuldigd zijn, = 14,4804; worden deze van het gewigt van het zuur afgetrokken, zoo blijft er voor het chroom over 16,9816. Wanneer er nu 3 aeq. zuurstof tegen 1 aeq. chroom aanwezig zijn, dan is het aeq.-gewicht van chroom = 351,86, een getal, waarbij wij eveneens niet behoeven stil te staan.

Van THOMSON deelt BERZELIUS (2) mede, dat hij eenige onderzoekingen over het chroom verrigt heeft. De woorden van BERZELIUS zijn te eigenaardig, om ze hier niet weêr te geven.

»Die Arbeiten dieses Chemikers zeichnen sich immer auf eigene Art durch die Unzuverlässigkeit der Resultate und Schief-

(1) rogg. Ann. 1826. B. 8. S. 22.

(2) Phil. mag. and Ann. of Phil. 1. 452. Ook in: BERZELIUS, Jahresber. 1829. B. 8. S. 120.

heit der Ansichten aus, und eben diess is auch mit den hier erwähnten Angaben der Fall. Er hat eine neue Verbindung von Chlor mit Chromsäure ontdekt; es is nämlich dieselbe Verbindung, deren schon im Jahresbericht 1827, S. 131 und 1828, S. 160 erwähnt worden is, und die schon zwei Jahre vor THOMSON'S Arbeit bekannt und beschreven war. Diese Verbindung besteht nach seiner Analyse aus 1 Atome Chlor und 1 Atome Chromsäure. Das Chromoxyd findet er aus 1 At. Chrom und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt, und in Procent aus 80 Metall und 20 Sauerstoff. Man muss sich gewiss sehr über die Gleichgültigkeit dieses Chemikers, sich so oft zurechtweisen zu lassen, und über das fortwährende Selbstvertrauen verwundern, womit er fehlerhafte analytische Untersuchungen bekendt macht, selbst wenn die früheren, von vielen Seiten bestätigten Arbeiten Anderer ihm an eine genaue Prüfung der eigenen Resultate erinnern sollten. In Falle etwas in THOMSON'S Arbeit über das Chrom der Bekanntmachung werth sein sollte, werde ich es anführen, sobald die ausführlichere Abhandlung bekendt geworden is."

Wij zochten echter te vergeefs in de volgende jaargangen van het *Jahresbericht* naar proeven van THOMSON, ten minste een bewijs, dat BERZELIUS — en geen wonder — daaraan geene waarde toekende.

THOMSON (1) deelde later meê, dat hij het aeq.-gewicht van chroom ($H = 1$) = 3,966 of = 4 gevonden had. Voor $O = 100$ is dit = 500, een cijfer, zooals wij het van THOMSON verwachten konden.

EUG. PELIGOT (2) heeft eenige onderzoekingen over het chroom in het werk gesteld en heeft tevens gelegenheid gehad aan te toonen, dat het vroeger door BERZELIUS aangenomen aeq.-gewicht van chroom te hoog was.

Hij onderzocht CrCl en vond dit zout zamengesteld als volgt:

(1) Phil. Transact. 1827. T. 117. p. 159—230.

(2) Ann. de chim. et de phys. 1844. 3^e Ser. T. 12. p. 528. Recherches sur le chrome. Ook vermeld in: BERZELIUS, Jahresbericht 1846. B. 25. S. 45 u. 151. Journ. f. prakt. Chemie, 1845. B. 35. S. 27. LIEBIG'S Ann. 1844. B. 52. S. 244. Comptes Rendus, T. 19. p. 609, 734. Journ. de chim. et de pharm. 3^e Ser. T. 6. p. 332.

	I.	II.	III.
Cl	58,4	56,7	57,0
Cr	39,4	42,7	42,0
	<u>97,8</u>	<u>99,4</u>	<u>99,0</u>

PÉLIGOT berekende met welk aeq.-gewicht van het chroom hij het naast bij zijne gevonden cijfers kwam en vond dat, als hij voor aeq.-gewicht van het chroom het cijfer 328 stelde, dan door berekening de samenstelling van ClCr zijn zou:

Cl	57,4
Cr	42,6
	<u>100,0</u>

wat zeer wel met zijne analyse overeenkomt.

De wijze van analyseren en van reinigen van het ClCr kunnen wij hier voorbijgaan, daar zij voor ons doel geen gewigt hebben, te meer daar PÉLIGOT langs eenen geheel anderen weg tot hetzelfde cijfer kwam, welken wij zoo straks zullen vermelden.

PÉLIGOT onderzocht een zout, uitgedrukt door de formule $\text{Cr}^2\text{Cl}^3 + 12\text{HO}$. Hij vond dat zamengesteld uit:

	I.	II.
Cr^2	21,6	21,0
Cl^3	39,6	39,1
12HO	38,8	39,9
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Ook deze analytische resultaten komen met het aeq.-getal van chroom van BERZELIUS zeer slecht overeen. Stelt men daarvoor 328, dan geeft de berekening:

Cr^2	19,7
Cl^3	39,8
12HO	40,5
	<u>100,0</u>

Eveneens de resultaten van de analyse van $\text{Cr}^2\text{Cl}^3 + 6\text{HO}$:

	Berekend.	Gevonden.
Cr^2	24,6	25,7
Cl^3	49,9	49,7
6HO	25,5	24,6
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

De andere analyses van andere verbindingen van chroom behoeven wij hier niet alle te vermelden.

Maar, terwijl PÉLIGOT de opgegeven analyses alleen aanhaalt als bewijs van het waarschijnlijk te hooge aeq.-gew. van chroom van BERZELIUS, heeft hij acetas protoxydi chromii, in het luchtledige gedroogd, onderzocht. Hoe hij die analyse bewerkstelligde, wordt niet opgegeven, alleen lezen wij (l. c. p. 542) : »Son analyse" (namelijk die van acetas prot. chromii) »a été exécutée un grand nombre de fois, et avec les soins les plus minutieux. Les premiers résultats numériques qu'elle a fournis ayant rendu probable la nécessité de modifier le nombre qui représente l'équivalent du chrome, j'ai cherché à déterminer cet équivalent en faisant intervenir à la fois la quantité de carbone contenu dans ce sel, et la quantité de sesquioxyde que fournit sa calcination.»

De analytische data der analyses gaan wij voorbij en vermelden alleen, dat hij het *water*, het *koolzuur* en het *sesqui-oxydum chromii* in gewigt bepaald heeft. Hij geeft in zijn meergemeld stuk het volgende overzicht, uit zijne analyses voortgevloeid :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Koolstof	24,9	25,1	24,7	24,9	24,9	»	25,2
Waterstof	4,4	4,3	4,4	4,2	4,3	»	4,3
Sesqui-oxyd.chrom.	39,7	38,8	40,2	39,9	40,3	40,4	40,2.

De hoeveelheden koolstof, in den in 't luchtledige gedroogden acetas protoxydi chromii voorhanden, toonden, dat de zamenstelling van dit zout door de volgende formule wordt uitgedrukt, om het even, welk het aeq.-getal van chroom zij : $C^4H^4O^4, CrO$.

Door deze formule te berekenen met het aeq.-getal 351,8 van BERZELIUS, verkrijgt men volgens PÉLIGOT voor het protoxydum chromii een cijfer, dat ver verwijderd is van dat, hetwelk de analyses zouden opgeleverd hebben, voor het geval, dat het aeq. van dit oxyde niet te hoog ware, indien deze analyses goed zijn; deze formule leidt tot de volgende cijfers :

C^4	24,9
H^4	4,1
O^4	33,4
CrO	37,6
	<hr/>
	100.

Dit zout zou (insgelijks volgens berekening) 41,8 sesqui-oxydum chromii bij verhitting opleveren.

Wij hebben reeds vermeld, dat PÉLIGOT's analyse van protochloruretum chromii insgelijks zeer afweek van de berekende samenstelling, als men van het aeq.-getal van BERZELIUS uitgaat. PÉLIGOT meent dus, dat dit aeq.-getal herzien moet worden, en dat de analyses van acetat prot. chromii hiertoe kunnen dienen.

Het gemiddelde uit de zes analyses van acetat chromii, wat de koolstof en het sesquioxyde aangaat, zou zonder twijfel het aeq.-gewicht van het chroom met veel juistheid aangegeven, zooals PÉLIGOT opmerkt. Maar hij meent, dat het de voorkeur verdient, om zich alleen te bepalen tot de cijfers van analyse n^o. 7, die met zuivere stof geschied is, bereid met de meest mogelijke zorgen, en met de ondervinding door de bereidingen en analyses der producten, die haar voorafgegaan zijn, verkregen. Hij voegt er bij, dat hij van meening is: »qu'une analyse, faite dans des conditions dont son auteur peut apprécier facilement la valeur, est ordinairement préférable à la moyenne de plusieurs analyses qu'il a quelque tendance à considérer comme moins exactes.»

De volgende evenredigheid geeft het aeq.-gew. van sesquioxydum chromii

$$300 : x + 150 = 25,2 : 40,2.$$

Het aeq. van sesquioxyd. chromii is dus = 478 en dat van het chroom = 328.

Door dit cijfer aan te nemen, zou in 't luchtledige gedroogde acetat prot. chromii de volgende cijfers opleveren:

C ⁺	300	25,4
H ⁺	50	4,2
O ⁺	400	33,9
CrO	428	36,3
	<hr/>	
	1178	100,0 (99,8?).

Dit zout moet bij verhitting (na berekening) 40,5 sesquioxydum chromii achterlaten.

PÉLIGOT geeft eindelijk op, dat zijne verschillende analyses hem afwisselend voerden tot de cijfers 325 en 335 en dat hij er ver van af is, om het aeq.-gew. van chroom als onmiskenbaar vastgesteld aan te nemen. Hij meende echter, dat de uitersten dezer cijfers voor het jaar 1844 voldeden aan al de eischen van analyses.

Ten slotte vermeldt hij, dat BERZELIUS langs eenen omweg

het aeq.-getal van chroom berekend heeft (1) en dat, behalve de moeilijkheid, om een klein cijfer af te leiden van een zeer groot van een ander zamengesteld ligchaam, de zeer groote moeilijkheid, om nitras plumbi volkomen vrij van water te bekomen, de kennis van de hoeveelheid loodoxyde, in het chromaat dezer basis bevat, onzeker maakt; buitendien is volgens PÉLIGOT de onzijdigheid van chromas potassae moeilijk te verkrijgen en te bepalen, en is het bekend, dat er een basische chromas plumbi bestaat.

Wij zien verder over het chroom van BERZELIUS (2), behalve de hierboven reeds vermelde proef, nog eenige andere cijfers vermeld. Ter aangehaalde plaatse (bl. 296) namelijk wordt opgegeven, dat 100 gr. nitras plumbi, op de hier boven beschreven wijze behandeld, 98,772 gr. chromas plumbi gaven en 100 gr. chromas plumbi 24,225 gr. chroomoxyde, waaruit 351,815 als aeq.-gewicht wordt afgeleid, terwijl in 1826 hieruit berekend wordt 351,86. Maar er wordt nog deze proef vermeld.

De analyse van watervrij chloorchroom leverde 15,61 gr. chloorzilver op 3,05 gr. chroomoxyde, zoodat zij tot het cijfer 375 voerde, wijl het zout basisch was, en de analyse van chromas barytae gaf van 10 gr. daarvan 9,1233 sulphae barytae en 3,043 gr. chroomoxyde, overeenkomende met een aeq.-gewicht = 335,65, waaruit BERZELIUS het besluit trekt, dat de eerste door hem in het werk gestelde proef (1826) de voorkeur verdient.

BERZELIUS zag echter de onmogelijkheid in, om op die wijze tot eene juiste kennis van het aeq.-gew. van chroom te geraken.

PÉLIGOT (3) heeft later nog het een en ander omtrent het chroom bekend gemaakt.

(1) Hij woog den chromas plumbi, die door een gegeven gewigt gedroogden nitras plumbi en eene niet bepaalde hoeveelheid onzijdigen chromas potassae opgeleverd was. Hij trok van het gewigt van den chromas plumbi dat van het loodoxyde af en van de zuurstof, die in het chroomzuur bevat was en het verschil gaf hem een cijfer, waarvan hij het aeq.-gew. van chroom heeft afgeleid. (Zie : Théorie des proportions chimiques, et Table synoptique des poids atomiques, par M. BERZELIUS, 2^e édit. pag. 104).

(2) Jahresbericht etc. 1846. B. 25. S. 45. BERZELIUS citeert hier als de plaats zijner oorspronkelijke verhandeling : Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineralogi, V. 477.

(3) Journ. f. prakt. Chem. 1845. B. 36. S. 150. Ann. de chim. et de phys. 1845. 3^e Ser. T. 14. p. 239. Sur la composition du sesquichlorure de chrome. Comptes Rendus, T. 20. p. 1187. SVANBERG, Jahr. 1849. B. 28. S. 59.

In zijne vroegere verhandeling had hij onder anderen uit de analyse van acetas oxydi chromii het besluit getrokken, dat het aeq. in plaats van 351,8 door het cijfer 328 zou voorgesteld moeten worden.

Hij was van plan door nieuwe analyses zijne resultaten te staven, toen hem door DUMAS verzocht werd, om eenig chroomchloride aan PELOUZE te geven, daar deze van plan was, om het aeq.-gewicht van chroom te bepalen op de wijze, die hij voor barium, arsenicum, kalium, natrium, stikstof, strontium, phosphorus en silicium gevolgd had (1). PÉLIGOT begreep, dat hij deze proeven ook wel zelf doen kon en verrichtte ze dan ook.

Na het meêdeelen eeniger eigenschappen van het chloride, onder anderen, dat het door eene verdunde oplossing van slechts $\frac{1}{40000}$ chroomchlorure werd opgelost, gaat hij over tot het meêdeelen zijner onderzoekingen.

Hij beproefde de hoeveelheid chloor te bepalen, die in deze verbinding voorkomt, door salpeterzuur zilveroxyde tot de oplossing van het chroomchloride te voegen, welke in de koude en met behulp van eene zeer geringe hoeveelheid chroomchlorure verkregen was.

Hij verkreeg de volgende resultaten:

0,700 Gr. chloride vereischten 70,5 C.C. van de oplossing van nitras argenti. Deze oplossing bevatte 1,3516 zilver in 100 C.C. vloeistof. Het gebruikte volumen komt overeen met 44,4 chloor voor 100 d. chroomchloride. De formule Cr^2Cl^3 vereischt echter 65,3 chloor, als men haar naar het aeq.-gewicht = 351,8 (BERZELIUS) en 67,0 chloor, als men haar naar het aeq.-gewicht = 328 (PÉLIGOT) berekent. Deze getallen wijken zoo zeer van de verwachte af, dat PÉLIGOT meende, dat er eene groote fout bij de analyse was ingeslopen. Hij deed daarom een tweede onderzoek:

0,884 Gr. violet chloride, door 0,045 chlorure opgelost, vorderden ter praecipitering van het zilver 100 C.C. van de salpeterzure zilver-oplossing, overeenkomende met 0,442 chloor.

Trekt men daarvan de 0,0258 chloor af, welke tot het chlorure, dat 57,4 chloor bevat, behooren, dan blijven er 0,3897 of 46,1% over.

(1) PELOUZE, Comptes rendus, T. 20. p. 1047. Journ. f. prakt. Chem. 1835. B. 35. S. 73. Ann. der Chem. u. Pharm. 1845. B. 56. S. 202. Zie deze proeven uitvoerig vermeld in de verhandelingen van de Heeren E. MULLER en OUDEMANS.

Eene derde analyse, welke met 0,500 gr. van het violette chloride in het werk gesteld was, gaf 44,0% chloor voor het chloride.

Deze analyses duiden dus op eene geheel andere zamenstelling, dan alle scheikundigen aangenomen hebben. Bij deze resultaten en het vertrouwen, dat hij in de gevolgde methode stelde, was PÉLIGOT des te meer geneigd, de fout toe te schrijven aan eene onjuist opgevatte zamenstelling van chroomchloride, daar op dezelfde wijze de schoone kristallen van het groene waterhoudende chloride (zoowel wanneer het door kristallisatie daarvan uit eene met eenig chloruur vermengde oplossing van het violette chloride, als wanneer het door ontleding van chromas plumbi door zoutzuur en alcohol verkregen was), bij de analyse getallen gaven, welke even ver van de door PÉLIGOT vroeger bekend gemaakten afweken.

Deze verbinding, welker zamenstelling PÉLIGOT door een chloor-gehalte = 39,8% aan te nemen, door $\text{Cr}^2\text{Cl}^3, 12\text{HO}$ uitgedrukt had, gaf hem bij de analyse de volgende resultaten:

0,500 Groen chloride gaven 0,550 chloorzilver of 27,3% chloor.

Voordat hij zich verder over de zamenstelling van dit ligchaam uitlaat, herhaalt hij zijne vroegere ontledingen, voor zoo ver hij ze vroeger bij de bepaling van het violette chloride en het groene gekristalliseerde in het werk gesteld heeft. Hij verhitte 2 gr. violet chloride met 10 gr. salpeter en 10 gr. gekristalliseerde koolzure soda.

De rest werd in warm, door salpeterzuur sterk gezuurd water opgelost en met nitras argenti gepraecipiteerd.

De vloeistof vereischte 289 C.C. van de oplossing van nitras argenti.

Het violette chloride gaf op deze wijze 65,3% chloor.

Hierop werd nu het chloorzilver, nadat er nog een overvloed van nitras argenti was bijgevoegd, verzameld, het woog 65,6 voor 100 d. chroomchloride.

Dit chloride was hetzelfde, wat bij de bepaling op de wijze van PELOUZE 44,4 chloor gegeven had.

Reeds vroeger, vóórdat PÉLIGOT zijne onderzoekingen over het chroom bekend maakte, had hij de cijfers 65,4 en 65,1 voor gehalte aan chloor verkregen, terwijl hij met salpeter en carbonas sodae analyseerde. Deze resultaten stemmen met die van BER-

ZELIUS, zooals reeds opgemerkt is, overeen. Zij zouden zelfs het aeq.-gewicht van hem bevestigen, wanneer men het onderzoek van een vlugtig chloride, dat men, om zijne ontleding en de oxydatie van het metaal te bewerken, verhitten moet, als toereikend naauwkeurig zou kunnen aanmerken.

De analyse van het groene chloride, waar het praecipiteren van het chloorzilver door lang koken der vloeistof bewerkstelligd werd, gaf de volgende resultaten :

1,000 Gr. gaven 1,570 gesmolten chloorzilver = 38,7% chloor.

Deze analyse bevestigt alzoo die, welke reeds vroeger door PÉLIGOT medegedeeld is.

Er volgt uit deze proeven, dat zoowel bij watervrij als bij waterhoudend chromchloride de eigenaardige uitzondering plaats vindt, dat het chloor in de koude daaruit door eenen overvloed van nitras argenti niet volkomen kan worden neêrgeslagen. Het is zeer waarschijnlijk, dat zich hier door bemiddeling van het water een ligchaam vormt van de samenstelling : $2\text{HCl}, \text{Cr}^2\text{ClO}^3, 10\text{HO}$.

Wanneer men aanneemt, dat salpeterzuur zilveroxyde alleen het chloor uit het zoutzuur praecipiteert, dan moet het violette chloride 44,5 en het groene gekristalliseerde 26,5% chloor opleveren.

PÉLIGOT vond nu voor het eerste 44,4—46,1 en 44,0 en voor het tweede 27,3%. Hij meldt, dat hij later op deze zaak zal terugkomen, wat evenwel zoover wij weten ten opzichte van het aeq.-gew. niet geschied is, en hetgeen voorwaar ter verduidelijking van het bovenstaande, wat bijna woordelijk overgenomen werd, noodig mag geacht worden.

HENRI LOEWEL (1) heeft dezelfde bovengemelde eigenschap van chromchloride waargenomen en ook van het groene zwavelzure chromoxyde.

PELOUZE (2) vond het zuivere chromchloride oplosbaar in water, ofschoon dan ook zeer langzaam en bij toereikend hooge temperatuur. Hij stemde toe, dat het onvoorzigtig van hem geweest was, om de methode, die hij bij phosphorus, natrium, strontium enz. (zie de verhandelingen van de HH. E.

(1) Ann. de chim. et de phys. 1845. 3^e Ser. T. 15. p. 47. Note sur les chlorures de chrome. Comptes rendus, T. 20. p. 1191, 1364. Journ. f. prakt. Chem. 1845. B. 36. S. 155.

(2) Journ. f. prakt. Chem. 1845. B. 36. S. 157. Comptes rendus, T. 20. p. 1321.

MULDER en OUDEMANS) gebruikt had, voor alle chlorures toepasselijk te achten, zooals hij vroeger meêgedeeld had.

PÉLIGOT heeft op het stuk van PELOUZE geantwoord (1), doch wij behoeven ons hier niet verder in de zaak te begeven, daar het aeq.-gew. later door andere scheikundigen uitvoerig op andere wijzen is nagegaan.

Ook JACQUELAIN (2) heeft het aeq.-gewicht van chroom bepaald.

Hij heeft zijne resultaten zeer oppervlakkig medegeedeeld op zulk eene wijze, dat zij ten opzichte van het gevonden aeq.-gewicht geene waarde bezitten, om de eenvoudige reden, dat hij niet één analytisch resultaat opgeeft.

Hij onderzocht ter bepaling van het aeq.-gewicht van chroom het violette chlorure, waarover BERZELIUS, PÉLIGOT en PELOUZE vroeger onderzoekingen in het werk gesteld hadden. Hij bezigde het niet gewasschen chlorure, d. i. hetgeen met carbonas sodae gegloeid was. Hij verkreeg dezelfde uitkomsten als BERZELIUS en PÉLIGOT. Maar evenwel onderstelde hij, dat het niet gewasschen chlorure eene andere samenstelling bezat, dan uit de verrigte analyses volgde, vooral daar de analyses van het proto-chloruretum en van proto-acetas chromii, door PÉLIGOT gedaan, niet meer met de vroegere resultaten overeenstemden.

Nadat hij het chlorure op verschillende wijzen gezuiverd had, verkreeg hij een product »présentant les caractères extérieurs du chlorure violet non lavé, mais possédant une composition bien différente du précédent."

Deze samenstelling laat volgens JACQUELAIN noch het aeq.-gewicht van BERZELIUS = 351,8, noch dat van PÉLIGOT = 328 toe.

Volgens zijne analyses moet het tot op 313 verlaagd worden en zou het violette chlorure dus eene verbinding zijn van pro-

(1) Ann. de chim. et de phys. 3^e Ser. T. 16. Comptes rendus, 21. p. 74.

(2) Comptes rendus, 1847. T. 24. p. 679. Extrait d'un mém. ayant pour titre : 6^e. Analyse du sesquichlorure de chrome pur; 7^e. Détermination de l'équivalent de chrome; 8^e. Étude et discussion des propriétés du sesquichlorure de chrome pur (3^e partie). Naar de beide voorgaanden hebben wij te vergeefs in de vroegere deelen der Comptes rendus gezocht. Zie ook Revue scientifique T. 30. p. 198. Jahresbericht von SVANBERG, 1849. B. 28. S. 59. LIEBIG's Ann. 1847. B. 64. S. 275. LIEBIG's und KOPF's Jahresber., 1847—1848. S. 413. Annuaire de MILLON, 1848. p. 92.

to-chloruretum en per-chloruretum chromii, voorgesteld door de formule Ch^4A^3 (Ch^4Cl^3 ?).

Wij mogen uit JACQUELAIN'S mededeeling zijner proeven wel besluiten, dat men over het aeq.-gewicht van chroom volgens hem = 313 volstrekt geen oordeel kan uitspreken.

N. J. BERLIN (1) te Stockholm heeft op verzoek van BERZELIUS onderzoekingen omtrent het aeq.-gewicht van chromium in het werk gesteld.

De eerste zorg bij de proeven was, om zuiveren chromas potassae te bereiden, ten einde door ontleding daarvan met nitras argenti de zilver-verbinding vrij van alle vreemde stoffen te bekommen. Tot dit doel werd door BERLIN het in den handel voorkomende zure potaschzout meermalen omgekristalliseerd, weder opgelost en er daarna eene oplossing van chromas barytae in chroomzuur bijgevoegd; de gefiltreerde vloeistof werd daarna met zuivere koolzure potasch in overvloed gemengd, tot droogwordens uitgedampt en de overblijvende massa herhaalde malen omgekristalliseerd, zoo lang de moederloogen nog een spoor van koolzure potasch vertoonden. Het zoo verkregen zout werd in water weder opgelost, door digestie met chromas argenti van mogelijkerwijze aanhangend chloor bevrijd en door vrijwillig afdampen meermalen omgekristalliseerd.

De op deze wijze gezuiverde chromas potassae vertoonde, door zwavelzuur en alcohol gereduceerd, geen spoor van chloor; er werd ook geen spoor van zwavelzuur ontdekt, als er, na reductie met chloorwaterstofzuur en alcohol, een barytzout bijgevoegd werd.

De dubbel-chroomzure potasch, die voor de proeven noodig was, heeft BERLIN uit het in den handel voorkomende zout bereid, door het met chromas barytae en zilveroxyde te reinigen en daarna meermalen om te kristalliseren.

Het onzijdige chroomzure zilveroxyde werd bereid door tot eene

(1) Oorspr. in : Oeversigt of Kongl. Vetensk. Acad. Förhandl. 1845. n^o. 4. S. 90. LIEBIG'S Ann. 1845, 1846. B. 56 u. 60. S. 207 u. 182. BERZELIUS, Jahresbericht 1846. B. 25. S. 45, 46. BERZELIUS, Lehrbuch 5^{te} Aufl. B. 3. S. 1206. Journ. f. prakt. Chemie, 1846, B. 37. S. 509. POGG. Ann. 1846. B. 67. S. 258. Maar vooral uitvoerig in : Journ. f. prakt. Chemie, 1846. B. 38. S. 145. Hierin uit : Vetensk. Acad. Handl. 1845 door den schrijver meêgedeeld. Annuaire de MILLON, 1847. p. 5. POGG. Ann. B. 67. Journ. de chim. et de pharm. 3^e Ser. T. 9. p. 369.

oplossing van het neutrale potaschzout eene oplossing van nitras argenti te voegen, die uit langs den natten weg gereduceerd en goed uitgekookt zilver bereid en later, ter verjaging van het vrije zuur, gesmolten was. Er ontstond een fijn kermeskleurig poeder, dat, met een hard ligchaam gewreven, eene half metallische, groen-bruine kleur aannam; het was watervrij en smolt bij beginnende roode gloei-hitte tot eene groene, metaalachtig glanzende, op de breuk kristallijne massa, zonder daarbij ontleed te worden, indien namelijk de verhitting niet plaats had in glazen vaten of zoo, dat de vlam er reducerend op werken kon. In glazen vaten verhit, werd het op de plaatsen van aanraking reeds vóór $+ 200^{\circ}$ gedeeltelijk ontleed, waarbij dan een chroomzuur alcali ontstond. Door zoutzuur en oplossingen van chloormetalen werd het oogenblikkelijk ontleed. In waterstofgas verhit, werd het gereduceerd, waarbij een mengsel van chroomoxyde en metallisch zilver ontstond; was het zout reeds bij $+ 70-80^{\circ}$ verhit, wanneer de inwerking der waterstof begon, dan had de reductie plaats onder verschijnselen van vuur.

Het dubbel-chroomzure zilveroxyde wordt als een cinnaberrood gekleurd poeder neêrgeslagen, wanneer nitras argenti tot eene oplossing van dubbel-chroomzure potasch gevoegd wordt; zijn de oplossingen daarbij tot op een' zekeren graad verdund of of ook wel warm, dan zondert zich het zout in den vorm van kleine, bruin-roode kristalnaalden af. In water is dit zout nauwelijks oplosbaar, en wordt in aanraking daarmee langzamerhand ontleed, zoodat er chroomzuur door het water wordt opgenomen en er eene evenredige hoeveelheid eener neutrale verbinding ontstaat. Het is van daar moeilijk, om het zure zilverzout zuiver te bereiden, wanneer het niet gelukt, om het in groote kristalnaalden te verkrijgen, welke door spoedige afspoeling en uitpersen van de moederloog bevrijd kunnen worden. Het zout is watervrij en kan tot boven $+ 100^{\circ}$ verhit worden, zonder eene ontleding te ondergaan; voor het intreden der roode gloei-hitte smelt het en wordt, onder ontwikkeling van zuurstofgas, in een mengsel van chroomoxyde en een neutraal zout veranderd, hetwelk bij hoogere temperatuur in chroomoxyde en metallisch zilver vervalt.

Daar chromas argenti door reductie in waterstofgas $\frac{5}{8}$ van zijn zuurstofgehalte verliest, heeft BERLIN in de eerste plaats beproefd,

om het aeq.-gewicht van chroom te bepalen, door eene afgewogen hoeveelheid zilverzout in eenen stroom van waterstofgas zacht te verhitten, het waterstofgas, na afgehoopen reductie door koolzuurgas en dit weder door drooge lucht te verdrijven en dan de rest te wegen. Vijf op deze wijze in het werk gestelde proeven gaven in procenten de volgende cijfers voor het verlies aan zuurstof:

11,340

12,049

11,893

11,760

11,952.

Met het cijfer 11,896 komt het aeq.-gew. = 351,815, met 12,030 het aeq.-gew. = 328,38 overeen. De al te groote afwijkingen in de gevonden cijfers stammen deels af van de moeilijkheid, om het gewigt van hetgeen na reductie overblijft, naauwkeurig te bepalen, daar het met groote gretigheid gassen in zijne poriën condensceert, deels daarvan, dat er bij de door reductie ontstane hitte, zilveroxyde met het glas der verbrandingsbuis zamensmelt, waarbij tevens chromas potassae ontstaat. BERLIN volgde deze wijze derhalve niet en vooral ook daarom niet, daar, zooals hij opgeeft, 4 eenheden der 3^e decimaal in het verlies aan zuurstof 1 eenheid in het aeq.-gew. uitdrukken, en derhalve de fout der proef eenen al te grooten invloed op het hoofd-resultaat uitoefent.

Eindelijk moest naar BERLIN het gehalte aan zilver en chroom in het zilverzout bepaald worden. Te dien einde werd in een getareerd, langhalzig, glazen kolfje eene zekere hoeveelheid van het zout gedaan, het gewigt dezer hoeveelheid (die bij + 100° gedroogd was) naauwkeurig bepaald en een mengsel van zoutzuur en alcohol toegevoegd. Het chroomzuur werd oogenblikkelijk gereduceerd, zoodat er eene blaauw-groene oplossing van chroomchloride, benevens een praecipitaat van chloorzilver ontstond; het geheel werd, om elk spoor van vrij chloor te verwijderen, nog eenen tijd lang gedigereerd. De oplossing werd daarna van het praecipitaat verwijderd en dit door opgieten en verwijderen van waschwater volkomen uitgewasschen. Om te zorgen, dat daarbij geen verlies plaats vond, werd op de volgende wijze te werk gegaan. De kolf werd met eene op twee plaatsen doorboorde kurk gesloten en door de eene der gaten de kortste arm van eenen

glazen hevel tot aan een zeker punt in de vloeistof gebragt; door de tweede opening ging de eene arm eener regthoekig omgebogen buis, waardoor lucht door middel van inblazen met den mond in de kolf gebragt kon worden, totdat de hevel gevuld was en in werking trad. Om echter het toevoegen van water, nadat de kolf door middel van den hevel voor het grootste gedeelte geledigd was, mogelijk te maken, zonder dat daartoe de buizen weggenomen behoeften te worden, werd de kortste buis met eene andere, eveneens regthoekig gebogen buis verbonden, welker langste einde door den stop van eene voor de helft met water gevulde flesch gaande, diep onder de oppervlakte van het water reikte; door dezelfde kurk ging nog eene tweede buis, waardoor lucht boven het water in de flesch geperst werd, totdat er eene toereikende hoeveelheid water in de kolf overgegaan was. Het na 7 en 8 malen herhaald op- en afgieten volkomen uitgewasschen, maar door de toetreding van licht eenigzins zwart gekleurd, chloorzilver werd met koningswater bevochtigd, op eene duistere plaats gedroogd, totdat het sneeuw wit was, daarna gesmolten en met de kolf gewogen.

De verwijderde oplossing van chroomchloride werd benevens het waschwater tot op een kleiner volumen afgedampt, met kokend water overgoten, daarna het afgescheiden chroomoxydehydraat op een filtrum gebragt, gegloeid en gewogen. Het filtrum was uit Lessebopapier geknipt; het was vooraf gewogen en het gewigt der asch vooraf bepaald (1).

Vijf op de beschreven wijze in het werk gestelde analyses gaven de volgende cijfers. Het voor de proeven I, II en III gebruikte zilverzout was door verschillende bewerkingen bereid met potaschzout van verschillende kristallisatiën en in overvloed; voor de proef IV was het met nitras argenti in overvloed neêr-geslagen. Voor proef V werd zuur chroomzuur zilveroxyde in tamelijk groote kristalnaalden gebezigd.

(1) Het kan van belang zijn hier eene opmerking bij te voegen, welke BERLIN maakte, en die van gewigt wezen kan bij het doen van aeq.-gew. bepalingen. Een geheel drooge, boven zwavelzuur bekoelde glazen kolf van 6—8 oncen inhoud, neemt gedurende de eerste 5—10 minuten op de balans, 4—5 milligr. in gewigt toe, weshalve men verstandig doet, een glazen vat, dat men wegen wil, zoo lang op de balans te laten staan, totdat men een constant gewigt bekomt. — Beter is het, om gelijk REGNAULT deed, eene even groote kolf, onder dezelfde omstandigheden gedroogd, op de andere schaal te plaatsen.

Proef.	Chr. arg. in gram.	Gevond. chloorzilv.	Gevond. chr. oxyde.
I.	4,668	4,027	1,0754
II.	3,4568	2,983	0,796
III.	2,506	2,1605	0,577
IV.	2,153	1,8555	0,4945
V.	4,3335	2,8692	1,530.

Uit deze cijfers kan, zooals BERLIN opgeeft, het aeq.-gewicht van chroom op drie wijzen berekend worden, namelijk :

1). Uit de betrekking tusschen de hoeveelheden van het gebezigde zilverzout en die van het gevonden chloorzilver, bij welke berekening evenwel de fouten van waarneming haren grootsten invloed moeten uitoefenen, daar het aeq.-gewicht van chromas argenti vooraf berekend moet worden en het vierde cijfer in het te bekomen getal, het derde wordt van het hoofdresultaat;

2). uit de betrekking der gebezigde hoeveelheid van het zilverzout tot die van het gevonden chromooxyde naar de vergelijking

$$x = \frac{bc}{a-b}$$

waarin x = het halve aeq.-gew. van chromooxyde, a = de hoeveelheid van het zilverzout, b = die van het chromooxyde en c = 1599,66 is of = het getal, hetwelk bij het halve aeq.-gewicht van het chromooxyde geteld, het aeq.-gewicht van chromas argenti aangeeft;

3). uit de betrekking tusschen de gewichtshoeveelheden van het chloorzilver en van het chromooxyde. De laatste wijze van berekening geeft getallen, welke zoowel onderling als met het gemiddelde getal het best overeenkomen.

Het aeq.-gew., naar $Ag=1349,66$ en $Cl=443,28$ berekend, is dan het volgende :

Proef.	Zilverz. en chl. zilv.	Zilverz. en chr. ox.	Chl. zilv. en chr. ox.	Gemiddeld.
I.	328,67	328,838	328,80	328,769
II.	328,06	328,55	328,438	328,349
III.	330,00	328,49	328,836	329,108
IV.	330,75 (1)	326,956	327,827	328,511
V.	329,155	327,437	328,047	328,211
Gemiddeld	329,327	328,054	328,388	328,59.

(1) In het *Lehrbuch* van BERZELIUS 5^{te} Aufl. Th. 3. S. 1206 is in plaats van

Het aritmetische gemiddelde dezer 15 getallen is derhalve 328,59, hetwelk zoowel van het in het *Jahresbericht* van BERZELIUS (1) opgenomen getal 328,38, als van het in zijne *Tabulae atomicae* (2) vermelde cijfer 328,87 (3) zoo weinig verschilt, dat daarin geene verandering noodig is, en des te minder, daar de soort der proeven naauwelijks toestaat, dat de eerste decimaal, welligt ook niet het derde cijfer van het aeq.-gewicht, als met zekerheid bepaald kan worden opgegeven.

De cijfers, die uit proef N^o. 4 afgeleid zijn, zegt BERZELIUS, zijn zoowel onderling als ook van de anderen zoo verschillend, dat zij niet mede in de berekening moeten opgenomen worden; evenwel oefenen zij, ofschoon de gemiddelden, van elke proevenreeks, als zij wegvielen, er beter zouden uitzien, op het eindresultaat zoo weinig invloed uit, dat het dan slechts tot op 328,61 verhoogd zou worden.

Om zoo mogelijk de oorzaak van verschil tusschen de genoemde resultaten en die, welke door BERZELIUS vroeger bekomen waren, te vinden, deed BERLIN de volgende proeven. Hij ontleedde chromas potassae door nitras plumbi en omgekeerd, waarbij BERLIN trachtte te bepalen, hoeveel van het eene zout ter ontleding van het andere vereischt werd. Toen hij het loodzout door chromas potassae neêrsloeg, verkreeg hij uit eene proef het aeq.-gewicht kleiner dan 323; toen hij omgekeerd het loodzout tot het potaschzout voegde, verkreeg hij een aeq.-gewicht = 442. In beide gevallen was alzoo eene kleinere hoeveelheid van het praecipiteermiddel aangewend dan die is, welke met het cijfer 328 overeenkomt. Daarbij zag BERLIN tevens, dat, als hij het in de tweede proef verkregen neêrslag op een filtrum verzameld en uitgewassen had, het waschwasser eene gele kleur aannam en chromas potassae bevatte. Hieruit ziet men, zegt BERLIN, dat

dit cijfer het getal 328,85 gedrukt; evenzoo vindt men daar 2077,97 in plaats van 2707,97 en op bl. 1207 is het aeq.-gewicht van chromoxyde door fautive plaatsing der komma, tienmalen te groot opgegeven. Men leest daar 4788,00—4784,37—4788,36—4778,30—4780,425 in plaats van 478,800 enz.

(1) *Jahresbericht* etc. 1846. B. 25. S. 46. (328,39).

(2) *Tabulae atomicae*, achter het 3^{de} deel van het *Lehrbuch*, 5^{te} Aufl. na S. 1206.

(3) Dit cijfer moet eigenlijk 328,85 zijn en is het gemiddelde uit 329,327 en 328,38.

bij eenen zekeren graad van concentratie der oplossingen, een gedeelte van het eene of andere zout met den chromas plumbi neêrgeslagen wordt.

Als hij eene zeer verdunde oplossing van chromas potassae door eene eveneens verdunde oplossing van het loodzout neder-sloeg, scheen er eene volkomene ontleding plaats gevonden te hebben, wanneer er zooveel loodzout toegevoegd was, als met een aeq.-gewicht = 330 overeenstemde.

Nu beproefde BERLIN te bepalen, hoeveel chromas plumbi uit eene afgewogen hoeveelheid van het salpeterzure zout kon beko-men worden, waarbij zeer verdunde oplossingen gebruikt werden.

I. 10,0365 Gr. nitras plumbi gaven 9,7915 chromas plumbi, of 97,559%; hieruit berekent men het aeq.-gew. van chroom = 324,53 (als dat van lood = 1294,645 en van stikstof = 175,06 is).

II. 7,899 Gr. salpeterzuur zout gaven 7,709 chroomzuurzout of 97,594%; hieruit berekent men het aeq.-gewicht = 325,26.

Deze resultaten, welke van die, welke uit de analyses van het zilverzout verkregen zijn, eenigzins afwijken, kunnen evenwel niet zulk een groot vertrouwen verdienen, deels wegens de be-zwaren, die met de uitvoering der proeven verbonden zijn (waarbij eene groote hoeveelheid neêrslag uit eene groote hoeveelheid vloeistof verzameld en het gewigt daarvan door twee verschil-lende wegingen, waarvan eene met het filtrum, bepaald moest worden), deels wijl het chroomzure loodoxyde in water niet vol-komen onoplosbaar schijnt te zijn; ook kan er een spoor van chromas potassae in het water opgelost zijn, zonder dat er eene troebeling bij toevoeging van loodzout, opgemerkt kan worden. Het was daarom niet noodig, deze beide getallen te berekenen naar $Pb=1294,25$ en $N=175$.

De overeenkomst tusschen de boven (bl. 310) vermelde 5 proe-ven is ontegenzeggelijk tamelijk groot en BERZELIUS aarzelde dan ook niet het aeq.-gewicht, door BERLIN gevonden, aan te nemen. Buitendien komt het door hem opgegeven aeq.-gewicht zeer nabij dat van MOBERG, wat wij nu zullen vermelden.

ADOLPH MOBERG (1) heeft eenen zeer uitvoerigen arbeid over

(1) *Dissertatio de oxido chromoso*. Journ. f. prakt. Chem. 1848. B. 43. S. 114 en Journ. f. prakt. Chem. 1848. B. 44. S. 322. Pharm. Centralblatt, 1848. S. 300. Journ. de chim. et de pharm. 3^e Ser. T. 14. p. 76. LIEBIG'S und KOPP'S Jahr. 1847—1848. S. 413. Chem. Gaz. 1848. 298.

het chroom en zijne verbindingen meêgedeeld, waarin hij met groote naauwkeurigheid alle onderzoekingen citeert, die tot dien tijd over het chroom bekend gemaakt zijn.

BERZELIUS bepaalde de procentische samenstelling van het chroomzuur en vond, zooals MOBERG zegt :

53,981 chroom en

46,087 zuurstof;

verder vond hij de verzadigingscapaciteit een derde van dit zuurstofgehalte en toonde aan, dat in het zuur de dubbele hoeveelheid zuurstof met dezelfde hoeveelheid van het metaal verbonden was als in het oxyde (1). Daar men toenmaals geene dubbelatomen der radicalen aannam, en aan de metaaloxiden, welke 3 aeq. zuurstof bevatten, 1 aeq. metaal toeschreef (weshalve men loodoxyde, ijzeroxydule, de alcaliën met RO^2 aanwees) zoo volgt daaruit, dat het chroomzuur uit 1 aeq. metaal en 6 aeq. zuurstof, en het chromoxyde uit 1 aeq. metaal en 3 aeq. zuurstof moest zamengesteld zijn. Het aeq.-gewicht van chroom werd dus = 703,638 vastgesteld (2); volgens de later gebruikelijke berekeningswijze moet dit getal gehalveerd worden en derhalve 351,819 zijn, hetwelk ten tijde van MOBERG algemeen aangenomen was.

Dit getal werd, zooals wij boven opgaven, in 1844 voor het eerst door PÉLIGOT aangegrepen; daar hij bij de analyse van chromchloride en het azijnzure oxydule geringer hoeveelheden verkreeg, dan hij volgens het getal van BERZELIUS had moeten verkrijgen; zijne resultaten lagen tusschen 325 en 330 en BERLIN vond (zooals insgelijks is opgegeven) op aansporing van BERZELIUS het cijfer 328,59.

MOBERG meende, door gebruik te maken van eenige zouten van chromoxydule, welke door gloeihitte ontleed worden, op de gemakkelijkste wijze het aeq.-gewicht van chroom te zullen bepalen.

Hij heeft hiertoe van twee zouten gebruik gemaakt, van zwavelzuur chromoxyde en van het dubbelzout van zwavelzuur chromoxyde-ammoniak, die, wanneer zij in zuiveren toestand sterk gegloeid worden, zuiver chromoxyde achterlaten.

(1) Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi, V. 477. Jahresb. B. 25, 45.

(2) BERZELIUS, Lärbok i Kemi, B. 3. S. 112.

Het neutrale waterrijke zwavelzure chroomoxyde werd uit het chroomoxyde-hydraat door koken met zwavelzuur volgens de wijze van SCHRÖTTER bereid (1).

Op de bereiding van zuiver chroomoxyde-hydraat komt het hier natuurlijk zeer aan; uit zure chroomzure potasch uit den handel werd door alcohol en zwavelzuur gekristalliseerde chroomaluin gevormd; uit de waterige oplossing met ammoniak chroomoxyde-hydraat gepraecipiteerd, gewasschen en gedroogd, in de dubbele hoeveelheid zoutzuur opgelost, gefiltreerd, wederom door ammoniak gepraecipiteerd en met kokend water gewasschen.

Het bekomen zwavelzure chroomoxyde werd met warm water volkomen uitgewasschen en bij zachte warmte (150—180° C) gedroogd. Echter vond MOBERG, dat deze verbinding niet geschikt was, om toereikend goede resultaten te geven, want zij waren onregelmatig en bereikten zelfs eenmaal het getal 300 niet. De oorzaak daarvan moest in eene kleine hoeveelheid zwavelzuur gezocht worden, welke nog aan het zout hing en welke verdreven werd, toen het zout tot boven het kookpunt van zwavelzuur, of bij 330° C. verhit werd, zoo lang, totdat er geene verandering in gewigt meer plaats had. De rest werd in eenen platina kroes hevig gegloeid, en om al het zwavelzuur te verdrijven, een stuk carbonas ammoniae in den kroes gebragt en van nieuws af aan sterk gegloeid. Het verlies gaf het quantum zwavelzuur aan.

Het aeq.-gewicht van het chroom werd berekend naar de formule

$$\text{Cr} = \frac{751,12 a}{b} - 150,$$

waarin *a* de hoeveelheid van het residu of van het chroomoxyde, *b* die van het verlies of het zwavelzuur aantoont. Het hier aangenomen aeq.-gewicht der zwavel was, zooals MOBERG opgeeft, 201,12 (?)

MOBERG vond het volgende:

A. Proef.	Zwavelzuur chroomoxyde.	Chroom- oxyde.	Zwavelzuur.	Aeq.-gew. v. h. chroom.
1	0,542 gr.	0,212	0,330	332,538
2	1,337	0,523	0,814	332,599
3	0,5287	0,207	0,3217	333,313.

(1) ROGG. Ann. B. 53. S. 513.

Het zwavelzure chromoxyde verdroeg echter zonder eenige verandering in kleur eene zeer zwakke gloeihitte, zoodat bij eene andere reeks van proeven, om het zout te droogen, de bodem van den kroes tot aan het donkere gloeijen verwarmd werd. Hierbij werden de volgende cijfers verkregen (het nummer der proeven zullen wij laten doorloopen):

B. Proef.	Zwavelzuur chromoxyde.	Chroom- oxyde.	Zwavelzuur.	Aeq.-gew. v. h. chroom.
4	1,033	0,406	0,627	336,371
5	0,868	0,341	0,527	336,019.

Aan deze wijze van bepaling van het aeq.-gewicht kan met regt de onzekerheid verweten worden, of wel al het zwavelzuur uit de verbinding verdreven wordt, zoodat MOBERG besloot een gekristalliseerd zout te bezigen en wel den chromammoniak-aluin, welke deels uit chromas plumbi met zwavelzuur en alcohol en veronzijding der vloeistof door ammoniak, deels door oplossen van het chromoxyde-hydraat in zwavelzuur en toevoeging van ammoniak gevormd werd. Het zout werd meermalen omgekristalliseerd, de fijngewreven kristallen op vloeipapier onder eene klok bij ongeveer $+ 18^{\circ}$ C. langeren tijd gedroogd, in eenen platina kroes gewogen en voorzigtig gegloeid.

Uit het verlies werd het aeq.-gewicht van het chroom berekend volgens de formule :

$$\text{Cr} = \frac{5027,5a}{2b (26?)} - 150.$$

C. Proef.	Zwavelz. chr. oxyd. ammoniak.	Rest.	Verlies.	Aeq.-gew.
1	1,3185	0,213	1,1055	334,332
2	0,7987	0,129	0,6697	334,207
3	1,0185	0,1645	0,8540	334,206
4	1,0206	0,1650	0,8556	334,769
5	0,8765	0,1420	0,7345	335,980
6	0,7680	0,1242	0,6438	334,945
7	1,6720	0,2707	1,4013	335,601
8	0,5410	0,0875	0,4535	335,012
9	1,2010	0,1940	1,0070	334,278
10	1,0010	0,1620	0,8390	335,372.

Het gemiddelde uit deze getallen is 334,87 en met de beide

zoo even aangevoerde n^o. 4 en 5 (B) = 335,091. Dit cijfer heeft MOBERG als het waarschijnlijkste bij zijn onderzoek aangaande eenige zouten van chroom ten grondslag gelegd.

Deze getallen zijn alle volgens de oudere getallen van BERZELIUS voor zwavel, stikstof en waterstof berekend. Gebruikt men de cijfers S=200, N=175,0, H=12,5 dan verkrijgt men de volgende :

Uit het zwavelzure zout	n ^o . 1.	331,818
	» 2.	331,892
	» 3.	331,536
	» 4.	335,646
	» 5.	335,294
Uit de zwavelzure ammoniak-verbinding . .	n ^o . 1.	334,091
	» 2.	333,967
	» 3.	333,965
	» 4.	334,528
	» 5.	335,739
	» 6.	334,704
	» 7.	335,359
	» 8.	334,771
	» 9.	334,037
	» 10.	335,131.

Het gemiddelde der laatste 12 cijfers is 334,769, een getal, dat tamelijk ver verwijderd is van het naaste veelvoud van waterstof = 337,5.

LEFORT geeft in 1850 in eene verhandeling over het chroom (1) op, dat MOBERG het getal 334,769 zou aangenomen hebben bij zijne onderzoekingen aangaande eenige chroomzouten; het tegendeel hiervan hebben wij zoo even reeds vermeld.

MOBERG merkte in zijne verhandeling nog op, dat de juistheid der zoo even genoemde bepalingen (n^o. 1—10) geheel en al afhangt van de zorgvuldige drooging van de gebezigde zwavelzure chroomoxyde-ammoniak, welke volstrekt niet zonder bezwaar is. Onder den exsiccator effloresceren de kristallen zeer spoedig (de hoeveelheid van proef 7 der vorige reeks werd 3 maanden lang boven zwavelzuur gehouden; zij verloor daarbij 0,376 gr. = 10 aeq. water), en als MOBERG hen tusschen filtreerpapier uitperste, fijnwreef en eenige uren later gloeide, dan verkreeg hij steeds

(1) Journ. f. prakt. Chem. 1850. B. 51. S. 261.

een lager aeq.-gewicht, een dusdanig, hetwelk met dat van BERLIN overeenkwam :

D. Proef.	Zwavelz. amm. chromoxyde.	Rest.	Verlies.	Aeq.-gew.
1	0,7715	0,1235	0,6480	329,086
2	1,3740	0,2200	1,1540	329,224.

Daar echter het zout, dat langen tijd gedroogd was een hooger cijfer gaf, zoo geloofde MOBERG deze laatste beide cijfers voor onnaauwkeurig te mogen houden. Buitendien heeft MOBERG, zooals hij zegt, nooit kristallen gebezigd, die ook slechts het allergeringste teeken van verweëring vertoonden. Zij waren steeds glanzend en doorzigtig.

MOBERG nam als gemiddelde uit de proeven-reeks B en C een aeq.-gew. = 335,091 aan, waarvan SVANBERG (1) zegt, dat naar zijne meening de proeven-reeks A noch B geschikt is ter berekening van een aeq.-gew., daar, zooals bekend is, de zouten der bases met 3 aeq. zuur zelfs bij de laagste temperatuur ligt een deel van hun zuur verliezen en daardoor basich worden. En wat de reeks C betreft, zoo kan deze eveneens niet medegerekend worden, daar MOBERG zelf opmerkt, dat de chromaluin, niettegenstaande zijne neiging om een gedeelte van het scheikundig gebonden water te verliezen, boven zwavelzuur bewaard was. De reeks D blijft dus nog over, waartegen men geene aanmerkingen maken kan. Als bruikbaar aeq.-gew. blijft dus het cijfer 329,15 over, ofschoon deze proeven niet volkomen beslissen bij een metaal, welks aeq.-gew., volgens SVANBERG op zekerder wijze kan bepaald worden.

Ook LEFORT (2) heeft onderzoekingen omtrent het aeq.-gewicht van chroom in het werk gesteld.

Het is bekend, dat de meeningen der scheikundigen daaromtrent uiteenloopen, zooals de boven aangehaalde proeven van BERZELIUS, PÉLIGOT, BERLIN en MOBERG aanwijzen.

LEFORT zegt, dat hij de zouten, die zijne voorgangers ter

(1) Jahresbericht, 1849. B. 28. S. 61.

(2) Journ. de pharm. et de chim. 1850. 3^e Ser. T. 18. p. 27. Recherch. sur le chrome. Journ. f. prakt. Chem. 1850. B. 51. 251. LIEBIG'S und KOPP'S Jahresber. 1850. S. 309. Comptes rendus, T. 30. p. 414. Ann. der Chem. u. Pharm. B. 75. S. 106. Pharm. Centralblatt, 1850. S. 483. Annuaire de MILLON, 1851. p. 114. Phil. Mag Vol. 36. p. 407.

bepaling van het aeq.-gewicht van chroom gebezigd hebben, aan geene kritiek onderwerpen wil, maar hij meldt alleen, dat geene verbinding hem zekerder resultaten gaf, dan chromas barytae. Want dit zout kan volkomen neutraal gemaakt worden, en verdraagt eene hooge temperatuur, zonder zelfs slechts eene gedeeltelijke ontleding te ondergaan.

LEFORT ving aan, door gloeijen van chromoxyde en volkomen zuiveren nitras potassae in eenen platina kroes, neutralen chromas potassae te bereiden. Dit product werd opgelost, gefiltreerd en daarop met salpeterzure baryt behandeld, waardoor hij chromas barytae bekwan. Deze verbinding werd met warm water uitgewasschen en verhit gedurende verscheidene uren in een zandbad bij 250°. De alzoo verkregen chromas barytae werd herhaalde malen met warm water uitgewasschen en daarop met warm salpeterzuur behandeld, waarin het zonder eenige rest oploste. Door tot eenen geringen overvloed toegevoegd zwavelzuur ontstaat zwavelzure baryt, die nu eenige malen met kokend water moet uitgewasschen worden, om geheel wit te worden.

De volgende analyses zijn met producten van zes verschillende bereidingswijzen in het werk gesteld; hare overeenstemming toont genoegzaam, zegt LEFORT, dat hij zich in de keuze van dit zout niet bedrogen heeft.

Proev.	Chrom. barytae.	Sulph. barytae.	Baryt.	In 100 deelen.
1	1,2615	1,1555	0,7583	60,11
2	1,5895	1,458	0,9568	60,13
3	2,3255	2,134	1,4005	60,22
4	3,039	2,7855	1,828	60,15
5	2,348	2,159	1,4169	60,34
6	1,423	1,306	0,8577	60,22
7	1,1975	1,1005	0,7221	60,30
8	3,458	3,169	2,0797	60,14
9	2,013	1,843	1,2095	60,08
10	3,557	3,271	2,1466	60,35
11	1,647	1,506	0,9883	60,01
12	1,824	1,6725	1,0976	60,17
13	1,695	1,556	1,0211	60,24
14	2,596	2,387	1,5667	60,34.

Het gemiddelde uit deze analyses is 60,19.

Berekent men uit deze cijfers het aeq. van chroom dan vindt men volgens LEFORT (hij geeft niet op, welk aeq.-gew. hij voor baryum gebruikt) 333,50.

LEFORT heeft eenige analyses met verbindingen van chroom verrigt en, zooals hij zegt, zijn aeq.-gewicht steeds bevestigd gevonden.

Het door hem gevonden aeq.-gewicht nadert zeer tot dat van MOBERG (= 335,091), dat evenwel veel te hoog schijnt te zijn, maar is tamelijk verwijderd van dat van BERLIN (= 328,59). Bij de groote onzekerheid echter van het aeq.-gewicht van baryum (zie de verhandeling van den Heer OUDEMANS, bl. 40), schijnt het ons onmogelijk toe, met behulp daarvan het aeq.-gewicht van chroom te bepalen.

Er zijn evenwel nog onlangs dergelijke proeven gedaan.

ROBERT WILDENSTEIN (1) uit Aken deelde namelijk kort geleden eenige onderzoekingen mede omtrent het aeq.-gewicht van chroom.

Hij volgde eenen dergelijken weg als LEFORT, door namelijk chromas barytae in sulphas barytae te veranderen.

Hij ontleedde door dikwijls herhaald omkristalliseren volkomen gereinigd en door gloeijen van water bevrijd chloorbaryum met zuiver neutrale chroomzure potasch. De aldus verkregen chroomzure baryt werd, nadat zij volkomen afgezet en de bovenstaande vloeistof geheel helder geworden was, op een filtrum van een bekend aschgehalte gefiltreerd en met warm water zoo lang uitgewasschen, totdat het waschwater op platina blik verdampt geene rest meer achterliet; daarna gedroogd, zacht gegloeid en gewogen.

De overeenstemming der volgende 32 proeven bewijst, volgens WILDENSTEIN, dat op de beschreven wijze een goed resultaat kan verkregen worden, ofschoon ook hier het bezwaar omtrent het aeq.-gewicht van baryum blijft bestaan.

Proeven.	Chloorbaryum.	Chromas barytae.	100,00 d. chromas barytae stellen voor aan perc. chloorbar.
1	1,5030	1,8357	81,87
2	1,8673	2,2826	81,80
3	1,7778	2,1783	81,61

(1) Journ. f. prakt. Chem. 1853 (Junij) B. 59. S. 27.

Proeven.	Chloorbaryum.	Chromas barytae.	100,00 d. chromas barytae stellen voor aan perc. chloorbar.
4	1,8063	2,2088	81,78
5	1,6356	2,0063	81,52
6	1,5564	1,9018	81,84
7	1,2943	1,5813	81,85
8	1,3500	1,6523	81,70
9	1,0540	1,2904	81,68
10	1,3876	1,7016	81,54
11	1,2425	1,5214	81,66
12	1,0440	1,2803	81,55
13	1,2525	1,5309	81,81
14	1,2559	1,5341	81,86
15	1,5970	1,9587	81,54
16	1,1279	1,3809	81,68
17	1,3928	1,7088	81,57
18	1,2173	1,4891	81,75
19	1,3224	1,6193	81,66
20	1,2080	1,4763	81,83
21	1,1750	1,4388	81,66
22	1,2813	1,5663	81,80
23	1,3076	1,6013	81,66
24	1,5031	1,8364	81,85
25	1,2614	1,5463	81,57
26	1,3590	1,6608	81,83
27	1,1810	1,4453	81,71
28	1,4194	1,7388	81,63
29	1,3900	1,7043	81,56
30	1,3148	1,6117	81,58
31	1,2308	1,5070	81,67
32	1,2741	1,5568	81,84.

Gemiddeld stellen dus 100 d. chromas barytae 81,70 d. chloorbaryum = 60,127 baryt voor.

Berekent men ten slotte hieruit de waarde van een aeq. chroom, als men voor dat van baryt = 956,77 (MARIGNAC) aanneemt, dan verkrijgt men het cijfer 334,48, hetgeen gelegen is tusschen dat van MOBERG (335,1) en van LEFORT (333,5).

Maar dat van MOBERG was te hoog en LEFORT moest evenals WILDENSTEIN het aeq.-gewicht van baryum gebruiken, zoodat wij meenen te mogen besluiten, dat het, niettegenstaande de groote overeenkomst der proeven van WILDENSTEIN, noodig is, dat er nieuwe bepalingen omtrent het aeq.-gewicht van chroom verrigt worden.

Ten slotte moge een overzicht volgen van de in het voorgaande opgegeven aeq.-gewigten van chromium.

BERZELIUS 1818	354,032
» 1826	351,86
THOMSON 1827	500,00
PÉLIGOT 1844	328
BERZELIUS 1845	351,815
» »	335,65
PÉLIGOT »	328
BERLIN »	328,59
JACQUELAIN 1847	313
MOBERG 1848	335,091
LEFORT 1850	333,50
WILDENSTEIN 1853	334,48.

Als eindresultaat mogen wij besluiten, dat het aeq.-gew. van chroom herziening vereischt en dat men tot dien tijd welligt het best het cijfer van BERLIN kan aannemen.

XXIV.

ANTIMONIUM (STIBIUM).

Het antimonium of spiesglans-metaal, ook wel stibium gehee-

ten, schijnt in vroegeren tijd niet bekend geweest te zijn. BASILIUS VALENTINUS beschreef het eerst in het einde der vijftiende eeuw.

Er is omtrent het aeq.-gewicht van dit metaal slechts ééne aeq.-gewichtsbepaling verrigt, die nog wel op ééne proef berust. Zij is door BERZELIUS in het werk gesteld. Vooraf moge echter vermeld worden, dat VAUQUELIN (1) sulphuretum antimonii onderzocht heeft. (Zie over de bereiding hiervan bij sulphuretum plumbi, (bl. 20).

Hij vond het zamengesteld uit:

Antimoon	75
Zwavel. .	25
	100.

PROUST had het, volgens VAUQUELIN, gelijk gevonden aan:

Antimoon	74,1
Zwavel. .	25,9
	100,0.

Berekent men hieruit voor $S = 200$ en de formule SbS een aeq.-gewicht, dan vindt men de getallen 600 en 572,2.

JOHN DAVY (2) vond het protoxyde zamengesteld uit:

42,5	Antimonium
7,5	Zuurstof,

waaruit evenwel geen aeq.-gewicht behoeft berekend te worden.

De bepalingen, waardoor wij het thans gebruikelijke aeq.-gewicht kennen, zijn echter die van BERZELIUS (3), welke in 1812 eenige proeven in het werk stelde, om het zuurstofgehalte van het antimoniumzuur te leeren kennen, alsook der overige oxyden.

Hij nam 4 oxydatie-trappen aan:

In antimoniumoxydule vond hij op de 100 d. metaal 19 — 19,35 en 19,68 d. zuurstof. Hij vond verder door analyse van zwavelantimonium, dat 100 d. metaal niet meer dan 18,6 d. d. zuurstof bevatten konden (4).

(1) Ann. de chim. 1811. T. 80. p. 259. Expériences pour déterminer la quantité de soufre que quelques métaux peuvent absorber par la voie sèche. Extrait des ann. du museum, 9^e année.

(2) SCHWEIGGER, 1814. B. 10. S. 311. Phil. transact. 1812.

(3) SCHWEIGGER, 1812. B. 6. S. 144. Die Oxyde des Antimons.

(4) Men vindt dit ook vermeld in GILBERT, 1812. B. 42 (12). S. 276.

Maar voor ons doel is belangrijker, dat hij zuiver antimonium met zuiver salpeterzuur in eene gewogen kolf oxydeerde en de massa in de kolf droogde en gloeide. Hij verkreeg in verschillende proeven uit 100 d. metaal: 125,8 — 126 — 127,5 en 127,8 d. sneeuw wit antimoniumoxyde.

Verder behandelde hij 100 d. antimoniumpoeder met koningswater, verdunde de oplossing met veel water en spoelde het neêrge slagen oxyde met veel warm water uit. De doorgelopen vochten gaven met alcali geen merkbaar spoor van teruggehouden antimoniumoxyde. Daarna verhitte hij het praecipitaat in eenen platina kroes en bekwam 126,56 aan gewigt.

BERZELIUS zegt zelf, dat deze proeven geen bepaald resultaat gaven en hij besluit er alleen uit, dat in het witte oxyde het metaal met $1\frac{1}{2}$ maal meer zuurstof verbonden is, dan in het oxydule.

BERZELIUS (1) heeft zijne proeven later herhaald. Hij vond, dat, wanneer hij zuiver antimonium in eene kolf door salpeterzuur oxydeerde, de massa in eenen platina kroes tot droogwordens uitdampde en hierop zoo lang verhitte, totdat zij volkomen wit werd, hij steeds een zelfde resultaat verkreeg. Hij vond op die wijze, dat 100 d. metaal zeer nabij 124,8 antimonigzuur geven.

Vroeger verkreeg hij meer, maar de glazen voorwerpen, die hij toen bezigde, konden geene groote hitte uithouden, om al het gele oxyde in wit te veranderen. Het antimonigzuur is dus zamengesteld uit:

Antimonium	80,129	100
Zuurstof . .	19,871	24,8.
	<u>100,000.</u>	

Is nu het oxyde SbO^4 , dan volgt daaruit voor het aeq.-gewicht van antimonium een cijfer = 1613, zooals BERZELIUS in 1818 opgeeft.

Dezelfde proeven vinden wij in het volgende deel van SCHWEIGGER's Journal (2) door BERZELIUS opgegeven, terwijl hij deze

(1) Dr. SCHWEIGGER's Journ. 1818. B. 22. S. 69. BERZELIUS, Gewicht der elementaren Maassteile u. s. w. Aus dem Engl. übersetzt mit Anmerk. vom Dr. BISCHOF.

(2) 1818. B. 23. S. 198.

zelfde onderzoekingen in 1826 (1) vermeldt, maar er toen, in de vooronderstelling, dat er SbO^2 gevormd was, een aeq.-gewicht = 806,45 uit afleidt, wat wij in zijn *Lehrbuch* (2) nog aangenomen vinden. Dit is de eenige bepaling, die omtrent het aeq.-gewicht in het werk is gesteld, en die slechts op ééne proef berust. Het aeq.-gewicht is dus eigenlijk niet bekend en vereischt herziening.

Wij mogen, voor wij eindigen, nog vermelden, dat THOMSON (3) een overzicht gegeven heeft van de omtrent het zwavelantimoon in het werk gestelde onderzoekingen, welke in het volgende kunnen zamengevat worden, voor zoo ver zij van eenig belang zijn.

	Antimoon.	Zwavel.
BERGMAN (1782) (4) .	74	26
WENZEL (1776) (5) . .	77	23
PROUST (1800?) (6) .	75	25
J. DAVY (1812) (7) .	74,06	25,94.

THOMSON gaat na het meêdeelen dezer cijfers weder op zijne gewone wijze te werk. Hij verwerpt de getallen van WENZEL en BERZELIUS en berekent uit de overblijvenden een gemiddelde, dat hij = 35,572 vindt voor de hoeveelheid zwavel met 100 d. metaal verbonden.

Hij onderzocht zelf een natuurlijk sulphureet, dat, zooals hij meêdeelt, zuiver was. Hij vond het zamengesteld uit:

Antimoon	73,77
Zwavel . .	26,23
	<hr/>
	100,00.

Hij is met deze analyse te vreden, omdat zij met die van BERGMAN overeenkomt en vooral daar zij dit zelfde doet met het gemiddelde der gezamenlijke proeven met uitzondering van die van WENZEL.

(1) POGG. 1826. B. 8. S. 23. Ueber die Bestimmung der relativen Anzahl von einfachen Atomen in chemischen Verbindungen.

(2) 1845. 5^{te} Aufl. B. 3. S. 1206.

(3) Annals of philosophy, Vol. 1. n^o. 20. Ann. de chim. 1815. T. 93. p. 138. Sur la composition du sulphure d'antimoine. SCHWEIGGER'S Journ. 1816. B. 17. S. 396 von Prof. MEINECKE, die opgeeft, dat KLAPROTH gevonden had 100 metaal + 29,185 zwavel en 100 + 16 zuurstof.

(4) De antimonialibus sulphuratis.

(5) Verwandschaft etc.

(6) Journal de physique, T. 55. p. 325.

(7) Phil. Transact. 1812.

Eindelijk onderstelt hij, dat het sulphureet is zamengesteld uit 2 aeq. zwavel en 1 aeq. antimoon (1) en berekent dan het aeq.-gewicht van het antimoon daaruit = 11,249, altijd voor hydrog. = 1. Dit cijfer verschilt eenigzins van dat, wat hij door analyse van het oxyde verkreeg.

Het door hem bij zijne proef verkregen oxyde bestaat volgens hem dan uit 100 d. metaal en 26,745 zuurstof, wat volgens hem met de analyse van JOHN DAVY overeenkomt, welke 100 d. metaal en 26,471 zuurstof vond.

Door het oxyde zamengesteld te denken uit 1 aeq. metaal en 3 aeq. zuurstof komt hij door berekening tot de samenstelling : 100 d. metaal en 26,669 zuurstof, welke weinig van zijne verkregen cijfers verschilt.

Volgens de onderzoekingen van BERZELIUS omtrent de oxyden van antimoon zou het aeq. van dit metaal = 1612,9 zijn, maar THOMSON is van meening, dat men bij dit metaal juistere resultaten verkrijgt als men van het sulphureet, dan wanneer men van nog niet voldoende onderzochte oxyden uitgaat.

Het zal wel niet noodig zijn over de wijze van onderzoek hier uitvoerig uit te weiden.

Wij hebben de onderzoekingen van THOMSON hier alleen opgenomen, omdat zij in elk geval behooren tot de geschiedenis van het antimonium, maar waarde bezitten zij ten opzichte van het er uit afgeleide aeq.-gewicht zeker niet.

Eenigzins zou men het aeq.-gew., door BERZELIUS opgegeven, kunnen controleren door proeven van H. ROSE (2), die verbindingen onderzocht van antimoon met chloor en zwavel.

Hij vond bij berekening, dat chloorantimoon bestaan moest uit :

Antimoon . .	54,85
Chloor	45,15
	<hr/>
	100,00.

Hij vond :

(1) Dit heeft hij reeds vroeger in de *Annals of philosophy* T. 2. p. 112 gedaan.

(2) *Ann. de chim. et de phys.* 1825. T. 29. p. 241. *Sur les combinaisons de l'antimoine avec le chlore et le soufre.* *Pogg. Ann.* B. 3. S. 441. BERZELIUS, *Jahresber.* 1827. B. 6. S. 140. *Magazin für Pharm.* B. 12. S. 307.

Antimoon . .	53,27
Chloor	46,73
	<u>100,00,</u>

maar het chloorzilver, dat hij verkreeg, bevatte ook sulphur. arg. Ook vond hij nog een ander chlorure, zamengesteld volgens berekening uit :

Antimoon . .	42,15
Chloor	57,85
	<u>100,00.</u>

Hij vond bij de proef :

Antimoon . .	40,56
Chloor	59,44
	<u>100,00.</u>

Maar hij onderzocht ook verbindingen van antimoon met zwavel en vond bij de proef :

	I.	II.
Antimoon. . .	66,14	66,55
Zwavel	33,86	33,45
	<u>100,00</u>	<u>100,00,</u>

en bij berekening :

Antimoon . .	66,72
Zwavel	33,28
	<u>100,00.</u>

Nog mag hier vermeld worden, dat JOHN DAVY eene verbinding van chloor en antimoon zamengesteld heeft gevonden uit :

Antimoon . .	60,42
Chloor	39,58
	<u>100,00.</u>

In deze verbinding zouden 3 aeq. chloor met 1 aeq. antimoon verbonden zijn. Evenwel blijkt uit het verschil der gevonden en berekende zamenstelling, dat uit deze proeven geen aeq.gew. kan worden afgeleid.

Het geldige aeq.-gew. van antimonium = 806,45 behoeft dus herziening.

XXV.

T I N.



Het tin was reeds ten tijde van MOZES bekend.

Het aeq.-gewicht van dit metaal is slechts twee malen onderzocht, eenmaal door BERZELIUS en kort geleden door mijnen Vader.

VAUQUELIN (1) heeft sulphuretum stanni onderzocht. (Zie over de bereiding hiervan en de methode van onderzoek bij sulphuretum plumbi, bl. 20).

Hij vond het zamengesteld uit:

Tin	85,9
Zwavel	14,1
	<u>100,0.</u>

PELLETIER had de samenstelling gelijk gevonden aan:

Tin	85
Zwavel	15
	<u>100.</u>

Daar evenwel de formules der onderzochte sulphureten niet bekend zijn, kunnen wij er geene aeq.-gewigten uit afleiden.

BERZELIUS (2) oxydeerde 10 gr. zuiver bladtin in eene gewogen glazen kolf met zuiver salpeterzuur. De vloeistof werd verdamp't en het oxyde in de kolf gegloeid. Het aldus verkre-

(1) Ann. de chim. 1811. T. 80. p. 259. Expériences pour déterminer la quantité de soufre que quelques métaux peuvent absorber par la voie sèche. Extrait des ann. du muséum, 9^e année.

(2) GILBERT'S Ann. 1812. B. 10. S. 235. Versuch die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden etc.

gen tinoxide bezat eene licht stroo-gele kleur en woog 12,72 gr. In eene andere proef verkreeg hij 12,71 gr. Volgens het eerste cijfer bestaat het tinoxide uit:

Tin	79,16	100,0
Zuurstof . . .	21,84	27,2
	100,00	127,2

In 1812 vond BERZELIUS (1) voor de samenstelling van zwaveltin de volgende cijfers:

Tin	78,6	100,00
Zwavel	21,4	27,234
	100,0	127,234

BERZELIUS (2) berekende in 1818 uit zijne vroegere analyses een maatdeel tin = 1470,49 en in 1826 (3) berekent hij uit de boven opgegeven analyse van het oxyde een aeq.-gewicht = 735,29 voor de formule SnO^2 , welk cijfer in zijn *Lehrbuch* (4) eveneens voorkomt en tot 1849 algemeen aangenomen is, ofschoon het slechts op 2 bepalingen berust.

Wij mogen hier nog eenige analyses van JOHN DAVY (5) vermelden, die het protoxyde zamengesteld vond uit:

Tin	55
Zuurstof . . .	7,5

en het hyperoxyde uit:

Tin	55
Zuurstof . . .	15,2,

uit welke laatste cijfers een aeq.-gewicht van = 328,9 zou volgen.

Ook moet hier opgeteekend worden, dat GAY-LUSSAC (6) in 1811 vond, dat het tin door opgelost te worden in zoutzuur onder waterontleding, slechts 13,5 zuurstof per 100 d. metaal op-

(1) SCHWEIGGER, B. 6. S. 306. Ueber die Oxyde des Zinnes.

(2) SCHWEIGGER Journal, 1818. B. 22. S. 330. BERZELIUS, Gewicht der elementaren Maastheile u. s. w. Aus dem Engl. übersetzt mit Anm. von Dr. BISCHOF.

(3) FOGG, Ann. 1826. B. 8. S. 183. Ueber die Bestimmung der relativ. Anzahl von einf. At. in chem. Verbindungen.

(4) 1845. 5^{te} Aufl. B. 3. S. 1217.

(5) SCHWEIGGER, 1814. B. 10. S. 311. Ueber die Verbindung verschiedener Metalle mit Halogen. Phil. Transact. 1812.

(6) Ann. de chim. 1811. T. 80. p. 163. Extrait d'un mémoire sur les oxides de fer.

neemt, en dat, wanneer men eenen stroom waterdamp over dit metaal doet gaan bij de roode gloeihitte, men een wit oxyde verkrijgt, gelijk aan dat, wat men door salpeterzuur vormt, en dat zamengesteld is volgens zijne proeven uit :

Tin 100,0

Zuurstof 27,2.

Hij houdt dit voor een peroxyde, terwijl hij later (1) op deze cijfers verwijst en aanmerkt, dat BERZELIUS in 1812 (2) wel op zijne cijfers had kunnen verwijzen, daar hij reeds vroeger, behalve die van het genoemde peroxyde ook nog de zamenstelling van het protoxyde had opgegeven, zijnde :

Tin 100,0

Zuurstof 13,6,

waaruit voor aeq.-gewicht volgt het getal 735,2.

GAY-LUSSAC zegt aan het einde van zijn stuk : »Je ne fais ici cette observation que parce que M. BERZELIUS à trop négligé de rappeler les chimistes qui, avant lui, avaient porté de l'exactitude dans un grand nombre d'analyses.»

DUMAS (3) heeft eenige onderzoekingen met damp van chloortin in het werk gesteld.

De spiritus LIBAVII tast steeds het kwik aan, en niet door een overvloedig gehalte van chloor, maar daardoor, dat hij in een minder chloorhoudend chloortin overgaat en chloorkwik in min. te voorschijn brengt. Daar deze reactie, welke algemeen schijnt te zijn, zich evenwel tot zeer kleine hoeveelheden bepaalt, zoo heeft DUMAS er proeven met den toestel van GAY-LUSSAC over in het werk gesteld. Bij herhaling daarvan heeft hij bijna identische resultaten bekomen, en bij diegene, welke hier volgen, was het aangetast worden van het kwik slechts door een zeer dun huidje merkbaar, dat de oppervlakte daarvan bedekte. Hij stelt veel vertrouwen in de verkregen resultaten, ofschoon wegens deze geringe verandering de digtheid een weinig te groot gevonden werd.

Uit zijne onderzoekingen volgde de digtheid van den damp

(1) Ann. de chim. et de physiq. 1816. T. 1. p. 32. Observations sur l'oxidation de quelques métaux.

(2) SCHWEIGGER's Journ. 1812. B. 6. S. 306.

(3) POGG. Ann. 1827. B. 9. S. 293, 416. Ueber einige Punkte in der Atomentheorie. Ann. de chim. et de phys. T. 33. p. 337.

= 9,1997 (1). Met het aeq.-gewicht van BERZELIUS = 1470,58 vindt men 16,215 voor de digtheid van tin.

Wij moeten derhalve hebben :

$$\begin{array}{r} 1 \text{ Vol. tindamp} = 16,215 \\ 8 \text{ Vol. chloor} . = 19,760 \\ \hline 35,975. \end{array}$$

Nu is $\frac{35,975}{4} = 8,993$, wat zeer nabij het verkregen resultaat

komt, en alleen eene weinig]waarschijnlijke verbinding onderstelt, namelijk van 8 vol. chloor en 1 vol. tindamp tot 4 vol. verdigt. Reduceert men het aeq.-gewicht op de helft, dan blijft de moeijelijkheid nog bestaan. DUMAS meent op grond daarvan, het door BERZELIUS opgegeven aeq.-gewicht door 4 te mogen deelen. Het wordt dan 367,64 en de digtheid van den damp van tin = 4,053. Derhalve zou het tinoxyde dan zijn Sn+O.

Omtrent het aeq.-gewicht van tin zijn de laatste proeven in 1849 door mijnen Vader verrigt (2). De eerst te vermelden proeven waren niet met dit doel in het werk gesteld.

Er werden van 20 verschillende soorten van Banca-tin de volgende hoeveelheden afgewogen, die de daar naast geplaatste hoeveelheden tinoxyde gaven, nadat het metaal gewogen, met salpeterzuur geoxydeerd en vóór de filtratie met niet te veel water verdund was, omdat er anders tinoxyde zou opgelost worden. Het tinoxyde werd vervolgens afgefiltreerd en het filtrum gespoeld, gedroogd en verbrand in eenen platina kroes. De asch van het filtrum, = 0,004 gr., werd telkens van het verkregen gewigt afgetrokken.

1.	8,597 gr. tin gaven	10,9335 tinoxyde.
2.	8,841 » » »	11,263 »
3.	9,975 » » »	12,713 »

(1) Gewigt van een liter = 11,9514.

(2) Over Banca-tin en het aequivalentgewicht van tin door G. J. MULDER, Scheik. onderz. D. 5. bl. 259. Pharm. Centralblatt, 1849. S. 481. Bibl. Univ. de Genève, 4^e Ser. T. 9. p. 318. LIEBIG'S und KOPP'S Jahresber. 1849. Univ. de Genève, 4^e Ser. T. 9. p. 318. LIEBIG'S und KOPP'S Jahresber. 1849. Vol. 36. p. 324. Journ. f. prakt. Chem. 1849. B. 48. S. 31. Comptes rendus par GERHARDT et LAURENT. 1850. 6^e ann. Fevr. p. 64. Journ. de pharm. et de chim. 3^e Ser. 1850. T. 17. p. 51. SVANBERG, Jahresber. 1851. B. 30. S. 65.

4.	11,181	gr. tin	gaven	14,272	tinoyde.
5.	9,082	»	»	11,550	»
6.	12,009	»	»	15,275	»
7.	12,706	»	»	16,162	»
8.	13,443	»	»	17,086	»
9.	9,609	»	»	12,208	»
10.	8,764	»	»	11,152	»
11.	10,080	»	»	12,816	»
12.	9,196	»	»	11,692	»
13.	10,174	»	»	12,927	»
14.	12,185	»	»	15,479	»
15.	9,304	»	»	11,830	»
16.	9,253	»	»	11,759	»
17.	8,090	»	»	10,291	»
18.	10,518	»	»	13,379	»
19.	10,349	»	»	13,166	»
20.	8,521	»	»	10,830	»
	<u>201,877</u>	»	»	<u>256,7735.</u>	»

Neemt men nu aan, dat 100 d. tinoyde (SnO^2) bestaan uit :

Tin 78,616

Zuurstof . 21,384

100,000,

dan vindt men door berekening in 100 d. Banca-tin :

N^o. 1. 99,99 zuiver tin.

» 2. 100,15 » »

» 3. 100,19 » »

» 4. 100,35 » »

» 5. 100,00 » »

» 6. 100,00 » »

» 7. 99,99 » »

» 8. 99,92 » »

» 9. 99,88 » »

» 10. 100,04 » »

» 11. 99,95 » »

» 12. 99,95 » »

» 13. 99,88 » »

» 14. 99,87 » »

» 15. 99,96 » »

N ^o . 16.	99,91	zuiver tin.
» 17.	100,00	» »
» 18.	100,00	» »
» 19.	100,01	» »
» 20.	99,92.	» »

Wat te zamen geeft 1999,96% tin voor de 20 soorten, of voor elke soort gemiddeld 99,998.

Maar er was nog tinoxide in de salpeterzure oplossing aanwezig.

Deze volkomen kleurlooze oplossing werd uitgedampt tot omtrent droogwordens; daarna werd het overblijvende met water verdund en gefiltreerd, gedroogd en verbrand. Er werd van alle 20 vochten te zamen nog 0,210 gr. tinoxide, waarin naar de bovengemelde samenstelling van SnO^2 , 0,1651 tin, verzameld.

Er waren aan Banca-tin gebruikt 201,877 gr. en deze hadden, volgens de hier boven opgegeven samenstelling van tinoxide gegeven 256,7735 gr. tinoxide. Telt men daarbij de nog verzamelde 0,201 gr. tinoxide op, dan verkrijgt men aan tinoxide in het geheel 256,9835 gr., wat dus voorstelt aan tin 201,8663 gr. en nog 0,1651 gr. of te zamen 202,0314 gr. derhalve 0,1544 meer dan de gebruikte hoeveelheid.

Het vocht, waaruit al het tin nu schijnbaar verwijderd was, werd nader op andere aanwezige metalen onderzocht. Bij nauwkeurig onderzoek werd nog 0,0061 aan tinoxide verzameld, en dus heeft men $256,9835 + 0,0061 = 256,9896$ tinoxide te zamen. Ook werden er, behalve de reeds opgegeven hoeveelheid tinoxide, de volgende hoeveelheden der volgende metalen in aangetroffen, terwijl het bleek, dat er geene andere in aanwezig waren.

IJzer . . .	0,0395	0,019
Lood . . .	0,0257	0,014
Koper . . .	0,0126	0,006
Zuiver tin.	201,7992	99,961
Banca-tin .	201,8770	100,000,

of vier duizendste vreemd metaal.

De Heer VLAANDEREN oxydeerde insgelijks ander Banca-tin met salpeterzuur en vond, door te verwarmen, te verhitten, te laten bekoelen en te wegen in 3 soorten de volgende cijfers :

N ^o . 1, a	3,9945	tin gaven	5,103	oxyde,
b dezelfde proef herhaald	3,372	»	»	4,3063 »
c » » »	1,969	»	»	2,5134 »
» 2,	3,88365	»	»	4,9624 »
» 3,	3,2485	»	»	4,148 »

waaruit men derhalve vindt aan tinoxide, loodoxyde, koperoxyde, ijzeroxyde (daar het tin een weinig ijzer, lood en koper bevatte) voor 100 d. Banca-tin :

	I.		II.	III.
a.	b.	c.		
127,750	127,707	127,701	127,50	127,69.

Het blijkt uit deze cijfers, waaruit het gemiddelde = 127,669 is, dat deze soorten van tin met de 20 overige in zuiverheid gelijk staan.

In de zoo even meêgedeelde proeven werd een te veel aan tinoxide verkregen, waaruit reeds het vermoeden kon opgevat worden, dat het aeq.-gewicht van tin eenige verandering moest ondergaan. Er werd gevonden, dat in 201,8770 gr. Banca-tin aan zuiver tin voorkwamen 201,7992, terwijl het overige ijzer, koper, lood was. Deze 201,7792 gr. zuiver tin gaven aan tinoxide 256,9896.

Wordt de zamenstelling van het tinoxide hiernaar herleid, dan heeft men :

Zuiver tin . . .	201,7992	78,524
Zuurstof	55,1904	21,476
Tinoxide	256,9896	100,000,

waaruit men voor aeq.-gewicht van het tin afleidt het getal 731,230. BERZELIUS vond voor aeq.-gewicht van tin door oxydatie van 100 d. tin door salpeterzuur tot 127,2 tinoxide het getal 735,296.

Deze proeven met Banca-tin gaven aanleiding tot een nader onderzoek van het aeq.-gewicht van zuiver tin.

Om te weten te komen, hoeveel het aeq.-gewicht van het tin volgens BERZELIUS moet verlaagd worden, werden de volgende proeven in het werk gesteld :

Scheikundig zuiver tin, uit zuiver tinoxide door zwartsel en zwarten vloed herleid, werd met salpeterzuur geoxydeerd, gedroogd en gegloeid, terwijl daarbij alle voorzorgen in het oog gehouden werden, die vereischt worden. Er werd eene voor 0,0001 gr. gevoelige balans gebezigd.

725,7

725,7

729,2

Gemiddeld 726,9,

maar aan de beide overeenstemmende resultaten mag het meeste waarde toegekend worden, weshalve wij besluiten, dat het waarschijnlijke aeq.-gew. van tin = 725,7, waarvoor 725 mag geschreven worden.

BESLUIT.

Het bleek in deze verhandeling, dat de volgende aeq.-gewigten voor de daarbij genoemde metalen als de beste bekend zijn :

Metalen.	Aeq.-gew.	Bepaald door :	Gev. in, of berek. naar het gev. in :
1. Cadmium	696,77 (+)	STROMEYER	1818.
2. Lood	1294,25	BERZELIUS	1830.
3. Koper	396,6	ERDMANN en MARCHAND	1844.
4. Uranium	750 (+) (\$)	FÉLIGOT	1846.
5. Bismuth	1299,975 (1300)	SCHNEIDER	1851.
6. Kwik	1250,6 (\$)	ERDMANN en MARCHAND	1844.
7. Zilver	(Zie de verhandeling van den Heer E. MULDER).		
8. Goud	2458,33 (+) (\$)	BERZELIUS	1845.
9. Platinum	1233,5 (+) (\$)	"	1828.
10. Iridium	1232,080 (+) (\$)	"	1828.
11. Palladium	662,54 (+) (\$)	"	1828.
12. Rhodium	651,962 (+) (\$)	"	1828.
13. Osmium	1243,628 (+) (\$)	"	1828.
14. Ruthenium	651,387 (+) (\$)	CLAUS	1845.
15. Titanium	303,686 (+) (\$)	H. ROSE	1829.
16. Tantalum	1148,365 (+) (\$) (?)	BERZELIUS	1845.
17. Pelopium	(?)		
18. Ilmenium	786,59 (+) (\$) (?)	HERMANN	1847.
19. Niobium	1221,53 (+) (\$) (?)	"	1847.
20. Wolframium	1150,78 (1150)	SCHNEIDER	1850.
21. Molybdaenum	575,829 (575) (\$)	SVANBERG en STRUVE	1848.
22. Vanadium	856,87 (+)	BERZELIUS	1831.
23. Chromium	328,28 (+) (\$)	BERLIN	1845.
24. Antimonium	806,45 (+)	BERZELIUS	1826.
25. Tin	725,7 (725)	G. J. MULDER	1849.

Wij duiden de aeq.-gewigten, die ingevolge de beschouwingen onzer verhandeling herziening vereischen, met een (+) aan, die, welke van een ander aeq.-gewicht afhangen met een (§), en die, welke eigenlijk volstrekt onbekend zijn met een (?).

De kennis aan de aeq.-gewigten der 24 metalen, wier onderzoekingen wij hebben vermeld, mag dus nog geenszins als gevestigd beschouwd worden. *Zestien* toch van de 24 vereischen herziening en van deze *zestien* zijn er eigenlijk *vier* geheel en al onbekend, terwijl *vijftien* aeq.-gewigten afhangen van die van andere elementen, zooals van het chloor, het potassium en de zwavel.

In het bovenstaande werd getracht, om een zooveel mogelijk volledig overzicht te leveren van *al* de onderzoekingen, die omtrent de aeq.-gewigten van 24 metalen in het werk gesteld zijn. Soms werd voor de duidelijkheid het oorspronkelijke bijna woordelijk weérgegeven. Maar er zal, niettegenstaande het streven naar volledigheid, hier en daar welligt eenige bepaling worden gemist. Daarvoor en buitendien voor andere gebreken in deze verhandeling, tot welker zamenstelling slechts weinig tijd kon besteed worden, roept de schrijver de welwillende toegevendheid van den lezer in, terwijl hij ten slotte zijnen welgemeenden dank brengt aan allen, die hem bij het verzamelen van zooveel literatuur de behulpzame hand geboden hebben.



T H E S E S.

I.

Ten onregte zegt **VOGT** (Geologie, S. 435. B. II): »Die exacten Wissenschaften kennen keine Auctoritäten.»

II.

De zoogenaamde wet van **PROUT** heeft de kennis aan de equivalent-gewigten vermeerderd.

III.

Het is onmogelijk, om uit de aschbestanddeelen eener plant tot haren meest geschikten mest te besluiten.

IV.

Het is waarschijnlijk, dat er minder elementen bestaan, dan in de scheikunde worden aangenomen.

V.

De kunstmeststoffen zijn der ontwikkeling van den landbouw nadeelig.

VI.

Het is waarschijnlijk, dat de verhalen omtrent het vinden van levende padden en kikvorschen in vaste gesteenten op dwaling berusten.

VII.

Het is wenschelijk, dat het woord atome uit de scheikunde worde verbannen en door molecule vervangen worde.

VIII.

Er bestaan geene bepaalde meststoffen voor bepaalde planten.

IX.

Teregt zegt VOGT : »Die Lebenskraft is jenes unbekanntes X, das überall im Hintergrunde steht, das stets ausweicht, wo man es fassen will, und dessen Reich um so weiter zurückgedrängt wird, je weiter voran die Wissenschaft ihre Fackel trägt; sie ist nur eine Umschreibung der Unwissenheit.»

X.

Wat men wegen kan, moet men niet meten.

XI.

De verdeling der stoffen in onbewerkte en bewerkte is willekeurig.

XII.

De dieren zijn niet van verstand ontbloot en de mensch heeft het instinct met de dieren gemeen.

XIII.

De regels voor de bebouwing van den grond enkel uit scheikundige wetten te willen afleiden, is eenzijdig; maar nog eenzijdiger zou het zijn, de scheikunde daarbij geheel en al op zijde te stellen.

XIV.

Ten onregte zegt VON HUMBOLDT (Vers. üb. d. chem. Zerl. d. Luftkr. p. 181): »Es ist besser, Erscheinungen unerklärt zu lassen, besser zu gestehen dass sie zu gross sind, um ihre Erklärung zu wagen, als von Wirkungen auszugehen, die jenseits unserer empirischen Erkenntniss liegen.»

XV.

De saccharimeter van CLERGET geeft te zeer subjectieve resultaten, dan dat er algemeene besluiten uit kunnen afgeleid worden. Buitendien komen bij zijn gebruik vele omstandigheden voor, die het moeilijk maken de daardoor verkregen uitkomsten volkomen te vertrouwen.

XVI.

De afplatting aan de polen is geen afdoend bewijs voor de omwenteling der aarde om hare as.

XVII.

De aardbevingen worden door de hypothese van CORDIER (BECQUEREL, *éléments de physique terrestre*, p. 68) voldoende verklaard.

XVIII.

Scheikundige bestanddeelen behooren tot de slechtste kenmerken bij de rangschikking van organische wezens.

AAN ZIJNEN VRIEND

L. M U L D E R,

BIJ ZIJNE BEVORDERING TOT DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE.

8 SEPTEMBER 1853.

UIT NAAM VAN DEN VRIENDENKRING

K o s m o s.



Broeders, nog eens ons te zamen gedrongen;
Vrolijk en moedig, met ruimen geest
't Grootte heerlijke lied gezongen
Op het laatste, het grootste feest.
Straks gaan wij varen in 't ruime sop;
Moed aan het roer en de hoop in den top
Varen wij heen op de levens-zee,
Nemen de vriendschap in 't harte meê.

Dapper hebt gij den proeftijd doorloopen,
Nu ligt uw schip al getuigd op de reê
't Ruime sop ligt zoo klaar voor u open :
Blaast niet de wind in de zeilen alreê?
Toon aan de vreemden in 't ruime sop
Toon hun de vaan met *de wereld* er op;
Kosmos heet zij en *trouw* is haar' leus,
Waarheid haar' kleur en *vrijheid* haar' keus.

Denk dan ook aan de vrienden daar ginder;
Ligt zij ver op de wijde baan;
Zeeman denkt aan zijn vrienden niet minder
Of zij ver zijn of bij hem staan;
Of hij het Oosten of Westen ziet
Denkt hij aan 't liefjen, dat hij verliet,
Zeeman vergeet er de zijnen niet,
Hij blijft er trouw in vreugd en verdriet.

Als de stormen en donders komen,
Waarom staat dan de zeeman zoo pal?
Vroom is de zeeman, en zonder schroomen
Ziet hij tot God op, den Heer van het Al.
Laten de zeilen te flarden gaan
Zeeën over het dek al slaan,
Toch blijft de zeeman er moedig staan,
God is zijn steun en Hem roept hij aan.

Zeeman, vrees voor de gloeiende streken
Waar om uw schip geen golfjen meer speelt;
Beter dat stormen de masten breken
Dan dat geen windjen het water streelt.
Stilstand is doodend en sluit het hart,
Immer voorwaarts, den storm getart;
Vrolijke moed, met beleid gepaard,
Houd' u voor klippen en banken bewaard.

Zeeman, rust nimmer aan trage stranden;
't Ware niet goed, zoo gij ruste genoot:
Eens rust uw geest in betere landen
En uw lijk wiegt de zee in haar schoot.
Dan zijt gij vrij van rouw en geweent
Dan zweeft gij vrij op de winden daarheen
Als het herfstblad, den stam ontvloegen,
Dat daar fladderend zweeft naar den hoogen.

Fig. II.

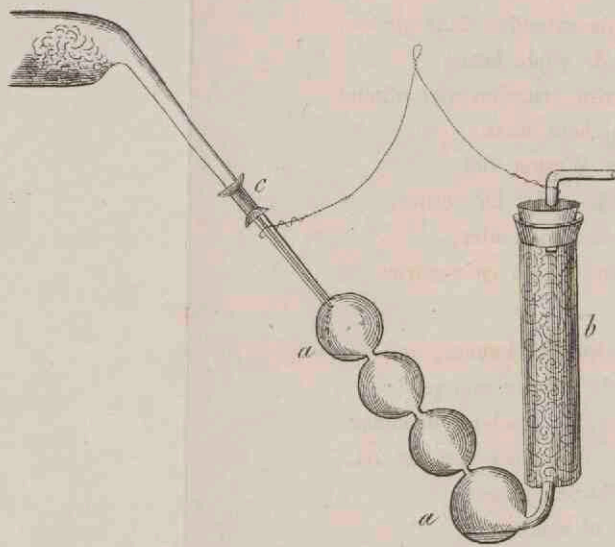


Fig. III.

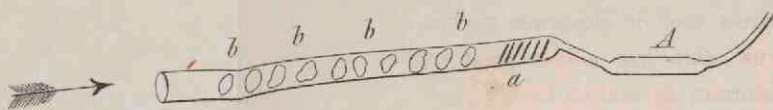


Fig. I.

