



Historisch-kritisch overzicht van de bepalingen der aequivalentgewigten van 13 enkelvoudige lichamen

<https://hdl.handle.net/1874/316400>

18
DISQUISITIO HISTORICO-CRITICA

DE

XIII ELEMENTORUM 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

SUMMISQUE IN

MATHESI ET PHILOSOPHIA NATURALI HONORIBUS AC PRIVILEGIIS

IN ACADEMIA RHENO-TRAJECTINA

RITE AC LEGITIME CONSEQUENDIS,

ERUDITORUM EXAMINI SUBMITTIT

EDUARDUS MULDER.

Roterodamensis.

AD DIEM XXI M. NOVEMBRIS, A. MDCCCLIII, HORA II.

TRAJECTI AD RHENUM,

W. G. J. BOLLAAN.

MDCCCLIII.

UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

LIBRARY

PHYSICS DEPARTMENT

UNIVERSITY OF CHICAGO

HISTORICAL RECORDS

OVERSIGHT

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

DEPARTMENT OF PHYSICS

UNIVERSITY OF CHICAGO

13 ENVOYED TO THE

UNIVERSITY OF CHICAGO

UNIVERSITY OF CHICAGO

UNIVERSITY OF CHICAGO

UNIVERSITY OF CHICAGO

HISTORISCH-KRITISCH

OVERZIGT

VAN DE

BEPALINGEN DER AEQUIVALENT-GEWIGTEN

VAN

13 EENVOUDIGE LIGCHAMEN.

HISTORISCH-KRITISCH

VERZEICHNIS

VON

BEWÄHNISSEN DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

1800

17 ERREICHENDE BEWÄHNISSE

ALUMINUM, AMMONIUM, ANTIMON, ARSEN, BISMUT, BOR, BRONZE, COPPER, FERROUS, GALLIUM, GOLD, IRIDIUM, IODINE, LITHIUM, MAGNESIUM, MANGANESE, MERCURY, NICKEL, OXYGEN, POTASSIUM, SILVER, SODIUM, STRONTIUM, SULPHUR, TELLURIUM, ZINC, ZIRCONIUM.

BEWÄHNISSE DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

1800

17 ERREICHENDE BEWÄHNISSE

1800

W. M. B. B. B.

1800

HISTORISCH-KRITISCH

O V E R Z I G T

VAN DE

BEPALINGEN DER AEQUIVALENT-GEWIGTEN

VAN

15 ENKELVOUDIGE LICHAMEN :

(ZWAVEL, SELENIUM, TELLURIUM, PHOSPHORUS, ARSENICUM, CHLOOR, KALIUM,
ZILVER, BROMIUM, IODIUM, FLUORIUM, SILICIUM & BORIUM).

DOOR

E. MULDER.



UTRECHT,

W. C. J. BOLLAAN.

1853.

CONTENTS

| | |
|-----|------------------------------|
| 1 | PREFACE |
| 5 | I. INTRODUCTION |
| 27 | II. THE HISTORY OF THE ART |
| 88 | III. THE THEORY OF THE ART |
| 42 | IV. THE PRACTICE OF THE ART |
| 73 | V. THE HISTORY OF THE ART |
| 84 | VI. THE THEORY OF THE ART |
| 114 | VII. THE PRACTICE OF THE ART |
| 118 | VIII. THE HISTORY OF THE ART |
| 123 | IX. THE THEORY OF THE ART |
| 136 | X. THE PRACTICE OF THE ART |
| 146 | XI. THE HISTORY OF THE ART |

INHOUD.

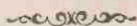


| | | | |
|-------|---|-----|------|
| | INLEIDING | Bl. | 4. |
| I. | ZWAVEL | » | 5. |
| II. | SELENIUM | » | 27. |
| III. | TELLURIUM. | » | 38. |
| IV. | PHOSPHORUS | » | 42. |
| V. | ARSENICUM | » | 73. |
| VI. | { CHLOOR. KALIUM ZILVER } | » | 81. |
| VII. | BROMIUM. | » | 114. |
| VIII. | IODIUM | » | 118. |
| IX. | FLUORIUM | » | 123. |
| X. | SILICIUM | » | 136. |
| XI. | BORIUM | » | 145. |

1838 BIDDING

In beide woorden met hetzelfde gewest zijn, hier mede te
 denken, welke de verandering, meest het plan, het het schiften
 van dit stuk geweest is, want die niet reeds bevestiging vermindert
 geworden in de inderdaad, welke in goedertieren verandering
 van de Heeren W. A. J. van Gans, A. van der A. G. G.
 reuzen. Door hen is de wijze, waarop wij de geschiedenis der
 veranderingen behandeld hebben, mogelijk te verbeteren.
 Wat het gebod betreft, welke door ons is gemaakt, en
 worden, zoo heb ik steeds getracht de geschiedenis van volkomen
 en zoo juist mogelijk weder te geven, als in mijn vermogen was.
 Het is onder de leden van mijn vader, dat de idee van
 proeve mijner studie bevestigd is. Het bevestigde hier sticht
 als xoolang; meer dan een maal, naar al naar genoemd wor-
 den, sloegen in het verloop van tijd op bewaard in het ge-
 hebte, hetwelk ik op mij genomen heb, van het groote aantal
 der elementen, door mij aangegeven worden, zoo hoop ik die
 van te zullen en op de wijze, dat geheel mogelijk te verbeteren.
 Met dit plan voor ogen heb ik mijn wijze behouden in
 het licht. Men vindt er in de geschiedenis der veranderingen ge-
 talen van X, Y, Z, S, T, U, V, W, X, Y, Z, S, T, U, V, W, X, Y, Z,
 en G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V, W, X, Y, Z,
 S, T, U, V, W, X, Y, Z.

INLEIDING.



In korte woorden zou ik verpligt geweest zijn, hier mede te deelen, welke de aanleiding, alsook het plan, tot het schrijven van dit stuk geweest is, ware dit niet reeds breedvoerig vermeld geworden in de inleidingen, welke de proefschriften voorafgaan van de Heeren W. A. J. VAN GEUNS, L. MULDER EN A. C. OUDEMANS. Door hen is de wijze, waarop wij de geschiedenis der aequivalenten behandeld hebben, insgelijks medegedeeld.

Wat het gedeelte aangaat, hetwelk door mij is bewerkt geworden, zoo heb ik steeds getracht de geschiedenis zoo volledig en zoo juist mogelijk weder te geven, als in mijn vermogen was.

Het is onder de leiding van mijnen vader, dat ik deze eerste proeve mijner studiën bearbeid heb. Men beschouwe haar slechts als zoodanig; meer dan eene proeve mag zij niet genoemd worden. Mogten in het vervolg van tijd mij leemten in het gedeelte, hetwelk ik op mij genomen heb, van het groote aantal der elementen, door mij aangetroffen worden, zoo hoop ik die aan te vullen en op die wijze het geheel eenigzins te verbeteren.

Met dit plan voor oogen geef ik deze weinige bladzijden in het licht. Men vindt er in de geschiedenis der aequivalent getallen van Zwavel, Selenium, Tellurium, Phosphorus, Arsenicum, Chloor, Zilver, Kalium, Bromium, Jodium, Fluorium, Silicium, Borium.

TABELLARISCH OVERZIGT VAN EENIGE AEQUIVA-
LENT-GETALLEN, VOLGENS PROUT, MEINECKE,
BISCHOF EN THOMSON.

| Namen der Grondstoffen. | PROUT. (H=1) (1815). | MEINECKE. (H=1) (1817). | BISCHOF (O=1) (1819). | THOMSON (O=1) (1825). |
|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Zwavel . . . | 46 | 16 | 2,0116 (BERZELIUS). | 2,00. |
| Selenium . . | | | 4,9592 » | |
| Tellurium . . | 32 | 32 | 4,10650 » | 4,00. |
| Phosphorus . | 14 | 32 | 3,9308 » | 1,50. |
| Arsenicum . | 48 | 48 | 9,4022 » | |
| Chloor | 36 | 36 | 4,4265 » | 4,5. |
| Zilver | 108 | 108 | 13,5161 » | 13,75. |
| Kalium . . . | 40 | 40 | 4,8991 » | 5,00. |
| Bromium . . | | | | |
| Jodium . . . | 124 | 116 | 15,5005 (GAY-LUSSAC). | 15,625. |
| Fluorium . . | | 18 | 0,3752 (BERZELIUS). | |
| Silicium . . . | | 8 | 0,9872 » | 1,00. |
| Borium . . . | | 16 | 0,3483 » | 0,875? |

TABELLARISCH OVERZIGT DER VOLGENDE ELEMENTEN VOLGENS DE VERSCHILLENDE UITGAVEN VAN L. GMELIN'S HANDBUCH EN RAMMELSBERG'S LEHRBUCH.

| NAMEN DER ELEMENTEN. | GMELIN 2 ^e UITGAVE (1821) (H=1). | GMELIN 3 ^e UITGAVE (1826) (H=1). | GMELIN 4 ^e UITGAVE (1843) (H=1). | RAMMELSB. (O=100) (1842). |
|----------------------------|---|---|---|---------------------------------|
| Zwavel | 16 | 16,00 | 16,0 | 201,16 |
| Selenium . . . | 40 | 49,00 | 40,0 | 494,58 |
| Tellurium. . . | | 32,20 | 64,0 | 801,76 |
| Phosphorus . . | 16 | 16 | 31,4 | 392,28 |
| Arsenicum . . | 37,6 | | 75,4 | 940,08 |
| Chloor | 35,4 | 35,40 | 35,4 | 442,65 |
| Zilver | 108 | 108,00 | 108,1 | 1351,61 |
| Kalium | 39,2 | 39,20 | 39,2 | 489,92 |
| Bromium . . . | | | 78,4 | 442,65 |
| Jodium | 125 | 125,00 | 126,0 | 1579,5 |
| Fluorium . . . | 19 | 18,60 | 18,7 | 233,8 |
| Silicium. . . . | 8 | 7,40 | 14,8 | 277,31 |
| Borium | 42 | 16,00? | 10,8 | 136,2 |

TABELLARISCH OVERZIGT VAN EENIGE AËQUIVA-
LENT-GETALLEN VOLGENS DE VERSCHILLENDE HOOG-
DUITSCHIE UITGAVEN VAN HET LEERBOEK VAN BER-
ZELIUS (O=100).

| Namen der Grondstoffen. | * | 2 ^e Uitgave, (1823). | 3 ^e en 4 ^e Uitg.** (1833 en 1838). | 5 ^e Uitgave. (1841). |
|----------------------------|---------|------------------------------------|---|------------------------------------|
| Zwavel . . . | 201,165 | 201,65 | 201,165 | 200,75 |
| Selenium . . | 495,91 | 494,582 | 494,583 | 459,285 |
| Tellurium . . | 806,45 | 806,452 | 801,76 | 801,76 |
| Phosphorus . | 196,15 | 196,155 | 196,143 | 196,02 |
| Arsenicum . . | 940,77 | 470,042 | 470,04 | 469,40 |
| Chloor | 221,325 | 221,325 | 221,33 | 221,64 |
| Zilver | 2703,21 | 1351,607 | 1351,61 | 1349,66 |
| Kalium . . . | 979,83 | 489,916 | 489,92 | 488,856 |
| Bromium . . . | | | 489,15 | 499,81 |
| Jodium . . . | | 768,781 | 789,75 | 792,996 |
| Fluorium . . | 75,03 | 116,9 | 116,9 | 117,717 |
| Silicium . . . | 296,42 | 277,478 | 277,31 | 277,778 |
| Borium . . . | 69,655 | 135,983 | 136,20 | 136,204 |

* De cijfers in deze kolom opgegeven, worden gevonden in: Essai sur la théorie des proportions chimiques (1819).

** De getallen hier opgegeven komen in den 3^e druk hier en daar foutief voor, en zijn door ons naar den tekst verbeterd.

I.

Z W A V E L

Reeds van de vroegste tijden af was de zwavel bekend. Het zwavelzuur gebruikten waarschijnlijk reeds de Arabieren. RICHTER, KLAPROTH, BUCHOLZ en anderen gingen voor het eerst de samenstelling van dit zuur na. Het zwaveligzuur werd door STAHL het eerst onderzocht, vervolgens door SCHEELE, PRIESTLEY, BERTHOLLET, FOURCROY en VAUQUELIN, welke vele zwaveligzure zouten en hunne samenstelling leerden kennen. Het zwavelwaterstofgas, door SCHEELE ontdekt, is door hem en BERGMAN, KIRWAN, BERTHOLLET, PROUST, THÉNARD en anderen, wat zijne samenstelling betreft, nagegaan.

Van de onderzoekingen der vroegere scheikundigen, welke in het tijdvak leefden, toen de scheikunde nog in hare eerste kindsheid was, zullen wij slechts weinige mededeelen en alleen die, welke gebleken zijn te kunnen dienen ter bepaling van het equivalent-gewigt der zwavel.

Wij beginnen daarom met de analyses van BERZELIUS, welke hij voor eene menigte zwavel-zouten in het werk stelde, alsook ter bepaling van de samenstelling van zwavelzuur en zwaveligzuur langs indirecten weg. Wel heeft DAVY veel gearbeid in het bepalen der procentische samenstelling van eenige zwavelverbindingen, doch zijne bepalingen daaromtrent zijn niet van dergelijk belang

en geenszins met die juistheid verrigt, welke onmisbaar is, wil men er het aequivalent-gewigt der zwavel uit vinden.

De proeven, welke hij verrigtte, hadden ook voor het grootste gedeelte ten doel, de zamengesteldheid der zwavel aan te toonen. H. DAVY was namelijk van meening, dat de zwavel steeds (1) zuurstof in zich hield, terwijl BERTHOLLET aantoonde, dat zij ook eene kleine hoeveelheid waterstof in verbinding had.

GAY-LUSSAC en THÉNARD hebben echter door een twintigtal naauwkeurige proeven aangetoond, dat de zwavel zuurstof-vrij is.

Gelijk DAVY en THÉNARD, meenden ook zij, dat de zwavel eene kleine hoeveelheid waterstof in verbinding had. DAVY werd in dit denkbeeld versterkt, toen hij gesmolten zwavel aan de werking van eenen galvanischen stroom onderwierp, waarbij hij waterstof verkreeg (2).

BERZELIUS gaf in 1811 (3) eene reeks van onderzoekingen omtrent de zamenstelling van vele sulphureten en sulphaten, ten einde hierdoor op te klimmen tot de zamenstelling van het zwavelzuur en zwaveligzuur.

Wel hadden KLAPROTH, BUCHOLZ en RICHTER zich vooral onderscheiden in het geven van goede analyses van het zwavelzuur, doch BERZELIUS hield het voor belangrijk, die onderzoekingen met zorgvuldigheid nogmaals na te gaan, wegens de meening van DAVY, dat de zwavel, en zooals wij later zullen zien ook de phosphorus, zamengestelde ligchamen zouden zijn. Hij had bij zijne onderzoekingen omtrent dit laatste punt nimmer zwavelwaterstofgas noch waterdamp verkregen, maar alleen dan, wanneer hij was uitgegaan van bloem van zwavel, welke hij te voren met water had uitgewasschen.

BERZELIUS ging uit van sulphuretum plumbi en oxydeerde dit door middel van koningswater. Hier had hij niet te doen met mechanisch medegevoerd water, zooals wij zagen, dat het geval is bij het aanwenden van bloem van zwavel. Hij ging uit van 10 gram sulphuretum plumbi; na de oxydatie verkreeg hij in gewigt 12,65 gram sulphas plumbi.

(1) Annales de chimie, 73. pag. 230.

(2) Annales de chimie et de physique, Tom. 76. 1810.

(3) Annales de chimie, 71; GILBERT's Ann. 37.

Het geheel werd met water gedigereerd, waarin eenig geconcentreerd azijnzuur gedaan was; het waschwater hield geen lood in. Eene tweede proef gaf hem 12,64.

Daar 100 deelen sulphuretum plumbi bevatten (1) :

| | | |
|-------------|---------------|--------------|
| Pb. | 86,51 | 100 |
| S | 13,49 | 15,6 |
| | <u>100,00</u> | <u>115,6</u> |

en 100 deelen loodoxyde bestaan uit (2) :

| | |
|--------------------|----------------|
| Lood | 92,764 |
| Zuurstof | 7,236 |
| | <u>100,000</u> |

terwijl wij zagen dat 10 gram sulphuretum plumbi 2,65 zuurstof opgenomen hadden ($12,65 - 10 = 2,65$), zoo kan, daar de hoeveelheid zwavel bekend is van 10 gram sulphuretum plumbi en de hoeveelheid zuurstof berekend kan worden, welke deze noodig heeft, om in zwavelzuur veranderd te worden, de samenstelling van dit zuur gevonden worden. Zij is de volgende :

100 Deelen zwavelzuur bevatten volgens de eerste proef :

| | |
|--------------------|-------|
| Zwavel | 40,58 |
| Zuurstof | 59,42 |

Volgens de tweede :

| | |
|--------------------|----------------|
| | <u>100,00.</u> |
| Zwavel | 40,7 |
| Zuurstof | 59,3 |
| | <u>100,0.</u> |

Bij berekening wordt gevonden, dat 100 deelen zwavelzuur bij de eerste proef 280,5, bij de tweede 281 deelen loodoxyde ter verzadiging behoeven. Om te zien in hoeverre aan gemelde proeven vertrouwen kon geschonken worden, ging hij de samenstelling van het zwavelzure loodoxyde na (3). 100 Deelen loodoxyde gaven hem 135,71 gr. sulphas plumbi, of 100 deelen zwavelzuur verbonden zich met 280 deelen loodoxyde.

Hij loste verder 10 gr. lood in salpeterzuur met zwavelzuur gemengd op, dampte het geheel tot droog wordens toe uit en gloeide het.

(1) Zie het proefschrift van L. MULDER, bl. 25; Annales der Physik, GILBERT, B. 37. 1811; Annales de Chimie, B. 78. 1811.

(2) Zie het proefschrift van L. MULDER, bl. 22.

(3) Annales de chimie, 78. pag. 23.

Volgens deze proef verkreeg hij insgelijks, dat 100 deelen zwavelzuur zich met 280 deelen loodoxyde verbonden.

Eene derde proef, waarbij hij loodoxyde met salpeterzuur en zwavelzuur behandelde, gaf hem dezelfde uitkomst. Daar deze 3 proeven volkomen met elkander overeenkomen, zoo meent BERZELIUS, dat bij de werking der zuren op het sulphuretum plumbi eene zekere hoeveelheid zwavel met de dampen wordt medegevoerd.

Hij neemt echter, niettegenstaande het te groot is, 40,58 als het zwavelgehalte van het zwavelzuur aan. Derhalve verbonden zich 100 deelen zwavel met 146,426 deelen zuurstof tot 246,426 deelen zwavelzuur. Het aeq.-gewicht der zwavel, hieruit berekend, is = 204,19.

Daarop ging BERZELIUS de samenstelling na van den sulphas barytae, om hierdoor, evenals bij den sulphas plumbi, tot de procentische samenstelling van het zwavelzuur op te klimmen. BUCHOLZ en KLAPROTH hadden reeds vroeger hieromtrent analyses in het werk gesteld; wij zullen deze met die van BERZELIUS vergelijken, en zullen zien, dat zij met elkander weinig verschillen.

BERZELIUS ging uit van 10 gram carbonas barytae, welken hij verkreeg door zuiveren nitras barytae met carbonas ammoniae te praecipiteren, daarna het praecipitaat met kokend water te wasschen, totdat het waschwater door zwavelzuur niet meer gepraecipiteerd werd; de carbonas ammoniae toch slaat al de baryt niet neder.

Den carbonas barytae behandelde hij in een gewogen toestelletje met verdund salpeterzuur. Daarna werd het geheel in eenen platina kroes gedaan en werd er zwavelzuur bijgevoegd. Langzaam werd dit tot droog wordens uitgedampt en geglœid.

Hij verkreeg, op deze wijze te werk gaande, 11,866 gr. sulphas barytae.

Eene tweede proef gaf hem 5,92 zwavelzure baryt van 5 gr. koolzure baryt, terwijl hij dezelfde wijze volgde.

Eene derde gaf 11,82 gr. zwavelzure baryt van 10 g.; bij deze proef loste hij de koolzure baryt in zoutzuur in plaats van in salpeterzuur op.

Eene vierde proef gaf hem van 10 gr. 11,86 gr. sulphas barytae.

Eene vijfde gaf hem 11,89 gr. sulphas barytae, van 10 gr. koolzure baryt; en deze laatste behandelde hij met zoutzuur en zwavelzuur te gelijk.

Eene zesde proef eindelijk gaf hem 11,9 gr. sulphas barytae; hij ging als bij de voorlaastgenoemde te werk.

Bij al deze proeven had hij het verlies bepaald, hetwelk de toestel onderging door de uitdrijving van het koolzuur uit de koolzure baryt, en om de proeven naauwkeurig te nemen, werd dit gas door eene buis, gevuld met chloorcalcium van een bekend gewigt, gevoerd.

De samenstelling van koolzure baryt vond hij :

| | |
|-----------------|---------------|
| Koolzuur . . . | 21,6 |
| Baryt | 78,4 |
| | <u>100,0.</u> |

Volgens KLAPROTH en ROSE :

| | |
|-----------------|------------|
| Koolzuur . . . | 22 |
| Baryt | 78 |
| | <u>100</u> |

en BUCHOLZ :

| | |
|-----------------|-------------|
| Koolzuur . . . | 21 |
| Baryt | 79 |
| | <u>100.</u> |

De samenstelling van den sulphas barytae, uit gemelde proeven berekend, is dus : 33,96 tot 34,1 zuur op 66,04 tot 65,9 basis. 100 Deelen zwavelzuur moeten verzadigd zijn door 193 tot 194,5 deelen baryt.

BERZELIUS neemt dus :

| | | |
|------------------|------------|-------------|
| Zwavelzuur . . . | 34 | 100 |
| Baryt | 66 | 194 |
| | <u>100</u> | <u>294.</u> |

Volgens KLAPROTH :

| | |
|-----------------|------------|
| Zwavelzuur . . | 33 |
| Baryt | 67 |
| | <u>100</u> |

en BUCHOLZ :

| | |
|-----------------|----------------|
| Zwavelzuur . . | 32,48 |
| Baryt | 67,52 |
| | <u>100,00.</u> |

BERZELIUS meent, dat de twee genoemde scheikundigen steeds een verlies hebben moeten lijden, daar zij het sulphaat praecipiteerden en daarna filtreerden. Hij zegt, dat hij steeds zoo weinig mogelijk in al zijne analyses gebruik heeft gemaakt van filtreren.

Vergelijken wij de samenstelling van het zwavelzuur, door BUCHOLZ en door BERZELIUS verkregen, zoo zien wij, dat het verschil niet aanmerkelijk is.

BUCHOLZ (1) kookte 100 gram zwavel, welke hij langen tijd bij eene hooge temperatuur gesmolten had gehouden, in koningswater, tot alles in zwavelzuur veranderd was en verkreeg door middel van een barytzout 724 gr. zwavelzure baryt. Berekent men uit de verhouding, welke BUCHOLZ opgeeft van zwavelzuur tot baryt in sulphas barytae, de samenstelling van het zwavelzuur, zoo verkrijgt men op 100 deelen zuur 42,5 d. zwavel; berekent men het in tegendeel volgens de door BERZELIUS gevonden verhouding, zoo verkrijgt men 40,624 op 100 d. zuur; het verschil is dus, den tijd der proeven in aanmerking genomen, niet aanmerkelijk. De analyses van KLAPROTH gaven 5 deelen zwavelzure baryt minder op 100 deelen zwavel dan die van BUCHOLZ. Het aeq.-gewicht der zwavel volgens BUCHOLZ is derhalve = 205,25.

Wij zullen de analyses van RICHTER ter bepaling van de samenstelling van zwavelzuur door oxydatie van zwavel met salpeterzuur en verzadiging met koolzuren kalk voorbijgaan; de samenstelling van den sulphas calcis was nog niet met juistheid genoeg bepaald. Dit wil ik echter melden, dat hij het zwavelzuur, wanneer men sulphas calcis aanneemt als bestaande uit 58 deelen zwavelzuur en 42 kalk, welke de samenstelling is volgens BUCHOLZ, zamengesteld vond uit : 100 zwavel en 147,33 zuurstof. Aequivalent-gewigt derhalve van de zwavel = 203,62.

BERZELIUS ging de samenstelling na van het zwaveligzuur (3). Hij praecipiteerde chloorbaryum met sulphis ammoniae, waschte het praecipitaat met kokend water uit op een filtrum, totdat nitras argenti daarin geen praecipitaat meer vormde; de sulphis barytae werd met zorg gedroogd.

Drie gram van dit ligchaam werden met salpeterzuur geoxydeerd, de massa uitgedampt en gegloeid; hij verkreeg 3,17 gram sulphas barytae.

Hij had er zorg voor gedragen, dat de sulphis barytae bijkans geheel bevrijd was van eenige inmenging van sulphas barytae. De sulphis barytae was oplosbaar in zoutzuur zonder eenige troebelheid te veroorzaken; afwezigheid derhalve van sulphas barytae.

In eene andere proef bepaalde hij het watergehalte van den

(1) SCHERER, Ann. B. 10. S. 385; Annales de Chimie, B. 78.

(2) RICHTER'S Neueste Gegenstände, 5 H. S. 125.

(3) GILBERT, B. 37. S. 274. Annales de Chimie, B. 78.

sulphis barytae; hij vermengde namelijk drie gram van het genoemde zout met dertig gram gegloeid geel loodoxyde in eene kleine retort met langen hals, en verhitte het mengsel.

Het kristalwater werd gewogen; na de gloeiing had het mengsel 0,0425 gram in gewigt verloren. Het water, dat verzameld was, had geenen reuk van zwaveligzuur.

De sulphis barytae is derhalve aldus zamengesteld :

| | | |
|------------------------|----------------|----------------|
| Baryt | 2,0922 | 69,74 |
| Zwaveligzuur | 8653 | 28,84 |
| Water | 425 | 1,42 |
| | <u>3,0000.</u> | <u>100,00.</u> |

Daarna behandelde BERZELIUS drie gr. van den sulphis barytae met salpeterzuur en het hiervan door een filtrum afgezonderde vocht vervolgens met nitras barytae; hij verkreeg geen praecipitaat. Een ander gedeelte van dit vocht werd door zwavelzuur ook niet troebel, waaruit dus volgt, dat er juist zooveel zwavel in het sulphiet als in het sulphaat aanwezig is.

100 Deelen baryt nemen derhalve 20,9 d. zwavel op en het zwaveligzuur vindt men bij berekening zamengesteld uit :

| | | |
|--------------------|----------------|----------------|
| Zwavel | 50,57 | 100 |
| Zuurstof | 49,43 | 97,96 |
| | <u>100,00.</u> | <u>197,96.</u> |

Daar 100 deelen zwavel in zwavelzuur volgens BERZELIUS 146,426 d. zuurstof opnemen, zoo is $1\frac{1}{2} \times 97,96 = 146,94$ bijna gelijk aan die hoeveelheid. Het aequivalent-gewigt der zwavel uit de gevonden samenstelling van zwaveligzuur berekend, geeft het cijfer 204,16, hetwelk dus van het zoo even genoemde 204,19 weinig verschilt.

BERZELIUS (1) herhaalde in hetzelfde jaar eenige van zijne vroegere analyses, met het doel, om nog naauwkeurigere resultaten te bekomen. Hij zegt, dat het meestal onmogelijk is, al de moeilijkheden te overwinnen, welke zich bij proefnemingen opdoen, en meent dus, dat nog geene van de gemelde onderzoekingen als eene normale kan beschouwd worden.

Hij herzag de samenstelling van het sulphuretum plumbi nogmaals naauwkeurig, en ging om zijne proeven zuiver te doen

(1) Annales de Chimie, B. 79. 1810. GILBERT'S Annalen, B 37.

uit van volkomen reinen nitras plumbi, welken hij verkreeg door dit zout zoo dikwijls op te lossen en te laten kristalliseren, totdat bij de laatste kristallisatie de moederloog, welke overbleef, volkomen wit bleef en met carbonas ammoniae behandeld, onder doorvoering van hydrogenium sulphuratum kopervrij bleek te zijn.

Na eene driemaalige kristallisatie vond hij dikwerf nog koper in de vloeistof. Op deze wijze kon hij derhalve zuiver lood verkrijgen.

BERZELIUS behandelde 25 gram lood, uit den zuiveren nitras plumbi verkregen, met 10 gram zwavel, welke hij eerst een half uur boven eene alcoholamp in vloeibaren staat gehouden had. Dit werd gezamentlijk in eene glazen kolf, met eene naauwe opening voorzien, gesmolten. Het einde der opening sloot hij met eenen kolenstop, toen er geene zwaveldampen meer ontweken.

Hij verkreeg 28,855 d. zwavellood. Dus :

Lood . . . 100

Zwavel . . . 15,42.

Een gedeelte behandelde hij wederom met drooge zwavel; het gewigt bleef hetzelfde.

Eene tweede proef gaf hem 17,3125 gr. zwavellood van 15 gr. lood en eene derde wederom 17,31. Dus op 100 deelen lood 15,42 zwavel. BERZELIUS zegt : »Niettegenstaande deze overeenstemming in uitkomst, is het toch mogelijk, dat het zwavelgehalte wat te klein is uitgevallen, daar bij dergelijke verhoogde temperatuur de kolf niet volkomen lucht vrij zijn kan.»

BERZELIUS maakt in dit stuk melding van eene kleine hoeveelheid waterstof, welke hij bij de vorming van dit sulphureet aantrof. Hij nam 5 gr. zwavel, welke eerst volkomen goed gedroogd was, en vermengde deze met 50 gram uitgegloeid lood-oxyde; het gevormde water ving hij in eene met chloorcalcium gevulde buis en eenen kleinen ontvanger op; op deze wijze verkreeg hij 3,15 p. c. water.

Hij houdt het er voor, dat het geene vochtigheid van de lucht alleen is, daar de zwavel vooraf behoorlijk was gesmolten geweest en houdt dus het waterstofgehalte der zwavel bijna 0,4 p. c. Maar hij ziet het aan als eene verontreiniging, die door smelting noch door sublimatie kan verwijderd worden; daarom houdt hij het voor onjuist, dit ligchaam aan te zien als te bestaan uit zwavel, waterstof en zuurstof.

Was dit ook werkelijk het geval, dan moest volgens BERZELIUS dit waterstofgehalte door een getal uitgedrukt zijn, hetwelk men door deeling van 2—4 of hoogstens 8 van het waterstofgehalte van hydrogenium-sulphuratum verkreeg, hetwelk niet zoo is.

Voor de samenstelling van het loodoxyde (1) vond hij :

| | | | |
|----------------|-------|--------|------|
| Lood . . . | 92,85 | 1298,7 | 100 |
| Zuurstof . . . | 7,15 | 1000 | 7,7. |

Men vindt alzoo voor het aeq. van zwavel (2) het getal 201,1 want

$$77 : 154,2 = 100 : 201,1. —$$

Voor de samenstelling van den sulphas plumbi vond hij nu :

| | | | |
|---------------|--------|-----|--------|
| Zwavelzuur . | 26,346 | 100 | 35,9 |
| Loodoxyde . . | 73,654 | 279 | 100,0. |

100 Deelen lood nu geven 146,36 deelen sulphas plumbi, waarvan 7,7 d. zuurstof voor lood, dus 38,66 d. in gewigt voor het zwavelzuur. De verhouding van de zwavel tot lood in sulphuretum-plumbi en in sulphas-plumbi is dezelfde; de samenstelling van het zwavelzuur is derhalve :

| | | |
|------------------|--------------|----------------|
| Zwavel | 15,42 | 40,98 |
| Zuurstof | 23,24 | 59,02 |
| | <u>38,66</u> | <u>100,00.</u> |

Hij meent echter, dat de zwavel in het sulphuretum wat te laag was uitgevallen, en dus ook in het zwavelzuur.

Volgens eene andere proef gaf hem 30 gram lood, in salpeterzuur opgelost en met zwavelzuur behandeld, en daarna in eenen platina kroes gedroogd en gegloeid, 43,905 gr. sulphas plumbi. Hier worden dus 100 deelen zwavelzuur geneutraliseerd door 278,77 d. loodoxyde; bij berekening en aanneme van de zoo evengenoemde samenstelling van loodoxyde (terwijl de hoeveelheid zwavel bekend is door de analyses van zwavellood, daar de verhouding van de zwavel tot het lood dezelfde blijft) zoo verkrijgt men voor het aeq. van zwavel het getal 199,09 (3).

BERZELIUS geeft voor de verhouding van de zuurstof in het zwaveligzuur en de zuurstof in het zwavelzuur tot de zwavel het volgende aan :

(1) Ann. de chim. T. 79. p. 121.

(2) SCHWEIGGER, B. 21. 1817.

(3) SCHWEIGGER's Journal, B. 21.

Zuurstof $\left\{ \begin{array}{l} 7,7 \times 2 = 15,4 \text{ (zwaveligzuur)} \\ 7,7 \times 3 = 23,1 \text{ (zwavelzuur)} \end{array} \right\}$ op 15,42 deelen zwavel.

7,7 Zagen wij was de hoeveelheid zuurstof, met welke zich 100 deelen lood vereenigt tot loodoxyde; 15,42 de hoeveelheid zwavel, met welke zich 100 deelen lood vereenigen tot zwavellood.

Er zou nog een oxydatietrap bestaan, die 7,7 d. zuurstof op 15,42 deelen zwavel bevatten zou, volgens BERZELIUS.

Berekent men de procentische samenstelling hiernaar, dan vindt men deze voor zwaveligzuur :

| | | |
|-------------------|------------------|----------|
| | Zwavel . . . | 49,968 |
| | Zuurstof . . . | 50,032 |
| Voor zwavelzuur : | | 100,000. |
| | Zwavel | 40,03 |
| | Zuurstof | 59,97 |
| | | 100,00. |

De samenstelling van den sulphas plumbi, op deze wijze berekend, geeft op 100 deelen lood 146,2 d. sulphas plumbi, hetwelk hij volgens eenige proeven verkreeg.

Op de volgende wijze kan de samenstelling van het zwavelzuur ook berekend worden :

279 d. loodoxyde verzadigen ongeveer 100 d. zwavelzuur; deze 279 d. houden 19,95 d. zuurstof en $19,95 \times 3 = 59,85$, terwijl het zwavelzuur is zamengesteld uit 40,15 zwavel en 59,85 d. zuurstof.

De berekening komt volkomen met de proef overeen, zoo men aanneemt, dat de sulphas plumbi op 100 deelen zwavelzuur, 279,66 deelen loodoxyde bevat, hetwelk zijne twee laatste proeven gaven. De zuurstof in zwaveligzuur bevat dus tweemaal, die van het zwavelzuur driemaal de hoeveelheid van die, welke de basis bezit, met welke deze zuren onzijdige zouten vormen.

In het jaar 1818 herhaalde BERZELIUS (1) wederom eene menigte der proeven, welke hij vroeger reeds meermalen in het werk gesteld had. De samenstelling van loodoxyde had hij wederom met de grootst mogelijke naauwkeurigheid trachten na te gaan en gevonden :

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

(1) Annales de chimie et de physique, T. 11. SCHWEIGER'S Journal, B. 23.

Hij kon dus die van den sulphas plumbi wederom meer naderbij komen. Eene bepaalde hoeveelheid zuiver lood (10 gram) loste hij in salpeterzuur op, deed de vloeistof in eenen platina kroes, waarvan het gewigt bekend was, voegde er zwavelzuur bij, droogde en gloeide het.

Zijne resultaten gaven :

1°. 14,6380 sulphas plumbi

2°. 14,6400 » »

3°. 14,6440 » »

4°. 14,6458 » »

De derde proef meende BERZELIUS te kunnen aannemen als het digst bij de waarheid komende. De hoeveelheid zuurstof van het zuur is driemaal die van de basis; de hoeveelheid basis is bekend, alsook de samenstelling er van; bij berekening verkrijgt men dus voor die van het zwavelzuur :

| | | |
|--------------------|------------------|---------|
| Zwavel | 40,1395 | 100 |
| Zuurstof | 59,8605 | 149,13. |
| | <u>100,0000.</u> | |

en dus voor het aeq. van de zwavel het getal 201,165.

In 1842 deden ERDMANN en MARCHAND (1) eenige analyses met IJslands-kalkspath, hetwelk zij in sulphas calcis veranderden. Zij houden de resultaten echter niet voor volkomen juist; de analyse toch van een geheel kleurloos doorzigtig IJslands-kalkspath, door hen in het werk gesteld, gaf :

| | |
|-----------------|------------------------|
| 99,961 | Koolzuren kalk. |
| 0,014 | Kiezelzuur. |
| 0,020 | IJzeroxyde. |
| 0,005 | Mangaan, magnesia enz. |
| <u>100,000.</u> | |

De hoeveelheden sulphas calcis, die zij verkregen van kalkspath, waren de volgende :

| | | | |
|-------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 2,370 gr. kalksp. | 3,225 gr. SO ³ CaO; | 100 DCO ² CaO = | 136,07 SO ³ CaO |
| 4,796 | 6,5255 | = | 136,06 |
| 3,065 | 4,1690 | = | 136,02 |
| 5,446 | 7,4100 | = | 136,06 |
| | | Gemiddeld | <u>136,05.</u> |

(1) Journal für prakt. Chemie, B. 26. 1842.

Het zwavelzuur, dat aangewend werd, was tweemaal uit eene platina retort gedestilleerd.

Neemt men als aeq. voor kalk het cijfer 350 aan, zoo verkrijgt men voor dat van het zwavelzuur 500,31, en voor zwavel 200,31.

In 1844 (1) begonnen ERDMANN en MARCHAND eene reeks van proeven, ter bepaling van aequivalent-gewigten van vele elementen, met het doel, om mede te werken aan eene revisie van deze, welke sinds de bepalingen van BERZELIUS bijkans niet plaats gehad had. Zij deden dit, omdat zij het noodzakelijk voor de scheikunde oordeelden, vergaten echter bij het zoeken naar de aequivalent-getallen die van BERZELIUS niet, want zij zeggen : »Glücklicherweise ist zwar die Mehrzahl der Atomgewichte von BERZELIUS mit der Genauigkeit bestimmt worden, welche alle Arbeiten dieses Meisters charakterisirt, aber BERZELIUS selbst verdanken wir den grössten Theil der Fortschritten der Wissenschaft, welche eine Revision der aus ältern Versuchen abgeleiteten Zahlen nöthig machen.»

Wat het vertrouwen aangaat, hetwelk men volgens hen, op hunne gegevene cijfers kan hebben, hiertoe zouden deze woorden kunnen dienen, welke in hunne verhandeling voorkomen : »Wo uns ein solches zusammentreffen mit den Versuchen von BERZELIUS gelang, haben wir dasselbe immer als einen glücklichen Umstand und als eine Bürgschaft für die Genauigkeit unserer Versuche betrachtet. Wo wir dagegen Abweichungen begegneten, haben wir in denselben nur eine Aufforderung zur sorgfältigsten Wiederholung und vorsichtigsten Beurtheilung unserer eigenen Versuche gefunden.»

Wat het aeq.-gewicht der zwavel van BERZELIUS betreft, voor hetwelk hij het cijfer 201,165 had opgegeven, zoo meenden zij, dat de uitvoering van zijne methode aan groote moeilijkheden onderhevig was; — »nur der Geschicklichkeit eines BERZELIUS konnte es gelingen, bei vier Versuchen so weit übereinstimmende Resultate zu erhalten, dass dieselben erst im fünften Ziffer differirten,» zeggen zij.

Zij zijn van meening, dat er bij het oplossen en het uitdampen van het zwavelzuur, ligt wat verloren kan gaan; dat verder, het

(1) Journal für prakt. Chemie, B. 31. 1844.

zwavelzuur bijkans onmogelijk rein te verkrijgen is, en ten laatste, dat de sulphas plumbi bij sterke gloeiing voortdurend aan gewigt verliest, en bij zwakke gloeiing al het overtollige zwavelzuur niet verwijderd kan worden. ERDMANN en MARCHAND deden eenige proeven, om aan te toonen, dat de sulphas plumbi werkelijk bij gloeiing aan gewigt verliest. 7,92 Gr. sulphas plumbi verminderden bij gloeiing in de volgende verhouding in gewigt :

Na 8 minuten gloeijens 9 milligr.

» 18 » » 26 »

» 28 » » 37 »

Dezen sulphas plumbi hadden zij verkregen door acetas plumbi te behandelen met overvloedig zwavelzuur, hetwelk in eene platina retort tweemaal gedestilleerd was, uit te wasschen en te gloeijen; dezelfde resultaten verkregen zij met sulphas plumbi, welke gemaakt was door carbonas plumbi met overvloedig zwavelzuur te behandelen en zoo lang te gloeijen, dat het bij behandeling met water volstrekt geene zure reactie meer vertoonde.

10 Gr. verloren in den tijd van een half uur gloeijens 0,0905 gr.

Bij behandeling van den sterk gegloeiden sulphas plumbi met zwavelzuur, om hem daarna wederom te gloeijen, zagen zij, dat het oorspronkelijke gewigt op deze wijze niet volkomen kon hersteld worden, b. v. 7,883 gr. sulphas plumbi, hetwelk bij de vorige proef was overgebleven van 7,92 gr., gaf na behandeling met zwavelzuur na eenige minuten gloeijens 7,910 gr.

Dit werd wederom sterk gegloeid, en drie wegingen gaven, terwijl de sulphas plumbi tusschen iedere weging 10 minuten gegloeid was, de volgende getallen 7,902; 7,877 en 7,864; zoodat het 0,056 gr. in het geheel verloren had, (7,92—7,864).

Er moet dus of wat vervluchtigd, of een deel van het gevormde basische zout door het zwavelzuur niet aangetast geworden zijn. Door behandeling van sterk gegloeiden sulphas plumbi met salpeterzuur of azijnzuur, zelfs in verdunden toestand, verkrijgt men eene oplossing, welke door zwavelzuur een praecipitaat vormt; de basische sulphas plumbi wordt door het zuur gesneden in een onoplosbaar neutraal zout en in loodoxyde, hetwelk opgelost wordt. Zelfs een neutraal sulphas plumbi, die hoogstens twee minuten gegloeid is, geeft bij behandeling met salpeterzuur

aan dit zuur loodoxyde af, hetwelk door zwavelzuur kan aange-
toond worden. Zij meenen dus, dat de bepaling van het aequi-
valent-gewigt der zwavel door middel van sulphas plumbi, moei-
jelijk naauwkeurig kan gedaan worden.

ERDMANN en MARCHAND hielden cinnaber, eene verbinding van
kwik met zwavel, voor zeer geschikt ter bepaling van het ae-
quivalent-gewigt van de laatste, daar het kwik uit deze verbin-
ding met juistheid quantitatief bepaald kan worden, en het cin-
naber in zuiveren toestand gemakkelijk verkregen wordt. De
cinnaber, welken zij aanwendden, was zeer schoone Hollandsche,
en een bijzonder schoone kristallijne, uit eene oude verzameling
van scheikundige praeparaten afkomstig. De cinnaber van den
handel laat soms bij het sublimeren sporen achter van eene ijzer-
houdende, niet vluchtige stof; bovendien bezit hij soms zwavel
ingemengd.

Zij verhitteden den cinnaber, welken zij voor hunne proeven
gebruikten, in eenen luchtstroom, om de ingemengde zwavel vol-
komen te doen verdampen, en sublimeerden hem daarop driemaal;
hetgeen het eerst overdestilleerde werd steeds verwijderd, het
overige gebruikten zij slechts ter proefneming.

De wijze waarop zij te werk gingen was deze: de cinnaber
werd in een' toestel ontleed, welke volkomen gelijk is aan dien,
welke bij de analyse van kwikzilveroxyde was aangewend (1).

Deze toestel namelijk bestond uit eene glazen buis, welke aan
het einde in een lange dun buisje was uitgetrokken; het voorste
gedeelte werd met koperdraaisel gevuld, hetwelk eerst aan de
oppervlakte geoxydeerd, daarna in waterstofgas gereduceerd was
geworden, ter lengte van 6—8 duim. De cinnaber werd in
eenen heeten luchtstroom van alle vochtigheid bevrijd, in een
droogtoestel geplaatst en na bekoeling gewogen, daarop in eene
mortier met het metallische koper gemengd, hetwelk door reduc-
tie van koperoxyde met waterstof verkregen was; dit werd geza-
mentlijk in de buis gedaan en deze, zoowel als de mortier, werd
behoorlijk met metallisch koper schoon gemaakt; het andere
einde der buis werd insgelijks ter lengte van meerdere duimen
met metallisch koper gevuld.

(1) Proefschrift van L. MULDER, bl. 140.

Bij de twee laatste proeven, welke zij deden, werd de cinnaber met het koper in de buis zelve gemengd door middel van eenen spiraalvormigen stalen draad. Men zorgde er voor, geenen geelkoperen draad hiervoor aan te wenden.

Deze buis werd door middel van een cautchoucuisje aan het uitgetrokkene einde in verbinding gesteld met een gewogen ontvangertje, hetwelk ter opname van het kwik diende. Dit toestelletje heeft overeenkomst met het kaliapparaat, hetwelk door MITSCHERLICH in zijn Leerboek is afgebeeld (1). Het bestaat uit een buisje, waaraan vier bolletjes, dicht bij elkander geplaatst, geblazen zijn; het einde van dit buisje bij den laatsten bol loopt breed uit, bevat goudblad en is met eene kurk, welke met lak overdekt is, gesloten; door het midden van de kurk gaat een dun buisje, waardoor het gas ontsnapt, hetwelk bij de proef door het toestelletje gevoerd werd. Het andere einde der buis werd met eene chloor-calciumbuis in verbinding gesteld, met deze een kaliapparaat van LIEBIG met zwavelzuur gevuld, en eindelijk werd dit laatste met eenen met koolzuur gevulden gazometer in verbinding gesteld. De buis, waarin het mengsel van cinnaber en koper is, werd verhit en gedurende de proef een stroom koolzuur door den toestel gevoerd.

Is de ontleding geschied, welke zeer gemakkelijk tot stand komt, zoo wordt het koolzuur, hetwelk in het toestelletje is, door eenen droogen luchtstroom uitgedreven. De uitkomst hunner proeven was de volgende:

1. 34,3515 gr. Cinnaber gaven 29,618 gr. Hg. gereduceerd op het luchtledige:

$$34,3568 : 29,6207 = 86,212 \text{ proc. Hg.}$$

2. 24,824 gr. C gaven 21,401 gr. Hg.

$$\text{gereduceerd: } 24,8278 : 21,40295 = 86,205 \text{ proc. Hg.}$$

3. 37,212 gr. gaven 32,08125 Hg.

$$\text{gereduceerd: } 37,2177 : 32,08416 = 86,206 \text{ proc. Hg.}$$

4. 80,7517 gr. C gaven 69,6309 Hg.

$$\text{gereduceerd: } 80,7641 : 69,6372 = 86,222 \text{ proc. Hg.}$$

Volgens het gemiddelde dezer analyses is de zamenstelling van cinnaber:

Kwik. 86,211

Zwavel. 13,789.

(1) Zie het Proefschrift van L. MULDER op het artikel Kwik.

GUIBOURT vond :

Kwik. . . . 86,21

Zwavel. . . . 13,70.

SEFSTRÖM :

Kwik. . . . 86,29

Zwavel. . . . 13,71.

BERZELIUS :

Kwik. . . . 86,287

Zwavel. . . . 13,713.

Neemt men nu voor het aeq.-gewicht van kwik 1250,9, zoo verkrijgt men voor dat der zwavel het cijfer 200,07; volgens 1250,6, dat volgens ERDMANN en MARCHAND waarschijnlijk nog digter bij de waarheid komt, is het aeq.-gewicht der zwavel 200,026.

Het aeq.-gewicht door BERZELIUS bepaald uit sulphas plumbi, is 201,7 of 200,6; dat van het lood toch ligt volgens zijne proeven tusschen 1293,2 en 1295,7. Verder verkreeg BERZELIUS als gemiddelde voor de hoeveelheid sulphas plumbi van een bepaald gewigt lood: 146,44 sulphas plumbi op 100 d. lood.

Is het aeq.-gewicht van het lood derhalve 1295,7, zoo verkrijgt men voor dat der zwavel 201,7; terwijl het getal 1293,2 tot 200,6 leiden zou.

ERDMANN en MARCHAND verkrijgen voor de proeven, welke zij met cinnaber in het werk stelden, 86,222 proc. tot 86,205 proc. kwikzilver in 100 deelen. Voor 1250,3 als aeq.-gewicht van kwikzilver, het laagste getal hetwelk zij bij hunne onderzoekingen van kwikzilveroxyde verkregen, is dat van de zwavel 199,7 en 199,9 ($Hg=1251,1$) voor 86,225 perc. kwik in cinnaber. En voor de proef, welke 86,205 perc. Hg gaf, verkrijgt men voor zwavel 200,07 ($Hg=1250,0$) en 200,20 ($Hg=1251,1$).

Het grootste verschil bij het aeq.-gewicht der zwavel door ERDMANN en MARCHAND gevonden, is 0,5; het equivalent van de zwavel kan men dus als 200 aannemen.

Voor het aeq.-gewicht van de zwavel was volgens de onderzoekingen van BERZELIUS in 1813 het cijfer gevonden 201,165. ERDMANN en MARCHAND bepaalden, zoo als wij zagen, in 1844 het aeq.-gew. der zwavel uit cinnaber, en meenden uit hunne onderzoekingen te mogen afleiden dat het aeq.-gewicht nagenoeg 200 zijn zou.

BERZELIUS vond het echter geschikt, door nieuwe proeven (1) nogmaals het aeq.-gewicht na te gaan, daar de analyse van cinnaber aan groote bezwaren onderhevig was. Het aeq.-gewicht toch van het kwik behoorde tot diegene, welke met moeite naauwkeurig te bepalen zijn. En daarbij kwam nog, dat BERZELIUS meende, dat ERDMANN en MARCHAND eenigzins ronde getallen hadden willen verkrijgen, want hij zegt: »Sedert het eenigermate mode geworden is, de aeq.-gewigten der elementen op juiste veelvouden van waterstof te reduceren, hebben E. en M. zoeken aan te toonen, dat het aeq.-gewicht der zwavel = 200 is.» Of wanneer men niet reduceert op het luchtledige, zouden ERDMANN en MARCHAND uit hunne vier analyses van cinnaber het aeq.-gewicht der zwavel 200,045 verkrijgen.

BERZELIUS deed nieuwe onderzoekingen met den sulphas plumbi (waarbij hij van een bepaald gewigt van lood uitging) en nam daar het gemiddelde van. Door eene latere kleine wijziging van het aeq.-gewicht van lood, werd dat der zwavel volgens dit gemiddelde = 200,835.

Andere proeven deed hij ter bepaling van het aeq.-gewicht der zwavel, door hydrogenium sulphuratum over chloorzilver te leiden. MARIIGNAC had namelijk het aeq.-gewicht van het chloorzilver met groote naauwkeurigheid bepaald.

Het chloorzilver wordt in zwavelzilver veranderd bij eene temperatuur, waarin het niet gesmolten wordt, hetgeen maakt, dat de proef naauwkeuriger zijn kan. BERZELIUS verhitte op nieuw gedurende een half uur het zwavelzilver tot de gloei-hitte, in hydrogenium sulphuratum, terwijl het gewigt er van onveranderd bleef.

Hij vond voor het aeq.-gewicht het getal 200,75, hetwelk weinig verschilt van het vroeger genoemde, namelijk 200,8.

Hij verkreeg namelijk van:

| Chloorzilver. | Zwavelzilver. | Aeq.-gewicht van zwavelzilver. | Aeq.-gewicht van zwavel. |
|---------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| 6,6075 gr. | 5,715 gr. | 1550,760 | 201,100 |
| 9,2323 » | 7,98325 » | 1550,388 | 200,728 |
| 10,1775 » | 8,80075 » | 1550,300 | 200,640 |
| 12,9815 » | 11,2405 » | 1550,410 | 200,750 |

(1) ROGGEND. Ann. B. 65. 1845. Pharm. Central-Blatt, 1845; Lehrbuch der Chemie, Band III. Jahresbericht, 25 Jahrg. 1 Heft.

Van de eerste proef vervalt daarom de waarde, omdat er in het achterste gedeelte der buis een kleine aanslag van zwavel aanwezig was, hetwelk te laat bemerkt werd. Als gemiddelde uit de drie overige proeven verkrijgt men voor aeq.-gewicht der zwavel 200,706 (Ag. = 1349,66), bijna gelijk aan het gemiddelde uit sulphas plumbi. Daarom neemt hij dus 200,75 als aeq.-gewicht der zwavel aan, hetgeen de vierde proef geeft.

ERDMANN en MARCHAND (1) antwoordden op hetgeen BERZELIUS omtrent hunne gevondene aeq.-gewigten gezegd had, en wederlegden de tegenwerpingen van den grooten scheikundige. Zij begonnen in hun stuk met het oordeel van BERZELIUS na te gaan omtrent de reductie op het luchtledige, welke deze scheikundige voor geheel en al onnoodig houdt. BERZELIUS zegt in zijn stuk tegen ERDMANN en MARCHAND: »dass die Reduction auf den luftleeren Raum nach der Condensation in einer gewisser Verbindung zu keiner Anwendung führt, weil sie in verschiedenen Verbindungen verschieden ist,» enz. Deze plaats komt hun wat duister voor. ERDMANN en MARCHAND toch bepaalden alleen het absolute gewigt in het luchtledige, en hadden dus slechts te doen met de hoeveelheid lucht, welke het ligchaam verdrong; zij kunnen het oordeel van BERZELIUS omtrent dit punt niet deelen; want al is het verschil soms gering, nadeelig kan die correctie nimmer zijn, integendeel moet zij altijd medewerken om de proef nader tot de waarheid te brengen; bij lichamen van een klein spec. gewigt meer dan bij die, welke een groot spec. gewigt bezitten. Zoo halen zij bij voorbeeld in het *Journal für Praktische Chemie* B. 31. p. 267 als bewijs het volgende aan, dat de reductie soms een aanmerkelijk verschil te weeg brengt: 50 gr. koolzure kalk, welke 28 gr. bijtenden kalk geven, doen in de weging eene fout ontstaan van 11 milligrammen, indien het gewigt der verplaatste lucht niet in aanmerking genomen wordt.

Verder geeft BERZELIUS toe, dat de sulphas plumbi bij sterke hitte voor een gedeelte ontleed wordt, doch hij is van meening, dat het zout die temperatuur verdragen kan, welke noodig is, om het geheel vrij te verkrijgen van overvloedig zwavelzuur.

ERDMANN en MARCHAND houden het er voor, dat BERZE-

(1) *Journal für prakt. Chemie*. B. 37. 1846.

LIUS (1) in zijne nieuwe reeks van analyses welligt de tegenovergestelde fout begaan heeft, welke door te sterke gloeiing zou ontstaan zijn, namelijk van den sulphas plumbi niet geheel zuiver van zwavelzuur verkregen te hebben. Hij verkreeg namelijk van :

| Sulphas plumbi | Aeq.-gewicht van sulphas plumbi. | Aeq.-gew. der zwavel. |
|----------------|----------------------------------|-----------------------|
| 14,638 | 1895,10 | 200,255 |
| 14,640 | 1895,36 | 200,715 |
| 14,644 | 1895,88 | 201,235 |
| 14,652 | 1897,60 | 202,945 |

Wat de vierde proef betreft, zoo zegt BERZELIUS zelf, dat de sulphas plumbi waarschijnlijk niet lang genoeg was gegloeid geworden. Het gemiddelde uit de drie overige geeft 200,835 voor aeq.-gewicht.

Wat de analyses van BERZELIUS betreft, door chloorzilver met zwavelwaterstofgas te behandelen, zoo meenen zij, dat de juistheid der onderzoekingen van chloras potassae, waaruit het aeq.-gewicht van chloorkalium verkregen is, niet zoo groot kan zijn, dat de daaruit afgeleide getallen tot basis kunnen dienen voor eene groote reeks van andere.

Wat eindelijk het getal 200,75 van BERZELIUS, als gemiddelde uit zijne twee reeksen van analyses, aangaat, zoo zagen wij, dat zij meenden, dat de sulphas plumbi zwavelzuur had teruggehouden en de getallen dus te hoog waren uitgevallen; het gemiddelde uit deze twee reeksen kan men daarom niet nemen. Het gemiddelde van de eerste komt na bij het gemiddelde van de tweede reeks zijner onderzoekingen; de laatste zoude derhalve niet nader tot het ware aeq.-gewicht komen, dan de eerste.

SVANBERG en STRUVE (2) hebben, toen zij het aeq.-gew. van het molybdaenum bepaalden, onderzocht of het aeq.-gew. der zwavel van BERZELIUS = 200,75, of wel dat van ERDMANN en MARCHAND = 200 te verkiezen was.

Zij meenden, dat en BERZELIUS en ERDMANN met MARCHAND waarschijnlijk eenige bronnen van fouten bij hunne analyses gehad hadden. Eene geringe hoeveelheid chloorzilver zou wel-

(1) Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineral. V. 394; Jahres-Bericht von BERZELIUS. B. 25. pag. 38.

(2) Journ. f. prakt. Chem. C. 44. 1848.

ligt door gevormd zwavelzilver zijn ingesloten, en aan de werking van het zwavelwaterstofgas onttrokken zijn bij de proef van BERZELIUS; bij die van ERDMANN en MARCHAND meenden zij, dat nog wel mechanisch ingemengd kwik in het zwavelkwik kon geweest zijn. Daarom zochten zij door eenige proeven omtrent het chloorzilver het aeq.-gew. der zwavel nogmaals te bepalen. Van 5,5967 gr. chloorzilver gingen zij uit en behandelden dit even als BERZELIUS met hydrogenium sulphuratum; zij verkregen 4,8345 gr. zwavelzilver. Door berekening verkrijgt men dus hieruit voor het aeq.-gew. der zwavel 200,71, wanneer men voor chloor en zilver de aeq. van BERZELIUS aanneemt. Zij bevonden echter, dat er nog eenig chloorzilver aan de werking ontsnapt was, want het zwavelzilver was in zuiver salpeterzuur niet volkomen oplosbaar, derhalve was 200,71 te hoog. Zij hadden geene gelegenheid om meerdere proeven te doen.

Het was STRUVE (1), die het equivalent-getal van de zwavel zocht te bepalen, door sulphas argenti te reduceren door middel van hydrogenium. Zes proeven deed hij op deze wijze. Om uit te gaan van zuiveren sulphas argenti, praecipiteerde hij dit uit nitras argenti door eene groote hoeveelheid zwavelzuur, terwijl hij het praecipitaat langen tijd met water uitwiesch.

Dit zout heeft buitendien dat voor, dat men het volkomen droog verkrijgen kan, daar het bij eene hooge temperatuur kan verhit worden, zonder ontleed te worden.

Hij verrigtte deze proef op de volgende wijze: hij verhitte het sulphaat in waterstofgas, zoodat er eerst zwavelzuur vrij kwam, vervolgens zwaveligzuur en water, en eindelijk zwavelwaterstofgas. Hetgeen er overblijft is zuiver zilver.

Zijne uitkomsten waren deze:

| Sulphas argenti. | Ag. | Aeq. van zwavel. |
|------------------|----------|--------------------------------|
| I. 5,1860 gaven | 3,5910 | waardoor men 15,970 verkrijgt. |
| II. 6,0543 » | 4,1922 » | » 15,972 » |
| III. 8,6465 » | 5,9858 » | » 16,006 » |
| IV. 11,6460 » | 8,0608 » | » 16,035 » |
| V. 9,1090 » | 6,8045 » | » 16,043 » |
| VI. 9,0669 » | 6,2778 » | » 15,982 » |

(1) Annal. der chem. und pharm. Tom. 80. p. 203. Annal. de chim. et de physique, Tom. 35. Mai 1852. pag. 116.

Hij nam voor het aeq.-getal van zilver het cijfer 108 ($H=1$).
 Het gemiddelde uit de voor het equivalent-gewigt van de zwavel gevondene cijfers is 16,001 ($H=1$), of 200,81 ($O=1$).

Wij laten hier eene opgave volgen van de equivalent-gewigten, ten einde een overzicht te geven van hetgeen in den tekst breedvoerig is behandeld :

| | | |
|-------------------------------|-------------------|-----------------|
| RICHTER | 203,62 | |
| BUCHOLZ | 205,25 | |
| BERZELIUS (1811) | } 204,19 201,1 | |
| » (1818) | | 201,165 |
| ERDMANN en MARCHAND (1842) | 200,31 | (Ca=350) (1) |
| » » » (1844) | 200,07 | (Hg=1250,9) |
| » » » » | 200,026 | (Hg=1250,6) |
| BERZELIUS (1845) | 200,835 | |
| » » | 200,75 | |
| SVANBERG en STRUVE (1848) . . | 200,71 | (2) |
| STRUVE (1852) | 200,01 | (aeq. Ag=1350). |

Ik geloof, dat wij met regt na het gezegde, voor het aeq.-gew. der zwavel het cijfer 200 mogen aannemen. ERDMANN en MARCHAND kenden de bron van fouten van BERZELIUS, en hebben die door hunne proeven genoegzaam aangetoond; zijn cijfer moet te hoog zijn, zoo er werkelijk zwavelzuur in zijn sulphas plumbi voorhanden was, hetgeen waarschijnlijk het geval was; bij zijne laatste proeven toonden SVANBERG en STRUVE aan, hoe zijn cijfer inderdaad te hoog moest zijn, want hun cijfer 200,71 was zelfs nog te hoog; er was nog wat chloorzilver onontleed gebleven. De cijfers van ERDMANN en MARCHAND zouden wat te laag zijn, daar het cinnaber niet vrij van kwik zou geweest zijn; hunne overeenkomst met het gemiddelde cijfer volgens de analyses van STRUVE maken, dat wij voor alsnog als equivalent-getal der zwavel 200 kunnen aannemen; daarbij komt nog, dat genoemde scheikundigen op twee verschillende wijzen hunne bepalingen gedaan hadden.

Wij geven echter, niettegenstaande de overeenkomst der getallen

(1) Aan dit cijfer kennen deze scheikundigen geene waarde toe, aangezien het onmogelijk was, met volkomen zuiver kalkspaat te werken.

(2) Het cijfer 200,71 geven zij zelve voor te hoog op.

door ERDMANN en MARCHAND gevonden, de voorkeur aan de wijze ter bepaling van het equivalent-getal der zwavel, door STRUVE aangewend; zij is eenvoudiger.

Wij willen hier een overzicht geven van de spec. gew. van het zwaveligzuur, alleen om te doen zien, in hoeverre zij zouden kunnen dienen ter bepaling van het aeq.-gewicht der zwavel.

Neemt men voor zwavel = 200 aan, zoo verkrijgt men door berekening ($O = 1,10563$) voor het spec. gew. van zwaveligzuur 2,2112.

De proeven van :

| | | | | | |
|-----------------|-------|-----------|---------------|-------|---------|
| KIRWAN | gav.: | 2,265; | hetaeq. van S | dus : | 209,732 |
| LAVOISIER . . . | » | 2,256 | » » » » | » | 208,104 |
| H. en J. DAVY » | » | 2,416 | » » » » | » | 237,046 |
| GAY-LUSSAC . . | » | 2,120 | » » » » | » | 183,502 |
| THÉNARD . . . | » | 2,234 | » » » » | » | 204,124 |
| THOMSON . . . | » | 2,222 (1) | » » » » | » | 201,952 |
| BUFF | » | 2,235 | » » » » | » | 204,304 |
| MARCHAND . . | » | 2,0323 | » » » » | » | 206,494 |
| BERZELIUS . . | » | 2,247 | » » » » | » | 206,476 |

Alhoewel wij hier groote verschillen waarnemen, zoo moeten wij er bijvoegen, dat sommige ter bepaling van het aeq. gew. meer geschikt zouden zijn, zoo de afwijking van de wet van MARIOTTE en de uitzettings-coëfficiënt van dit gas genoegzaam bekend waren.

(1) THOMSON berekende dit spec. gew., en heeft het door de proef niet aangetoond.

II.

SELENIUM.

Het Selenium werd door BERZELIUS afgezonderd in 1817, dat jaar, zoo rijk aan ontdekkingen; want ARFVEDSON ontdekte in hetzelfde jaar lithium en STROMEYER, HERMANN en RULOFF het cadmium. BERZELIUS vond dit ligchaam het eerst in de Fahlun zwavel en de soorten van zwavelkies, welke bij Fahlun worden aangetroffen. De overeenkomst, welke het in vele opzigten met tellurium heeft, maakte, dat BERZELIUS het den naam van selenium gaf (van *σελήνη*).

Eene menigte van verbindingen van dit door hem ontdekte ligchaam ging BERZELIUS na. In hetzelfde jaar, waarin hij het afgezonderd verkreeg, begon hij zijne analyses, waarvan wij die willen mededeelen, welke BERZELIUS ter bepaling van het aeq.-gew. het geschiktst toeschenen.

Wij beginnen derhalve met de verbindingen na te gaan van selenium met zuurstof, en wel in de eerste plaats die van het acidum selenosum (1).

De samenstelling van dit zuur kon men onmogelijk door oxydatie van selenium leeren kennen; de beste wijze vond BERZELIUS in de verbinding van selenium met acidum oxymriaticum (chloor).

Hij nam een gedeelte van eene barometerbuis, in het midden met twee bollen voorzien, van ééne duim middellijn, en van elkander geplaatst op eenen afstand van twee duimen. Verder

(1) Journal für Chem. und Physik von SCHWEIGGER, B. 23. 1818. Annal. de chimie et de physique, T. IX.

deed hij in eenen der bollen een stukje selenium, waarvan het gewigt met naauwkeurigheid bepaald was, en trok daarop de twee uiteinden der buis zeer dun uit. De tweede bol diende tot het condenseren der dampen, die bij de verwarming konden vervlugtigen.

De toestel werd gewogen; vervolgens werd er chloor doorgevoerd, hetwelk door eene buis van 21 duimen lengte, met chloorcalcium gevuld, gestreken had.

Het gas werd in de barometerbuis gebracht, aan de zijde, waar de bol was, welke selenium bevatte; de proef werd voortgezet, totdat het selenium geheel met chloor verzadigd was geworden.

Het gevormde ligchaam had eenige kleine gele vlakjes, welke niet verwijderd konden worden. Men voerde dampkringslucht door den geheelen toestel, na ze eerst door het chloorcalcium te hebben laten gaan, en woog daarop den toestel. 1 Gr. selenium gaf 2,79 gr. van dit ligchaam.

De samenstelling is derhalve :

| | |
|--------------------|-----|
| Selenium | 100 |
| Chloor | 179 |

Men verkrijgt dus voor $\text{Cl} = 442,652$ als aeq.-gewicht van $\text{Se} : 494,582$.

BERZELIUS evenwel zag het chloor voor acidum oxymuriaticum, en het chloorselenium voor murias oxydi selenii aan. In 100 deelen acidum oxymuriaticum stelde hij 22,59 zuurstof, welke zuurstof in den murias oxydi selenii zich met het selenium tot SeO^2 zou verbinden. De samenstelling van dat zout was dan :

| | |
|-------------------------------|---------|
| Selenium | 100 |
| Chloor { zuurstof | 40,436 |
| { acidum muriaticum | 138,564 |

Het aeq.-gewicht van selenium uit het zuurstofgehalte van SeO^2 berekend, wordt diensvolgens 494,582.

Om te weten, of het geabsorbeerde gas ook water had terughouden, loste hij de chloorverbinding in water op, en praecipiteerde de vloeistof met nitras argenti. Het praecipitaat, hetwelk een mengsel was van chloor en seleenzilver, werd met kokend water gewasschen, hetwelk met salpeterzuur was zuurgemaakt, zoo lang tot dat het waschwater geenen nitras argenti meer bevatte.

Het chloorzilver woog, na gewasschen, gedroogd en gesmolten te zijn, 7,2285 = 1,38 gr. anhydrisch acidum muriaticum en 40,274 zuurstof waren verbonden met 100 deelen selenium.

Was de analyse zonder eenig verlies in het werk gesteld, zoo had het chloor 0,0073 water moeten bevatten; het is echter zeer waarschijnlijk, dat het zuurstofgehalte ligt tusschen 40,274 en 40,436; BERZELIUS nam 40,33 op 100 selenium.

Eene andere proef gaf hem van 0,937 gr. 2,43 gesmolten chloorzilver, hetwelk 40,1 zuurstof op 100 selenium geeft.

BERZELIUS geeft alzoo op voor de zamenstelling van acidum selenosum :

| | | |
|--------------------|--------|-------|
| Selenium | 71,261 | 100 |
| Zuurstof | 28,739 | 40,33 |

of voor de chloorverbinding :

| | |
|--------------------|--------|
| Selenium | 100 |
| Chloor | 178,53 |

voor aeq. van selenium derhalve ($\text{Cl} = 442,652$) 495,884.

Hij meent, dat het zuur 2 aeq. zuurstof en één aeq. radikaal bevat en wel 40,33 O op 100 selenium; het aeq.-gew. van selenium zou dan zijn 495,908 ($\text{O} = 100$).

BERZELIUS ging insgelijks de zamenstelling na van het hydrogenium seleniatum. Een stroom van dit gas werd geleid in acetas argenti, welke door koking van lucht bevrijd was. Er ontstond een zwart praecipitaat, hetwelk gewasschen en vervolgens gedroogd werd op eene temperatuur, die boven 100° ging en 1,888 gr. woog. Het werd in zuiver salpeterzuur opgelost, en de oplossing werd in een warm mengsel van zoutzuur en water gedaan. Het gevormde chloorzilver woog, na gesmolten te zijn, 1,844 gr., aequivalerende met 1,389 gr. zilver. Het selenuretum argenti bevatte bij gevolg 0,499 gr. selenium; maar de hoeveelheid zuurstof, welke het zilveroxyde bevatte, was 0,1028 gr., waarvoor 0,01363 gr. waterstof noodig was ter reductie en ter vorming van water; het hydrogenium was derhalve met 0,499 gr. selenium verbonden. 0,499 Gr. selenium zouden 0,2015 gr. zuurstof noodig hebben, om acidum selenosum te worden, eene hoeveelheid, welke bijna juist tweemaal die is van het zilveroxyde.

Volgens BERZELIUS verbond zich één aeq. zilver met twee aeq. selenium.

Het hydrogenium seleniatum is dus zamengesteld uit 2 aeq. hydrog. en één aeq. selenium.

Het gas is dus in gewigt aldus zamengesteld :

| | | |
|----------------|------|-------------|
| Selenium . . . | 97,4 | 495,91 = Se |
| Hydrogenium . | 2,6 | 13,27 = 2H. |

In de neutrale seleniten vond hij, dat het zuur tweemaal zoo veel zuurstof bevat, als de basis, en zijne verzadigingscapaciteit = 14,37; de hoeveelheid zuurstof namelijk, welke zich in eene basis bevindt, waardoor 100 deelen zuur geneutraliseerd zijn.

Zoo verzadigen 100 deelen acidum selenosum 55 d. soda, welke een gehalte van 14,11 aan zuurstof heeft, bijna gelijk aan de helft van de zuurstof in het zuur bevat; 100 d. acidum selenosum verzadigen 137,7 baryt, welke 14,32 zuurstof bevatte; 100 deelen selenis plumbi gaven BERZELIUS 90,63 deelen sulphas plumbi, zoodat 100 deelen acidum selenosum zich verbinden met 200 d. loodoxyde, welke 14,342 zuurstof bevatten, hetgeen insgelijks met het gezegde overeenkomt; 100 d. acidum selenosum verbonden zich met 205,75 deelen zilveroxyde, welke 14,2 zuurstof houden, een resultaat, hetwelk insgelijks nagenoeg het gezegde bevestigt.

In 1827 (1) gingen MITSCHERLICH en NITZSCH de zamstelling na van eenige seleenzure zouten en die van seleenzuur zelf, welke naam vroeger aan het selenigzuur gegeven was.

Het zijn deze twee scheikundigen, waaraan men de ontdekking van seleenzuur verschuldigd is; zij verkregen dit het eerst door oxydatie van sulphuretum selenii.

Ten einde seleenzure zouten te verkrijgen, welke zwavelvrij waren, werd het seleenzuur tot selenium gereduceerd. Den selenas sodae mengt men met chloorammonium en verwarmt het mengsel, waarbij selenium, stikstof en water vrij komen.

Op deze wijze kan men selenium verkrijgen, hetwelk zwavelvrij is; men loste het op in eenen overvloed van salpeterzuur, en ten einde al het zwavelzuur te verwijderen, deed men bij de oplossing, welke acidum selenosum hield, chloorbaryum; dit bragt

(1) Annalen der Physik und Chemie, B. 9.

evenwel geene troebeling te weeg. Vervolgens verzadigde men de oplossing met carbonas sodae, welke zwavelvrij zijn moet en dampte de oplossing tot droogwordens toe uit. De selenigzure en salpeterzure soda, welke men op deze wijze verkregen had, smolt men boven eene spirituslamp in een porceleinen schaalje, loste alles gezamenlijk in water op en dampte snel uit.

Er wordt watervrij selenas sodae afgescheiden, bij bekoeling kristalliseert er nitras sodae uit; kookt men het ten tweede male, zoo verkrijgt men wederom eene hoeveelheid selenas sodae, en bij bekoeling wederom nitras sodae; zoo gaat men voort, tot al de selenas sodae uit de vloeistof verkregen is.

De selenas sodae, welken men op deze wijze verkregen had, loste men nogmaals in water op, om het daaruit te laten kristalliseren, alsdan was het volkomen rein. Door praecipitatie met nitras plumbi en den gevormden selenas plumbi met hydrogenium sulphuratum te ontleden, kon men selenium verkrijgen, dat bij verdamping niets overig liet.

Men moet echter zorgdragen, dat de selenas plumbi volkomen goed wordt doorgewasschen; is dit het geval niet, zoo bevat het acidum selenicum een sodazout.

MITSCHERLICH en NITZSCH vonden, dat in de neutrale seleenzure zouten, de zuurstof van het acidum selenicum staat tot die in de basis als 1:3; dat verder dit zuur de helft meer zuurstof bevat dan het acidum selenosum.

Zij vonden voor de samenstelling van den selenas potassae het volgende :

| | | | |
|-----------------|---------------|---|---------------|
| Potassa | 42,16 | = | 72,89 |
| Selenzuur . . . | 57,84 | = | 100 |
| | <u>100,00</u> | | <u>172,89</u> |

2,6545 Gr. gesmolten seleenzure potassa, gaf 1,7655 chloor-kalium (hetwelk aequivaleert met 1,117 potassa), en 3,3435 seleenzure baryt; 2,6545 seleenzure potassa houdt dus, daar 1,117 potassa met 1,812 baryt overeenkomt, 1,5315 seleenzuur.

De samenstelling van het seleenzuur kon gemakkelijk uit seleenzure soda berekend worden. Het gegloeide en gesmoltene zout werd met zoutzuur gekookt, waardoor chloor en selenigzuur gevormd werd; chloorbaryum gaf geen praecipitaat, er was alzoo zwavelzuur noch seleenzuur meer in de vloeistof voorhanden; de

baryt werd met zwavelzuur gepraecipiteerd en de vloeistof werd door middel van zwaveligzure soda omgezet.

4,880 Seleenzure soda gaven 2,020 selenium. Volgens de vorige analyse verzadigen 100 seleenzuur 72,89 potassa, dus 48,80 soda. 4,880 Seleenzure soda houden dus 3,290 seleenzuur.

3,290 seleenzuur gaven 2,02 selenium, dus :

| | |
|--------------------|---------------|
| Selenium | 61,40 |
| Zuurstof | 38,60 |
| | <hr/> 100,00. |

Het aeq.-gewicht van het selenium is derhalve volgens MITSCHERLICH en NITZSCH = 477,20.

Volgens BERZELIUS :

| | |
|--------------------|---------------|
| Selenium | 62,32 |
| Zuurstof | 37,68 |
| | <hr/> 100,00, |

want de zuurstof van het selenigzuur staat tot die van het seleenzuur als 2:3 en seleenzuur bevat volgens hem :

| | |
|--------------------|--------|
| Selenium | 100 |
| Zuurstof | 40,33. |

Het selenium is bij MITSCHERLICH in wat te kleine hoeveelheid op 100 seleenzuur voorhanden; bij eene andere proef verkreeg hij nog minder. De grond hiervan ligt daarin, dat de seleenzure soda niet volkomen wordt omgezet, wanneer zij niet meermalen met zoutzuur wordt uitgedampt, waarbij wat selenigzuur vervluchtigd wordt. Wat de samenstelling van het seleenzuur betreft, zoo verkrijgt men door analyse van seleenzure zouten de beste resultaten.

In 1847 gaf SACC (1) eene reeks van onderzoekingen, ten einde het aeq.-gewicht van selenium te bepalen. Hij ging uit van zuiver selenium, hetwelk hij zich van onzuiver Boheemsch had verschafft.

Boheemsch selenium namelijk, was gemengd met seleenzuur, zwavel en sulphas calcis. Daarom loste hij het op in salpeterzuur en sublimeerde het, nadat het uitgedampt was; het seleenzuur werd wederom in water opgelost en gefiltreerd, en onder

(1) Annales de chim. et de phys. tom. 21. p. 119. Jahresbericht von I. SYANBERG, B. 28. S. 52.

verwarming met bisulphis ammoniae behandeld, waarbij eenig zoutzuur gevoegd was. Hij was op deze wijze in de gelegenheid, om zuiver selenium te verkrijgen, hetwelk uit de oplossing gepraecipiteerd was. Dat het selenium, waarmede hij zijne analyses verrigtte, zuiver was, toonde hij aan, door het in salpeterzuur op te lossen, en na neutralisatie met barytzouten een praecipitaat te vormen, hetwelk in zwakke zuren en zelfs in azijnzuur oplosbaar was; zwavelzuur was er dus niet in aanwezig. Bij sublimatie bleef er ook niets overig.

SACC sloeg verschillende wegen in, om tot het aeq.-getal van het selenium te geraken, wyl hij het voor verkeerd hield, slechts ééne methode ter bepaling aan te wenden. Eene methode kan ééne bepaalde bron van fouten hebben, welke dikwerf slechts door op andere wijzen te werk te gaan, gevonden kan worden.

Hij trachtte in de eerste plaats het selenium te oxyderen door middel van eenen droogen luchtstroom, daarna door het in eenen stroom van zuurstof te verhitten. Op de eerste wijze te werk gaande, vatte het geene vlam; in zuurstof verbrandde het wel met eene blaauwe vlam, maar er werden steeds dampen van selenium medegevoerd.

Salpeterigzuur was niet in staat, het selenium te oxyderen, zelfs kon het in dit gas, gelijk in koolzuur, gesublimeerd worden. Eindelijk oxydeerde SACC het selenium, hetwelk, door zijne geringe affiniteit tot de zuurstof, eenigzins de edele metalen nabij komt, door middel van salpeterzuur.

Hij verkreeg de volgende uitkomsten:

| | | | | | | |
|------|-------|--------------|------|-------|--------------------|------------|
| I. | 59,5 | gr. selenium | gav. | 83,30 | gr. acid. selenos. | Aeq. = 500 |
| II. | 60,25 | » | » | 84,05 | » | = 506,30 |
| III. | 42,1 | » | » | 59,30 | » | = 489,52 |

In de eerste twee analyses zou eenig salpeterzuur in het acidum selenosum bevat geweest zijn en de hoeveelheid van het verkregen acid. selenosum dus te hoog zijn uitgevallen. De derde analyse houdt hij voor volkomen zuiver; hij verkrijgt derhalve, volgens deze, voor de procentische samenstelling van dit zuur:

| | |
|--------------------|---------------|
| Selenium | 70,99 |
| Zuurstof | 29,01 |
| | <hr/> 100,00. |

Hij trachtte het aeq.-gew. van selenigzuur te bepalen als selenigzure baryt, door de salpeterzure oplossing te neutraliseren met soda

of ammoniak, en daarna te praecipiteren met nitras barytae. Het was hem echter onmogelijk, al het acid. selenosum te praecipiteren; een gedeelte bleef in oplossing, er werd waarschijnlijk een oplosbaar dubbelzout gemaakt. SACC bepaalde daarop het aeq.-getal door eene bekende hoeveelheid droog selenigzuur met bisulphis ammoniae te reduceren tot selenium. Op deze wijze te werk gaande verkreeg hij de volgende cijfers:

| Selenigzuur. | Selenium. | Aeq.-gewicht. |
|-------------------|----------------|---------------|
| I. 0,68 gr. gaven | 0,4828 gr. dus | 489,64 |
| II. 3,5227 » » | 2,5047 » » | 488,00 |
| III. 4,4870 » » | 3,1930 » » | 493,50 |
| | Gemiddelde | 490,38. |

De procentische samenstelling is dus:

| | I. | II. | III. | Gemiddeld. |
|----------------|------------|------------|---------------|----------------|
| Selenium . . . | 71 | 71 | 71,16 | 71,05 |
| Zuurstof . . . | 29 | 29 | 28,84 | 28,95 |
| | <u>100</u> | <u>100</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00.</u> |

Eene andere wijze ter bepaling van het aeq.-gewicht was deze: hij ging uit van selenis barytae en behandelde dit zout onder verwarming, met zoutzuur en bisulphis ammoniae.

Van den sulphas barytae, welke op deze wijze gevormd werd, alsook van het selenium, dat werd afgescheiden, bepaalde hij naauwkeurig het gewigt. SACC verkreeg van:

| Selenigzure baryt. | Selenium en sulphas barytae. |
|--------------------|------------------------------|
| I. 0,8803 gr. | 1,0311 |
| II. 0,8172 » | 0,9497 |
| III. 2,9236 » | 3,5 |

Berekent men de hoeveelheid selenium en sulphas barytae, welke men had moeten verkrijgen voor het aeq. van selenium = 490,38 zoo verkrijgt men: 1,0410; 0,9663 en 3,4573.

In de twee eerste proeven meent SACC, dat de oorzaak, waardoor de overeenkomst tusschen de proef en de berekening niet volkomen bevonden wordt, ligt in een klein verlies van sulphas barytae en selenium; er zou iets aan het glas zijn blijven zitten, hetgeen bij het overbrengen van een praecipitaat dikwerf onvermijdelijk is. Bij de derde proef zou wat hyposulphis ammoniae gevormd zijn, wijl de proef eenige uren duurde; er zou eenige zwavel afgezet zijn op het oogeblik, dat er zoutzuur in de verwarmde oplossing gedaan werd.

SACC trachtte eene bepaalde hoeveelheid selenigzuur door zink

te reduceren tot selenium, doch hij ontmoette bij deze wijze van werken een groot bezwaar, hetwelk niet kon overwonnen worden; het selenium namelijk hield steeds wat zink terug, hetwelk als een zwart poeder gepraecipiteerd werd, terwijl kokend zoutzuur er slechts een gedeelte van oploste.

SACC meende, dat het goed zou zijn, eenige analyses van seleniten te doen, en op deze wijze tot het aeq.-getal van het selenium te geraken. Hij ging daarom uit van selenis barytae, verkregen door eene oplossing van onzijdigen nitras barytae te praecipiteren met onzijdigen selenis sodae; het praecipitaat werd gewasschen, gedroogd en gegloeid. Men droeg zorg, dat dit zout geenszins in aanraking kwam met organische stoffen, daar dit eene reductie ten gevolge zou hebben.

Hij verkreeg nu, door selenis barytae met een overmaat van zwavelzuur te behandelen en te gloeijen, de volgende uitkomsten:

| Selenis barytae. | Sulphas barytae. |
|------------------|------------------|
| I. 0,5573 gr. | gaven 0,4929 |
| II. 0,9942 » | » 0,8797 |
| III. 0,2351 » | » 0,2080 |
| IV. 0,9747 » | » 0,8621. |

Het gemiddelde uit deze vier analyses geeft tot aeq.-getal voor selenium 491,49, terwijl de procentische samenstelling van selenis barytae is:

| | I. | II. | III. | IV. | Gemiddeld. |
|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Acidum selenosum | 41,97 | 41,93 | 41,93 | 41,96 | 41,95 |
| Baryt | 58,03 | 58,07 | 58,07 | 58,04 | 58,05 |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00.</u> |

Hij wilde verder de samenstelling nagaan van selenis argenti, en wel door de hoeveelheid chloorzilver te bepalen, welke hij verkreeg bij behandeling van het genoemde zout met zoutzuur. Hij verkreeg evenwel te weinig chloorzilver. Daarom behandelde hij selenis argenti met zuiver en geconcentreerd zwavelzuur; nadat het praecipitaat gegloeid was, waren er steeds sporen van metallisch zilver aanwezig. Het aeq.-getal van het seleen was dus steeds te hoog.

SACC verkreeg van:

| Selenis argenti. | Sulphas argenti. |
|------------------|------------------|
| I. 0,7586 gr. | 0,6898 gr. |
| II. 1,1461 » | 1,0405 » |

De procentische samenstelling van selenis argenti is derhalve

| | I. | II. | Gemiddeld. |
|--------------------|---------------|---------------|-----------------|
| Acidum selenosum | 32,42 | 32,25 | 32,335 |
| Oxydum argenti . . | 67,58 | 67,75 | 67,665 |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,000.</u> |

Voor het aeq.-gew. van het selenium verkrijgt men 494,41.

De uitkomsten van zijne analyses van selenis plumbi, welke hij insgelijks met eenen overmaat van zwavelzuur behandelde en gloeide, waren :

| | Selenis plumbi. | Sulphas plumbi. |
|------|------------------|-----------------|
| I. | 0,6170 gr. gaven | 0,6170 |
| II. | 1,1650 » » | 1,0640 |
| III. | 1,4593 » » | 1,3835 |

De procentische samenstelling zou dus zijn :

| | | | | |
|------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Acidum selenosum | 32,97 | 32,37 | 30,26 | 32,67 |
| Oxydum plumbi . | 67,03 | 67,63 | 69,74 | 67,33 |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00.</u> |

Het aeq.-gewicht is dus = 476,66.

De bron van fouten is hier, dat al het acidum selenosum onmogelijk door het acidum sulphuricum kan verplaatst worden.

SACC neemt het gemiddelde der aeq.-gew. van zijne onderzoekingen van acidum selenosum en selenis barytae verkregen (490,38 en 491,49) en verkrijgt derhalve tot aeq.-gew. het cijfer: 490,93.

SVANBERG merkt evenwel op, dat het aeq.-gewicht, door selenis barytae bepaald, bijna gelijk is aan dat, door selenis argenti gevonden, terwijl SACC zelf in het gereduceerd worden van eene kleine hoeveelheid zilver eene bron van fouten aanwees. Hij meent dus te regt, dat aan 490,93, het gemiddelde uit de onderzoekingen van selenis barytae en selenigzuur, weinig vertrouwen kan geschonken worden; integendeel meent hij, dat het aeq.-getal, door den ontdekker van het selenium gegeven (495,285), tot nadere onderzoekingen kan aangenomen worden.

Naderhand werden door SACC nog eenige analyses gedaan ter bepaling van het aeq.-gew. van het selenium (1) met seleensuperchloruur (SeCl_2). Hij ging eerst uit van zuiver selenium en behandelde dit met chloor; door de toename in gewigt te bepalen, verkreeg hij tot aeq.-gewichtigen: 547,20; 513,04; 499,31; 488,96. Door bepaling van het chloorgehalte met nitras argenti, verkreeg hij: 599,50; 563,36; 540,12; 517,66 (aeq. van Cl = 443,20).

(1) Annales de chimie et de physique, de 1848. Tom. 43.

In plaats van volkomen wit te zijn, was dit seleensuperchloruur meer of min geelachtig van kleur, hetwelk op de aanwezigheid van vloeibaar seleenchloruur duidt. Bij de vierde analyse was eene kleine hoeveelheid selenium met den stroom chloor medegevoerd.

In 1849 vonden ERDMANN en MARCHAND (1) als gemiddelde uit hunne analyses voor het aequivalent-getal van het selenium 492,5 (39,3, H=1). Deze scheikundigen gingen uit van seleenkwikzilver, hetwelk herhaalde malen gesublimeerd was. De wijze van analyseren was gelijk aan die van cinnaber, welke reeds vroeger uitvoerig is medegedeeld bij de zwavel; zij verkregen 71,726; 71,731; 71,741 pet. Hg.

Het aeq.-getal van ERDMANN en MARCHAND ligt dus tusschen dat van BERZELIUS (495,3 voor Cl = 443,2) en van SACC (490,4 en 491,5) in.

Wanneer wij eene keuze zouden doen tusschen de genoemde aequivalent-getallen, meenen wij het cijfer door BERZELIUS, of dat door ERDMANN en MARCHAND gevonden, te mogen beschouwen als datgene, hetwelk het digst der waarheid nabij komt. Te weinig is er nog aan dit aeq.-getal gearbeid, dan dat het juiste cijfer met zekerheid is aangegeven. ERDMANN en MARCHAND verkregen 492,5 als resultaat van slechts weinige proeven, en men mag het dus niet volkomen vertrouwen; doch hetzelfde is het geval met het cijfer, door BERZELIUS gevonden. Slechts een aantal proeven en wel van *verschillende* verbindingen, kan eene uitkomst voortbrengen, waarop men vertrouwen mag. Het aeq.-getal, door MITSCHERLICH en NITZSCH gegeven, was onjuist; de bron van fouten gaven wij er bij op. SACC geeft 490,38 op als het gemiddelde van zeven proeven, die te weinig overeenkomst hebben, dan dat zij een waar aeq.-getal zouden kunnen geven. Wij zagen bovendien reeds in de opmerking van SVANBERG, dat dit cijfer niet juist kan zijn.

Wij geven het volgende korte overzicht van datgene, hetwelk breedvoerig door ons is nagegaan: wij zien er door, hoe noodig het is, dat een nieuw tal proeven gedaan worde, om tot een eenigzins zeker aeq.-getal van het selenium te geraken.

(1) Journal für prakt. Chemie. Band 55.

| | |
|--|------------------------|
| BERZELIUS (1817) | 494,582 (Cl=442,652) |
| | of 495,285 (Cl=443,28) |
| » » | 495,884 (Cl=442,652) |
| MITSCHERLICH en NITZSCH (1827) | 447,2 |
| SACC (1841) | { 490,39 |
| | { 491,49 |
| ERDMANN en MARCHAND (1849) | 492,5 |

III.

TELLURIUM.

BERZELIUS (1) bepaalde in 1812 de hoeveelheid zuurstof, met welke zich het tellurium verbindt, door oxydatie van tellurium met salpeterzuur. Hij vond 27,83 p. c. zuurstof in het oxyde; het equivalent-gewigt is derhalve 718,64, wanneer men twee aeq. zuurstof in het oxyde aanneemt op één tellurium. Het oxyde van tellurium verzadigt, als acidum telluricum beschouwd, eene hoeveelheid basis, waarvan, zooals hij toen aannam, de hoeveelheid zuurstof de helft van die van het zuur zijn zou. Hij vond toen slechts één oxyde, hetwelk de eigenschappen van een zuur en tevens die eener basis bezit.

Latere proeven gaven BERZELIUS als zuurstofgehalte voor telluriumzuur 24,85 p. c. (2), en daar de hoeveelheid zuurstof van

(1) Annales de chimie, Tom. 83. 1812. K. Vetensk. Acad. Handl. 1813. S. 175.

(2) SCHWEIGGER'S Ann. B. 22. S. 74. 1818.

de basis staat tot die van het zuur, zooals hij toen meende, als 1:2, en 100 d. tellurium 124,8 d. oxyde geven, zoo vindt men voor het aeq.-gewicht van tellurium 806,452. Bij deze proeven had hij het metaal zooveel mogelijk gezuiverd, als de kennis aan dit ligchaam het toenmaals toeliet; met salpeterzuur had hij het tellurium, evenals in zijne vroegere proef, geoxydeerd.

Behalve dat de methode, om zuiver tellurium te verkrijgen, nog geenszins de ware was, was hij slechts in staat, om met eene kleine hoeveelheid zijne proeven te doen.

Volgens zijne analyse van telluriumzuur loodoxyde, (van 201,5 d. gesmolten telluriumzuur-loodoxyde verkreeg BERZELIUS 157 zwavelzuur-loodoxyde), zouden 100 d. tellurium 24,4 d. zuurstof opnemen, en het aeq.-gew. zou derhalve = 819 zijn.

In het jaar 1833 ongeveer (1) hield BERZELIUS zich op nieuw bezig met het verkrijgen van zuiver tellurium, en het bepalen van het aeq.-gewicht van dit ligchaam. Reeds hadden CÖLREUTER (2) en vele anderen (3) getracht, het tellurium in zuiveren staat te verkrijgen, doch BERZELIUS zegt, dat geene der voorgeslagene methoden volkomen rein tellurium geeft. Hij vond het ook daarom noodig, zijne vorige proeven te herhalen, daar het ten duidelijkste bleek, hoe moeilijk het was, het tellurium vrij van selenium te verkrijgen, daar dit laatste het eerste meestal begeleidt, zooals dit in de natuur in den regel het geval is bij lichamen, welke groote overeenkomst met elkander hebben.

Hij was dus van oordeel, dat zijne vroeger verkregene resultaten foutief konden zijn, aangezien het tellurium, hetwelk hij had aangewend, waarschijnlijk eene kleine hoeveelheid selenium bevat had. De wijze, welke hij zelf ter reiniging volgde, was deze: telluriumbismuth van SCHEMNITZ, welk mineraal het tellurium in overvloedige mate verschaft, wordt tot een poeder gemaakt en door wasschen van vreemde oxyden en aardachtige stoffen bevrijd; men mengt het verkregene poeder met het dubbele van zijn gewigt carbonas potassae, en maakt van dit mengsel door middel van boomolie een deeg, hetwelk men in eenen kroes plaatst,

(1) *Annalen der Physik und Chemie* von POGGENDORFF, B. 28. 1833. Jahresber. von BERZELIUS, 1833. 12. Jahresber. von BERZELIUS, Jahrg. 13.

(2) *Jahr. der Ch. und Ph.* 1831. 2.

(3) *Jahresber. v. BERZELIUS*, Jahrg. 5. S. 118.

die met een deksel voorzien is. Men verhit den kroes eerst langzaam en eindelijk tot de roode gloeihitte. Men wrijft de massa, nadat deze bekoeld is, tot een poeder, en wast ze daarna op een filtrum uit. De vloeistof bevat telluurkalium in oplossing, dat eerst donker purperrood van kleur is, daarna langzamerhand tellurium afzet, hetwelk men bespoedigt door lucht in de telluurkalium-oplossing te blazen, waardoor het kalium in korten tijd geoxydeerd wordt. In de alkalische vloeistof blijft eene kleine hoeveelheid sulphuretum tellurii en selenuretum tellurii opgelost, beide kunnen door zoutzuur gepraecipiteerd worden. Op het filtrum blijft een zwartachtig gekleurd poeder van bismuth en kool terug, hetwelk slechts weinig tellurium houdt.

Het metaal, hetwelk zich uit de oplossing van telluretum kalii had afgezet, werd met kokend water goed uitgewassen, gedroogd en gesmolten. Daarop werd het metaal in een klein porceleinen schaalje gebragt, en dit in eene porceleinen buis; men leidde hier waterstof door, terwijl de buis in gloeiing gehouden werd. Het metaal werd gecondenseerd in het koelere gedeelte der buis. In het porceleinen schaalje bleef meest eenig telluurgoud, telluurkoper, telluurijs en telluurmangaan overig, welke alle, met het telluurkalium verbonden, in water waren opgelost geweest.

Uit telluretum argenti kan men ook vrij zuiver tellurium verkrijgen, doch slechts in geringe hoeveelheid; men behoeft dit ligchaam slechts in eenen zwakken stroom van chloor te verhitten. Eerst destilleren chloruretum tellurii, sulphuris, selenii en stibii over; de bewerking is geëindigd, wanneer het chloorzilver gesmolten is. Aangezien het chloortelluur niet zeer vlugtig is, moet men het gelegenheid geven, zich dadelijk te condenseren. Het chloortellurium wordt in zoutzuur opgelost, en het tellurium door sulphis potassae gepraecipiteerd. De kleine hoeveelheid chloruretum stibii, welke zich in de vloeistof mogt bevinden, wordt door hydrogenium sulphuratum gepraecipiteerd. Geheel vrij van selenium is echter het gepraecipiteerde tellurium niet, hiervan moet men het dus nog zuiveren; dit geschiedt, door het tellurium in salpeterzuur op te lossen en door verdamping en herhaalde toevoeging van zoutzuur al het salpeterzuur te verjagen en nogmaals door sulphis potassae te praecipiteren. Voorts wordt het seleenhoudend tellu-

rium met potasch en kool gesmolten, het telluurkalium uitgetrokken en het tellurium door inwerking der lucht nedergeslagen; het selenium blijft alsdan opgelost als selenuretum potassii.

Het tellurium, op de eerstgenoemde wijze zuiver en seleniumvrij verkregen, werd tot een fijn poeder gewreven en gedroogd (1). Eene bepaalde hoeveelheid werd daarna in eenen gewogenen platina kroes met eenig water en salpeterzuur behandeld; vervolgens in een waterbad verhit, terwijl men den platina kroes met een horologieglas bedekte, hetwelk de bolle zijde naar onderen gekeerd had. Het tellurium werd geoxydeerd tot eene witte massa; men zorgde, dat er niets aan het horologieglaasje bleef hangen. Men verhitte het oxyde daarna sterker, doch nimmer tot de gloei-hitte, want in dat geval zou ligt eene kleine hoeveelheid nitris oxydi tellurii gevormd worden. BERZELIUS verkreeg, op deze wijze te werk gaande, de volgende uitkomsten :

I. 1,2725 Gr. tellurium gaven 1,5895 tellurigzuur dus :

Tellurium 100

Zuurstof 24,9116.

Aeq.-gewicht = 802,838 (tellurigzuur = TeO^3).

II. 1,5715 Gr. Te gaven 1,9635 gr. tellurigzuur, dus :

Tellurium 100

Zuurstof 24,9443

Aeq. = 801,786.

III. 2,88125 Gr. Te gaven 3,6 tellurigzuur, dus :

Tellurium 100

Zuurstof 24,9456

Aeq. = 801,74.

Het gemiddelde uit deze drie aeq.-gewigten is = 802,1213.

Men kan volgens BERZELIUS 801,76 als het cijfer aannemen, hetwelk het meeste vertrouwen verdient, wegens de groote overeenkomst zijner twee laatste proeven.

Wij mogen dus dit laatste cijfer 801,76 tot aeq.-gewicht voor het tellurium voor als nog aannemen, aangezien wij overtuigd zijn van de juistheid, waarmede BERZELIUS deze proeven verrigt zal hebben, en de groote overeenkomst zijner twee laatste proeven.

Doch bij het bepalen van het aeq.-gewicht van een ligchaam,

(1) Pogg. Ann. B. 28. Ann. de chimie et de physique, Tom. 58.

hetwelk zoo moeilijk zuiver te verkrijgen is als het tellurium, mag alleen eene reeks van proeven uitspraak doen en zijn twee onvoldoende. Zooals bij de overige aequivalent-getallen door BERZELIUS bepaald, is het ook hier waarschijnlijk of bijkans zeker, dat het cijfer 801,76 in allen gevalle niet ver van de waarheid verwijderd is.

Het volgende bevat de aeq.-gew. in verschillende jaren door BERZELIUS gevonden :

| | | | | |
|----------------|---------|---|---------|------------------------|
| 1812 | 718,640 | } | 806,452 | } 801,76 = Gemiddelde. |
| 1818 | 813 | | | |
| 1833 | 802,838 | } | 801,786 | |
| | 801,740 | | | |

IV.

PHOSPHORUS.

In het jaar 1669 werd dit ligchaam door BRANDT in Hamburg ontdekt. LAVOISIER was de eerste, welke de hoeveelheid zuurstof bepaalde, die noodig was, om phosphorus in phosphorzuur te doen overgaan. Na hem deden THÉNARD, ROSE, DULONG, DAVY, BERZELIUS en anderen hieromtrent proeven.

Volgens LAVOISIER zouden 100 deelen phosphorus 154 deelen zuurstof ter vorming van phosphorzuur noodig hebben. Stelt men H = 1, zoo is dus het aeq. van phosphorus ongeveer = 26, en 324,675 voor O = 100.

DAVY (1) deed, gelijk LAVOISIER, vele onderzoekingen omtrent de zamenstelling van het phosphorzuur; hij verkreeg voor aeq. van phosphorus het cijfer 327,5. Zooals wij reeds bij de zwavel vermeldde, meende DAVY, dat ook de phosphorus hydrogenium en oxygenium bevatte, derhalve een zamengesteld ligchaam was. Het oxygenium zou de oorzaak zijn van de veranderlijke eigenschappen van dit element, b. v. van de verschillende kleuren, waaronder dit ligchaam voorkomt.

GAY-LUSSAC en THÉNARD hebben op dezelfde wijze, als zij dit bij de zwavel gedaan hadden, aangetoond, dat de meening van DAVY onjuist was, wat het zuurstofgehalte bij den phosphorus aangaat. Zij gingen het volumen hydrogenium-phosphoratum na, hetwelk verkregen werd door op het phosphureet van kalium, afkomstig van de reactie van dit gas op kalium, warm water te doen inwerken, zij verkregen een volumen, gelijk aan dat, waarvan zij waren uitgegaan. Zij hielden het evenwel, gelijk wij bij de zwavel zagen, voor niet twijfelachtig, dat de phosphorus eene kleine hoeveelheid waterstof zou bevatten, gelijk de proeven van BERTHOLLET schenen aan te toonen. Bij verbranding van phosphorus in zuurstof verkregen zij de volgende uitkomsten (2):

| | |
|-------------------|----------|
| Phosphorus . 25 | 42,372 |
| Zuurstof . . . 34 | 57,628 |
| | <hr/> |
| | 100,000. |

DAVY beschouwde in 1810 nog het phosphorzuur als bestaande uit 1 aeq. phosphorus en 3 aeq. zuurstof, wat, voor $H = 1$, voor het aeq. van den phosphorus = 16,5 zoude geven, volgens de genoemde zamenstelling van phosphorzuur (34 O op 25 Ph). Berekent men het aeq. van phosphorus voor zuurstof = 100, en neemt men voor de zamenstelling van het phosphorzuur aan 1 aeq. phosphorus op 5 aeq. zuurstof, zoo verkrijgt men het cijfer 367,64.

BERZELIUS ging in 1811 de zamenstelling na van eenige phosphorzuren zouten (3), om daardoor de verhouding van de hoeveelheid zuurstof van het phosphorzuur tot die der basis te leeren kennen.

Hij ging uit van phosphas barytae, loste 4 gram hiervan op in salpeterzuur en praecipiteerde de oplossing met sulphas potas-

(1) Ann. de chim. 1810. Tom. 73.

(2) Ann. de chim. Tom. 76.

(3) And. de chim. Tom. 80.

sae. Hij verkreeg 4,397 gram sulphas barytae, hetwelk volgens hem 2,888 zuiver baryt bevat. De phosphas barytae heeft derhalve de volgende samenstelling :

| | | |
|---------------------|--------------|--------------|
| Acidum phosphoricum | 27,8 | 100 |
| Baryt | 72,2 | 259,7 |
| | <u>100,0</u> | <u>359,7</u> |

Voor de samenstelling van phosphas plumbi vond hij :

| | | |
|---------------------|----------------|---------------|
| Acidum phosphoricum | 20,809 | 100 |
| Loodoxyde | 79,191 | 380,56 |
| | <u>100,000</u> | <u>480,56</u> |

Bij deze analyse was hij uitgegaan van eene bepaalde hoeveelheid lood, hetwelk in salpeterzuur werd opgelost; daarop praecipiteerde hij de oplossing met phosphas ammoniae. Hij neemt aan, dat 0,385 gr. zuurstof noodig is ter oxydatie van 5 gr. lood tot loodoxyde.

100 Deelen zwavelzuur nu worden door 191,427 d. baryt en 279 d. loodoxyde verzadigd; 100 d. phosphorzuur door 259,7 d. baryt en 380,56 d. loodoxyde. Wij zien derhalve, dat de resultaten, door berekening gevonden, bijkans volkomen worden bevestigd, want $191,427 : 259,7 = 279,7 : 379,45$.

Daar 380,56 d. loodoxyde 27,21 d. zuurstof bevatten, gaf BERZELIUS voor de samenstelling van het phosphorzuur op :

| | |
|----------------------|--------------------------|
| Phosphorus | 45,58 |
| Zuurstof | $27,21 \times 2 = 54,42$ |

Het aeq.-gewicht van den phosphorus zou dus zijn = 418,79.

Volgens ROSE zou dit zuur echter de volgende samenstelling hebben :

| | |
|----------------------|----------------|
| Phosphorus | 47,162 |
| Zuurstof | 52,838 |
| | <u>100,000</u> |

Hij verkreeg deze uitkomst, door 5 grein phosphorus te oxyderen. Het aeq.-gewicht is derhalve volgens hem = 389,51.

Eene andere proef, waarin ROSE 50 grein phosphorus met salpeterzuur oxydeerde en daarna met loodoxyde verbond, gaf hem 481 grein phosphas plumbi. Eene analyse omtrent de samenstelling van dit phosphaat had hem gegeven 22,3 d. phosphorzuur op 77,7 d. loodoxyde. BERZELIUS betwijfelt de juistheid van deze twee analyses, daar het phosphorzuur bij berekening volgens de eerste, minder dan de helft aan zijn gewicht zuurstof bevat, en volgens de laatste juist de helft.

Vergelijken wij de analyses van BERZELIUS en ROSE (1) met die van LAUGIER (2) van phosphas plumbi, dan bemerken wij nog al aanmerkelijke verschillen; volgens LAUGIER namelijk is de zamenstelling bij analyse :

| | |
|---------------------------|-----|
| Acidum phosphoricum . . . | 17 |
| Loodoxyde | 82. |

Bij synthese :

| | |
|---------------------------|-----|
| Acidum phosphoricum . . . | 15 |
| Loodoxyde | 85. |

Wij kunnen hier nog eenige analyses van KLAPROTH (3) vermelden van den phosphas plumbi, welke in de natuur voorkomt. Hij onderzocht er vier verschillende soorten van, welke evenwel een weinig ijzerchloride hielden. Trok hij het gewigt hiervan af, zoo verkreeg hij voor de zamenstelling dezer vier verschillende soorten van natuurlijken phosphas plumbi :

| | Phosphorzuur. | Loodoxyde. |
|-----------------|---------------|------------|
| | 100 | + 398,27 |
| | 100 | + 405,79 |
| | 100 | + 426,73 |
| | 100 | + 444,44 |
| Gemiddeld = 100 | | + 418,82. |

Houdt dus volgens BERZELIUS loodoxyde 7,15 perc. zuurstof en het zuur de dubbele hoeveelheid van de basis, zoo zou volgens KLAPROTH het phosphorzuur bestaan uit :

| | |
|----------------------|--------|
| Phosphorus | 100 |
| Zuurstof | 149,3. |

Aeq.-gew. derhalve van den phosphorus volgens KLAPROTH 334,89

In 1813 werd door VOGEL (4) de vraag behandeld, of de phosphorus kool bevatte; bij de analyse van phosphorzuur door oxydatie van den phosphorus is het duidelijk, dat dit punt van het grootste gewigt was.

HELLER, PELLETIER, BRUGNATELLI en eenige andere scheidkundigen waren van meening, dat de phosphorus kool in zich hield. Door verhitting van phosphorus in eenen zilveren lepel

(1) Journal der Chemie und Physik. B. 2. S. 318.

(2) Ann. de chim. T. 79. Ann. du Muséum, T. 6. p. 163.

(3) Journal für Chemie und Physik. B. 17.

(4) Ann. de chim. T. 85.

verkreëg men een zwart poeder; VOGEL hield dit echter voor een phosphuretum argenti, gemengd met het roode phosphorusoxyde en phosphorzuur.

Reeds PROUT meende, dat het roode overblijfsel, hetwelk men bij de zuivering van den phosphorus verkrijgt en in de zeemlederen lap overblijft, eene verbinding van phosphorus met kool is. BERTHOLLET (1) verkreeg bij destillatie van doorschijnenden phosphorus een zwart poeder; hij scheen ook te meenen, dat de phosphorus kool bevat. JUCH (2) beweert, insgelijks uit den gelen phosphorus, door middel van chloor, kool verkregen te hebben.

THÉNARD (3) houdt het er voor, dat de phosphorus steeds eene zekere hoeveelheid kool bevat, en dat het niet mogelijk is, dezen daarvan geheel te zuiveren. Het zoogenaamde roode phosphorusoxyde houdt hij slechts voor eene verbinding van phosphorus met kool. Bij langzame oxydatie zou dit roode ligchaam behalve phosphorzuur, insgelijks koolzuur geven; bij sterke oxydatie phosphorzuur en phosphuretum carbonii.

VOGEL deelt de meeningen van genoemden scheikundige niet; hij neemt het bestaan van het roode phosphorusoxyde aan, en zegt, dat hoewel hij bij de eerste destillatie een ligchaam verkreeg, hetwelk een weinig koolhoudend en bruin gekleurd was, de tweede destillatie hem zuiveren phosphorus gaf.

Hij houdt dit oxyde voor hetzelfde als het roode ligchaam, dat BOECKMANN ontdekte, en door de inwerking van licht op witten phosphorus ontstaat. Door verbranding verschafte hij zich daarvan eene grootere hoeveelheid. Het smelt op eene temperatuur boven de kookhitte, verbrandt langzaam met geelachtige vlam; zijn spec. gewigt is geringer dan dat van phosphorzuur. Dit roode ligchaam houdt volgens VOGEL geene kool.

In hetzelfde jaar toonde hij door eene menigte van proeven aan, dat er niet, zooals THÉNARD meende, bij langzame oxydatie van phosphorus koolzuur gevormd werd; van den phosphorus, welken hij aanwendde, verkreeg hij nimmer koolzuur.

THÉNARD kwam echter van zijne vroegere meening terug (4),

(1) Statique chimique, T. 2. p. 107.

(2) Ann. de chim. T. 29. p. 221.

(3) Ann. de chim. et de ph. T. 81. p. 109. Journ. f. Ch. und Ph. B. 4. S. 212.

(4) Annales de chimie. Tom. 85. 1813.

en werd het met VOGEL eens, dat men zuiveren phosphorus kon verkrijgen. Hij ging de samenstelling na van het phosphorigzuur, en gebruikte daarvoor eene soort van phosphorus, welke nabij 60° of 70° verhit en eensklaps bekoeld, zwart werd. Bij destillatie verloor de phosphorus, welke hij voor zijne proeven aanwendde, deze eigenschap niet.

Hij bepaalde de samenstelling van het acid. phosphorosum door de hoeveelheid zuurstof na te gaan, welke noodig is, om eene zekere hoeveelheid phosphorus te verbranden. In een buisje met kwik gevuld, werd voor een derde gedeelte lucht gedaan, terwijl men temperatuur en barometerstand in aanmerking nam, daarop deed hij er een gedroogd cylindertje phosphorus in. Vervolgens werd er een laagje water van ongeveer 4 mm. en nagenoeg zoo-veel zuurstof als dampkringslucht ingebracht. Naarmate de phosphorus verminderde, werd er voor de verbruikte zuurstof nieuwe bijgevoegd. THÉNARD werkte met 1 tot 2 gram. Het overblijvende gasmengsel analyseerde hij door middel van waterstofgas, met den eudiometer van VOLTA. De proef duurde 15 tot 18 dagen. Hij vond:

| | | |
|----------------------|--------|-------------------|
| Phosphorus | 100 | } Phosphorigzuur. |
| Zuurstof | 110,39 | |

Het phosphorzuur zou dus, volgens de wet van BERZELIUS voor de samenstelling der geoxydeerde lichamen, bevatten: 165,58 (110,39 + 55,195. Aeq. dus van den phosphorus = 271,76. De samenstelling van phosphorzuur is nu volgens:

| | THOMSON. | DAVY. |
|----------------------|----------|----------|
| Phosphorus | 100 | 100 |
| Zuurstof | 163,4 | 153 (1). |

Het cijfer door THOMSON gevonden zou dus de meeste overeenkomst er mede hebben.

BERZELIUS begon in het jaar 1816 (2) eene reeks van onder-

(1) Journal für Chemie und Physik. B. 7. 1813. Phil. Trans. 1812. Part. 3. Voor de samenstelling van het hydrogenium phosphoratum vond hij 4,5 hydrogenium op 22,5 d. phosphorus. Den phosphorus verbrandde hij boven kwik in eene omgebogene buis; hij vond dat 1 gr. phosphorus $4\frac{1}{2}$ cub. duim zuurstof opneemt, waaruit zou volgen, dat het phosphorzuur uit 20 d. Ph en 30,6 O bestaat. Aeq. dus volgens deze analyse = 326,79.

(2) Annales de chimie et de phys., 2 Serie. Tom. 2. Mémoires de la Société d'Arceuil. 3. Journal für Chemie und Physik. B. 23.

zoekingen omtrent de zamenstelling van phosphaten en phosphiten, om daardoor tevens die van het phosphorzuur en phosphorigzuur te leeren kennen. Ongeveer te gelijker tijd hield THOMSON zich met deze onderzoekingen bezig, en wel vooral met de phosphaten van kalk. Hij nam naar aanleiding van zijne analyses aan, dat het phosphorzuur bestond uit 2 aeq. zuurstof = 200 en 1 aeq. phosphorus = 163,4.

BERZELIUS hield het voor noodzakelijk, deze analyses met de grootst mogelijke naauwkeurigheid te verrigten. De phosphorus, zegt hij, was het eerste ligchaam, waarvan men met juistheid de capaciteit voor de zuurstof had bepaald, en toch is het moeilijk, om eenigzins naauwkeurige onderzoekingen daaromtrent te doen.

Volgens hem zou de zuurstof van phosphorigzuur tot die in phosphorzuur staan als 2:3; doch zijne oude proeven, waaruit hij dit besloot, hield hij voor onjuist.

BERZELIUS ging bij deze nieuwe analyses uit van zuiver acidum phosphoricum en neutraliseerde dit met ammoniak in overvloed; hij dampte zoolang uit, tot de vloeistof het lakmoesvocht bijna onzichtbaar rood kleurde.

Voor de zamenstelling van neutralen phosphas barytae verkreeg hij :

| | | |
|---------------------------|-------|---------|
| Acidum phosphoricum . . . | 31,8 | 100 |
| Baryt | 68,2 | 214,46 |
| | 100,0 | 314,46. |

De hoeveelheid zuurstof van 124,46 baryt is = 22,518.

Hij had phosphas ammoniae bij chloorbaryum gedaan, het praecipitaat goed uitgewasschen en vervolgens gegloeid. 7,5 Gr. hiervan waren in verdund salpeterzuur opgelost, en de oplossing daarna met zwavelzuur behandeld; hij verkreeg 7,798 gr. sulphas barytae, dus 5,115 gr. zuivere baryt, wanneer hij namelijk in dit zout 65,6 p. c. zwavelzuur aannam.

Eene andere analyse gaf hem :

| | |
|---------------------------|--------|
| Acidum phosphoricum . . . | 100 |
| Baryt | 214,4 |
| | 314,4. |

Hij analyseerde de kristallen, welke hij verkregen had door neutralen phosphas barytae in phosphorzuur op te lossen en verkreeg van twee grammen van dit zuur phosphaat 0,22 gr. water

en 1,4165 sulphas barytae; eene andere proef gaf hem 1,413; derhalve is de zamenstelling van dit zout :

| | | |
|---------------------------|---------------|----------------|
| Acidum phosphoricum . . . | 47,8 | 100 |
| Baryt | 52,2 | 107,11 |
| | <u>100,0.</u> | <u>207,11.</u> |

107,11 D. baryt houden 11,246 d. zuurstof.

Een sub-phosphas barytae gaf hem :

| | | |
|---------------------------|---------------|---------------|
| Acidum phosphoricum . . . | 39,13 | 100 |
| Baryt | 60,87 | 155,5. |
| | <u>100,00</u> | <u>255,5.</u> |

155,5 baryt bezitten 16,327 zuurstof, dus $1\frac{1}{3}$ maal zooveel als in het vorige phosphaat.

Hij vond voor de zamenstelling van het neutrale phosph. van lood :

| | |
|---------------------------|------|
| Acidum phosphoricum . . . | 100 |
| Loodoxyde | 314. |

314 D. loodoxyde houden 22,44 d. zuurstof, hetgeen met de analysen der neutrale baryt-phosphaten overeenkomt. Voor die van het zure phosphaat.

| | | |
|---------------------------|----------------|---------------|
| Acidum phosphoricum . . . | 30,269 | 100 |
| Loodoxyde | 69,731 | 230,6 |
| | <u>100,000</u> | <u>330,6.</u> |

230,6 Houden 16,48 d. zuurstof. Voor die van het basische phosphaat :

| | | |
|-----------------------------|---------------|-------------|
| Acidum phosphoricum | 17,48 | 100 |
| Loodoxyde | 82,52 | 472 |
| | <u>100,00</u> | <u>572.</u> |

472 Loodoxyde houden 33,82 zuurstof.

Het phosphaat van zilveroxyde gaf hem :

| | | |
|---------------------------|----------------|----------------|
| Acidum phosphoricum . . . | 17,025 | 100 |
| Zilveroxyde | 82,975 | 487,38 |
| | <u>100,000</u> | <u>587,38.</u> |

487,38 Houden 33,75 d. zuurstof, waaruit volgt, dat dit zout een sub-phosphaat is, overeenkomende met den sub-phosphas plumbi. Een soda-phosphaat gaf :

| | | |
|-----------------------------|---------------|-------------|
| Acidum phosphoricum | 53,48 | 100 |
| Soda | 46,52 | 87 |
| | <u>100,00</u> | <u>187.</u> |

87 Deelen soda houden 22,32 zuurstof, hetwelk derhalve gelijk

is aan de hoeveelheid zuurstof, welke men aantrof in de onzijdige phosphaten van baryt en lood.

BERZELIUS zegt: »wanneer men de verschillende verzadigings-capaciteiten van het phosphorzuur nagaat, zoo ziet men, dat zij uitsluitend overeenkomen met de voorstelling, dat het zuur driemaal de hoeveelheid zuurstof van de basis bezit in de onzijdige zouten, tweemaal in de sub-phosphaten en zesmaal in de bi-phosphaten.» De verhouding echter van de zuurstof van basis en zuur volgde volgens hem niet de gewone reeks, en kwam daarenboven niet overeen met het zuurstofgehalte van het phosphorzuur, hetwelk de proef gaf.

Daarom onderzocht BERZELIUS de zamenstelling van het phosphorzuur nogmaals met de meeste zorg, en maakte gebruik van eene eigenschap, welke de phosphorus bezit, om zekere metalen uit hunne oplossingen in zwavelzuur of zoutzuur te herleiden, ten einde de hoeveelheid geoxydeerden phosphorus met die van het herleide metaal te vergelijken.

Hij ging het eerst uit van cuprum ammoniacum, doch de proef kon geene goede uitkomst verschaffen, daar het koper slechts gedeeltelijk als metaal, voor het andere gedeelte als oxydule gereduceerd werd. Zijne proef met sulphas cupri mislukte om dezelfde reden.

Eindelijk nam hij eene ammoniakale oplossing van chloorzilver. Het zilver werd gemakkelijk door den phosphorus herleid; na met ammoniak en daarna met kokend water goed te zijn uitgewasschen, werd het gegloeid en gewogen. Zijne vier proeven gaven hem cijfers, die weinig van elkander afwijken voor de zamenstelling van het phosphorzuur:

| | Minimum. | Maximum. |
|-------------------|----------|----------|
| Phosphorus . . . | 100 | 100 |
| Zuurstof. | 118 | 121. |

Proeven, welke hij met goud-chloride in het werk stelde, gaven hem:

| | Minimum. | Maximum. |
|-------------------|----------|----------|
| Phosphorus . . . | 100 | 100 |
| Zuurstof. | 117 | 119,8. |

Deze laatste herhaalde hij echter op eene andere wijze, daar hij opgemerkt had, dat de oxydatie slechts bij koking der vloeistof volkomen kon geschieden. Deze wijze was de volgende: hij nam

een stuk van eene barometerbuis, aan het eene einde toegeblazen, en blies aan het gesloten einde een glazen haakje, zoodat deze buis aan eenen platinadraad omgekeerd kon opgehangen worden. In deze buis bragt hij eenige stukjes gedestilleerden phosphorus, liet deze door middel van een alcohol-vlam smelten en verhitte ze eenigen tijd tot de kook-temperatuur, om alle vochtigheid te verwijderen; daarna deed hij de buis dicht en plaatste deze in een glas, dat met warm water gevuld was en liet den phosphorus langzaam bekoelen. Het phosphorus-oxyde, hetwelk met den phosphorus gemengd was, had nu tijd genoeg, om naar den oppervlakte van den gesmolten phosphorus te gaan. Hij volgde deze wijze van werken, ten einde phosphorus aan te wenden, welke volkomen vrij was van phosphorusoxyde.

Daarop bragt hij de buis met phosphorus in een mengsel van ijs en zout, ten einde den phosphorus bros en breekbaar te maken; brak de buis op de plaats, waar de phosphorus was, door midden, zoodat deze tegelijk met de buis in tweeën gebroken werd, en woog het ondereinde der barometerbuis met den phosphorus, welke daarin bevat was. Onder het wegen, dat slechts ééne halve minuut ongeveer duurde, werd het gewigt van den phosphorus niet veranderd. Daarop werd het in eene goudoplossing gebragt, welke eene temperatuur had, die den phosphorus dadelijk deed smelten; het resultaat was derhalve, dat de phosphorus op den bodem van het glas viel, waarin de goudoplossing was, zonder in aanraking geweest te zijn met de lucht. Het glazen buisje werd er uitgenomen, gewasschen en gedroogd; daarna werd het gewigt er van bepaald, waardoor dus dat van den verbruikten phosphorus bekend was.

De goudoplossing was van zeer zuiver goud gemaakt, hetwelk men in koningswater had opgelost. De oplossing was tot droogwordens toe uitgedampt en het chloride wederom in water opgelost, hetwelk een wit poeder van proto-chloruretum auri achter liet. Verhitte hij dit poeder, zoo werd het gereduceerd tot goud en goud-chloride, derhalve was al het salpeterzuur verjaagd. Hij deed zoutzuur bij de waterige oplossing en filtreerde.

De phosphorus reduceerde het zout bij 50° C.; nadat deze geoxydeerd was, liet hij de vloeistof een half uur koken, waardoor eene nieuwe hoeveelheid goud gepraecipiteerd werd; eindelijk

bleef de vloeistof geel en helder. Het gereduceerde goud werd goed uitgewasschen en zoolang, dat nitras argenti geen praecipitaat meer vormde in het waschwater.

BERZELIUS deed op deze wijze twee proeven :

a). 0,829 Gr. Ph reduceerden 8,714 gr. goud, overeenkomende met 1,0526 gr. zuurstof (100 d. Au verbinden zich met 12,08 d. O); voor 100 Ph dus 126,99 d. zuurstof.

b). 0,754 Gr. Ph reduceerden 7,93 gr. goud, overeenkomende met 0,9579 gr. zuurstof, dus op 100 d. Ph 127,04 d. zuurstof.

De overblijvende goudoplossing werd op eene donkere plaats bewaard; er praecipiteerde nog eene kleine hoeveelheid goud.

BERZELIUS nam om die reden sulphas argenti en zocht op die wijze het zuurstofgehalte van het phosphorzuur te bepalen.

c). Hij ging uit van zeer zuiveren sulphas argenti en loste dit zout in water op; daarna bragt hij er een bepaald gewigt aan phosphorus in. De reductie begon bij eene bepaalde temperatuur; eens aangevangen, ging zij snel voort, want zij verhoogde de temperatuur van het mengsel. Een kwartier uurs liet hij de vloeistof koken, en scheidde toen het zilver af, hetwelk hij eerst met verdund zwavelzuur en vervolgens met eene geconcentreerde ammoniakoplossing wasschte, totdat zoutzuur geen praecipitaat meer gaf in het waschwater; het zilver werd gedroogd en gegloeid. 0,8115 D. phosphorus herleidden 13,98 gr. zilver, overeenkomende met 1,041 gr. zuurstof; derhalve op 100 d. Ph 128,17 d. zuurstof.

Het laatste cijfer, 128,17, komt het meest overeen met de verzadigingscapaciteit van het phosphorzuur, hetwelk door de voorlaatste proef gevonden was. Volgens b en c is het phosphorzuur dus alzoo zamengesteld:

| | b. | c. |
|------------------|---------------|----------------|
| Phosphorus . . . | 44,05 | 100 |
| Zuurstof . . . | 55,95 | 128,17 |
| | <u>100,00</u> | <u>227,04</u> |
| | | <u>100,000</u> |
| | | <u>128,17</u> |

Vergelijkt men nu deze getallen, door de proef gevonden, met de verbindingen van phosphorzuur met bases, zoo vindt men, dat de zuurstof van het zuur bij sommige phosphaten vijfmaal die is van de basis, want $11,25 \times 5 = 56,2$.

Bij andere phosphaten vond BERZELIUS echter geene verbindingen, in welke de zuurstof van het zuur een veelvoud is van die van

de basis in een geheel getal. Alleen door in phosphorus zuurstof aan te nemen, kon men tot eene verhouding in geheele getallen geraken; hij kon voor de zamenstelling dier zouten niet die veelvouden vinden, welke hij meende, dat bij andere zouten alleen werden aangetroffen. Wat de verhouding betreft, tusschen de zuurstof van phosphorzuur en die van phosphorigzuur, deze moest zijn als 5 : 3, zoo men in phosphorus geene zuurstof aannam.

DAVY meende vroeger gevonden te hebben, dat in het phosphorzuur de phosphorus met tweemaal zoo veel zuurstof verbonden was, als in het phosphorigzuur. GAY-LUSSAC schijnt volgens zijne proeven omtrent de verbindingen van phosphorus met iodium, aan te nemen, dat de verhouding is als 2 : 3; niemand, had tot nog toe tot resultaat verkregen 3 : 5.

Daarom deed BERZELIUS nogmaals eene zooveel mogelijk nauwkeurige analyse van de vaste verbinding van chloor en phosphorus (volgens BERZELIUS toenmaals nog beschouwd als zamengesteld te zijn uit acidum muriaticum en phosphoricum). Een stroom chloor (acidum oxy-muriaticum) liet hij strijken over de vloeistof, welke men verkrijgt, door phosphorus over verhit calomel te doen gaan. Hij verwarmde die vaste stof, ten einde te verjagen, wat er nog van de vloeistof in mogt overgebleven zijn. Van eene onbepaalde hoeveelheid nu van dit vaste ligchaam ging hij uit, en bragt het met de noodige voorzigtigheid in aanraking met water, zoodat er geen zoutzuur als gas kon ontwijken. Daarop deed hij in de vloeistof eenig acidum nitricum, en vervolgens nitras argenti in overvloed; het chloorzilver werd afgescheiden, gewasschen en gedroogd.

De overblijvende vloeistof werd daarop geneutraliseerd en phosphas argenti als een geel poeder gepraecipiteerd, welke door toevoeging van eene nieuwe hoeveelheid nitras argenti vermeerderde. Daarop filtreerde hij de vloeistof en ten einde zeker te zijn, dat de vloeistof geen phosphas argenti meer in oplossing hield, werd deze zwak ammoniakaal gemaakt, zonder dat er eenige troebeling waargenomen werd. Het praecipitaat werd gewasschen en sterk gedroogd bij eene temperatuur, waarbij de phosphas argenti begon te smelten. Hij verkreeg 3,4 gr. phosphas argenti en 5,788 gr. murias argenti (chloorzilver), hetwelk overeenkomt met 3,492 acidum phosphoricum en 1,1026 gr. acidum

muriaticum (hydro-chloricum). Zooals wij reeds zeiden, beschouwde BERZELIUS deze vaste verbinding als zamengesteld te zijn uit acidum muriaticum en acidum phosphoricum; het geanalyseerde ligchaam bestond dus uit:

| | | |
|---------------------------|--------|----------|
| Acidum muriaticum . . . | 65,55 | 100 |
| Acidum phosphoricum . . . | 34,45 | 52,512 |
| | 100,00 | 152,512. |

De formule is: $\text{PhCl}^5 = \text{PhO}^5 + 5\text{MuO}^2$.

Gas acidum oxy-muriaticum (chloor) hield volgens BERZELIUS 29,454 d. zuurstof op 100 d. acidum muriaticum; acidum phosphoricum is derhalve zamengesteld uit:

| | | |
|--------------------|---------|---------|
| Phosphorus . . . | 23,0580 | 100 |
| Zuurstof | 29,454 | 127,74 |
| | 52,5120 | 227,74. |

Het aeq.-gewicht van phosphorus is derhalve = 391,67.

Tegenwoordig zou men de samenstelling van den chloorphosphorus aldus uitdrukken:

| | | | |
|----------------------|---|-------------------------------|----------|
| Chloor | { | Acidum muriaticum . . . 65,55 | } 75,696 |
| | | Zuurstof 10,146 | |
| Phosphorus | | 24,304 | |
| | | 100,000. | |

BERZELIUS maakte voorts ook gebruik van de vloeibare verbinding van phosphorus met chloor, om de samenstelling van het phosphorigzuur te leeren kennen.

Hij nam eene bepaalde hoeveelheid van deze vloeistof, welke hij ten tweeden male met eene kleine hoeveelheid phosphorus gemengd, gedestilleerd had. Het glazen fleschje, waarin de vloeistof was, werd in een glas geplaatst, hetwelk zuiver water bevatte; dit glas werd daarop volkomen gesloten, zoodat het gas, dat ontwikkeld mogt worden, wanneer de vloeistof met het water in aanraking kwam, onmogelijk kon ontsnappen. 2,257 van deze vloeibare chloorphosphorus-verbinding gaven 0,046 gr. ingemengden phosphorus, zoodat $2,257 - 0,046 = 2,211$ het gewigt is der beide zuren (acidum muriaticum + acidum phosphorosum, want $\text{PhCl}^3 = \text{Ph} + (3\text{MuO}^2 + \text{O}^3)$). Daarna werd de vloeistof met acidum nitricum behandeld en gepraecipiteerd met nitras argenti; het gewigt aan gesmolten chloorzilver was = 6,915 gr., hetwelk overeenkomt met 1,318 gr. acidum muriaticum, dat op zijne beurt met 0,3882 d.

zuurstof, in acidum phosphorosum bevat, overeenstemt 2,211 Gr. van het dubbelde zuur zijn dus zamengesteld uit:

| | |
|-------------------------------|--------------|
| Acidum muriaticum | 1,318 |
| Acidum phosphorosum | 0,893 |
| | <u>2,211</u> |

of

| | |
|---|--------------|
| Chloor (acidum muriaticum + zuurstof) | 1,706 |
| Phosphorus | 0,505 |
| | <u>2,211</u> |

Het phosphorigzuur zou hiernaar zamengesteld zijn uit:

| | | |
|----------------------|----------------|---------------|
| Phosphorus | 56,524 | 100 |
| Zuurstof | 43,476 | 76,95 |
| | <u>100,000</u> | <u>176,92</u> |

In eene tweede proef gaf 1,8025 gr. van het dubbele zuur met water behandeld 0,056 gr. ingemengden phosphorus; het dubbelzuur woog derhalve 1,7465. Het gaf 5,47 gr. murias argenti (chloorzilver), hetgeen 1,042 acidum muriaticum bevat (anhydrisch zoutzuur); derhalve bevat 0,704 gr. acidum phosphorosum 0,3069 zuurstof. 1,7465 Gr. van het dubbele zuur bestaat volgens deze proef uit:

| | |
|----------------------|---------------|
| Chloor | 1,3489 |
| Phosphorus | 0,3976 |
| | <u>1,7465</u> |

En het phosphorigzuur is dus zamengesteld uit:

| | |
|----------------------|---------------|
| Phosphorus | 100 |
| Zuurstof | 77,28 |
| | <u>177,28</u> |

Het verschil met de vorige analyse is gering.

DAVY geeft 76,5 zuurstof op 100 d. phosphorus aan, hetgeen derhalve met deze cijfers bijna overeenkomt. En $3:5 = 76,9:128,166$; hetgeen het zuurstofgehalte is van het phosphorzuur, volgens de eerste proef met PhCl^3 .

Zooals BERZELIUS de samenstelling had nagegaan van vele phosphaten, zoo deed hij dit insgelijks van eenige phosphiten, waardoor men ook tot de juiste samenstelling van het acidum phosphorosum zou kunnen opklimmen, wanneer de constitutie dier zouten bekend is.

Hij ging uit a) van 2 gr. phosphis plumbi, welke in het

luchtledige gedroogd was, en ontleedde dezen door zwavelzuur; den phosphis plumbi had hij bereid, door de vloeibare chloorphosphorus-verbinding met water te behandelen, te neutraliseren en er een loodzout bij te doen; het praecipitaat werd met kokend water goed uitgewasschen.

De hoeveelheid sulphas plumbi, welke hij verkreeg van 2 grammes phosphis plumbi, was 2,108 gr., derhalve bevat het 77,69 perc. loodoxyde. b). 2 Gr. loste hij op in salpeterzuur, dampte de oplossing tot droogwordens toe uit en gloeide dezelve; gewigt aan sulphas plumbi 2,044 gr. c). 1,99 Van dit laatste (eene verbinding derhalve van phosphorzuur en loodoxyde) werd met zwavelzuur behandeld; hij verkreeg 2,061 gr. sulphas plumbi, overeenkomende met 1,517 gr. loodoxyde; 100 d. phosphis plumbi houden dus 76,23 loodoxyde. De analyse van neutralen phosphas plumbi gaf 76 perc. loodoxyde; de phosphis plumbi geeft derhalve bij oxydatie insgelijks dit neutrale zout. Trekt men de zuurstof van phosphas plumbi af, welke phosphis plumbi noodig had ter oxydatie, zoo is de samenstelling van den phosphis plumbi:

| | | |
|-------------------------------|---------------|---------------|
| Acidum phosphorosum | 19,78 | 100 |
| Lodoxyde | 80,22 | 405,59 |
| | <u>100,00</u> | <u>505,59</u> |

Het loodoxyde bevat 29 d. zuurstof, en wij zagen dat de proef voor het zuurstofgehalte van het acidum phosphorosum gaf 43,476, dus ongeveer $= 29 \times 1\frac{1}{2}$. De samenstelling van het zout met het krystalwater is:

| | |
|-------------------------------|---------------|
| Acidum phosphorosum | 19,16 |
| Oxydum plumbi | 77,69 |
| Water | 3,45 |
| | <u>100,00</u> |

Volgens a). toch gaven 2 gr. phosphis plumbi 77,69 perc. loodoxyde, hetwelk met 19,16 acidum phosphorosum moet verbonden zijn; het overige is krystalwater.

De zuurstof van de basis vindt men gelijk aan het dubbele van die van het water, want 3,15 d. water houden 2,78 d. zuurstof; 77,69 loodoxyde 5,555 zuurstof, terwijl $2,78 \times 2 = 5,36$ is. 19,16 Acidum phosphorosum moeten 5,55 d. zuurstof noodig hebben, om phosphorzuur te worden; 2 gr. phosphis plumbi hebben dus door salpeterzuur, na uitdrijving van het water, 0,0476 gr.

in gewigt moeten toenemen, hetgeen met de proef b overeenkomt.

Voor de samenstelling van neutralen phosphis barytae vond hij :

| | |
|-------------------------------|---------------|
| Acidum phosphorosum | 24,31 |
| Baryt | 67,24 |
| Water | 8,45 |
| | <hr/> 100,00. |

67,24 Houden 7,06 zuurstof; 8,45 water 7,4 zuurstof.

2 Gr. phosphis barytae gaven hem 1,9597 phosphas barytae, en 1,9597 van dit laatste zout gaf hem 2,0597 sulphas barytae, welke 1,3448 gr. baryt bevat.

THOMSON was te gelijker tijd met BERZELIUS bezig, om de constitutie der phosphorzuren zouten en van het phosphorzuur zelf, na te gaan. Hij vond, dat 100 d. phosphorus zich verbonden met 121,28 d. zuurstof tot phosphorzuur. Het zuur zou volgens hem 2 aeq. zuurstof en één aeq. phosphorus houden; stelt men dus $O=10$, zoo verkrijgt men voor het aeq.-gewicht van phosphorus 16,34. Hij vergat, dat er nog twee oxydatie-trappen onder het phosphorzuur bestonden.

Uit de analyses van BERZELIUS, wat de phosphaten en phosphiten betreft, alsook uit de uitkomsten, verkregen door de proc. samenstelling langs andere wegen te bepalen, blijkt, dat de zuurstof van het phosphorigzuur, staat tot die van het phosphorzuur, als 3:5. Voor het aeq.-gewicht van den phosphorus verkrijgt BERZELIUS dus, door 128,17 als het zuurstofgehalte van het phosphorzuur op 100 d. phosphorus aan te nemen, het cijfer 390,12, in plaats van 163,4, zooals THOMSON. THOMSON verkrijgt echter voor aeq.-gewicht van den phosphorus 412,26, zoo men 5 aeq. zuurstof in phosphorzuur aanneemt.

DULONG (1) onderzocht nu de samenstelling van het acidum phosphorosum; hij analyseerde daartoe phosphorus chloruur, hetwelk hij door directe inwerking van chloor op phosphorus bereidde, en vond, dat 100 d. phosphorus zich verbinden met 74,88 zuurstof tot phosphorigzuur. Voor de samenstelling van het phosphorzuur, van de hoogste chloorverbindingen van phosphorus afgeleid, verkreeg hij:

(1) Journal von SCHWEIGGER, B. XVIII, 1816.

| | |
|--------------------|---------------|
| Phosphorus | 100 |
| Zuurstof | 124,8 |
| | <u>224,8.</u> |

Het aeq. van Ph dus = 400,64 volgens de laatstgenoemde analyse.

THOMSON (1) analyseerde daarop phosphorwaterstofgas en vond op één deel waterstof 12 deel phosphorus. Door dit gas in eene buis te oxyderen, meende hij te vinden, dat ter vorming van phosphorzuur dubbel zoo veel zuurstof noodig was, als ter vorming van phosphorigzuur. Het phosphorzuur stelt hij zich nu voor:

| | |
|--------------------|---------------|
| Phosphorus | 100 |
| Zuurstof | 133,3 |
| | <u>233,3.</u> |

MEINECKE zegt te regt, dat THOMSON door zijne verschillende uitkomsten, wat de zamenstelling van het phosphorzuur aangaat, doet zien, hoe moeilijk het is, de phosphorus-verbindingen met juistheid te onderzoeken. Want THOMSON begint, met voor de zamenstelling van het phosphorzuur op te geven:

| | | |
|--------------------|-----|---|
| Phosphorus | 100 | } Nabijkomende aan de cijfers van LAVOISIER en THÉNARD. |
| Zuurstof | 163 | |

Het aeq. van Ph is dus = 305,87. Daarop:

| | | |
|--------------------|-----|----------------------------------|
| Phosphorus | 100 | } Bijna gelijk aan die van ROSE. |
| Zuurstof | 115 | |

Het aeq. van Ph is = 434,78.

Vervolgens:

| | |
|-------------------|---|
| Phosphorus 100 | } Stemmen bijna overeen met die van BERZELIUS en WOLLASTON. |
| Zuurstof . 121,28 | |

Het aeq. van Ph is = 412,26.

Hij eindigt met het gemiddelde der drie vorigen, als het zuurstofgehalte van het phosphorzuur op 100 d. phosphorus op te geven, namelijk 133,33. Het aeq. van Ph is dus = 375.

DAVY (2) deed in het jaar 1818 eene reeks van onderzoekingen, vooral om aan te toonen, dat het phosphorzuur dubbel zoo veel zuurstof hield als het phosphorigzuur, hetwelk hij vroeger reeds door proeven had willen aantoonen. BERZELIUS en

(1) Journal für Chem. und Phys. Band XVIII; Annal. of Phil. 1816. Aug. p. 87.

(2) Journal von SCHWEIGGER. B. 30. S. 294. 1820. Annales de Chim. et Phys. Tom. 10. 1810. The philosophical Magazine. Dec. 1818.

DULONG waren niet van de meening van DAVY, doch hielden het er integendeel voor, gelijk wij zagen, dat de zuurstof van het phosphorzuur staat tot die van het phosphorigzuur als 5 : 3.

Het zuurstofgehalte van het phosphorzuur is door directe oxydatie hooger gevonden dan dat, hetwelk DULONG gevonden had, door de chloorverbindingen van den phosphorus na te gaan. DAVY meent derhalve, dat er bij de verbranding van phosphorus in zuurstof eene zekere hoeveelheid water gevormd wordt, wegens het voorhanden zijn van waterstof in den phosphorus, hetwelk bij de vorming van zouten met aarden en oxyden verjaagd wordt. Bij nader onderzoek vond hij, dat deze waterstof geene fout in de bepaling van de samenstelling van het phosphorzuur kon veroorzaken. Hij liet namelijk phosphorusdampen strijken over gloeienden kalk; deze was in eene buis bevat, welke met een kwikapparaat in verbinding stond; aanwezigheid van waterstof in den aangewenden phosphorus was niet te zien. Een deel van dezen phosphorkalk deed DAVY op een platinaschaaltje en plaatste deze in eene met zuurstof gevulde retort, welke hij verhitte; voor een gedeelte werd deze phosphorzure kalk; waterdamp [was er echter na bekoeling niet te bespeuren. Het waterstofgehalte kon dus de oorzaak niet zijn van het verschil bij directe oxydatie van phosphorus, en de andere gevolgde methoden ter bepaling van de samenstelling van het phosphorzuur. Zijn phosphorus had geene kool bevat, waardoor zijne vorige proeven (1) van die van DULONG en BERZELIUS konden afwijken; daarvan overtuigde hij zich door middel van chloor. De hoeveelheid phosphorus, welke hij voor zijne proeven had aangewend, was welligt te klein geweest, meende hij, en hierin zou de oorzaak van het groote verschil kunnen gelegen zijn. Hij trachtte daarom groote hoeveelheden phosphorkalk te doen oxyderen, daar deze oxydatie langzaam geschiedt en dus minder phosphorus aan de bewerking zou kunnen ontsnappen. Hij nam echter waar, dat er steeds eene zekere hoeveelheid niet geoxydeerd werd. Een andere weg werd derhalve door hem ingeslagen, en wel deze: hij nam eene retort en vulde deze met 5—10 gram phosphorus, trok daarop de buis van de retort uit, zoodat de diameter van de opening ongeveer één millimeter

(1) Journal von SCHWEIGGER, B. 7. (1810). (2) Journal von SCHWEIGGER, B. 36. N. 204. 1820. Annalen der Chem. u. Phys. Tom. 19. 1810.

bedroeg, verhitte de retort en voerde den phosphorusdamp in een met zuurstof gevuld vat. De hoeveelheid verbruikte zuurstof werd gemeten. Het eenige bezwaar, dat nu nog overig bleef was, dat de buis aan het einde wat phosphorus terughield, welke door sterke hitte niet uitgedreven kon worden, zonder de retort te smelten, in welk geval zich wat phosphorzuur met de stof der buis verbond. Doch de fout, welke hierdoor veroorzaakt werd, bleek onbeduidend te zijn.

Op genoemde wijze verrigtte DAVY drie proeven. Bij de eerste ging hij uit van 6 gram phosphorus, bij de tweede van 10 gram en bij de derde insgelijks van 10 gram. Hij verkreeg voor de zamenstelling van het phosphorzuur:

I. Phosphorus . . 100

Zuurstof . . . 135.

II. Phosphorus . . 100

Zuurstof . . . 137,2.

III. Phosphorus . . 100

Zuurstof . . . 131,3.

Als gemiddelde dus op 100 phosphorus 134,5 zuurstof. Aeq. dus van Ph = 371,74.

De phosphorusdamp verbrandde met een sterk licht; slechts aan het einde der buis was eene kleine hoeveelheid phosphorzuur met het glas verbonden. Op deze wijze kan bijna geen phosphorigzuur gevormd worden.

Eene analyse van phosphorus hyperchloride gaf hem voor de zamenstelling van het phosphorzuur op 100 phosphorus, 135 zuurstof. Aeq. van Ph = 370,37.

De toename in gewigt van eene bepaalde hoeveelheid phosphorus nam hij voortdurend waar, terwijl hij dezen met chloor in aanraking bragt. Het phosphorzuur bevat de hoeveelheid zuurstof, welke in het acidum oxy-muriaticum (chloor), zooals men toen meende, voorhanden was.

Ten einde de zamenstelling van het phosphorigzuur te bepalen, veranderde DAVY phosphorus hyperchloride door phosphorus in chloride, hetwelk, met water behandeld, phosphorigzuur geeft. Hij ging uit van 5 gram phosphorus, welchen hij in phosphorus hyperchloride veranderde; daarop deed hij er 5 gram phosphorus bij. In eene retort, welke langzaam verhit werd, deed hij het

mengsel van phosphorus en phosphorus hyperchloride. Het geheel ging in phosphorus chloride, eene kleurlooze vloeistof, over.

Het hyperchloride van phosphorus zou dus eene hoeveelheid phosphorus opnemen, gelijk aan die, welke men behoeft, om dit ligchaam in phosphorus chloride te veranderen. DAVY besluit derhalve hieruit, dat het acidum phosphorosum de helft aan zuurstof van het acidum phosphoricum bevat. Hij deed nog de volgende proeven : hij ging uit van 32,7 phosphorus chloride, door phosphorus en phosphorus hyperchloride gemaakt, loste dit in water op en praecipiteerde met nitras argenti. Hij verkreeg voor de zamenstelling hiervan (chloorgehalte van chloorzilver = 24,5 p. c. berekend) :

| | |
|----------------------|---------|
| Chloor | 24,108 |
| Phosphorus | 8,592 |
| | <hr/> |
| | 32,700. |

Verder verkreeg hij van :

| | |
|-------------------|---------------|
| Phosphorchloride. | Chloorzilver. |
|-------------------|---------------|

| | |
|------|------|
| 18,4 | 54,5 |
|------|------|

| | |
|---|------|
| 6 | 17,1 |
|---|------|

| | |
|------|-------|
| 29,4 | 89,9. |
|------|-------|

Deze analyses komen met elkander overeen. Hij verdunde de vloeistof waarvan hij uitging, wijl anders de nitras argenti door het geconcentreerde phosphorigzuur voor een gedeelte gepraecipiteerd zou worden. Hij meende, dat de fout van BERZELIUS en DULONG, welke ook de zamenstelling van het phosphorigzuur naar de chloorverbinding van den phosphorus bepaald hadden, daarin lag, dat deze scheikundigen op dit gepraecipiteerd worden van nitras argenti, niet opmerkzaam geweest waren.

DAVY keurt de wijze van bereiding af van DULONG, die het phosphoruschloride maakte, door directe inwerking van chloor op phosphorus; hij had het op die wijze nimmer zuiver kunnen bereiden.

Wij gaan nu de zamenstelling van eenige phosphorzuren en phosphorigzure zouten na volgens DAVY. Hij bepaalde, hoeveel potaschhydraat er noodig is, om eene zekere hoeveelheid phosphorzuur te verzadigen, terwijl dit laatste van eene bekende hoeveelheid phosphorus gemaakt was. Hij veranderde den phosphorus in phosphorzuur door directe verbranding in zuurstof.

- I. 18Gr. phosphorus vord. ter verzad. 47 gram potaschhydraat.
 II. 5,7 » » » » » 14,7 » » » »
 III. 5 » » » » » 68 » » » »

Bij de derde proef had DAVY den phosphorus in phosphorus-hyperchloride veranderd, en daarna met potaschhydraat verzadigd.

Deze drie proeven komen met elkander vrij goed overeen.

In het jaar 1847 ging PELOUZE (1) de zamenstelling na van het proto-chloruretum phosphori (PnCl^3). Hij leidde chloor, hetwelk te voren watervrij gemaakt was, over phosphorus. Er werd op deze wijze proto-chloruretum phosphori, maar insgelijks eene kleine hoeveelheid per-chloruretum phosphori, gevormd. Hij behandelde daarom de vloeistof met phosphorus en liet deze gedurende eenige dagen daarmede in aanraking; voegde er een amalgama van tin bij en destilleerde naderhand de vloeistof nogmaals over dit amalgama. Het op deze wijze verkregen proto-chloruretum-phosphori werd gepraecipiteerd met eene zure oplossing van nitras argenti. Als gemiddelde van zijne proeven vond hij, dat 42,74 deelen proto-chloruretum-phosphori noodig waren, om 100 deelen zilver te praecipiteren. Het aeq.-getal van den phosphorus zou derhalve 400,3 zijn.

Er is een bezwaar bij deze wijze van analyseren, namelijk dat er acidum phosphorosum gevormd wordt, door de werking van het water op proto-chlorurerum phosphori, hetwelk op den nitras argenti zou kunnen inwerken. PELOUZE (2) meent, dat dit acidum phosphorosum zeer snel in acidum phosphoricum wordt omgezet.

Na PELOUZE treffen wij nog twee verhandelingen aan ter bepaling van het aeq.-getal van den phosphorus, en wel vooreerst ééne van JACQUELAIN (3) in het jaar 1852. Hij volgde in vele zijner proeven nagenoeg dezelfde wijze van werken als PELOUZE; als ook ging hij de zamenstelling van proto-chloruretum-phosphori na, praecipiteerde met nitras argenti en vormde alzoo chloorzilver. Bij de bereiding van deze chloorverbinding was hij opmerkzaam op vele zaken, die welligt voor de proef bronnen van fouten zouden

(1) Compt. rend. 20. p. 1047. Jahresber. von BERZELIUS B. 26. S. 37.

(2) Zie ERDM. Journal für prakt. Chemie, B. 53. S. 435.

(3) Compt. rend. T. 33. p. 693. Journal für prakt. Chemie. B. 55.

kunnen geven. Zoo bereidde hij het chloor in een toestel, welke geheel uit glas bestond; den phosphorus smolt hij eerst in eenen stroom van koolzuur, hetwelk door zwavelzuur en phosphorzuur gevoerd was. Het proto-chloruretum phosphori werd met phosphorzuur in contact gelaten, ten einde het zoo veel mogelijk watervrij te verkrijgen; ten laatste werd dit tweemaal in een waterbad gedestilleerd bij 85° C.

Hij ontleedde dit proto-chloruretum-phosphori zeer langzaam met water, voegde er daarna wat salpeterzuur bij, en eindelijk nitras argenti. 1,233 Gr. hadden 3,1175 gr. zilver noodig ter vorming van chloorzilver; 1,2313 gr. van het proto-chlorureet bevatten derhalve 1,020 gr. chloor. Het is derhalve aldus zamengesteld:

| | |
|----------------|---------|
| Phosphorus . . | 15,92 |
| Chloor | 84,08 |
| | <hr/> |
| | 100,00. |

Eene tweede proef gaf hem op 1,409 gram van het chlorureet, 1,1837 gr. chloor, derhalve :

| | |
|----------------|---------|
| Phosphorus . . | 16,00 |
| Chloor | 84,00 |
| | <hr/> |
| | 100,00. |

Het gemiddelde uit deze twee analyses is derhalve 84,04 Cl op 100 proto-chloruretum phosphori. Voor het aeq.-gew. van phosphorus vindt men derhalve 252,16 (Cl = 442,6).

Bij deze proeven had hij de oplossing, na de ontleding met water, geneutraliseerd met koolzure soda; daarna in een waterbad tot droog wordens toe uitgedampt, met salpeterzuur behandeld en eindelijk met nitras argenti.

JACQUELAIN behandelde 1,756 gr. proto-chloruretum phosphori met 3,8 gr. loodoxyde en verkreeg 4,693 gr. phosphas plumbi, hetwelk 0,893 gr. phosphorzuur bevat; derhalve op 100 d. proto-chloruretum phosphori 50,85 phosphorzuur.

Daar nu 15,96 de gemiddelde hoeveelheid phosphorus is, welke in 100 van het chlorureet bevat zijn, en JACQUELAIN 50,85 phosphorzuur op 100 chlorureet verkreeg, zoo vindt men voor het zuurstofgehalte van het phosphorzuur het cijfer 34,89 en voor het aeq.-gewicht van den phosphorus 228,71.

Het proto-chloruretum phosphori bevatte waarschijnlijk eene overmaat van chloor, volgens JACQUELAIN. Hij stelde het der-

halve gedurende twaalf uren in aanraking met een amalgama van tin en destilleerde het daarna. Het chlorureet werd daarop langzaam door water ontleed en er gedurende tien uren een stroom van chloor doorgevoerd bij 70° C. Het zoutzuur, dat in de vloeistof mogt aanwezig zijn, werd uitgedreven bij 90° C.

Eene vierde proef gaf hem tot zamenstelling van het proto-chloruretum phosphori:

| | |
|----------------------|----------------|
| Phosphorus | 23,14 |
| Chloor | 76,86 |
| | <u>100,00.</u> |

Hieruit het aequivalent-getal van den phosphorus berekend, geeft het cijfer 399,7.

Eene vijfde proef, waarin hij de vloeistof met loodoxyde neutraliseerde en het verkregen product tusschen 300 en 400° C gloeide, gaf hem op 100 proto-chloruretum phosphori 57,16 phosphorzuur; derhalve is het phosphorzuur zamengesteld uit 34,02 zuurstof en 23,14 phosphorus, en verkrijgt men tot aeq.-gewicht van Ph 340,07.

Het chlorureet, waarmede de drie eerste proeven gedaan waren, werd nogmaals over watervrij phosphorzuur gedestilleerd, en andermaal in het waterbad. Hij verkreeg nu voor de zamenstelling van het chlorureet:

| | I. | II. | III. | Gemiddeld. |
|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Phosphorus . . . | 21,86 | 21,93 | 21,99 | 21,93 |
| Chloor | 78,14 | 78,07 | 78,01 | 78,07 |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> |

Berekent men uit het gemiddelde het aequivalent-gewigt van den phosphorus, zoo verkrijgt men het cijfer 372,98.

Eene analyse andermaal met loodoxyde verrigt gaf hem tot aeq.-gewicht van den phosphorus 361,28.

De laatste analyse welke hij deed, gaf hem een aeq.-gewicht = 372,77.

Bij deze was hij uitgegaan van phosphorus, welke gedurende een drietal uren in gesmolten toestand gehouden was, in eenen stroom van koolzuur, welke door watervrij phosphorzuur was heengetogen. Gedurende acht dagen werd deze phosphorus aan de inwerking van zuiver chloor blootgesteld in water, hetwelk tot 55° toe verhit werd. Het chloor en het zoutzuur werden uitgedre-

ven en het terugblijvende daarna met loodoxyde verzadigd. De phosphas plumbi werd behoorlijk gedroogd, gegloeid en gewogen, totdat het gewigt er van constant was. Hij verkreeg hierbij aan phosphas plumbi 8,4450 d. op 0,5685 d. phosphorus met 7,1140 loodoxyde; dus aeq. van Ph = 372,77.

JACQUELAIN neemt als aequivalent-gewigt het gemiddelde van 372,98 en 372,77, derhalve het getal 372,875 aan.

SCHROETTER (1) heeft eene beoordeeling gegeven van de verhandeling van JACQUELAIN, waarin hij zegt, dat men daarom zijne resultaten geen vertrouwen kan schenken, omdat hij gene standvastige verbinding ter analyse aanwendde.

Hij gaat zelfs zoo ver, dat hij zegt, dat de analyses alleen schijnen te hebben moeten dienen, om de onstandvastigheid van het proto-chloruretum phosphori aan te toonen. Sterkere beoordeeling had SCHROETTER voorzeker niet van het ligchaam, hetwelk JACQUELAIN ter onderzoeking aanwendde, kunnen geven. Verder maakt SCHROETTER ons opmerkzaam op het lage kookpunt van dit ligchaam, alsook op het groote absorptie vermogen van waterdamp uit de lucht. Bovendien zou JACQUELAIN nog bronnen van fouten daardoor gehad hebben, dat de cijfers, welke hij als aeq.-gewigt van den phosphorus verkreeg, uit die van Cl, H, N, Ag en Pb berekend zijn. Daarbij komt nog, zegt SCHROETTER, dat hij als aeq. van chloor (H=1) het cijfer 35,4 gebruikt, terwijl men dit algemeen = 35,5 volgens MARIGNAC en MAUMENÉ aanneemt.

Eindelijk uit SCHROETTER den wensch, dat dergelijke bepalingen van aequivalenten zoo als deze, zich niet dikwijls mogten herhalen, daar zij der wetenschap geen nut aanbrengen, maar integendeel nadeelig zijn.

De beoordeeling door SCHROETTER gegeven, mag misschien wel wat te scherp gevonden worden. Wij deelen echter zijne meening geheel en al, dat het proto-chloruretum phosphori ongeschikt is ter bepaling van het aeq.-gewigt van den phosphorus. Men moet steeds zoo weinig mogelijk met soortgelijke chloorverbindingen werken, wanneer er sprake is van het bepalen van een aeq.-gewigt; slechts weinige zijn er, die daartoe geschikt

(1) Annales de Chim. et de Phys. T. 38. 1853. pag. 142.

zijn. Maar wij deelen de meening van SCHROETTER vooral van wege de door JACQUELAIN gegevene cijfers; slechts twee analyses van het groote aantal, hetwelk hij in het werk stelde, komen tamelijk met elkander overeen. Die slechte overeenkomst van zoovele proeven, bewijst de ongeschiktheid van zijn chlorureet ter bepaling van het aeq.-gewicht van den phosphorus.

De laatste verhandeling, welke wij over dit onderwerp kunnen mededeelen, is die van SCHROETTER, zij is tevens de schoonste van allen, welke wij in deze verhandeling over den phosphorus vermeldden. Hier gaat eenvoudigheid met juistheid van werken gepaard.

Hij (1) begint zijne schoone verhandeling over het bepalen van het aeq.-gewicht van den phosphorus, met groote waarde toe te kennen aan het direct bepalen der aeq.-gewigten. Op die wijze te werk gaande, zegt hij, kan men steeds de zwakke punten der methode leeren kennen, welke men aanwendt, en men kan ze vermijden.

Hij volgt dan ook bij zijne bepalingen omtrent dit aeq.-getal den genoemden weg, en kan dit ook daarom des te gemakkelijker doen, daar de amorphe phosphorus, welken hij ter analyse aanwendde, een indifferent ligchaam is, hetwelk niet hygroscopisch is.

De toestel, waarvan SCHROETTER zich bediende, bestaat vooreerst uit twee stellen buizen, tusschen welke eene buis bevat is, waarin amorphe phosphorus zal verbrand worden; aan het begin van het geheel zijn twee glazen gazometers geplaatst; de eerste bevat dampkringslucht, de tweede zuurstof. De gazometers zijn dusdanig met elkander verbonden, dat men de snelheid van den stroom gas kan volgen, door middel van twee glazen buisjes met bolletjes voorzien en met eenig water gevuld. Vervolgens laat hij het gas door Uvormige buizen gaan, ter lengte ongeveer van 7 meters. De eerste Uvormige buis bevat puimsteen, bedeed met eene geconcentreerde oplossing van potassa caustica; zij dient, om het koolzuur, waarmede het gas bedeed mag zijn, terug te houden; de tweede Uvormige buis bevat chloorcalcium; de derde puimsteen met zwavelzuur bevochtigd; eindelijk laat hij het gas

(1) Ann. de Chim. et de Phys. T. 38. 1853; Ann. de Chim. et de Phys. T. 34. 1852. Journal für Prakt. Chemie. B. 53. S. 435.

door eene horizontale buis gaan, welke met anhydrisch phosphorzuur gevuld is, en ten laatste door eene Uvormige buis, gevuld met chloorcalcium.

De laatstgenoemde buis dient slechts, om de vochtige lucht te beletten bij het anhydrische phosphorzuur te komen, wanneer de toestel in rust is. De wijze, waarop SCHROETTER de buis met anhydrisch phosphorzuur vult, is de volgende: Hij brengt er ongeveer tot twee gram amorphen phosphorus in; vervolgens eene laag van 5 tot 6 centimeters puimsteen, die eerst behoorlijk met zoutzuur behandeld, daarna gedroogd, gegloeid en in drooge lucht bekoeld is. Daarna wordt deze buis, tot het bevatten van anhydrisch phosphorzuur bestemd, tusschen de twee Uvormige buizen, zooals boven is aangegeven, bevestigd en vervolgens de phosphorus door middel van een stroom van lucht en zuurstof verbrand. De stikstof der lucht maakt, dat het acidum phosphoricum, den puimsteen geheel overdekt, en op deze wijze aan het later daar over strijkende gas eene zoo groot mogelijke oppervlakte geeft, zoodat dit volkomen watervrij gemaakt wordt. De buis, met chloorcalcium gevuld, volgt op de horizontale buis met acid. phosphoricum. Daarna volgt nu de buis, waarin de amorphe phosphorus aan de proef onderworpen wordt. Op deze volgt wederom eene ledige Uvormige buis, welke men, evenals als de verbrandingsbuis, voor en na de proef weegt; eindelijk een systeem van buizen, zooals deze vóór de verbrandingsbuis zijn ingerigt; de Uvormige buis met puimsteen en zwavelzuur alleen is weggelaten. Zij dienen, om de vochtigheid van de lucht, welke de proef zou kunnen wijzigen, terug te houden.

De geheele toestel is besloten door eene veiligheidsbuis (tube à boule), gevuld met geconcentreerd zwavelzuur. Voor verbrandingsbuis nam hij er eene, gelijk aan die, welke gebruikt worden voor elementaire analyses.

De vorm waarin zij geblazen is, was deze:

Het einde, dat volgt op de chloorcalcium-buis, is 1 decimeter lang, en heeft ongeveer 5 millimeters middellijn; het daarop volgende gedeelte, waarin de oxydatie geschiedt, is 10 tot 12 centimeters lang en van 2 centimeters middellijn ongeveer; daarop komen 2 bollen en een buisje, dat 15 tot 16 centimeters lengte heeft. Een gedeelte van dit laatste buisje vult hij aan het einde

met boomwol en wel ter lengte van 3 tot 4 centimeters, genoeg zamengedrukt, om aan den luchtstroom eenen kleinen weerstand te bieden. De buis is gesloten met een kurkje, dat overdekt is met lak, waardoor een regt buisje loopt, dat men met eenen glazen stop met amaril ingewreven, sluit.

Men begint nu, nadat de geheele toestel op genoemde wijze is ingerigt, de verbrandingsbuis te wegen met het katoen en het overige; vervolgens brengt men er phosphorus in en weegt de buis wederom. Op deze wijze is de hoeveelheid phosphorus bekend; in de proeven van SCHROETTER is deze nimmer minder dan één gram geweest.

Voor de bewerking droogt men den phosphorus op 180° , in een indifferent gas, hetwelk volkomen watervrij zijn moet.

Men plaatst nu de verbrandingsbuis tusschen de twee seriën van buizen, en laat door den geheelen toestel zooveel zuurstof togen, dat men aan het einde van den toestel, eene glimmende kaars wederom kan doen vlammen. Daarop doet men den stroom zuurstof ophouden en verhit den phosphorus door middel van eene alcoholamp, totdat deze begint te verbranden. Is dit het geval, zoo laat men andermaal den stroom zuurstof er over strijken, en laat nu de oxydatie langzaam voortgaan.

Het gevormde phosphorzuur condenseert zich in den vorm van ligte vlokken daar, waar men den phosphorus bij het begin der proef geplaatst heeft.

Is de oxydatie geëindigd, zoo verhit men de geheele verbrandingsbuis, om de deeltjes phosphorus, welke het phosphorzuur met zich gevoerd heeft, volkomen te doen oxyderen. Terwijl men verhit, laat men den stroom zuurstof er langzaam over gaan.

De buis wordt ook van boven verhit, door er een metalen mandje met gloeiende kolen boven te houden. De phosphorus zet zich als phosphorzuur neder. Is de bewerking geschied, zoo houdt men op met zuurstof door te voeren, maar begint nu met dampkringslucht. Is nu de geheele toestel met dampkringslucht gevuld, zoo wordt de Uvormige buis, welke aan het einde van de verbrandingsbuis bevestigd is, en van welke wij vermeld hebben, dat zij na en voor de proef gewogen moest worden, terstond toegemaakt; insgelijks wordt de verbrandingsbuis aan beide einden gesloten. De met chloorcalcium gevulde Uvormige buis en

verbrandingsbuis worden nu gewogen. De boomwol houdt wat water terug; het chloorcalcium buisje geeft de hoeveelheid daarvan aan. Om zeker te zijn, dat het niet nadeelig was, de boomwol niet te droogen, heeft hij de plaats, waar deze zich bevond, verscheidene keeren met zand, dat op 180° verhit was, omgeven. 0,011 Gr. tot 0,0175 gr. hield het chloorcalcium buisje alsdan terug, wanneer de boomwol niet gedroogd was, en in het andere geval 0,0008 gr. tot 0,0007 gr.

SCHROETTER verkreeg de volgende uitkomsten bij het oxyderen van amorphen phosphorus, terwijl hij de methode volgde, welke breedvoerig door ons is beschreven:

| | Gew. phosphorzuur van één deel phosphorus. | Aeq.-gewicht. |
|-----|---|---------------|
| 1. | 2,28909 | 31,0290 |
| 2. | 2,28783 | 31,0600 |
| 3. | 2,29300 | 30,9358 |
| 4. | 2,28831 | 31,0484 |
| 5. | 2,29040 | 30,9981 |
| 6. | 2,28788 | 31,0588 |
| 7. | 2,28848 | 31,0443 |
| 8. | 2,28856 | 31,0424 |
| 9. | 2,28959 | 31,0183 |
| 10. | 2,28872 | 31,0386. |

Het gemiddelde derhalve = 31,0274, $H=1$.

De proeven, welke het meeste phosphorzuur gegeven hebben, leiden tot het aeq.-getal 30,9358, en die, welke het minst gegeven hebben, tot 31,060.

De 4 eerste bepalingen zijn met amorphen phosphorus gedaan, welke met sulphidum carbonii behandeld was, ten einde dezen van den gewonen phosphorus te bevrijden. De zes andere waren met amorphen phosphorus gedaan, die hiermede niet behandeld was.

Zoo is ook de boomwol bij deze vier eerste niet gedroogd geweest, bij de zes laatste wel; alhoewel het verschil van de chloorcalciumbuis voor en na de proef, in het laatste geval grooter was dan in het eerste, zoo heeft dit geenen invloed gehad op de verkregene hoeveelheid phosphorzuur.

Wanneer men verder nagaat, zegt SCHROETTER, dat één milligr. verschil op het gewigt van den phosphorus, het aeq. 0,0429

maal kleiner maakt en één milligram verschil phosphorzuur het aequivalent 0,02 grooter maakt, zoo heeft er, indien de fout bij den phosphorus en bij het phosphorzuur één milligram is en in denzelfden zin, eene vermindering of vermeerdering in beiden gevallen plaats en wel 0,02 (0,04—0;02).

De fout verhoogt zich daarentegen 0,06 (0,04+0,02), wanneer er b. v. één milligram vermeerdering plaats heeft bij den phosphorus, en één milligram vermindering bij het phosphorzuur.

De opgegevene aequivalenten berekend uit de gevondene hoeveelheden phosphorzuur, toonen aan, dat de waarnemingsfouten bijna nimmer tot één milligram gestegen zijn. Men verkrijgt dus als aeq.-gew. H=1 het cijfer 31, of 387,5 voor H=12,5.

Uit de opgave blijkt, dat acht van de proeven, getallen gegeven hebben, welke wat hooger zijn dan 31; een klein gedeelte namelijk werd niet geoxydeerd, het aeq.-gew. werd dus wat grooter.

Wij laten hier een tabelletje volgen, ten einde een overzicht te geven van de gevondene cijfers voor het aeq.-gewicht van den phosphorus :

| | | |
|------------------------|--------------|--------------------------------|
| KLAPROTH | 334,89 | |
| LAVOISIER | 324,675 | |
| GAY-LUSS.ENTHÉNARD | 367,64 | |
| BERZELIUS (1811) . . . | { 411,25 | (uit analyses van phosphaten). |
| | { 418,79 | |
| ROSE | { 389,51 | |
| | { 438,59 | |
| THOMSON | 305,87 | |
| DAVY | 326,79 | |
| THÉNARD | 271,76 | |
| | { 391,67 | |
| | { 390,12 | |
| | { 395 | |
| BERZELIUS (1816) . . . | { 389,7 | |
| | { 389,57 | |
| | { 392,30 (1) | |

(1) Door reductie van zilver verkregen; hij vond hierdoor 127,45 d. O op 100 d. Ph in phosphorzuur.

| | |
|-------------------------|---|
| THOMSON (1816) . . . | { 412,26 434,79 375 |
| DULONG » . . . | 400,64 |
| DAVY (1818) | { 371,74 370,37 |
| PELOUZE (1847) | 400,3 |
| JACQUELAIN (1852) . . . | { 252,16 (Cl = 344,26) 228,71 399,7 340,07 372,98 361,28 372,77 |
| SCHROETTER (1853) . . . | 387,5. |

Deze cijfers toonen genoegzaam aan, dat het aequivalent-gewigt van den phosphorus nog geenszins met juistheid bepaald is. Wij mogen dit beweren, niet omdat JACQUELAIN cijfers verkreeg, voor het aeq.-gew., welke tot 170,99 toe onderling verschilden, want wij hebben gezien, dat er bij hem alle redenen bestond tot het verkrijgen van slechte uitkomsten, maar wij meenen dit te mogen doen, daar BERZELIUS, PELOUZE, DULONG en SCHROETTER getallen verkregen, welke van elkander zooveel verschillen, dat men niet weet, welk getal men wel als het ware aeq.-gew. zou moeten aannemen.

SCHROETTER bepaalde het aeq.-gew. met de meeste zorg, en verkreeg getallen, welke zeer goed met elkander overeenkwamen; doch hij volgde slechts ééne methode van werken. Daarbij gebruikt hij eene soort van phosphorus, welke de amorphe heet, en die zich in vele opzigten anders verhoudt dan de gewone phosphorus. Zoo is de affiniteit van dezen tot zuurstof, bij voorbeeld, geringer, dan bij den gewonen phosphorus. Dat deze amorphe phosphorus werkelijk geenszins voor een gedeelte uit een phosphorus-oxyde bestaat, gelijk weleer bijna algemeen werd aangenomen, daarvan hebben de schoone onderzoekingen van SCHROETTER (1) voldoende bewijzen gegeven.

(1) Annales de chimie et de physique, T. 24.

Wij vinden echter eenen amorphen phosphorus niet voldoende tot het bepalen van het aeq.-gew. van den phosphorus; ook met den gewonen phosphorus moet nog een voldoende aantal proeven gedaan worden.

De scheikunde toch heeft ons nog geenszins bewezen, of allotropische toestanden van ligchamen in verbindingen een volkomen gelijk aeq.-gew. bezitten. Physisch verhouden zij zich anders, en zelfs veelal chemisch; de aard der affiniteit wordt gewijzigd (in dit geval wordt zij zwakker), het zou dus werkelijk mogelijk kunnen zijn, dat de amorphe phosphorus eene andere hoeveelheid zuurstof in verbinding opneemt dan de gewone, tot de vorming van phosphorzuur. De proef heeft hieromtrent nog geenszins met juistheid beslist.

Ter bepaling van het aeq.-gew. van den phosphorus moeten vooral de phosphaten dienen; deze zijn ter analyse zeer geschikt, gelijk BERZELIUS door zijne naauwkeurige proeven heeft aangetoond. Wij meenen echter, dat noch de analyses van BERZELIUS omtrent de phosphaten, in 1816 verrigt, noch die van SCHROETTER, hoe schoon ook en met hoeveel zorg ook in het werk gesteld, toereikende zijn.

Een genoegzaam aantal proeven, alleen op verschillende wijzen in het werk gesteld, kan ons het aeq.-gew. van den phosphorus leeren kennen.

Atsenium 100
Zuurstof 32,978

132,978

Voor die van schijn atsenium:
Atsenium 100
Zuurstof 32,902

132,902

Het ned.-gewicht is dus = 944,08, berekend uit de analyse van
schijn atsenium.
Noch herhalde deze proeven en verkreeg juist dezelfde uit-
komsten. Doch om kwam mogelijkz nageenog tot dezelfde pro-
centische samenstelling.
THÉNARD (?) vond voor schijn atsenium:
(1) Aan de Chem. Tom. 97: Ann. de Phil. 1814.
(2) Ann. de Chim. Tom. 20

V.

ARSENICUM.

In 1733 begon BRANDT met eenige onderzoekingen omtrent de chemische geaardheid van dit element. Vele scheikundigen hebben zich na hem bezig gehouden met de samenstelling na te gaan van de verschillende oxydatie-trappen van het arsenicum, vooral PROUST, ROSE, THÉNARD, THOMSON, BERZELIUS, DULONG en PELOUZE.

Wij beginnen met eenige procentische samenstellingen van PROUST (1) en THÉNARD mede te deelen van acidum arsenicosum en acidum arsenicicum.

PROUST vond voor de samenstelling van het eerste zuur, door arsenicum te oxyderen door middel van salpeterzuur:

| | |
|---------------------|----------|
| Arsenicum | 100 |
| Zuurstof | 32,979 |
| | <hr/> |
| | 132,979. |

Voor die van acidum arsenicicum:

| | |
|---------------------|----------|
| Arsenicum | 100 |
| Zuurstof | 52,905 |
| | <hr/> |
| | 152,905. |

Het aeq.-gewicht is dus = 945,09, berekend uit de analyse van acidum arsenicicum.

ROSE herhaalde deze proeven en verkreeg juist dezelfde uitkomsten. BUCHOLZ kwam insgelijks nagenoeg tot dezelfde procentische samenstelling.

THÉNARD (2) vond voor acidum arsenicicum:

- (1) Ann. de Chim. Tom. 93; Ann. of Phil. 1814.
 (2) Ann. de Chim. Tom. 50.

| | |
|---------------------|---------------|
| Arsenicum | 100 |
| Zuurstof | 56,25 |
| | <hr/> 156,25. |

Voor acidum arsenicosum:

| | |
|---------------------|----------------|
| Arsenicum | 100 |
| Zuurstof | 34,694 |
| | <hr/> 143,694. |

Aeq.-gew. 888,88, berekend uit de gevondene samenstelling van acidum arsenicicum.

Verscheidene scheikundigen hadden dus gevonden, dat acidum arsenicicum 50 tot 56; acidum arsenicosum, 33 tot 34 deelen zuurstof verbonden hebben met 100 d. metaal.

BERZELIUS (1) ging de samenstelling van deze twee oxyden van arsenicum na, en oxydeerde vooreerst het metaal op de gewone wijze met salpeterzuur. Hij verkreeg een oxyde, hetwelk hij, nadat dit bij eene vrij hooge temperatuur van de vlugtige zuren, ter oxydatie aangewend, bevrijd was, in water oploste. De oplossing werd in eenen platina kroes gedaan, met bijvoeging van eene bekende hoeveelheid loodoxyde, in salpeterzuur opgelost, en het geheel uitgedampt en gegloeid.

100 Deelen As waren volgens zijne proeven met 48,3; 49,5 en 53 deelen zuurstof verbonden. De oorzaak van het groote verschil in het zuurstofgehalte van acidum arsenicicum in deze drie analyses, was daarin gelegen, dat er, volgens BERZELIUS, in de twee eerste eene hoeveelheid acidum arsenicosum gevormd werd.

BERZELIUS ging de loodzouten der twee genoemde zuren na en verkreeg de volgende uitkomsten. Wij beginnen met zijne analyse omtrent den arsenis plumbi. Hij verkreeg op :

| | |
|--------------------|----------|
| AsO ³ . | PbO. |
| 100 | 118,977 |
| 100 | 118,476. |

De cijfers komen dus vrij goed overeen. De wijze, waarop hij te werk ging, was deze: hij loste loodoxyde in salpeterzuur op en dampte de oplossing tot droogwordens toe uit, om het verkregen zout daarna wederom in water op te lossen en met ar-

(1) Ann. de Chim. Tom. 80.

senis potassae te praecipiteren. Het praecipitaat vormde zich gemakkelijk onder verwarming der vloeistof. Daarna werd het met kokend water uitgewasschen, gedroogd en gewogen; het gewigt bedroeg van 20 gram loodoxyde, 39,126 gram. In eene kleine glazen kolf werd dit zout gesmolten en gegloeid; hij verkreeg 0,665 water en 1,651 gram acidum arsenicosum. Het onzijdige zout, dat in de kolf overbleef, woog 36,81 gram.

Bij de tweede proef ging hij eenigzins anders te werk. Hij mengde namelijk loodoxyde met acidum arsenicosum, en smolt dit bij eene hooge temperatuur, waardoor hij een onzijdigen arsenis plumbi verkreeg.

Verhit men dit zout, in tegenwoordigheid van dampkringslucht, zoo wordt er langzamerhand wat acidum arsenicum gevormd, en komt er wat acidum arsenicosum vrij. Men moet dus voorzigtig zijn, met niet te lang en te sterk te gloeijen.

BERZELIUS wilde zien, of er overeenkomst bestond tusschen dit zuur en het zwaveligzuur; het moest in dit geval de dubbele hoeveelheid zuurstof van de basis bezitten.

Volgens de analyse, dat 100 d. acidum arsenicosum zich met 118,977 loodoxyde verbinden, zou het arsenigzuur in dit geval zamengesteld zijn uit 17,0136 d. zuurstof en 82,9864 d. metaal, wanneer men namelijk aanneemt, dat 118,977 d. loodoxyde 8,5068 d. zuurstof bevatten. Neemt men evenwel aan, dat dit zuur de driedubbele hoeveelheid zuurstof van de basis bevat, zoo is zijne samenstelling:

| | | | |
|----|--------|----------|--|
| As | 74,48 | 100 | |
| O | 25,52 | 34,263. | |
| | 100,00 | 134,263. | |

Want $3 \times 8,5068 = 25,5204$.

Deze cijfers komen vrij wel overeen met de analyses der vroeger genoemde scheikundigen.

Voor de samenstelling van arsenias plumbi vond hij:

| | | | |
|--------------------|----------|--------|--|
| Zuur | 29,6317 | 100 | |
| Lodoxyde | 70,3683 | 237,5. | |
| | 100,0000 | 337,5 | |

BERZELIUS ging uit van 10 gram arsenias plumbi, welken hij in verdund salpeterzuur oploste; de oplossing praecipiteerde hij met sulphas ammoniae. Hij dampte de vloeistof tot droogwor-

dens toe uit, en behandelde het zout wederom met water. Door de waterige oplossing met ammoniak te neutraliseren, werd er nog eene kleine hoeveelheid zwavelzuur lood geprecipiteerd, terwijl de grootste massa onopgelost in de vloeistof was teruggebleven. Het gewigt van dit zout bedroeg, na met kokend water gewasschen, gedroogd en gegloeid te zijn geworden, 9,559 gram.

Eene tweede proef gaf BERZELIUS 5,731 gram sulphaat van 6 gr. arsenias plumbi; eene derde proef gaf hem van 10 gram arsenias plumbi 9,042 gr. Hij loste namelijk 10 gr. arsenias plumbi in salpeterzuur op, en praecipiteerde dezen door middel van sulphas sodae; hij verkreeg 9,042 gr. sulphas plumbi (1).

Berekent men de samenstelling van acidum arsenicum, zoo verkrijgt men dus:

| | | |
|----|---------|----------|
| As | 66,038 | 100 |
| O | 33,962 | 51,428. |
| | 100,000 | 151,428. |

Aeq.-gew. = 972,231; 237,5 deelen loodoxyde namelijk bevat ten 16,981 d. zuurstof en $16,981 \times 2 = 33,962$.

Het zuur bevat dus de dubbele hoeveelheid zuurstof van de basis.

In acidum arsenicosum nemen 100 deelen As 34,263 deelen zuurstof op, zagen wij; en $34,263 \times 1\frac{1}{2} = 51,3945$; terwijl wij zagen, dat 100 deelen arsenicum, volgens de analyses van arsenias plumbi, 51,428 zuurstof opnemen ter vorming van acidum arsenicum.

Na BERZELIUS deed THOMSON (2) eenige onderzoekingen omtrent de samenstelling der arsenik-zuren. Voor de samenstelling van acidum arsenicum vond hij, door arsenicum met salpeterzuur te oxyderen:

| | |
|--------------------|--------|
| Arsenicum . . . | 100 |
| Zuurstof | 52,4. |
| | 152,4. |

Aeq. dus = 954,19.

Acidum arsenicosum is derhalve:

(1) PROUST en THÉNARD hadden reeds op deze wijze de samenstelling van acidum arsenicum nagegaan.

(2) Annales de Chimie, tome 93 (1815).

| | |
|---------------------|----------------|
| Arsenicum | 100 |
| Zuurstof | 34,93. |
| | <u>134,93.</u> |

BERZELIUS (1) ging andermaal eene reeks van verbindingen na, om de samenstelling van acidum arsenicum en acidum arsenicosum nader te leeren kennen.

Hij praecipiteerde daarom neutrale oplossingen van nitras plumbi en chloorbaryum met arsenias sodae. Om zeker te zijn, dat dit zout geen acidum arsenicosum bevatte, smolt hij het met nitras sodae. Het zout werd door zwavelzuur ontleed.

Voor de samenstelling van arsenias plumbi verkreeg hij het volgende :

| | | |
|----------------------------|------------|----------------|
| Acidum arsenicum | 34 | 100 |
| Oxydum plumbi | 66 | 194,11. |
| | <u>100</u> | <u>294,11.</u> |

194,11 D. loodoxyde houden 13,878 d. zuurstof; met de samenstelling van het acidum arsenicum, zooals deze vroeger is opgegeven, komt het niet overeen, indien men dit zuurstofgehalte met 2 of 3 vermenigvuldigt. 10 D. arsenias plumbi waren bij deze proef in salpeterzuur opgelost, en de oplossing door sulphas ammoniae gepraecipiteerd. De verkregen sulphas plumbi was uitgewasschen, gedroogd en gegloeid.

Voor de samenstelling van arsenias barytae verkreeg hij :

| | | |
|----------------------------|----------------|---------------|
| Acidum arsenicum | 42,974 | 100 |
| Baryt | 57,026 | 132,7. |
| | <u>100,000</u> | <u>232,7.</u> |

Eene tweede proef gaf 131,2 d. baryt op 100 zuur; 132,7 d. baryt houden 13,89 d. zuurstof en 131,2 : 13,77 d. Ook bij deze twee proeven werd de arsenias barytae, welke verkregen was, door den arsenias sodae met eene baryt-oplossing te behandelen, in salpeterzuur opgelost en door zwavelzuur in sulphas barytae omgezet. Uit de samenstelling van den sulphas barytae kon men dus tot die van arsenias barytae opklimmen.

Verder analyseerde hij arsenis plumbi, door eene neutrale oplossing van arsenis ammoniae te praecipiteren met nitras plumbi. Het mengsel werd verwarmd, het gevormde praecipitaat gewasschen en gesmolten.

(1) Journal für Chemie und Physik von SCHWEIGER, B. 21. 1817. 300 A (4)

De nitras plumbi, welke nog in de vloeistof overgebleven was, werd door sulphas ammoniac gepræcipiteerd en het gewigt er van bepaald. Op deze wijze kende hij de hoeveelheid loodoxyde, welke de gevormde arsenis plumbi bevatte, daar hij was uitgegaan van een bekend gewigt nitras plumbi. Hij verkreeg voor de samenstelling van arsenis plumbi :

| | | |
|--------------------------|----------------|---------------|
| Acidum arsenicosum . . . | 47,356 | 100 |
| Oxydum plumbi | 52,644 | 111,17 |
| | <u>100,000</u> | <u>211,17</u> |

111,17 Bevatte 7,95 d. zuurstof en $7,96 \times 4 = 31,8$. Voor die van basisch arsenis plumbi vond hij :

| | | |
|--------------------------|--------------|--------------|
| Acidum arsenicosum . . . | 31,3 | 100 |
| Loodoxyde | 68,7 | 219,5 |
| | <u>100,0</u> | <u>319,5</u> |

BERZELIUS (1) herhaalde eenige zijner proeven, om tot meer bepaalde uitkomsten te komen. Hij ging uit van 100 d. arsenicum, hetwelk door koningswater geoxydeerd werd; daarna werd de vloeistof uitgedampt, in salpeterzuur houdend water opgelost, met 400 d. gegloeid loodoxyde behandeld, vervolgens uitgedampt en gegloeid.

Dit loodoxyde diende vooreerst tot uitdrijving van het water, hetwelk chemisch met het zuur verbonden mogt zijn; ten tweede, om het zuur onder het gloeijen onveranderd te doen blijven. Van 100 As verkreeg hij 150 tot 152 d. acidum arsenicum.

Eene tweede proef deed hij aldus : hij behandelde 2,2715 gr. acidum arsenicosum met zwavel en smolt dit mengsel. Er werd alle zorg voor gedragen, dat de zwavel niet medegevoerd werd met de zwaveligzuren dampen; daarom werd het gas door eene lange spiraalsgewijze omgebogene glazen buis gevoerd, waarvan het einde bedekt was met een vloeipapiertje. Het zwaveligzuur dreef de dampkringslucht uit den toestel; men verwijderde deze, voor dat de zwavel aan de oppervlakte geoxydeerd werd, hetwelk men bijkans volkomen bereiken kon, door eene glazen kolf te nemen, welke met het mengsel gevuld was en weinig ruimte meer overig hield, en deze in het begin der proef van anderen met voorzigtigheid te verwarmen.

(1) Journal für Chem. und Phys. von SCHWEIGGER. B. 23. (1818). p. 172; Ann. de Chim. et de Phys. Tom. 11.

Het verlies aan zwaveligzuur bedroeg 1,884 gr.; eene andere proef 1,069 gr., welke vooral met veel zorg in het werk gesteld was. De samenstelling van het arsenigzuur volgens de laatste proef is derhalve:

| | |
|----|---------|
| As | 75,82 |
| O | 24,18 |
| | 100,00. |

Aeq.-gewicht = 940,69 (1) (S = 201,165).

BERZELIUS loste vervolgens één gr. arsenigzuur in water op, waarin eenig zoutzuur bevat was, en praecipiteerde de oplossing met zwavelwaterstofgas; het praecipitaat werd gewasschen en gedroogd; tot gewigt verkreeg hij 1,245 gr. Volgens deze proef is de samenstelling van arsenigzuur :

| | |
|----|----------|
| As | 75,782 |
| O | 24,218 |
| | 100,000. |

100 D. As nemen dus 31,884 d. zuurstof. Aeq.-gewicht dus = 940,81. De wijze, waarop dit berekend wordt, is deze : men verkrijgt, op de genoemde wijze te werk gaande, een sulphureet, hetwelk tot formule heeft AsS^3 ; van eene bepaalde hoeveelheid arsenigzuur gaat men uit, men trekt deze af van de hoeveelheid AsS^3 , welke men verkrijgt; men kan nu uit het verschil in gewigt van het genomen AsO^3 en het verkregen AsS^3 het aequivalent-gewigt van As berekenen.

Neemt men nu aan, dat het zuurstof gehalte van het arsenigzuur staat tot dat van het arseniekzuur, als 3 : 5, en dat de analyse van arsenias barytae, welke wij zoo even vermeldden, diegene is, welke der waarheid het meest nabij komt, hetgeen de onderzoekingen van arsenigzuur met zwavel en zwavel-waterstofgas wel aantoonen, zoo verkrijgt men voor :

| | Acidum. Arsenicum. | Acidum. Arsenicosum. |
|----------|--------------------|----------------------|
| As . . . | 65,283 | 100 |
| O . . . | 34,714 | 75,81 |
| | 99,997 | 100,00 |
| | 153,179 | 131,907 |

Aeq.-gew. dus = 940,23.

(1) Pogg. B. VIII. p. 22.

In 1845 bepaalde PELOUZE (1) nog nader het aeq.-gew. van het arsenicum. Hij ging uit van chloruretum-arsenici (AsCl_3), hetwelk meermalen gedestilleerd was, ten einde het te bevrijden van eene overmaat van chloor. Het chlorureet, dat hij ter analyse aanwendde, was ongekleurd; het kookte op eene temperatuur van 134 tot 135°. Met nitras argenti werd het gepraecipiteerd.

Drie proeven gaven hem tot aeq.-gew. van het arsenicum 937,1 937,4 en 937,9 (aeq. van $\text{Cl} = 443,20$ en van $\text{Ag} = 1349,01$). Het gemiddelde uit deze drie cijfers is derhalve 937,50. BERZELIUS stelt deze wijze van werken boven die, welke vroeger aangewend werd ter bepaling van het aeq.-gew.; hij meent echter, dat slechts vele analyses tot eene zekere uitkomst hieromtrent kunnen leiden.

Wij laten hier weder een tabelletje volgen van eenige equivalent-getallen van arsenicum :

| | | |
|----------------------|---------|--|
| PROUST | 945,09 | |
| BERZELIUS (1811) . . | 972,231 | |
| » . . | 940,69 | ($\text{S} = 201,165$) |
| » . . | 940,81 | |
| » . . | 940,23 | |
| THOMSON (1815) . . | 954,19 | |
| PELOUZE (1845) . . . | 937,1 | } 937,5 = gemiddelde. ($\text{Cl} = 443,20; \text{Ag} = 1349,01$) |
| » . . . | 937,4 | |
| » . . . | 937,9 | |

Ook hier zien wij, is onzekerheid en twijfel.

(1) Compt. rend. T. 20. p. 1054, 1845. Jahresber. von BERZELIUS. B. 26. 1847. De bijzonderheden der proeven zijn niet opgegeven.

VI.

CHLOOR, KALIUM, ZILVER.

Het chloor ($\chi\lambda\omega\rho\omicron\varsigma$) werd in 1774 door SCHEELE ontdekt; hij noemde dit gas gedephlogistiseerd zoutzuur (acidum muriaticum dephlogisticatum). BERTHOLLET stelde de hypothese op, dat dit gas gewoon zoutzuur zou zijn, hetwelk met een aeq. zuurstof verbonden was. Het zoutzuur zou zamengesteld zijn uit een nog nimmer afgescheiden enkelvoudig ligchaam (murium), verbonden met zuurstof, en wel één equivalent murium op twee equivalenten zuurstof. Derhalve :

Anhydrisch zoutzuur . MuO^2

Chloor MuO^3 .

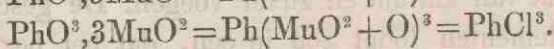
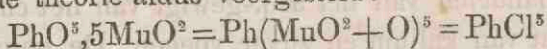
GAY-LUSSAC en THÉNARD (1) spraken het in 1809 het eerst uit, dat het wel zou kunnen zijn, dat het chloor (acidum oxy-muriaticum, want het zoutzuur heette acidum muriaticum), een enkelvoudig ligchaam was, daar sommige feiten wel eenigzins aanleiding tot dit denkbeeld gaven. DAVY (2) begon sedertdien tijd eene menigte proeven te doen, om de enkelvoudigheid van het chloor aan te toonen. De gronden, welke hij voor de enkelvoudigheid van chloor aangaf, waren vooral deze :

Het chloor gaf aan kool, zelfs bij de sterkste hitte, geene zuurstof af; sterke electriche vonken ontleedden het chloor volstrekt niet; werden de verbindingen van phosphorus met chloor aan eenen sterken electriche stroom onderworpen, zoo verkreeg hij slechts

(1) Ann. de chim. Tom. 79. GEHLEN, Journ. B. 9. S. 210; Mémoires d'Arcueil. Tom. II.

(2) Ann. de chim. et de Phys. Tom. 76. 1810, p. 125.

zooveel waterstof, als aan vochtigheid kon worden toegeschreven. Deze twee verbindingen van phosphorus met chloor werden volgens de oude theorie aldus voorgesteld:



DAVY vond dat verder genoemde verbindingen in geen deele aantonden, dat zij uit phosphorzuur of phosphorigzuur en anhydrisch zoutzuur waren zamengesteld; door doorvoering van de chloorverbinding van phosphorus door eene gloeiende buis, te gelijk met zuurstof, verkreeg hij phosphorzuur en chloor (1); en indien het chloor zuurstof bevatte, waardoor zou het dan komen, dat er juist zooveel zuurstof vrij kwam bij de werking van dit gas op oxyden, als de oxyden bevatten (2)?

Door deze en andere gronden hield DAVY het chloor (acidum oxy-muriaticum) voor een element.

Zijne meening werd hevig bestreden, vooral door den grooten BERZELIUS. DAVY verklaarde alle verschijnselen volgens de theorie, welke door GAY-LUSSAC en THÉNARD slechts geuit, doch door hem op eene eenvoudige en tevens duidelijke wijze ontwikkeld was. BERZELIUS hield aan den anderen kant zijne meening met de grootste scherpzinnigheid vast, en verklaarde alle daadzaken naar de oude theorie, volgens welke het chloor een zamengesteld ligchaam zijn zou. Het was vooral in eene verhandeling, in 1815 in druk verschenen, waarin hij de oude theorie tegen over de nieuwe met de meeste genialiteit verdedigde (3). Met dezen scheikundige verdedigden MURRAY (4), FISCHER, HILDEBRANDT (5) en anderen de oude theorie.

Een groot aantal jaren verliep er sedert de onderzoekingen van DAVY, voordat het chloor algemeen als een enkelvoudig ligchaam werd aangenomen; de groote BERZELIUS zelf hield zich nog jaren lang aan de oude theorie. Toen hij echter zag, dat er feiten bestonden, die volgens zijne theorie niet verklaard konden

(1) Ann. de chim. Tom. 79. p. 316.

(2) Ann. de chim. Tom. 79. (1811). SCHWEIGGER, B. III. (1811).

(3) SCHWEIGGER, B. 13. SCHWEIGGER, B. 14. Ann. of Phil. Tom. 11.

(4) Ann. de chim. Tom. 79.

(5) SCHWEIGGER, B. 13.

worden, verliet ook hij de oude hypothese. Zij waren de uitkomsten van GAY-LUSSAC aangaande cyan-kwik en anderen.

Bij het behandelen van het aeq.-gewicht van het chloor, zullen wij tevens dat van kalium en zilver voegen. De geschiedenis van deze drie elementen loopt zoo in een, dat het bezwaarlijk zou zijn, ieder afzonderlijk te behandelen, zonder in herhalingen te vervallen. Wij beginnen met de samenstelling te behandelen van eenige chloorverbindingen, alsook die van kalium en zilveroxyde.

Het eerst vermelden wij de proeven van DAVY (1), omtrent de samenstelling van kaliumoxyde, in het jaar 1807 door hem verrigt. Hij wendde daartoe eene glazen buis aan, die aan het ééne einde eenen geringen diameter had, en in eene omgebogene punt eindigde, welke open was; het andere einde stond in verband met eene buis, welke aan eenen met zuurstof gevulden gazometer bevestigd was. In de buis werd een zilveren of platina plaatje gedaan, waarop zich het kalium bevond, dat aan de proef moest onderworpen worden, en nu het andere einde ook in eene punt uitgetrokken. Vervolgens werd er zoo lang zuurstof doorgevoerd, dat de dampkringslucht volkomen uit de buis verjaagd was. Het ééne einde van de buis werd toegesmolten door middel van eene spiritusvlam; het andere einde, mede in eene punt uitgetrokken, werd insgelijks toegesmolten. Dit uittrekken in eene punt deed hij, opdat de temperatuur geenen te grooten invloed op het volumen van de zuurstof zou uitoefenen bij het toetsmelten der buis. Hij verhitte het kalium, terwijl hij zorg droeg, dat de temperatuur noch te hoog, noch te laag was, daar dit de proef in beide gevallen zou doen mislukken. Was de verbranding ten einde gebracht, zoo werd de buis onder water of kwik geopend, om de hoeveelheid zuurstof te meten, welke geabsorbeerd was.

DAVY verkreeg door twee proeven voor de samenstelling van kaliumoxyde:

| | I. | II. | Gemiddeld. |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Kalium . . | 86,7 | 85,5 | 86,1 |
| Zuurstof . . | 13,3 | 14,5 | 13,9 |
| | <u>100,0</u> | <u>100,0</u> | <u>100,0</u> |

DAVY (2) sloeg nog eenen anderen weg in, om tot de samenstelling

(1) Ann. de chim. Tom. 68. p. 243. GILBERT's Ann. B. 31. p. 148.

(2) Ann. de chim. B. 71. 1809.

van potassa te geraken. Hij nam een amalgama van kalium en ontleedde hiermede water; de werking ging op deze wijze langzaam voort. Hij ging uit van een bepaald gewigt kalium, en verbond dit met kwik onder naphtha-olie. De hoeveelheid waterstof nu, welke vrij kwam bij de werking van water op dit amalgama, werd gemeten. Hij verkreeg voor de samenstelling van potassa :

| | |
|------------------|------|
| Kalium | 84 |
| Zuurstof | 16 |
| | 100. |

Onder de eerste goede analyses, welke wij aantreffen van de verbinding van zilver met chloor, behooren die van WENZEL. Voor de samenstelling van chloorzilver verkreeg hij :

| | |
|----------------|---------|
| Zilver | 75,33 |
| Chloor | 24,67 |
| | 100,00. |

BUCHOLZ en ROSE vonden :

| | |
|------------------|------|
| Zilver | 75 |
| Chloor | 25 |
| | 100. |

TURNER (1) verkreeg van 100 d. zilver 132,835 chloorzilver; GAY-LUSSAC (2) 132,890; MONET en DAVY 132,450 chloorzilver. THOMSON (3) vond dat 100 d. chloorzilver 75,54 d. zilver bevatten, wanneer het gedroogd was bij 400° Fahr., doch wanneer het gesmolten geweest was, 77,64. Bij herhaling van deze proef verkreeg hij steeds dezelfde uitkomsten.

BERZELIUS (4) ging nu de samenstelling na van chloorzilver en andere chloorverbindingen. Hij loste drie grammen zuiver zilver door reductie met waterstof van chloorzilver verkregen, in salpeterzuur op, praecipiteerde de vloeistof met zuiver zoutzuur, dampte deze tot droogwordens uit, deed er op nieuw zoutzuur bij en gloeide het praecipitaat. Hij verkreeg voor de samenstelling van chloorzilver :

- (1) Phil. transact. 1829.
 (2) Phil. transact. 1839.
 (3) Ann. de chim. Tom. 71. 1809.
 (4) Ann. de chim. Tom. 78. 1811. pag. 111. Ann. von GILBERT, B. 36. S. 285.

| | I. | II. |
|----------------|----------------|------------------|
| Zilver | 75,377 | 75,3298 |
| Chloor | 24,623 | 24,6702 |
| | <u>100,000</u> | <u>100,0000.</u> |

In hetzelfde jaar herhaalde BERZELIUS (1) eenige van zijne analyses. Hij ging nu uit van zuiver zilver, hetwelk hij met eene gelijke hoeveelheid zwavel mengde; het mengsel werd verhit. Van 2,605 gram zilver verkreeg hij 2,993 gr. zwavelzilver; 10 gr. zuiver zilver gaven hem in eene tweede proef 11,49 gr. zwavelzilver.

| | | | |
|----------------|----------------|--------------|----------------|
| Zwavel | 12,968 | 14,9 | 100,00 |
| Zilver | 87,032 | 100,0 | 671,14 |
| | <u>100,000</u> | <u>114,9</u> | <u>771,14.</u> |

VAUQUELIN (2) en PROUST hadden gevonden, door zilver met bloem van zwavel te behandelen:

| | |
|------------------|----------------|
| Zilver | 87,27 |
| Zwavel | 12,73 |
| | <u>100,00,</u> |

en KLAPROTH:

| | |
|------------------|-------------|
| Zilver | 85 |
| Zwavel | 15 |
| | <u>100.</u> |

Daar nu loodoxyde op 100 d. lood 7,7 zuurstof bevatte, volgens BERZELIUS, en zwavellood op 100 d. lood 15,42 zwavel, is de samenstelling van zilveroxyde:

| | | | |
|------------------|----------------|---------------|-----------------|
| Zilver | 93,075 | 100,00 | 1343,86 |
| Zuurstof | 6,925 | 7,44 | 100,00 |
| | <u>100,000</u> | <u>107,44</u> | <u>1443,86.</u> |

omdat $15,42 : 14,9 = 7,7 : 7,44$. 14,9 is namelijk de hoeveelheid zwavel, welke 100 d. zilver verzadigt, 7,44 is derhalve de hoeveelheid zuurstof, welke 100 d. zilver verzadigt.

Volgens zijne vorige analyses had hij verkregen:

| | | |
|------------------|---------------|-----------------|
| Zilver | 92,67 | 100,000 |
| Zuurstof | 7,33 | 7,925 |
| | <u>100,00</u> | <u>107,925.</u> |

(1) Ann. de chim. Tom. 79. 1811. GILBERT's Ann. Bd. 38.

(2) Ann. de chim. Tom. 80.

Hij had toen de samenstelling van chloorbaryum (urias barytae) nagegaan, en wist daardoor de hoeveelheid acidum muriaticum en baryt, welke in dit zout voorhanden was. Eene bepaalde hoeveelheid hiervan loste hij in water op en praecipiteerde die met nitras argenti; op deze wijze kon hij de samenstelling van chloorzilver (urias argenti) nagaan. Hij vond het namelijk zamengesteld uit:

| | | |
|-------------------------|--------------|--------------|
| Acidum muriaticum . . . | 18,7 | 100,0 |
| Oxydum argenti . . . | 81,3 | 434,8 |
| | <u>100,0</u> | <u>534,8</u> |

Daar hij nu wist, dat 75,3 zilver 100 murias argenti voorbrengen, zoo is het duidelijk, hoe hij hierdoor tot de procentische samenstelling van zilveroxyde kon opklimmen.

Men ziet echter dadelijk, dat deze laatste wijze van werken te omslagtig was, om tot een goed resultaat te kunnen geraken, gelijk BERZELIUS zelf getuigde.

Behalve van chloorzilver en van zilveroxyde, ging hij insgelijks de samenstelling na van chloorkalium en kaliumoxyde. Hij ging uit van zuiver chloorkalium, loste het op in water en praecipiteerde het met nitras argenti. Uit de samenstelling van chloorzilver berekende hij die van chloorkalium (urias potassae) en verkreeg:

| | |
|-------------------------|----------------|
| Acidum muriaticum . . . | 36,566 |
| Kali | 63,434 |
| | <u>100,000</u> |

Of wat het zelfde is, berekend naar de samenstelling van chloorzilver door BERZELIUS:

| | |
|------------------|--------------|
| Chloor | 47,2 |
| Kalium | 52,8 |
| | <u>100,0</u> |

Als gemiddelde uit zijne proeven vond BERZELIUS namelijk, dat 75,4 zilver zich verbonden met 24,6 chloor. Door directe analyse verkreeg hij van 0,32 gr. kalium, 0,608 gr. murias potassae; 0,32 gr. kalium nu namen 0,06568 zuurstof op ter vorming van kaliumoxyde. De samenstelling van dit oxyde is derhalve:

| | |
|--------------------|---------------|
| Kalium | 82,97 |
| Zuurstof | 17,03 |
| | <u>100,00</u> |

Neemt men aan, dat murias potassae (chloorkalium) bestaat uit 35,566 acidum muriaticum en 63,434 potassa (1), zoo is de samenstelling van kaliumoxyde; 23,022 kalium op 16,978 zuurstof.

Uit de samenstelling van sulphas potassae berekend, vond hij op 82,863 kalium 17,135 zuurstof. BUCHOLZ vond namelijk 46,214 zwavelzuur op 53,786 potasch.

GAY-LUSSAC vond, dat 100 d. zilver zich met 7,6 zuurstof verbonden, en dat 100 acidum muriaticum zich verbonden met 418,2 d. zilveroxyde. Volgens hem is de samenstelling van chloorzilver dus :

Zilver 74,9

Chloor 25,1

100,0.

BERZELIUS (2) begon zes jaren na zijne vorige proeven, met deze te herhalen, ten einde tot zekerder uitkomsten te geraken; niet om tot uitkomsten te komen, die volkomen juist zijn : deze verkrijgt men slechts bij toeval, zegt hij, maar om zooveel mogelijk, voor zooverre de scheikundige analyse het toelaat, der waarheid naderbij te komen. Zoo sprak de groote man overal, waar wij iets van hem aantreffen, en telkens zagen wij hem der waarheid naderbij komen.

In deze verhandeling bepaalt hij (3) het aeq.-gew. van het chloorkalium door middel van chloras potassae, om daardoor dat van chloor, kalium en zilver te verkrijgen. Reeds vroeger had hij eene analyse van chloras potassae in het werk gesteld, en tot zuurstofgehalte daarvan verkregen 38,845 p. c. (4), (DAVY had gevonden 38,88 zuurstof en GAY-LUSSAC insgelijks 38,88); maar BERZELIUS was toen nog geenszins zoo opmerkzaam geweest op de bron van fouten, welke bij het gloeijen van chloras potassae bestaat, namelijk door het verlies aan stof, hoe voorzigtig men ook te werk gaat. Bij het herhalen van zijne vorige proeven merkte hij namelijk op, dat er eene zekere hoeveelheid chloras potassae met den stroom zuurstof werd medegevoerd. Om dit te voorko-

(1) Ann. de chim. Tom. 80. p. 244.

(2) Ann. de chimie et de physique, T. 21. p. 60. 1819. Annals of philosophy V. 110. Journal für Chemie und Physik, B. 23. S. 100.

(3) Annales de chimie, T. 91. p. 102.

(4) Annales de chimie, T. 80. 1811.

men, mengde hij den chloras potassae met 6 tot 10 maal zijn gewigt gesmolten chloorkalium; het gelukte hem op deze wijze het medevoeren van deeltjes chloras potassae met den stroom zuurstof eenigzins te voorkomen.

De chloras potassae, welken hij aanwendde, was te voren tot boven de 100° gedroogd, terwijl deze tot een fijn poeder gemaakt was. Vervolgens deed hij eene bepaalde hoeveelheid chloras potassae, terwijl deze nog warm was, in eene retort, welke poeder van chloorkalium bevatte. Nadat het geheel bekoeld was, werd het gewogen, en de twee zouten onder elkander verdeeld. Aan de retort werd eene buis bevestigd door middel van een caoutchoubuisje, ter lengte van 16 duim en eenen millimeter middellijn, waarin chloorcalcium bevat was. De buis was spiraalsgewijze omgebogen, en de opening aangevuld met filtreerpapier, ten einde de stof, welke mede gevoerd mogt worden, terug te houden. De buis werd afzonderlijk en met de retort gewogen.

De retort werd in een zandbad, bij het einde van de proef, zoo sterk gegloeid, dat het chloorkalium week begon te worden. Nadat de proef was afgelopen, werd de retort met de spiraalsgewijze gevormde buis gewogen, en deze laatste insgelijks alleen.

BERZELIUS vond steeds eene zekere hoeveelheid chloras potassae gesublimeerd in den hals van de retort, en wel 0,003 gr., terwijl hij tusschen 15 en 10 gram bij zijne proeven aanwendde. De buis met chloorcalcium en het vloeipapier waren in gewigt 0,02 tot 0,023 gram toegenomen. Vier proeven gaven hem aan zuurstof in 100 d. chloras potassae, terwijl hij het gewigt van de medegevoerde stof aftrok van het gewigt aan gebruikt zout:

| I. | II. | III. | IV. |
|--------|--------|--------|---------|
| 39,146 | 39,150 | 39,150 | 39,149. |

Het gemiddelde cijfer is derhalve 39,15 p. c. zuurstof. Het aeq.-gew. van chloorkalium is derhalve volgens hem = 932,56. Om de zamenstelling van het chloorkalium te bepalen, ging hij uit van dat, hetwelk bij gloeiing van chloras potassae verkregen wordt, en ontleedde dit door middel van nitras argenti. 10 Gr. chloorkalium gaven BERZELIUS in twee proeven 19,24 gr. gesmolten chloorzilver.

Ten einde de zamenstelling van chloorzilver nauwkeurig te

leeren kennen, loste hij zuiver zilver in salpeterzuur op, en ging hierbij met voorzigtigheid te werk; de vloeistof werd tot droogwordens uitgedampt, en na in water opgelost te zijn, werd de nitras argenti met chloorammonium geprecipiteerd. Het precipitaat werd verwarmd, gedroogd en gegloeid. Het wasch- en filtreerwater hield geen spoor zilver meer in oplossing.

Hij verkreeg op 100 d. metaal 132,7 d. chloorzilver. Bij deze wijze van werken kan alleen verlies van stof de bron tot fouten geweest zijn. Daarom wendde BERZELIUS nu eene methode aan, waarin alleen het toenemen in gewicht van stof, eene bron tot fouten zou kunnen zijn en wel deze: hij behandelde den nitras argenti, welke op de voornoemde wijze verkregen was, na in water opgelost te zijn, met zuiver zoutzuur, en liet het geheel tot droogwordens uitdampen.

Vervolgens werd de massa wederom met water behandeld en met zoutzuur tot droogwordens uitgedampt, zoodat er geen nitras argenti meer onaangetast kon overblijven.

100 D. zilver gaven 132,78 en 132,79 d. chloorzilver in twee proeven. Op deze wijze had hij dus de twee uitersten der waarnemingsfouten verkregen, en neemt daarom 132,75 als het ware cijfer aan. De zuren, waarmede hij werkte, waren volgens hem wel zoo zuiver mogelijk, doch lieten bij verdamping steeds wat achter, hetgeen de uitkomsten natuurlijk iets te hoog doet zijn.

Uit het gemelde blijkt dus, dat volgens deze proeven chloorkalium is zamengesteld uit:

| | | |
|----------------|-------|--------|
| Kalium | 100 | |
| Chloor | 90,38 | |
| | | 190,38 |
| Chloorzilver : | | |
| Zilver | 100 | |
| Chloor | 32,75 | |
| | | 132,75 |

Voor het aeq.-gew. van chloor verkrijgt men derhalve, daar het aeq.-gew. van chloorkalium 932,56 is, het cijfer 442,65, voor dat van kalium 489,917, en voor dat van het zilver 1351,607.

MARIGNAC (1) bepaalde in het jaar 1842 het aeq.-gewicht van

(1) Journal für prakt. Chem. B. 26. 1842. S. 304. Compt. rend. Avril.

het chloor, zilver en kalium. Hij reduceerde eene bepaalde hoeveelheid chloorzilver met waterstof-gas, en bepaalde het gewigt van het gevormde zoutzuur. Op deze wijze kon hij echter het aeq.-gewicht van chloor en zilver niet bepalen, de temperatuur moest vooreerst te hoog zijn, wanneer de reductie volkomen plaats zou hebben, terwijl de buizen daardoor bij bekoeling braken; daarbij kwam dan nog, dat men het aeq. der waterstof als basis aannam, hetwelk 36 maal kleiner is, dan dat van het chloor.

MARIGNAC wendde om deze redenen eene andere methode aan en wel deze: hij ontleedde zoutzuurgas met koperoxyde.

De temperatuur, welke tot deze ontleding noodzakelijk was, behoefde niet zeer hoog te zijn, daar het koperchloride gemakkelijk gevormd wordt. Het water, hetwelk gemaakt wordt door de verbinding van de waterstof van het zoutzuurgas en de zuurstof van het koperoxyde, was steeds zuiver, en reageerde niet zuur; al het zoutzuurgas was derhalve ontleed.

Het water werd opgevangen in eene Uvormige buis; aan deze waren bevestigd twee Uvormige buisjes met puimsteen en zwavelzuur. De gassen, welke door den toestel gevoerd werden, waren natuurlijk eerst behoorlijk gedroogd.

MARIGNAC verhitte op het laatst de buis met koperoxyde tot op de roode gloeihitte, daar er zich nog eenig zoutzuurgas in de buis zou kunnen bevinden. Terwijl de stroom van zoutzuurgas werd afgebroken, voerde hij, onder deze sterkere verwarming, eenen stroom van drooge stikstof in de buis, om allen waterdamp te verdrijven; bij volkomene bekoeling van den toestel werd er drooge lucht doorgevoerd, om ook de stikstof te verjagen.

Het gewigt was van de buis met koperoxyde bekend. Ten einde dit koperoxyde zuiver te verkrijgen, ging hij uit van fijn verdeeld koper, hetwelk hij in dezelfde buis door middel van eenen luchtstroom oxydeerde, in welke de ontleding van zoutzuurgas plaats had; de buis werd voor en na de proef gewogen, nadat zij luchtledig gemaakt was.

De ontleding begon, wanneer de lucht volkomen uit den geheelen toestel gedreven was; zij ging regelmatig voort, geen spoor van zoutzuur werd er aan onttrokken. MARIGNAC deed op deze

wijze drie proeven. Voor het gewigt van het geabsorbeerde chloor min het gewigt van de corresponderende hoeveelheid zuurstof, verkreeg hij :

| | I. | II. | III. |
|--------------------------------|------------|------------|------------|
| (CuCl—CuO) | 23,201 gr. | 38,269 gr. | 50,631 gr. |
| Water (bij reductie tot lucht) | 7,457 » | 12,304 » | 16,266 » |
| Voor zoutzuur dus : | 30,658 » | 50,573 » | 66,897 » |

(want $\text{CuCl—CuO} + \text{HO} = \text{HCl}$),

en door 112,50 als aeq.-gewicht van het water aan te nemen, verkrijgt men voor dat van het chloor :

I. 450,02

II. 450,11

III. 449,91

450,013 gemiddeld aeq.-gewicht.

Neemt men 450 als het aeq.-gewicht aan, en gaat men uit van de samenstelling van het chloorzilver, welke door BERZELIUS gegeven is, zoo verkrijgt men 1374, als aeq.-gewicht van het Ag, hetwelk 1375 (= $110 \times 12,5$) zeer nabij komt. Voor kalium verkrijgt men door de aanname der aeq.-gewichtigen 450 en 1374 het cijfer 498,5.

ERDMANN en MARCHAND (1) zeggen van deze onderzoekingen van MARIGNAC : »Ogleich die Methode der Untersuchung nicht unbeträchtlichen Vorwürfen ausgesetzt sein möchte, so bleibt die Uebereinstimmung in drei verschiedenen Versuchen immer sonderbar.»

LAURENT (2) bepaalde bijna te gelijker tijd als MARIGNAC het aeq.-gewicht van het chloor en verkreeg daarvoor een cijfer, dat zeer verschilde van hetgeen door dezen scheikundige gevonden was.

Hij analyseerde het hydro-chloraat van chloronaphthalise ($\text{C}^{20}\text{H}^7\text{Cl}^5$). De analyses door hem in het werk gesteld gaven :

| | I. | II. | III. | Gemiddeld. |
|------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| C = | 39,47 | 39,41 | 39,39 | 39,42 |
| H = | 2,31 | 2,30 | 2,33 | 2,31 |
| Cl = | 58,22 | 58,29 | 58,28 | 58,27 |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> |

(1) Journ. für prakt. Chem. B. 31.

(2) Journal für prakt. Chem. B. 26. 1842. S. 307. Compt. B. 14. p. 456. BERZELIUS, Jahresber. 23 Jahrg. S. 55.

Door berekening vond hij voor aeq.-gew. van Cl=442,6 (van BERZELIUS), Cl=450, en Cl=437,50 voor de samenstelling van $C^{20}H^7Cl^5$:

| | | | |
|------|----------------|----------------|----------------|
| C = | 39,468 | 39,088 | 39,73 |
| H = | 2,302 | 2,280 | 2,32 |
| Cl = | 58,230 | 58,632 | 57,95 |
| | <u>100,000</u> | <u>100,000</u> | <u>100,00.</u> |

Wij zien, dat de procentische samenstelling, naar het aeq.-gewicht van BERZELIUS berekend, met de proef bijna volkomen overeenkomt.

ERDMANN en MARCHAND (1) zijn van oordeel, dat deze methode geenszins als bewijs dienen kan, voor de juistheid van dit aeq.-gewicht. LAURENT heeft naderhand (2) dan ook zelf aangetoond, dat $C^{20}H^7Cl^5$ in alle verhoudingen kon kristalliseren met $C^{20}H^8Cl^4$ (chlorureet van naphthaline), waaruit dus volgt, dat zijne verbinding naar alle waarschijnlijkheid onzuiver geweest is. Wij kunnen derhalve aan zijne analyses geene groote waarde toekennen.

MARIGNAC (3) bepaalde daarop het aeq.-gewicht van het chloor, bijna op dezelfde wijze, als BERZELIUS dit 30 jaren vroeger gedaan had.

Om de waarde van deze analyse te doen zien, zullen wij slechts de woorden van BERZELIUS, welke in zijn Jahresbericht daaromtrent voorkomen, aanhalen: »Diese Untersuchung ist, wie es scheint, ohne allen Einfluss einer vorgefassten Meinung, wie das Resultat werden müste, ausgeführt worden, mit gewissenhafter Genauigkeit und mit Aufmerksamkeit auf alle Umstände, welche Fehler veranlassen können, wodurch seine Arbeit völliges Vertrauen zu verdienen scheint.»

PELOUZE zegt bij zijne bepalingen omtrent het aeq.-gewicht van chloor en zilver, dat er niet één element is, waarvan het aeq.-gewicht met zooveel juistheid bepaald is, als van deze.

(1) Journ. für prakt. Chem. B. 31. 1844.

(2) Comptes rendus. 1845. p. 108. Ann. de chim. et de phys. 3^e Ser. Tom. 28. p. 45.

(3) LIEBIG'S Ann. der Chem. und Pharm. B. 44. S. 11. Jahres-bericht von BERZELIUS. B. 23. 1844. ERDMANN, Journ. für prakt. Chem. B. 31. S. 272. Biblioth. Univers. 1842.

MARIGNAC sloeg den volgenden weg in : hij ging uit van zuiveren chloras potassae. Eene zekere hoeveelheid woog hij hiervan af, na het zout zoo veel mogelijk fijn gewreven, en het eenigen tijd in een oliebad aan eene temperatuur van 250° blootgesteld te hebben; daarop werd het langzamerhand aan eene hoogere temperatuur onderworpen, en eindelijk sterk gegloeid.

Het oxygenium, dat vrij kwam, werd door eene lange buis geleid, welke aan het einde dun uitliep. Om te maken, dat de zuurstof geene vaste deeltjes met zich zou voeren, plaatste hij aan dit nauwe uiteinde eenen prop zuiver en gegloeid asbest, door hetwelk het gas als het ware gefiltreerd werd. (BERZELIUS filtreerde het gas door filtreerpapier, gelijk wij zagen). De vaste deeltjes, welke met den stroom zuurstof medegevoerd worden, bestaan uit chloras potassae en chloorkalium. Evenwel zou de hoeveelheid, welke op deze wijze mechanisch wordt medegevoerd, volgens MARIGNAC, gering zijn, zoodat deze, op de uitkomsten slechts eenen geringen invloed zou kunnen hebben. De zuurstof vond MARIGNAC ook niet geheel zuiver, maar een weinig chloorhoudend; ook dit kon volgens hem weinig verandering in de uitkomst te weeg brengen, want van 50 gram chloras potassae verkreeg hij eene hoeveelheid chloorzilver, welke slechts 3 milligram woog. Hij had het gas geleid door ammoniak, en uit het gevormde chloorammonium, het chloor met nitras argenti gepraecipiteerd als chloorzilver.

MARIGNAC verkreeg uit zes proeven een zuurstofgehalte van 39,155 tot 39,167 op 100 deelen chloras potassae. Hij neemt het gemiddeld cijfer 39,161, hetwelk hij tevens van 2 analyses verkreeg, als het zuurstofgehalte aan (BERZELIUS had 39,15 verkregen). De hoeveelheden, waarmede MARIGNAC werkte, mogen verbazend groot genoemd worden; hij deed zijne proeven met 50 tot 70 gram chloras potassae.

Het aeq.-gewicht van chloorkalium is dus volgens hem 932,141; volgens BERZELIUS 932,568.

Om het aeq.-getal van het chloorkalium nog op eene andere wijze door proeven te vinden, ging hij uit van hyper-chloras potassae. Als zuurstofgehalte verkreeg hij de getallen: 46,173; 46,174 en 46,175 p. c.

Volgens deze proeven zou het aeq.-gew. van het chloorkalium = 932,577 worden, dus 0,436 grooter dan dat, hetwelk hij door middel van chloras potassae verkreeg. Doch deze laatste getallen zijn van geene groote waarde, aangezien hij vond, dat er zich in het zout ijzer bevond, hetwelk misschien daarin als ijzerezure potasch voorhanden was. Ten einde het zout van dit ijzergehalte te bevrijden, deed hij bij de warme oplossing hiervan, een weinig zoutzuur, en bragt er metallisch ijzer in. Op deze wijze werd er ijzerchlorure gevormd, hetwelk bij de krystallisatie van het zout in de oplossing terugbleef. Ééne proef met het ijzervrije zout gedaan, gaf MARIIGNAC 46,187 p. c. O; het aeq.-gewicht van het chloorkalium is dus volgens deze analyse = 932,14.

Maar ook aan dit cijfer mag men geene waarde hechten, zegt BERZELIUS. Hij verkreeg eerst met het ijzerhoudende zout een zuurstofgehalte, dat in de drie gevallen grooter was, dan het laatstgenoemde. Het tegendeel alleen kan waar zijn, het zuurstofgehalte toch moest hier kleiner geweest zijn, want stel, dat het ijzer in de overchloorzure potasch aanwezig geweest was als FeO^7 , dan hield dit nog steeds minder zuurstof, dan het overchloorzuur. Immers 1 aeq. chloor is = 442,65 en 2 aeq. ijzer = 678,4. Van een gelijk gewigt Fe^2O^7 en ClO^7 , houdt het eerste noodwendig minder zuurstof, dan het laatste. Er had echter slechts eene drukfout plaats gehad, in plaats van 46,187 stond 48,9916 en in plaats van 46,173, 46,174 en 46,175, stond er 49,173; 49,174 en 49,175.

Om het aeq.-gewicht van het chloor nu te berekenen, ging MARIIGNAC de samenstelling van het chloorzilver na, en bepaalde de hoeveelheid chloorzilver, die van eene bepaalde hoeveelheid chloorkalium verkregen wordt. Hij wendde het chloorkalium aan, hetwelk men verkrijgt door gloeiing van chloras potassae, of hij behandelde dit met zoutzuur, en verkreeg het zuiver door eene viermalige krystallisatie.

Wat het eerste betreft, zoo vond hij, dat 100 deelen zilver 132,73 deelen chloorzilver gaven; bij reductie tot het luchtledige 132,74. (Het gemiddelde van de onderzoekingen van BERZELIUS gaf 132,75).

Verder vond hij, dat 100 deelen chloorkalium 192,33 tot 192,34

deelen chloorzilver geven. BERZELIUS had 192,2 verkregen. Bij reductie tot het luchtledige (MARIGNAC nam voor het spec. gew. van chloorkalium 1,92 en dat van chloorzilver 5,50, voor het gewigt van één cub. cent. lucht bij 15—20° en 720—730 mm B. 0,0012 gr.) verkrijgt hij gemiddeld 192,26 AgCl.

MARIGNAC berekent, dat, wanneer het chloorkalium, volgens de analyse van den chloras potassae een aeq.-gewigt heeft van 932,14, volgens het door hem gevonden chloorgehalte van het chloorzilver en het aeq.-gewigt van het chloorzilver (1792,13), 442,13 het aeq.-gewigt van het chloor is, en 490,00 dat van het kalium. Daaruit berekent hij het aeq.-gewigt van het zilver 1350; volgens de onderzoekingen van BERZELIUS = 1351,6.

Uit het medegedeelde volgt dus voor :

$$\text{Cl} = 442,14$$

$$\text{K} = 489,00$$

$$\text{Ag} = 1350.$$

Na de onderzoekingen van MARIGNAC treffen wij er eenige aan van PELOUZE (1); hij werkte op dezelfde wijze en ging bij zijne onderzoekingen omtrent het aeq.-gewigt van het chloor zonder vooroordeel te werk. Hij ging uit van chloras potassae; ten einde tot het aeq.-gewigt op te klimmen van het chloorkalium, gloeide hij dezen en woog het gevormde chloorkalium.

Hij nam insgelijks aan, gelijk BERZELIUS en MARIGNAC, dat de chloras potassae bestaat uit 1 aeq. Cl en 1 aeq. Ka, verbonden met 6 aeq. O.

100 Deelen chloras potassae nu gaven, volgens BERZELIUS, 39,150 deelen O, en lieten 60,85 chloorkalium achter. De latere onderzoekingen van MARIGNAC gaven bijna dezelfde uitkomst (2); hij vond namelijk 39,161 O en 60,839 chloorkalium, als gemiddelde uit 6 analyses, altijd met zeer groote hoeveelheden chloras potassae in het werk gesteld. Het grootste verschil bedroeg 9 milligr. zuurstof op 100 gram zout.

PELOUZE kwam bijna tot hetzelfde resultaat. 100 Chloras potassae gaven hem : 60,843; 60,857; 60,830; dus gemiddeld 60,840 chloorkalium en derhalve 39,160 zuurstof.

(1) POGGENDORFF, B. 58. 1843. S. 171. Compt rend. T. 15. pag. 959. Pharm. Centr. 1843.

(2) Biblioth. Universelle de Genève 1842.

Berekent men nu het aeq. van chloorkalium uit de gemiddelden van BERZELIUS, MARIGNAC en PELOUZE, dan verkrijgt men het volgende :

| | | |
|---------|-------------|------------|
| 932,568 | volgens | BERZELIUS. |
| 932,140 | » | MARIGNAC. |
| 932,175 | » | PELOUZE. |
| 932,295 | Gemiddelde. | |

BERZELIUS neemt namelijk op 100 d. chloras potassae 60,85 chloorkalium en MARIGNAC 60,839 aan.

PELOUZE hield zich noch met het aeq. van Cl, noch met dat van kalium bezig; het eenige, wat hij deed, was de bepaling van het aeq.-gewicht van chloorkalium. Hij behoefde hierbij zijne stof slechts tweemaal te wegen en eenmaal te gloeijen. Het is jammer, dat PELOUZE bij zijne proeven één ding vergat, namelijk, dat de zuurstof werkelijk bij het gloeijen van chloras potassae, daarvan wat medevoert; zijn cijfer is dus in allen gevalle te laag, want hij nam volstrekt geene voorzorgen, ten einde dit verlies te ontgaan. Om de hypothese van PROUT aan de waarheid te toetsen ging hij aldus te werk: wanneer de aeq.-gewigten van Cl en K veelvouden van dat van de waterstof waren, is het duidelijk, dat het aeq. van chloorkalium insgelijks door 12,5 deelbaar moet zijn. Hij deelt derhalve 932,295, het gemiddelde der analyses, door drie scheikundigen in het werk gesteld en voorzeker een onpartijdig gevonden aeq.-gewicht van chloorkalium, door 12,5 en verkrijgt dan 74,583. Vermenigvuldigt men het aeq. van de waterstof met 75 of met 74, zoo verkrijgt men 937,5 en 925. Trekt men het zoo even genoemde getal en deze twee van elkander af, dan kunnen wij het groote verschil dadelijk zien :

| | |
|---------|---------|
| 937,5 | 932,295 |
| 932,295 | 925,000 |
| 2,205 | 7,295. |

Niettegenstaande dit groote verschil hebben andere proeven (1) aangetoond, dat er eene aanmerkelijke fout kan bestaan door verlies aan stof, wanneer men daarvoor geene bijzondere voorzorgen neemt. Van zuiveren chloras potassae, welke te voren

(1) Scheikundige onderzoekingen uitgegeven door G. J. MULDER, D. I. 1842.

goed gedroogd was, werd de zuurstof door een stel buizen gevoerd ter lengte van twee meters; deze waren Uvormig omgebogen en in koud water geplaatst. De buizen waren 0,027 aan gewigt toegenomen, terwijl men van 11,60 chloras potassae was uitgegaan; op 100 d. chloras potassae was dus meer dan 0,233 aan vaste stof medegevoerd. Op 100 gr. chloras potassae zou eene fout van 136 of 183 mgr. moeten gemaakt zijn, was het aeq.-gewicht 75 of $74 \times 12,5$; daar de witte damp, welke met de zuurstof wordt medegevoerd, hoofdzakelijk uit chloras potassae zou bestaan, zoo volgde er uit, dat niet alleen het aeq.-gewicht van chloorkalium grooter moest zijn, maar dat insgelijks dit besluit niet bewezen is, dat namelijk het chloor en het kalium, of beide te zamen verbonden, geene veelvouden van het aeq. van waterstof zijn.

MARIGNAC (1) herhaalde in 1845 nogmaals de proeven, welke hij het vorige jaar gedaan had, en meende aan de getallen kleine veranderingen te moeten aanbrengen.

100 Deelen zilver werden door 69,062 deelen chloorkalium gepraecipiteerd, welk getal het gemiddelde was van 6 proeven.

Het maximum was 69,067; het minimum 69,049. 100 Deelen chloorkalium werden door 192,348 deelen zilver gepraecipiteerd; het gemiddelde van 5 proeven. Het maximum was 192,37 en het minimum 192,33.

MARIGNAC heeft voorts zilver en chloorkalium in de verhouding der aeq. afgewogen; vervolgens het zilver, in salpeterzuur, en het chloorkalium in water opgelost. Werd nu bij het zamenbrengen van beide oplossingen niet alles nedergeslagen, en was er of te weinig salpeterzuur zilveroxyde, of integendeel te weinig chloorkalium, zoo voegde hij er het ontbrekende bij, door eene verdunde oplossing van een van beide zouten, waarvan het zoutgehalte bekend was. Zeer nauwkeurig laat zich dit berekenen, door het volumen van de gebruikte oplossing te meten. Het was op raad van PELOUZE, dat hij deze wijze van werken volgde.

Zijne onderzoekingen omtrent de zamenstelling van het chloorzilver, gaven op 100 deelen zilver 132,84 deelen gesmolten

(1) Jahresbericht von BERZELIUS. B. 24. 1845. pag. 58. Bibliothèque universelle de Genève. B. 46. p. 350. Pharm. Centr. 1845.

chloorzilver. Het maximum was 132,844 en het minimum 132,825. Het eerste getal (132,844) is het gemiddelde van 5 proeven.

De wijze, waarop hij de zamenstelling van het chloorzilver bepaalde, was hoogst eenvoudig. Hij ging uit van een bepaald gewigt zilver, loste dit op in eene langhalzige kolf, en leidde de dampen door eene buis in eene andere kolf, welke water bevatte, ten einde het mechanisch medegevoerde zilver te kunnen opvangen. Op deze wijze te werk gaande, behoefde hij niets te verliezen, want het water, waarin de dampen geleid werden, deed hij bij de zilveroplossing. Daarop werd het geheel door zoutzuur gepraecipiteerd.

Deze proeven van MARIIGNAC, zegt BERZELIUS, schijnen met eene groote naauwkeurigheid in het werk gesteld te zijn, daar alle vijfmaal en sommige zelfs nog meermalen herhaald zijn, terwijl de afwijkingen van de resultaten onderling veel geringer zijn, dan gewoonlijk geschiedt. De volgende opgave (1) doet het geringe verschil zien tusschen zijne cijfers van de resultaten der beide jaren :

| | 1844. | 1845. |
|--------------|----------|----------|
| Cl | 442,198 | 443,20 |
| K | 489,954 | 488,94 |
| Ag. | 1350,630 | 1349,01. |

Deze aeq.-gewigten zijn tot het luchtledige herleid. MARIIGNAC zag alzoo, dat het aeq. van het chloor geen veelvoud van dat van H was, $6,25 \times 37 = 443,75$, terwijl hij 443,20 verkreeg. BERZELIUS uitte zijn verlangen, dat MARIIGNAC meerdere navolgers mogt hebben, die met dezelfde naauwkeurigheid te werk gingen. Hij toonde het noodzakelijke aan, van het doen van nieuwe proeven : »die grössere Theil,» zegt hij, »der bis jetzt bestimmten Atomgewichte rührt von Versuchen her, die ich in Verlauf der Jahre 1809 und 1810 anstellte. Dass die Resultate dieser Versuche zufolge des Zustandes, worin sich vor 34 bis 35 Jahren, die gerade erst anfangende genauere Analyse befand, nicht mehr als anwendbare Approximationen zu richtigen Zahlen werden könnten, lässt sich jetzt, wo die analytischen Methoden so grössere Fortschritte gemacht haben, leicht einsehen und ungeachtet ich die möglichst grösste

(1) Met reductie tot het luchtledige.

Richtigkeit erstrebte, so sah ich dies doch damals schon selbst ein, und ich habe dies auch an mehreren Stellen in meinen Abhandlungen darüber ausgesprochen."

Zoo sprak BERZELIUS, bij wien waarheid boven alles ging. Niet omdat het zijne eigene cijfers waren, verdedigde hij deze, gelijk vele anderen zouden gedaan hebben; hij raadde aan, zijne cijfers nader bij de waarheid te brengen, daar de wetenschap daartoe middelen aanbood.

PENNY (1) deed een groot aantal analyses, ten einde de aeq.-gew. te bepalen van chloor, kalium en zilver. Hij ging uit van zuiveren chloras potassae. Deze had hij verkregen door het zout uit den handel aan drie achtereenvolgende krystallisatiën te onderwerpen; na iedere krystallisatie werden de krystallen gedroogd, fijn gewreven en met gedestilleerd water behandeld. Nitras argenti vormde in eene oplossing van dezen chloras potassae geen praecipitaat. Hij verkreeg van :

| | Chloras pot. | Chloor pot. | Chloras pot. | Chloor pot. |
|-------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| Grein | 76,626 | 46,598 | op 100 | 60,825 |
| » | 82,048 | 49,903 | » » | 60,822 |
| » | 75,200 | 47,733 | » » | 60,815 |
| » | 63,114 | 38,386 | » » | 60,820 |
| » | 61,164 | 37,202 | » » | 60,823 |
| » | 65,724 | 39,980 | » » | 60,830. |

Het gemiddelde geeft dus op 100 d. chloras potassae 60,823 chloorpotassium en 39,177 zuurstof. Het aeq.-gew. van chloorkalium hieruit afgeleid is dus = 931,51.

Hij volgde bij de analyses van dit zout niet de gewone wijze, welke, gelijk wij zagen, daarin bestaat, van het te verhitten en op die wijze het zuurstofgehalte en het equivalent-gewigt van chloorkalium te bepalen; PENNY behandelde chloras potassae met zuiver zoutzuur. Bij overmaat van dit zuur komt er chloor vrij, terwijl de vrijwordende zuurstof zich verbindt met de waterstof. Het moeilijke bij deze wijze van werken was, om het zoutzuur, dat overgebleven was, te verdrijven, nadat de ontleding van chloras potassae had plaats gehad, zoo men met groote hoeveelheden werkte. Om de bron van fouten, welke hier-

(1) Philosophical Transactions, V. 129. 1839. p. 13.

door zou kunnen veroorzaakt worden, te vermijden, nam hij een gedeelte van het zout, hetwelk na behandeling met zoutzuur en sterke verhitting der massa was overgebleven, en verhitte dit gedurende een half uur in eenen platina kroes; uit de vermindering in gewigt van deze hoeveelheid, besloot hij tot die van de geheele massa, welke overig gebleven was.

PENNY ging verder de zamenstelling na van chloorzilver; van een bepaald gewigt zilver ging hij uit, loste dit in salpeterzuur op, dampte den gevormden nitras argenti uit, loste hem daarna in gedestilleerd water op en praecipiteerde daarna met zoutzuur.

Hij hield zich hier, zooals in al zijne proeven, niet op met het overbrengen van het praecipitaat, doch verrigtte alles in dezelfde flesch, waarin hij het metaal had opgelost. Hij verhitte het chloorzilver tot de temperatuur, waarbij het smelt.

Zijne onderzoekingen leidden tot de volgende uitkomsten:

| Zilver. | Chloorzilver. | Zilver. | Chloorzilver. |
|---------|---------------|-----------|---------------|
| 159,087 | 78,489 | of op 100 | 132,836 |
| 260,311 | 80,117 | » » » | 132,840 |
| 351,654 | 68,612 | » » » | 132,830 |
| 455,734 | 74,037 | » » » | 132,840 |
| 564,726 | 85,982 | » » » | 132,840. |

Twee andere proeven, waarin hij eene bepaalde hoeveelheid zilver in salpeterzuur opgelost en met zoutzuur gepraecipiteerd had, gaven hem:

| Zilver. | Chloorzilver. | Zilver. | Chloorzilver. |
|---------|---------------|---------|---------------|
| 157,882 | 76,884 | 100 | 132,830 |
| 251,380 | 68,252 | 100 | 132,838. |

Het gemiddelde der zeven proeven geeft op 100 zilver 132,836 chloorzilver.

PENNY had door nitras potassae in chloorpotassium te veranderen, voor het aeq.-gew. van het eerste zout verkregen (terwijl dat van het tweede bekend was, door zijne analyse van chloras potassae) het cijfer 1263,587. Verder had hij gevonden, dat 132,837 chloorzilver overeenkwamen met 157,441 nitras argenti.

Het verschil van het aeq.-gew. van nitras potassae en chloorkalium is gelijk aan 322,07; 132,837 chloorzilver komen overeen met 157,441 nitras argenti, het verschil is gelijk aan 24,604; hieruit het aeq.-gew. van chloorzilver berekend, volgt het getal 1792,80

Daar 132,837 chloorzilver nu 100 d. zilver bevatten, zoo verkrijgt men voor het aeq.-gew. van het :

Ag 1349,625

Cl 443,175

K 488,335 (KCl=931,51).

Zijne wijze van werken mag wat omslagtig schijnen: hij volgde evenwel deze wijze daarom, om langs dezen weg tevens tot het aeq.-gew. van nitrogenium te komen.

Eene uitgebreide verhandeling omtrent de aeq.-gewigten van chloorkalium en zilver van MAUMENÉ (1) treffen wij in het jaar 1846, aan. Hij was van oordeel, dat noch de proeven, door BERZELIUS in het werk gesteld, noch die van PELOUZE, MARRIGNAC en LAURENT, het bewijs konden geven, dat de aeq.-gewigten van chloor, kalium en zilver onderling geene eenvoudige verhouding hebben. Die van LAURENT keurt hij af, en wij zagen ook bij het geven van het verslag zijner proeven, dat hij dit met regt heeft mogen doen. Die van BERZELIUS houdt hij niet voor zeker genoeg, aangezien het mogelijk is, het verlies, door medevoering van stof, bij de verhitting van chloras potassae te weeg gebragt, geheel te ontgaan, welke voorzorgen men ook neme; verder is chloorpotassium een weinig alcalisch, hetwelk door MARRIGNAC is aangetoond. Wij zagen echter reeds vroeger, hoe gering de hoeveelheid chloorzilver was, gevormd door het chloor, hetwelk bij gloeiing van chloorpotassium vrij komt.

MAUMENÉ vindt evenwel, dat het aeq.-gewicht dezer drie elementen niet met genoegzame juistheid is bepaald, daar zij alleen op de analyse van chloras potassae rusten.

Hij begon alzoo eene groote reeks van onderzoekingen, en wel in de eerste plaats ging hij de zamenstelling van chloorzilver door reductie met waterstof na. De waterstof werd eerst door water gevoerd, vervolgens door geconcentreerde potassa, door twee LIEBIG's apparaten, gevuld met chloruretum auri en eindelijk door twee groote buizen, gevuld met puimsteen en zwavelzuur.

Hij deed het chloorzilver in een platina schuitje, dat in eene vuurbestendige glazen buis geplaatst was. Het was gesmolten chloorzilver, hetwelk hij ter analyse aanwendde, hetgeen wit van kleur was.

(1) Ann. de Chim. et de Phys. 3^e Sér. Tom. 18.

MAUMENÉ deed de twee eerste reductiën met waterstof, ieder afzonderlijk; daarna drie te gelijk in denzelfden stroom, terwijl hij de drie buizen aan elkander bevestigde. De uitkomst was dat:

| | | | |
|------|-----------------|---------|----------------|
| I. | 4,355 gr. Ag Cl | gaven | 3,281 gr. Ag. |
| II. | 9,695 » » » » | » » » » | 7,303 » » » » |
| III. | 8,0305 » » » » | » » » » | 6,0505 » » » » |
| IV. | 4,903 » » » » | » » » » | 3,694 » » » » |
| V. | 6,205 » » » » | » » » » | 4,6745 » » » » |

De samenstelling van chloorzilver is dus:

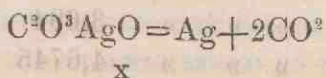
| | | | |
|------|---------|--------------------|----------------|
| I. | 100 Ag | verbinden zich met | 32,734 Cl. |
| II. | » » » » | » » » » | 32,754 » » » » |
| III. | » » » » | » » » » | 32,724 » » » » |
| IV. | » » » » | » » » » | 32,729 » » » » |
| V. | » » » » | » » » » | 32,741 » » » » |

Gemiddelde = 32,726 (BERZELIUS vond 32,75); voor Cl = 450 is Ag = 1374,6.

MAUMENÉ deed daarop eenige analyses van oxaalzuur zilveroxyde. Hij kon dit ligchaam volkomen zuiver verkrijgen, en het aeq.-gewicht van de koolstof was door DUMAS met zoo groote juistheid bepaald, dat hij dit voor een zeer geschikt ligchaam hield ter analyse. Met één groot bezwaar had hij te doen bij de ontleding van oxaalzuur zilveroxyde, namelijk, dat dit reeds bij eene geringe warmte met kracht ontploft. Hij mengde daarom dit zout in eene ballon van gewoon glas, welke ongeveer 150 gr. water kon bevatten, met zuiver en zeer wit zand, en nam hiervan zoo veel, dat de ontleding zonder eenig geweld tot stand kwam. De hals van de ballon was 15 of 16 centimeters lang en had 15 millimeters middellijn; hieraan waren twee buizen bevestigd, waarvan de eene koolzuur-vrije dampkringslucht aanvoerde; de tweede, het koolzuur, dat gevormd werd, over koperoxyde leidde, en daarna door twee groote buizen, die met puimsteen en zwavelzuur gevuld waren, om vervolgens geheel en al door potassa geabsorbeerd te worden. Was de ontleding geschied, en het koolzuur, bij de ontleding van het oxalaat gevormd, geheel geabsorbeerd, zoo werd de ballon, welke eene bekende hoeveelheid zand bevatte, na bekoeling gewogen; men verkreeg derhalve het gewicht aan zilver. Van het koolzuur, dat gevormd was, werd tevens het gewicht bepaald, door de buis-

jes (drie in getal, twee met stukjes potassa en een met puimsteen en zwavelzuur gevuld), welke het koolzuur geabsorbeerd hadden, te wegen, terwijl het gewigt er ook vóór de proef van bepaald was. De eerste proef gaf hem :

14,299 Ag en 5,835 koolzuur; aeq.-gewicht dus van Ag = 1347,8, daar



$$\frac{550}{x} = 5,835 : 14,299$$

1347,8.

Eene tweede proef gaf:

17,754 Ag en 7,217 koolzuur; aeq.-gew. dus = 1353.

Bij deze had MAUMENÉ achter het koperoxyde eene laag metallisch koper gedaan, ten einde het onder-salpeterzuur te ontleiden, hetwelk bij de eerste proef gevormd was. Dit meende hij, was afkomstig van eene kleine hoeveelheid nitras argenti, die het zout teruggehouden had.

De oxalas argenti is zeer moeilijk zuiver te verkrijgen. Hij had dezen verkregen door praecipitatie van nitras argenti met zuiver oxalzuur; na dien echter ongeveer dertig malen gewasschen te hebben, bleek het, dat hij nog niet geheel zuiver geweest was. MAUMENÉ houdt deze twee analyses dan ook niet voor naauwkeurig.

Het zelfde oxalaat werd nogmaals vijftig tot zestig maal met kokend water behandeld, doch het laatste waschwasser werd, niet tegenstaande al het wasschen, eenigzins troebel door zoutzuur.

Eene derde proef gaf 11,550 zilver en 4,7030 koolzuur, aeq.-gewicht derhalve = 1350,73. Ook bij deze proeven ontstonden nog roode dampen.

Daarop maakte hij oxalas argenti door nitras argenti met oxalas ammoniae te behandelen, welke eene kleine overmaat aan zuur bevatte. Hij waschte dit praecipitaat met kokend water gedurende eenen geruimen tijd. Hij verkreeg:

I. 10,771 Ag en 4,387 koolzuur; aeq.-gewicht dus = 1350,35.

II. 8,674 » » 3,533 » » » » = 1350,32.

Ook in deze twee proeven kon men nog roode dampen bespeuren.

Hij nam daarop geenen nitras argenti meer ter praecipitatie van oxalas argenti, maar acetas argenti, welke volkomen zuiver verkregen kan worden en in water genoegzaam oplosbaar is. Hij

maakte dezen door zilveroxyde, hetwelk volkomen vrij was van salpeterzuur, te behandelen met azijnzuur. Hij verkreeg, door acetate argenti met zuiver oxalzuur te praecipiteren, een volkomen wit oxalaat, hetwelk in het luchtledige gemakkelijk kon gedroogd worden.

Hij vond 11,4355 Ag op 4,658 koolzuur; aeq.-gew. = 1350,26.

MAUMENÉ analyseerde insgelijks acetate argenti. De toestel was nagenoeg ingerigt als die bij oxalate argenti; er werd ook dampkringslucht doorgevoerd, gelijk bij oxalate argenti. Hier had hij evenwel den acetate argenti in een buisje alleen; nadat de ontleding volkomen had plaats gehad, bepaalde hij het gewigt van het zilver.

Van het koolzuur, hetwelk geabsorbeerd werd door drie buisjes, waarvan twee met stukjes potassa en één met puimsteen en zwavelzuur gevuld, bepaalde hij het gewigt, gelijk bij oxalate argenti.

De resultaten waren:

| | | | | |
|-----------------|---------|---------|---------|----------|
| Ag | 8,083 | 11,215 | 14,351 | 9,030 |
| CO ² | 6,585 | 9,135 | 11,6935 | 7,358 |
| Aeq.-gewigt = | 1350,23 | 1350,46 | 1349,99 | 1349,96. |

Eene vijfde proef gaf hem eindelijk:

Zilver 20,227

Koolzuur . . . 16,475

Aeq.-gewigt = 1350,51.

Het gemiddelde van de vier laatste analyses van oxalate argenti geeft voor het aeq.-gewigt van het zilver het cijfer 1350,415; dat van de analyses van acetate argenti het cijfer 1350,23. Het gemiddelde dezer twee is = 1350,3225.

Bij de herleiding van chloorzilver door waterstof verkreeg MAUMENÉ voor de zamenstelling van chloorzilver:

Chloor 32,736

Zilver 100.

Voor Ag = 1350,3225 is derhalve het aeq.-gewigt van Cl = 442,041.

MARIGNAC (1) had eenige analyses gedaan omtrent de zamenstelling van acetate argenti door ontleding; maar zonder bepaling

(1) Supplément à a. Bibl. de Genève. N^o. 1. pag. 53. (1846).

van het koolzuur. Hij ging uit van een bepaald gewigt van dit zout. Voor het aeq.-gewigt van Ag verkreeg hij op deze wijze 1349,6.

MAUMENÉ meent, dat deze methode eenigzins minder zeker is, dan die, welke hij volgde; MARIGNAC had namelijk met het aeq.-gewigt van water en koolzuur te doen; hij alleen met dat van koolzuur. Vooral houdt hij zijne methode voor beter, daar het moeilijk is acetate argenti geheel en al van vochtigheid te bevrijden. Om te zien, waarin de oorzaak lag van het verschil, hetwelk bestond tusschen zijn aeq.-gewigt van chloor en zilver, en dat van BERZELIUS en MARIGNAC, verkregen door de analyses van chloras-potassae, chloorkalium en chloorzilver, ging hij vooreerst de samenstelling na van chloorpotassium. Hij ging uit van zuiveren chloras potassae, en smolt dezen in eene glazen kolf of eenen platina kroes, terwijl hij zorg droeg, dat na afloop van de proef, het chloorkalium, onder het bekoelen, geene vochtigheid tot zich nam.

Een gedeelte van het gevormde chloorkalium werd met nitras argenti behandeld, het praecipitaat zorgvuldig uitgewasschen met kokend water, gedroogd en gesmolten. Hij verkreeg van :

| | Chloorpotassium. | Chloorzilver. |
|------------------------|------------------|---------------|
| In eenen glazen kolf . | I. 10,7000 | 20,627 |
| | II. 10,5196 | 20,273 |
| In eenen platina kroes | III. 8,5870 | 16,556 |
| | 29,8065 | 57,456. |

of in procenten gaven 100 d. chloorpotassium gemiddeld 192,75 chloorzilver. Het aeq.-gew. van kalium is dus ($Ag = 1350,32$ en $Cl = 442,04$) = 487,784.

Het verschil tusschen zijne methode en die van BERZELIUS, MARIGNAC en PELOUZE is, dat hij met gesmolten chloorkalium gewerkt heeft, terwijl genoemde scheikundigen dat gekristalliseerd hadden aangewend.

MAUMENÉ bepaalde nu het aeq.-gewigt van chloorkalium door gloeiing van chloras potassae. Zijne resultaten leiden volgens hem tot de aanname, zooals wij straks zien zullen, dat de samenstelling van chloras potassae naauwkeuriger wordt uitgedrukt, wanneer zij berekend is volgens de aeq.-gew., door hem gevonden (men verkrijgt door berekening op 100 chloras potassae 60,780 zuurstof), dan tegenwoordig wordt aangenomen.

Om uit te gaan van een volkomen zuiver zout, loste hij het op in warm water en voegde er eenige droppels potassa bij, ten einde de sporen chloruretum ferri en manganesii te praecipiteren, waarmede het bijna altijd bezwangerd is; vervolgens werd de vloeistof gefiltreerd en met eenig zoutzuur zuur gemaakt, en het zout, dat er uit kristalliseerde nog 12 of 15 maal omgekristalliseerd. De chloras potassae werd bij 200° gedroogd of zelfs gesmolten (in een bad met een smeltbaar alliage), hetgeen men doen kan, zonder hem te ontleden.

Hij deed dit zout in eene zeer harde glazen kolf met uitgetrokken hals; hieraan was door middel van een caoutchouc-buisje een glazen buisje met gegloeid asbest gevuld, bevestigd, daarop volgden twee buisjes met puimsteen en zwavelzuur, vervolgens een kali-apparaat van LIEBIG, waarop wederom twee buisjes volgden, met puimsteen en zwavelzuur gevuld. MAUMENÉ nam waar, dat bij eene langzame ontwikkeling van zuurstof, de twee eerste buisjes met asbest en met puimsteen en zwavelzuur, volkomen toereikende waren, om de deeltjes chloras, heptachloras potassae en chloruretum potassii, welke met de zuurstof mogten medegevoerd worden, op te vangen. De overigen waren zelfs overbodig; was de werking zoo snel gegaan, dat deze twee buisjes al de medegevoerde deeltjes niet terug konden houden, zoo toonde dit het kaliapparaat van LIEBIG aan, dat het vrijwordende chloor, de chlooroxyden en het zoutzuur absorbeerde.

Was het zout ontleed, zoo maakte hij de kolf van het stel buisjes los, en verhitte deze nogmaals op al de plaatsen, waar zich nog eenige zoutdeeltjes bevonden.

MAUMENÉ vond bij zijne eerste analyse, dat van 21,067 gr. gedroogden chloras potassae 0,009 gr. waren medegevoerd; hij bepaalde dit verlies, door de 5 buisjes, die aan de kolf met chloras potassae gevuld, bevestigd waren, te wegen. Deze 9 milligrammen kunnen volgens hem beschouwd worden als te bestaan uit 4,5 milligr. chloras potassae en 4,5 milligr. chloruretum potassii. Daar hij nu 12,799 gesmolten ClK verkreeg, zoo wordt dit nu 12,8035 ($12,799 + 0,0045$), terwijl de hoeveelheid chloras potassae, welke gegloeid is geworden, gelijk is aan 21,0625 ($21,067 - 0,0045$); op 100 chloras potassae dus 60,7880.

Eene tweede proef gaf van 20,855 chloras potassae 12,670 ge-

smolten chloorkalium, terwijl er 0,01 zout met den stroom zuurstof was medegevoerd. Rekent men ook, dat dit zout voor de helft bestaat uit chloras potassae en voor de helft uit chloorkalium, zoo geven 100 d. chloras potassae 60,790 ClK.

De vijf volgende analyses van dit zout gaven hem :

| Gebruikte | | Medege- | | | ClK |
|----------------------|---------|------------|-----------------------|---------|-----------|
| ClO ³ ,KO | ClK | voerd zout | ClO ³ ,KO. | ClK. | op 100. |
| III. 13,0310 | 7,9140 | 0,009 | 13,0265 | 7,9185 | 60,793 gr |
| IV. 29,3840 | 17,8540 | 0,011 | 29,3785 | 17,8595 | 60,791 » |
| V. 39,2325 | 23,8360 | 0,014 | 39,2255 | 23,8430 | 60,785 » |
| VI. 29,2375 | 17,7645 | 0,013 | 29,2310 | 17,7710 | 60,795 » |
| VII. 35,7470 | 21,7240 | 0,010 | 35,7420 | 21,7290 | 60,795 » |

Het gemiddelde cijfer van de zeven proeven is op 100 zout 60,791 chloorkalium. Bij berekening volgens zijne gevondene aeq.-gew. van chloor en kalium, vond hij 60,780; het gemiddelde van deze twee cijfers is gelijk aan 60,785.

MAUMENÉ meent, dat hij zijne eerste onderzoekingen mag vertrouwen; de aeq.-gew. zouden dan zijn volgens hem voor :

$$\text{Cl} = 442,041$$

$$\text{K} = 487,784$$

$$\text{Ag} = 1350,3225.$$

Twee proeven evenwel, die hij met eene hoeveelheid chloorzilver, van 28 tot 30 gram, in het werk stelde, welke hij met H reduceerde, (deze gaven hem voor aeq. van Cl 443,669 en voor kalium 487,004 (Ag = 1350,322)) deden hem echter meer overhellen tot het aannemen van :

$$\text{Cl} = 443,75 = 71 \times 6,25$$

$$\text{Ag} = 1350 = 316 \times 6,25$$

$$\text{K} = 487,50 = 78 \times 6,25.$$

Hij meent namelijk, dat de fout bij groote hoeveelheden stof, zooals bij deze twee analyses, niet in evenredigheid toeneemt; dat er dus meer grond bestaat, om bij aanwending van eene groote hoeveelheid tot eene juistere uitkomst te geraken, dan bij aanwending van eene kleine. In zijne eerste proeven met chloorzilver houdt hij het ook voor mogelijk, dat de buizen, waarin het chloorzilver ontleed werd, een weinig in gewigt waren toegenomen. Eindelijk vindt hij de verschillen tusschen de cijfers, afgeleid uit zijne twee laatste analyses met chloorzilver en die,

welke veelvouden zijn van 6,25, zoo klein, dat zij volgens hem onder de grenzen der waarnemingsfouten zijn gelegen.

Ongeveer te gelijktijd maakte FAGET (1) eenige analyses bekend, welke hij met chloras potassae in het werk gesteld had. Hij verkreeg gemiddeld 60,847 en 60,942 p. c. chloorkalium, naarmate de ontleding langzaam of snel geschiedde. Nadere proeven evenwel omtrent de hoeveelheid chloor, welke hij meende, dat vrij kwam bij gloeiing van chloras potassae, gaven hem, bij het in rekening brengen hiervan, op 100 d. chloras potassae 60,916 chloorkalium. Voor het aeq.-gewicht van chloorkalium verkrijgt hij dus het cijfer 935,15 en derhalve voor het aeq.-gew. van kalium 491,95 ($\text{Cl} = 443,2$).

PELOUZE (2) hield zich in 1847 andermaal met het bepalen van het aeq.-gewicht van kalium en chloor bezig. De weg, welke hij volgde, was dezelfde, als die bij het bepalen der aeq.-gew. van phosphorus, arsenicum en silicium. Hij ging namelijk uit van volkomen zuiver zilver, loste 2 tot 6 gram hiervan in salpeterzuur op, en verdunde de oplossing met 100 tot 150 gr. water; vervolgens deed hij er eene bepaalde hoeveelheid chloorkalium bij (bij phosphorus en silicium, chloorverbindingen van deze). Een of twee proeven deden hem ongeveer zien, hoeveel nitras argenti er noodig was, om al het chloor te praecipiteren van eene bepaalde hoeveelheid chloorkalium.

Het chloorkalium werd in een fleschje gedaan, waarin de oplossing van nitras argenti was; de hoeveelheid chloorkalium, die nog in oplossing was, praecipiteerde hij vervolgens met eene zwakke oplossing van nitras argenti (1 milligr. op één cub. duim water).

PELOUZE meent, dat deze methode veel voor heeft, daar men niet met het verzamelen van een praecipitaat te doen heeft, en slechts tweemaal behoeft te wegen.

Het chloorpotassium, waarvan hij uitging, had hij door gloeiing van zuiveren chloras potassae verkregen. Het gemiddelde van drie proeven gaf hem tot aeq.-gew. van chloorkalium 932,50. LEVOL vond 932,49. Neemt men 443,20 aan als het aeq.-gew.

(1) Ann. de chimie et de phys. T. 18. 3^e Série, 1847; Compt. rend. T. 22.

(2) Jahresber. von BERZELIUS, 1847. S. 38; Compt. rend. T. 20. p. 1047.

van chloor, zoo is dat van het kalium dus 489,30 (932,50—443,20); volgens LEVOL 489,29.

GERHARDT (1) herhaalde eenige weinige jaren daarna de proeven van BERZELIUS, PELOUZE en MARIGNAC. Hij veranderde de methode van werken in zooverre, als hij door eene Uvormige buis, welke boomwol bevatte, en door eene tweede buis, gevuld met puimsteen en zwavelzuur, het verlies trachtte te ontkomen, hetwelk bij gloeiing van den chloras potassae ontstaat, daar er volgens hem met de zuurstof eenig chloorkalium werd medegevoerd; deze voorzorg was reeds door MARIGNAC aangewend (2). BERZELIUS maakt echter de aanmerking, dat er bij het begin der proef chloras potassae ontsnapt. GERHARDT meende, dat het chloorkalium was, hetwelk met de zuurstof werd medegevoerd.

Hij verkreeg bij gloeiing van chloras potassae 60,947 en 60,952 p. c. chloorkalium (vroeger had hij verkregen 60,871; 60,881 en 60,875); daaruit berekent hij voor het aeq.-gew. van chloor $450 = 12,5 \times 36$. Het aeq.-gewicht van het zilver is door deze verandering geen veelvoud meer van 12,5.

MARIGNAC (3) gaf kort daarop eene kritiek van het stuk van GERHARDT. Hij maakte de opmerking, dat de meening van dezen scheikundige onjuist was, wat de hoeveelheid stof aangaat, welke bij de gloeiing van chloras potassae zou plaats hebben. MARIGNAC had namelijk eene hoeveelheid van dit zout gegloeid, welke meer dan 50 grammen bedroeg, en de zuurstof in nitras argenti geleid. De hoeveelheid chloorzilver, welke hij verkreeg, was zoo klein, dat deze op de juistheid der analyses geenen invloed zou kunnen hebben. Volgens GERHARDT zouden er van 50 gr. chloras potassae ten minste 55 milligr. chloorkalium medegevoerd worden; MARIGNAC vond zelfs niet één milligram. Deze laatste meent dus, dat het verschil tusschen zijne uitkomsten en die van GERHARDT daarin zijnen grond geenszins heeft. Hij merkt evenwel op, dat hij 60 tot 70 gr. chloras potassae nam ter proefneming, terwijl GERHARDT slechts 4 tot 5 gr. stof aanwendde.

Eindelijk zegt MARIGNAC, dat hij niet begrijpt, hoe GERHARDT

(1) Jahresber. von BERZELIUS, B. 26. 1847. S. 39; Chem. Gaz. No. 78, p. 38; Compt. rend. T. 21. p. 1280; ERDMANN und MARCHAND, B. 37. S. 156.

(2) LIEBIG's Ann. B. 44. S. 14.

(3) Suppl. à la Biblioth. de Genève, T. I.

aan het cijfer 450 komt. Voor het aeq.-gew. van chloorkalium verkrijgt hij 936,45, maar hij bepaalde zelf de samenstelling niet van dit zout. MARIGNAC berekent deze dus volgens zijne eigene onderzoekingen en volgens die van BERZELIUS: in het eerste geval verkrijgt hij het cijfer 444,49. in het tweede 445,25.

Wij laten hier eene opgave volgen van het groote aantal cijfers, hetwelk door de volgende scheikundigen voor de equivalent-gewigten van chloor, kalium en zilver is gevonden.

| | | |
|----------------------------|------|-------------------------|
| BERZELIUS (1811) | Cl = | 435,47 |
| » (1819) | Cl = | 442,654 |
| PENNY (1839) | Cl = | 443,175 |
| MARIGNAC (1844) | Cl = | 450,013 |
| » » | Cl = | 442,13 |
| » (1845) | Cl = | 443,20 |
| LAURENT (1843) | Cl = | 442,6 |
| MAUMENÉ (1846) | Cl = | 442,04 |
| GERHARDT (1847) | Cl = | 444,49 (K = 488,94) |
| » » | Cl = | 445,25 (K = 489,916) |
| LEVOL (1847) | Cl = | 489,29 (Cl = 443,20). |
| BERZELIUS (1811) | K = | 487,14 |
| » (1819) | K = | 489,916 |
| PENNY (1839) | K = | 488,335 (K Cl = 931,51) |
| MARIGNAC (1844) | K = | 498,5 |
| » » | K = | 489,954 |
| » » | K = | 488,94 |
| PÉLOUZE (1843) | K = | 488,975 (Cl = 443,2) |
| » (1847) | K = | 489,30 |
| MAUMENÉ (1846) | K = | 487,784 |
| FAGET (1846) | K = | 491,95 (Cl = 443,2) |
| BERZELIUS (1811) | Ag = | 1343,86 |
| » (1819) | Ag = | 1351,607 |
| PENNY (1839) | Ag = | 1349,625 |
| MARIGNAC (1844) | Ag = | 1374 (1) |
| » » | Ag = | 1350,630 |
| » (1845) | Ag = | 1349,01 |
| MAUMENÉ (1846) | Ag = | 1350,32 |

(1) Voor de samenstelling van chloorzilver die van BERZELIUS aannemende.

Met deze laatste onderzoekingen ter bepaling van het aeq.-gewicht van het chloorkalium en zilver, eindigen wij het algemeene overzicht van de geschiedenis der equivalenten, wat deze drie ligchamen betreft. Er is geen element bijkans, waarvan het aeq.-gewicht met zoo veel juistheid bepaald is, en waaraan meer zorg besteed heeft, dan aan die, van deze ligchamen.

BERZELIUS gaf reeds in 1819 eenige onderzoekingen, welke naar dien tijd der waarheid zeer nabij kwamen, hetgeen daaruit blijkt, dat MARIGNAC eerst in 1844 en 1845 eene wijziging gaf aan de aeq.-gew. van BERZELIUS van chloor, kalium en zilver, welke algemeen kon aangenomen worden. De methode van werken van MARIGNAC was eenvoudig, terwijl hij de bronnen van fouten zooveel mogelijk opspoorde. Zoo ging hij uit van zuiveren chloras potassae, en ontging daardoor de bron van fouten, welke door verlies van stof zou kunnen ontstaan door gloeiing, dat hij eene prop gegloeid arbest plaatste in de buis, zoodat de zuurstof hierdoor gefiltreerd werd, en al de vaste deeltjes, welke zij mede mogt gevoerd hebben, teruggehouden werden; maar tevens overtuigde hij zich er van, dat deze bron van fouten daardoor opgeheven was, want een Uvormig buisje, met puimsteen en zwavelzuur gevuld en aan de buis bevestigd, met asbest voorzien, nam in gewigt niet toe. Zijne laatste onderzoekingen zijn met niet minder zorg in het werk gesteld dan zijne eerste; de kleine wijzigingen, welke hij daarin bragt, mogen beschouwd worden, de aeq.-gewigten dezer ligchamen nader tot de waarheid gebragt te hebben, wanneer men nagaat, hoe hij iedere proef vijfmaal herhaalde, en steeds uitkomsten verkreeg, welke zeer weinig van elkander verschilden.

De onderzoekingen van PENNY waren, zijne naauwkeurigheid van werken daargelaten, niet eenvoudig genoeg, om resultaten te verkrijgen, welke beter waren dan die van MARIGNAC; zij verschillen evenwel weinig van deze laatste. Zijne uitkomsten omtrent de zamenstelling van chloorzilver en het zuurstofgehalte van chloras potassae komen vooral die van MARIGNAC zeer nabij.

De wijze, door MARIGNAC aangewend, om eene bepaalde hoeveelheid chloorkalium door nitras argenti te praecipiteren, en op die wijze het equivalent-gewigt van het chloorzilver te berekenen, terwijl het aeq.-gew. van het chloorkalium bekend is, bevat minder bronnen van fouten, dan die van PENNY, om eerst het aeq.-

gew. van nitras potassae te bepalen, door chloorkalium met salpeterzuur te behandelen, en daarna het aeq.-gew. van het chloorzilver te bepalen, door eene bepaalde hoeveelheid chloorzilver in nitras argenti te veranderen, en het aeq. gew. uit het verschil van de hoeveelheid chloorzilver en nitras argenti, welke met elkander overeenkwamen, en het verschil van de aeq.-gewigten van chloorkalium en nitras potassae te berekenen. De naauwkeurigheid van deze analyses mag evenwel niet uit het oog verloren worden; die van chloorzilver bevestigen die van MARIGNAC (het verschil = 0,004 op 100 d. zilver), die van chloras potassae gaven een zuurstofgehalte, hetwelk 0,016 p. c. grooter is dan dat van MARIGNAC; de oorzaak hiervan was waarschijnlijk deze, dat niet al het zoutzuur uit het chloorkalium verjaagd was, niettegenstaande de voorzorgen, welke hij hiervoor bezigde.

Uit de verhandeling van MAUMENÉ zou volgen, dat het aeq.-gew. van zilver 1,31 grooter zou zijn dan dat door MARIGNAC gegeven, dat van kalium 1,16 kleiner en dat van chloor 1,16 kleiner, zijne twee proeven niet medegerekend, welke hij deed met eene groote hoeveelheid chloorzilver. De hoeveelheid chloorzilver, welke hij evenwel verkrijgt van 100 d. zilver, verschilt van die van MARIGNAC om 0,11, terwijl het gemiddelde der talrijke proeven van PENNY slechts 0,004 verschilt van wat door MARIGNAC gevonden is; de zamenstelling van chloorzilver, door deze laatste scheikundigen gegeven, kunnen wij dus als de ware aannemen. Volgens het aeq.-gew. van Ag naar MAUMENÉ, (1350,3225), zou dus dat van het chloor = 443,44 zijn en verschilt nu slechts 0,24 van dat van MARIGNAC (443,20).

De analyses van MAUMENÉ van oxalas en acetas argenti, in het werk gesteld ter bepaling van het aeq.-gewicht van zilver, zijn door hem met de meeste zorg gedaan, terwijl hij steeds deze zouten zoo zuiver mogelijk zocht te verkrijgen. Bij het analyseren van oxalas argenti verkreeg hij steeds eene kleine hoeveelheid acidum nitrosum; dit zou evenwel het aeq.-gewicht kleiner in plaats van grooter gemaakt hebben, terwijl integendeel het door hem verkregen aeq.-getal grooter is, dan dat van MARIGNAC; bij acetas argenti had hij die bron van fouten niet. De reden, waardoor zijn aeq.-gewicht grooter is dan dat van MARIGNAC kan gelegen zijn in een watergehalte van beide zouten, daar het toch moeilijk was, deze geheel watervrij te ver-

krijgen. Voor het kalium verkreeg hij 487,784 ($\text{Ag} = 1350,32$; $\text{Cl} = 442,04$), daar 100 d. chloorpotassium gemiddeld 192,75 chloorzilver gaven; MARIGNAC verkreeg 192,348. De groote zorgvuldigheid, waarmede MARIGNAC ook deze proeven verrigtte, maakt dat wij aan zijne cijfers meer vertrouwen schenken, dan aan die van MAUMENÉ.

Als aeq.-gewicht van chloor, kalium en zilver nemen wij derhalve de cijfers 443,20, 488,94 en 1349,01 als de meest waarschijnlijke aan.

VII.

BROMIUM.

In het jaar 1826 werd door BALARD (1) een ligchaam ontdekt, dat door hem den naam verkreeg van muride, doch met zijne toestemming door de Fransche Akademie dien van bromium ($\beta\rho\omega\mu\omicron\varsigma$), van wege zijnen eigenaardigen reuk.

BALARD onderzocht dit nieuw ontdekte ligchaam op de naauwkeurigste wijze en ging tevens de samenstelling van vele verbindingen na, welke het met andere ligchamen vormt. Wij zullen op deze plaats slechts die behandelen, welke geschikt zijn ter bepaling van het aeq.-gewicht van het bromium, en beginnen met de samenstelling, welke hij vond van bromkalium.

Hij behandelde bromkalium met zwavelzuur; 1,27 gr. bromkalium gaven hem 0,973 gr. zwavelzure potassa, welke 0,52668

(1) Journal von SCHWEIGGER, B. 47 und 48. 1826. p. 61; Ann. de chim. et de phys. Tom 32. 1826. p. 337. POGG. Ann. B. 84. 1826. Bibl. Univ. Tom. 58. p. 372. Jahresbericht von BERZELIUS, Jahrg. 7. 1828. S. 102.

gr. potassa bevat, terwijl het kalium hierin met 0,08927 gr. zuurstof verbonden is. Het bromkalium is dus zamengesteld uit:

| | |
|-------------------|---------------|
| Bromium | 65,56 |
| Kalium | 34,44 |
| | <hr/> 100,00. |

Het aeq.-gewicht van bromium is derhalve 932,6 ($K=489,91$).

Voor de samenstelling van bromzilver (1) verkreeg hij, als gemiddelde uit twee proeven, welke zeer weinig van elkander afweken:

| | |
|-------------------|--------------|
| Zilver | 58,9 |
| Bromium | 41,1 |
| | <hr/> 100,0. |

Het aeq.-gewicht hieruit berekend is = 942,9 ($Ag=1351,607$).

De wijze, waarop hij het bromzilver analyseerde, was deze: hij bracht eene bepaalde hoeveelheid er van in een mengsel van zinkvijsel en zwavelzuur; het zilver werd derhalve gereduceerd door het hydrogenium in statu nascenti, hetwelk zich met het bromium verbond. Hij woog het terugblijvende zilver, terwijl hij zorg droeg, dat het zink werd opgelost, en er niets met het zilver vermengd bleef, hetgeen de proef noodwendig onjuist zou maken.

BALARD bepaalde de hoeveelheid bromkalium, welke er gevormd werd door gloeiing van bromas potassae, en verkreeg van 1,128 van het laatste zout, 0,790 bromkalium.

Berekenen wij hieruit het aeq.-gewicht van bromkalium, zoo verkrijgen wij hiervoor het cijfer 1402; dus voor het aeq.-gewicht van bromium 912,09 ($K=489,91$). Hij deed slechts eene proef op deze wijze, terwijl hij de bronnen van fouten niet vermeldt, waarop hij opmerkzaam is geweest.

In hetzelfde jaar deed LIEBIG (2) eene analyse van bromzilver, door eene bepaalde hoeveelheid van bromkalium met nitras argenti te praecipiteren; hij verkreeg van 2,521 gr. zuiver brompotassium, 4,041 gr. bromzilver. Het aeq.-gewicht van bromium hieruit berekend is = 941,1 ($K=489,916$; $Ag=1351,607$).

BERZELIUS (3) deed in 1828 eenige onderzoekingen ter bepa-

(1) Ann. de chim. et de phys. Tom. 40. p. 432.

(2) Ann. de chim. et de phys. Tom. 33. 1826. p. 330. Journal von SCHWEIGGER. B. 48.

(3) Jahresbericht von BERZELIUS. B. 24. K. Vet. Acad. Handl. 1828. Ann. de chim. et de phys. Tom. 40.

ling van het aeq.-gewicht van bromium. Hij behandelde het bromium herhaalde malen met water, ten einde het te bevrijden van de gemakkelijker oplosbare verbinding van chloor en bromium; daarop werd het in ammoniak opgelost en de vloeistof uitgedampt. Op deze wijze werd er neutraal bromammonium gevormd, hetwelk met nitras argenti gepraecipiteerd werd. Het gedeelte echter, hetwelk het eerst was nedergeslagen, werd afgezonderd; want zou het bromuretum ammonii eene zekere hoeveelheid chloorammonium bevatten, zoo zou tegelijk met eenig bromzilver, het chloor als chloorzilver nedergeslagen worden. Het zuivere bromzilver, alzoo het laatst nedergeslagene, werd alleen ontleed.

BERZELIUS ging van eene bepaalde hoeveelheid gesmolten bromzilver uit, en veranderde dit door chloor in chloorzilver, waarvan hij het gewigt bepaalde. Het gewigt van bromzilver en chloorzilver was derhalve bekend; het aeq.-gewicht van chloor en zilver insgelijks; het aeq.-gewicht van bromium kan men er dus gemakkelijk uit berekenen. BERZELIUS verkreeg voor het gemiddelde van twee proeven voor het aeq.-gewicht van bromium het cijfer 978,306. Hij meent uit het groote verschil, dat er bestaat tusschen zijn aeq.-gewicht en dat van BALARD en LIEBIG (942,9 en 941,1) te mogen besluiten, dat het bromium van deze scheikundigen naar alle waarschijnlijkheid eene vrij aanzienlijke hoeveelheid chloor in zich heeft bevat. Het bromium toch bevat meestal een weinig chloor, en BERZELIUS had zooveel mogelijk de noodige voorzorgen ter reiniging aangewend.

Langen tijd duurde het, voordat men eenige verandering maakte in het aeq.-gewicht van het bromium, hetwelk door BERZELIUS aangegeven was. De eerste en tevens de laatste scheikundige, welke zich met het bepalen van het aeq.-gewicht van dit ligchaam heeft opgehouden, was MARIGNAC (1). Hij ging uit van bromas potassae, welken hij verkreeg door chloorhoudend bromium met potasche te behandelen. Door dit zout vijfmaal om te krystalliseren, verkreeg hij het rein; bij de eerste en tweede krystallisatie bevatte het zout nog chloras en iodas potassae, bij de derde en vierde echter niet meer. Deze is de beste en bijna de eenige

(1) Jahresbericht von BERZELIUS, B. 24. S. 72. Bibl. Univ. de Genève. Tom. 46. p. 357. Lehrbuch von BERZELIUS, B. 3. 1845.

goede methode, om het bromium vrij van chloor en iodium te verkrijgen. De bromas potassae werd gegloeid en er werden met het gevormde bromkalium drie reeksen van onderzoekingen gedaan.

MARIGNAC begon met een bepaald gewigt zilver in salpeterzuur op te lossen, en de oplossing met bromkalium te praecipiteren; daarop werd het gevormde bromzilver ongeveer bij 200° gedroogd en na gesmolten geweest te zijn, gewogen. Drie proeven gaven hem:

| I. | |
|-------------------|----------|
| Zilver | 100 |
| Bromium | 74,072 |
| | 174,072. |
| II. | |
| Zilver | 100 |
| Bromium | 74,055 |
| | 174,055. |
| III. | |
| Zilver | 100 |
| Bromium | 74,066 |
| | 174,066. |

Het gemiddelde is derhalve op 100 d. zilver 74,065 bromium. Berekent men hieruit het aeq.-gewicht, zoo verkrijgt men 999,147; bij reductie tot het luchtledige het cijfer 999,3 ($Ag = 1349,01$).

De tweede methode, welke MARIGNAC aanwendde ter bepaling van het aeq.-gewicht, was deze: hij bepaalde de hoeveelheid bromkalium, welke noodig was ter praecipitatie van eene bepaalde hoeveelheid zilver, hetwelk in salpeterzuur was opgelost. Op deze wijze deed hij zeven proeven en verkreeg van:

| Zilver. | Aangew. bromk. | Aeq.-gew. v. bromk. |
|---------|----------------|---------------------|
| 2,131 | 2,351 | 1488,99606 |
| 2,559 | 2,823 | 1488,89801 |
| 2,447 | 2,700 | 1489,20392 |
| 3,025 | 2,336 | 1488,41841 |
| 3,946 | 4,353 | 1488,86720 |
| 11,569 | 12,763 | 1488,95415 |
| 20,120 | 22,191 | 1488,58375 |

Het gemiddelde is, dat 100 d. zilver 110,306 d. bromkalium

ter volkomene praecipitatie noodig hadden. Het gemiddelde aeq.-gewicht van het bromkalium is = 1488,8459; aeq. van bromium dus 999,90 ($K=448,94$). Bij reductie tot het luchtledige verkrijgt men hiervoor het cijfer 999,60.

Eene derde wijze bestond daarin, dat hij bromas potassae gloeide en het gewigt bepaalde van het teruggebleven bromkalium. Hij verkreeg van :

| Gewigt van brom. potass. | Gew. van de zuurstof. | Proc. zuurstofgehalte. | Aeq.-gew. van bromkalium. |
|--------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|
| 6,801 | 1,952 | 28,7016 | 1490,60958 |
| 3,480 | 6,997 | 28,6496 | 1494,28285 |
| 6,320 | 1,814 | 28,605 | 1490,40794 |
| 23,186 | 6,665 | 28,746 | 1487,26182 |

Als maximum verkreeg hij dus van 100 d. broomzure potassa 71,35 d. bromkalium, en als minimum 71,26; het gemiddelde der vier proeven was 71,277. Het aeq.-gew. van het bromium hieruit berekend is = 999,89; bij reductie tot het luchtledige = 999,627 ($K=488,94$).

De reden, waarom de overeenkomst bij deze proeven niet zoo groot is, als wij die aantreffen bij de proeven, door MARIGNAC met chloras potassae verrigt, is daarin gelegen, dat er ligt eenig bromium vrijkomt, en het bromkalium alkalisch wordt, daar het kalium zich met de vrij wordende zuurstof verbindt. Bij verhitting van chloras potassae zagen wij, dat de hoeveelheid chloor, welke vrij kwam, zoo klein was, dat de fout, welke hierdoor ontstond, uiterst gering was. BERZELIUS geeft dan ook niet de voorkeur aan het aeq.-gew. van bromium, hetwelk op deze laatstgenoemde wijze bepaald is, maar aan dat, hetwelk MARIGNAC vond, door eene bepaalde hoeveelheid zilver in salpeterzuur op te lossen, dit te praecipiteren met bromkalium en het gevormde bromzilver te bepalen; wij zagen, dat hij als het gemiddelde van drie proeven, die zeer goed met elkander overeenkwamen, het cijfer 999,3 verkreeg. Hier kon de eenige bron van fouten zijn, dat het bromzilver bij smelting eenig bromium verloren had; al was het bromkalium, hetwelk werd aangewend eenigzins alkalisch, dit zou geene fout kunnen veroorzaken, aangezien er vrij salpeterzuur in de vloeistof aanwezig was, en men niet van eene bepaalde hoeveelheid bromkalium, doch van zilver uitging.

Wij laten hier eene opgave volgen van de verschillende aeq.-gewigten, welke men voor het bromium heeft gegeven :

| | | |
|------------------|------------|---|
| BALARD (1826) | . 932,6 | (K = 489,91) |
| » | » . 942,9 | (Ag=1351,607) |
| » | » . 912,09 | (K = 489,91) |
| LIEBIG | » . 941,1 | (K = 489,916, Ag=1351,607) |
| BERZELIUS (1828) | 978,306 | (Cl = 442,651; Ag=1351,607) |
| MARIGNAC (1845) | 999,300 | } (Cl = 443,20; K = 488,94; Ag=1349,01). |
| » | » 999,600 | |
| » | » 999,627 | |

VIII.

I O D I U M.

In het jaar 1811 werd dit ligchaam door COURTOIS (1) ontdekt. GAY-LUSSAC (2) stelde voor, om aan dit ligchaam, wegens de schoone violette kleur, welke zijne dampen bezitten, den naam van iodium (*ἰωδης*) te geven.

De eerste analyses, welke wij aantreffen van iodverbindingen, zijn die van PROUT en DAVY. PROUT (3) ging de samenstelling na van iodium met zink verbonden, en vond voor het aeq.-gewicht het cijfer 1550 ($Zn=403,226$).

DAVY vond voor de samenstelling van iodkalium :

(1) Annales de chimie, T. 91.

(2) Annales de chimie, T. 88.

(3) Annales de chimie et de physique, T. 40.

| | |
|------------------|---------------|
| Iodium | 68,3 |
| Kalium | 31,7 |
| | <u>100,0.</u> |

Voor het aeq.-gewicht van iodium verkrijgt men 1053, zoo men dat van $K=488,94$ stelt.

Hij had de samenstelling hiervan onderzocht, door de hoeveelheid iodium te bepalen, welke potassa-hydraat ter verzadiging noodig had.

GAY-LUSSAC (1) ging de verbinding na van iodium met zink; drie proeven, die weinig van elkander verschilden, gaven gemiddeld voor de samenstelling van ioduretum zinci :

| | |
|------------------|-----------------|
| Iodium | 100,000 |
| Zink | 26,225 |
| | <u>126,225.</u> |

Daar zich nu volgens GAY-LUSSAC 26,225 d. zink verbonden met 6,402 zuurstof, zoo is de betrekking van zuurstof tot iodium als 6,402 tot 100 of als 100 tot 1562,1. Het aeq.-gew. van iodium is dus = 1562,1 ($O=100$ en 1537,56 voor aeq. $Zn=403,226$). Door gloeiing van iodas potassae verkreeg hij :

| | |
|------------------------|----------------|
| Zuurstof | 22,59 |
| Iodpotassium | 77,41 |
| | <u>100,00.</u> |

Het aeq.-gew. van iodpotassium zou dus = 2056 zijn, en dat van iodium = 1566,09 ($K=489,91$). Daar zich nu 100 iodium verbinden met 26,225 zink en 100 zink met 24,41 zuurstof en 100 kalium volgens BERZELIUS met 20,425 zuurstof, zoo kon GAY-LUSSAC de samenstelling berekenen van iodpotassium, welke de volgende is :

| | |
|------------------|-----------------|
| Iodium | 109,000 |
| Kalium | 31,342 |
| | <u>131,342.</u> |

De procentische samenstelling van iodas potassae is alzoo deze :

| | | |
|------------------------|----------------|------------------------------------|
| Zuurstof | 22,59 | |
| Iodpotassium | 77,41 | { 58,937 Iodium { 18,473 Kalium |
| | <u>100,00.</u> | |

(1) Annales de chimie, T. 91. p. 75. Annalen der Physik, B. 13. (2)

| | |
|-----------------------------|----------|
| En die van acidum iodicum : | |
| Iodium | 100,000 |
| Zuurstof | 31,027 |
| | <hr/> |
| | 131,927. |

In het jaar 1828 bepaalde BERZELIUS (1), te gelijkertijd met dat van het bromium, het aeq.-gew. van het iodium. Hij volgde dezelfde methode, als bij de bepaling van het aeq.-gew. van het bromium; iodzilver werd namelijk in chloorzilver veranderd.

Ten einde zeker te zijn, dat het gesmolten iodzilver, waarvan hij uitging, geen chloorzilver bevatte, loste BERZELIUS iodkalium in zeer weinig kokend water op, en deed hierin eenige druppels nitras argenti; hij loste het aldus gevormde praecipitaat wederom op in de vloeistof, welke verzadigd was van iodkalium en verdunde deze met eene groote hoeveelheid koud water. Er werd een praecipitaat gevormd van iodzilver; zoo er chloorkalium in het iodkalium aanwezig was geweest, zou al het chloor te gelijk gepraecipiteerd worden zijn. Het praecipitaat werd nu afgezonderd en de doorgelopen vloeistof daarna met eene overvloedige hoeveelheid nitras argenti behandeld, ten einde al het iodium als iodzilver te praecipiteren.

Daar BERZELIUS opmerkte, dat het chloorzilver, wanneer het in eenen stroom van chloor gesmolten wordt, eene hoeveelheid gas absorbeert en deze na bekoeling behoudt, zoo liet hij bij het einde van de proef er zoo lang eenen stroom dampkringslucht overgaan, dat de reuk van chloor niet meer merkbaar was.

Van eene bepaalde hoeveelheid iodzilver was hij uitgegaan; de zamenstelling van chloorzilver was bekend, hij wist derhalve die van iodzilver.

Tot aeq.-gew. van het iodium verkreeg BERZELIUS de cijfers 1578,27 en 1578,29 ($\text{Cl} = 442,651$; $\text{Ag} = 1351,607$); hij verkreeg namelijk van 5 gr. iodzilver 3,062 gr. chloorzilver en van 12,212 gr. 7,4755 gr. chloorzilver.

Vijftien jaren na BERZELIUS deed MILLON (2) eenige analyses omtrent ioda potassae, ten einde het aeq.-gew. van iodium te

(1) Jahresber. von BERZELIUS, Jahrg. 9. 1828. K. Vet. Acad. Handl. 1828. 117. Annales de chimie et de physique, T. 40. p. 430. Annalen der Physik. 1828.

(2) Annales de chimie et de physique, T. 9. 1843. Jahresber. von BERZELIUS, B. 24. S. 75.

bepalen. Hij verkreeg dit zout zuiver, door acidum iodicum met potassa te neutraliseren, of wel met carbonas potassae bij aanwending van warmte. Hij deed den iodas potassae in eene buis ter lengte ongeveer van 30 centimeters, en opdat er geene vaste deeltjes mogten medegevoerd worden, deed hij voor den iodas potassae eenen prop asbest ter lengte ongeveer van 7 tot 8 centimeters. Door verhitting van dit zout hield hij zuiver neutraal ioduretum potassii overig. Drie proeven gaven hem :

| | I. | II. | III. | Gemiddeld. |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Zuurstof | 22,46 | 22,49 | 22,47 | 22,473 |
| Iodpotassium | 77,54 | 77,51 | 77,53 | 77,527 |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,000</u> |

Het aeq.-gew. van iodpotassium is derhalve = 2069,8; dat van iodium = 1580,93 ($K=488,94$).

MILLON analyseerde insgelijks iodas argenti, welken hij verkreeg, door acidum iodicum of iodas potassae met nitras argenti te behandelen en het praecipitaat bij 200° te droogen. Drie proeven gaven hem :

| | I. | II. | III. | Gemiddeld. |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Zuurstof | 17,05 | 17,03 | 17,06 | 17,046 |
| Iodzilver | 82,95 | 82,97 | 82,94 | 82,954 |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,000</u> |

Het aeq.-gew. van iodzilver is derhalve 2919,88 en dat van iodium = 1570,87 ($Ag=1349,01$).

Eenige weinige analyses treffen wij nog aan van MARIGNAC, ter bepaling van het aeq.-gewicht van iodium. Hij verkreeg steeds grootere aeq.-gewigten dan MILLON; deze laatste en BERZELIUS vonden op hunne beurt grootere cijfers dan PROUT, DAVY en GAY-LUSSAC. Deze toename in grootte van het aeq.-gewicht van het iodium, is waarschijnlijk gelegen in een chloorgehalte van het door vroegere onderzoekers gebruikte iodium.

Evenals bij het bromium, ging MARIGNAC ook bij het iodium uit van iodas potassae, welken hij door rekrystallisatie rein verkreeg. Op geene andere wijze kon hij ook hier het iodium vrij verkrijgen van chloor. Hij volgde de twee methoden, welke hij ter bepaling van het aeq.-gew. van het bromium had aangewend (1),

(1) Jahresber. v. BERZ., B. 25. 1845. S. 75. Bibl. Univ. de Gen. T. 46. p. 367.

en vond, dat 100 d. zilver, in salpeterzuur opgelost, 153,74 d. iodkalium behoeften ter volkomene praecipitatie, als het gemiddelde van vijf proeven; als maximum 153,79 en als minimum 153,65. Hij verkreeg namelijk van :

| Zilver. | Aangew. iodkal. | Aeq.-gew. v. iodkal. |
|---------|-----------------|----------------------|
| 1,616 | 2,483 | 2073,33 |
| 2,503 | 3,846 | 2073,39 |
| 3,427 | 5,268 | 2074,27 |
| 2,141 | 3,290 | 2073,54 |
| 10,821 | 16,642 | 2075,26 |

Berekent men het gemiddelde aeq.-gew. van iodkalium, zoo verkrijgt men hiervoor het cijfer 2073,96 ($Ag=1349,01$) en voor dat van het iodium 1585,02 ($K=488,94$); bij reductie tot het luchtledige 1585,61.

Eene andere methode, welke hij aanwendde ter bepaling van het aeq.-gew. van iodium, bestond daarin, dat hij de hoeveelheid iodzilver bepaalde, welke hij verkregen had, door een bekend gewigt zilver in salpeterzuur op te lossen en door iodkalium te praecipiteren. Als gemiddelde van drie proeven verkreeg hij voor de samenstelling van iodzilver :

| | |
|------------------|-----------------|
| Iodium | 117,511 |
| Zilver | 100,000 |
| | <u>217,511.</u> |

| als : | Maximum. | Minimum. |
|------------------|---------------|----------------|
| Iodium | 117,54 | 117,50 |
| Zilver | 100,00 | 100,00 |
| | <u>117,54</u> | <u>217,50.</u> |

Berekent men uit het gemiddelde het aeq.-gew. van iodium, zoo verkrijgt men 1585,23 ($Ag=1349,01$); bij reductie tot het luchtledige 1585,54.

Gelijk bij het bromium, zoo geeft BERZELIUS insgelijks aan deze laatste methode de voorkeur. Wij mogen dan ook dit laatste cijfer beschouwen als het aeq.-gewicht, hetwelk der waarheid het meest nabij komt. BERZELIUS zelf verdedigt zijn aeq.-gewicht in geen deele, want hij is volkomen van meening, dat het iodium slechts op de wijze van MARIGNAC geheel vrij verkregen kan worden van chloor, en dat dit op de andere wijzen, welke gevolgd waren, bijna onmogelijk is.

Het aeq. van het iodium is nog slechts bij benadering bekend. Wij laten hier weder een tabelletje volgen van de verschillende aeq.-gewigten van iodium :

| | | |
|----------------------|---------|----------------|
| PROUT | 1550 | (Zn = 403,226) |
| DAVY | 1053 | (K = 488,94) |
| GAY-LUSSAC | 1537,56 | (Zn = 403,226) |
| | 1566,09 | (K = 489,91) |
| BERZELIUS 1828) . . | 1578,27 | (Cl = 442,651) |
| | 1578,29 | (Ag=1351,607) |
| MILLON (1843) . . . | 1580,93 | (K = 488,94) |
| | 1570,87 | (Ag=1349,01) |
| MARIGNAC (1845) . . | 1585,61 | (K = 488,94) |
| | 1585,54 | (Ag=1349,01). |

IX.

FLUORIUM.

In 1771 ontdekte SCHEELE (1), dat men uit vloeispaath fluorwaterstofzuur kon verkrijgen. GAY-LUSSAC en THÉNARD ontdekten het waterrijke zuur in het jaar 1808. Langen tijd beschouwde men dit zuur als eene verbinding van zuurstof met eene onbekende basis, het fluorium. AMPÈRE kwam het eerst op het denkbeeld, dat dit zuur uit fluorium en waterstof zou bestaan. Langzamerhand, en vooral door de onderzoekingen van DAVY (2),

(1) Ann. der Phys. und Chem. B. 1.

(2) Elements of Chemical philos. p. 470. Ann. de Chim. et de Phys. Tom. 88. Phil. trans. 1812. p. 263.

werd de meening van AMPÈRE algemeen aangenomen; de chlo-ristische theorie werd geheel en al op de fluorverbindingen toe-gepast. Het fluorium nu is nog waarschijnlijk een hypothetisch ligchaam. De gebroeders KNOX en LOUYET beweren evenwel, het te hebben verkregen.

Reeds door WENZEL, RICHTER, KLAPROTH en DALTON werden sommige fluorverbindingen nagegaan; hunne resultaten zijn echter daarom van geringe waarde, omdat zij nimmer met zuivere stoffen hunne onderzoekingen in het werk stelden; wij zullen er evenwel eenige vermelden. Zoo vonden zij voor de zamenstelling van fluorcalcium, door de hoeveelheid vloeispaathzuur na te gaan, welke noodig is, om een bepaald gewigt kalk te verzadigen, het volgende:

| | | |
|----------------|-------------------------|----------------------------------|
| WENZEL . . . | 100 d. vloeispaathz. m. | 200 d. kalk of 162 Fl met 138 Ca |
| RICHTER . . . | » » » » | » 160 » » » 145 » » 115 » |
| KLAPROTH . . . | » » » » | » 228 » » » 190 » » 138 » |
| DALTON . . . | » » » » | » 150 » » » 142 » » 108 » |

De zuurstof namelijk van den kalk (aeq.-gewicht van Ca = 251,651 genomen), opgeteld bij het vloeispaathzuur geeft het fluorium.

THOMSON verkreeg voor de zamenstelling van fluorcalcium (vloeispaathzuren kalk):

| | |
|---------------------------|--------------|
| Vloeispaathzuur | 100 |
| Kalk | 191,58 |
| | <hr/> 291,58 |

of 154,47 Fl en 136,53 Ca (aeq. van Ca = 251,651) en aeq. van Fl = 284.

DAVY (1) deed eenige analyses met vloeispaath van Desbys-hire. Na dezen tot poeder gewreven te hebben, behandelde hij hem achtmaal achtereenvolgens met zwavelzuur, dampte daarna de vloeistof uit en gloeide het terugblijvende. Als maximum van zijne proeven verkreeg hij van 100 d. vloeispaath 175,2 d. sulphas calcis.

BERZELIUS (2) analyseerde eene vloeispaathsoort van Rosberg, en verkreeg van 100 d. hiervan 173 d. sulphas calcis, welke evenwel door ijzeroxyde eenigzins rood gekleurd was.

Hij meende, dat het fluorcalcium (vloeispaath) moeijelijk zui-

(1) Éléments de Philosophie chimique. Tom. 2. p. 710.

(2) Journal für Chem. und Phys. B. 23. S. 163. Ann. de chim. et de phys. Tom. 11. 1809. p. 120. Afh. i. fysik, kemi, mineral. Tom. IV. p. 243.

ver te verkrijgen was, daar het volgens hem steeds eene kleine hoeveelheid silicium hield; daarom ging hij over tot het analyseren van fluoretum argenti en fluoretum baryi.

Het fluoretum argenti werd bereid, door water met zooveel mogelijk silicium-vrij fluorwaterstof te verzadigen, en dit met carbonas argenti te behandelen, totdat er geene opbruising meer plaats had; het fluoretum argenti bleef in oplossing. Daarna werd de vloeistof tot droog wordens toe uitgedampt en gegloeid, waardoor zij voor een gedeelte ontleed en er eene kleine hoeveelheid metallisch zilver gevormd werd; zelfs na langdurige gloeiing werd er vloeispaathzuur ontwikkeld. De geheele bewerking geschiedde in platina toestellen.

4,936 Gr. van dit gesmolten fluorzilver gaven, na behandeling met water, 0,185 gr. zuiver zilver. Daarna werd de oplossing met chloorammonium gepraecipiteerd; men verkreeg 5,349 gr. gesmolten chloorzilver van het fluorzilver, hetwelk nog in oplossing gebleven was; 100 fluorzilver gaven derhalve 112,587 d. chloorzilver.

9,922 Gr. gesmolten fluorzilver gaven in eene tweede proef bij behandeling met water 0,376 gr. zilver; met chloorammonium 10,7465 gr. chloorzilver. Op 100 d. fluorzilver dus 112,57 d. chloorzilver.

Volgens het gemiddelde van deze twee analyses vereenigen zich 100 d. vloeispaathzuur met 102,18 d. zilveroxyde. Neemt men evenwel in fluor niet een aequivalent zuurstof aan, gelijk BERZELIUS toen nog deed, zoo verzadigen 107,04 fluorium, 95,14 d. zilver (daar 102,18 zilveroxyde volgens hem 7,04 zuurstof inhielden).

Ten einde eene analyse te doen van fluorbaryum, ging hij uit van fluornatrium, hetwelk een weinig verwarmd en daarna in water opgelost was, terwijl dit eene kleine hoeveelheid onopgelost kiezelzuur terug liet. De vloeistof werd (met chloorbaryum behandeld en het praecipitaat gewasschen en gegloeid; het fluorbaryum scheen een weinig oplosbaar te zijn in water, het waschwater werd namelijk steeds door zwavelzuur gepraecipiteerd. Na het praecipitaat langen tijd gewasschen te hebben, loste hij er een gedeelte van op in salpeterzuur, en deed er eenigen nitras argenti bij; er werd chloorzilver in overvloed gepraecipiti-

teerd. BERZELIUS besloot dus hieruit, dat het praecipitaat, gevormd door fluornatrium bij chloorbaryum te doen, een dubbelt-zout is, hetwelk twee zuren en slechts ééne basis bezit.

Daarop deed BERZELIUS eene oplossing van nitras barytae bij eene oplossing van fluornatrium, terwijl hij zorgde, dat niet de geheele hoeveelheid acidum hydro-fluoricum werd nedergeslagen. Het praecipitaat werd gewasschen, gedroogd en gegloeid, terwijl er eenig acidum hydro-fluoricum ontwikkeld werd, zonder eenig spoor van den reuk van nitreuse dampen waar te nemen. Hij moest dit fluorbaryum langen tijd gloeijen, voor het een constant gewigt behield.

6 Gr. van dit fluorbaryum werden met zwavelzuur behandeld en gaven 7,968 gr. zwavelzure baryt. Derhalve verbonden zich 100 d. vloeispaathzuur, volgens BERZELIUS, met 679,7 d. baryt. Of

| | |
|--------------------|--------|
| Fluorium | 171 |
| Baryum | 608,7 |
| | <hr/> |
| | 779,7, |

wanneer men aanneemt, dat 679,7 d. baryt 71 d. zuurstof bevatten.

Ter analyse van fluorcalcium nam hij eenige kleurlooze, doorzigtige stukken vloeispaath, van Derbyshire afkomstig. Zij werden tot poeder gewreven en zoo fijn mogelijk geslibd. 10 Gr. poeder van fluorcalcium, hetwelk te voren sterk gedroogd en daarna gegloeid was, zonder aan gewigt te verliezen, werd met zuiver geconcentreerd zwavelzuur behandeld en met eene platina staaf goed omgeroerd. Het geheel werd uitgedampt en gegloeid.

BERZELIUS verkreeg 17,363 gr. sulphas calcis, welke volkomen wit was. Ten tweedemale met zwavelzuur behandeld en gegloeid nam deze aan gewigt niet toe.

Eene tweede proef gaf hem van 10 gr. fluorcalcium, 17,386 gr. sulphas calcis, terwijl hij dezelfde wijze van werken volgde.

Volgens het gemiddelde van deze proeven is fluorcalcium (vloeispaathzure kalk) zamengesteld uit:

| | | |
|---------------------|---------|--------|
| Vloeispaathzuur . . | 27,863 | 100 |
| Kalk | 72,137 | 258,9 |
| | <hr/> | |
| | 100,000 | 358,9, |

of

Fluorium 172,7185

Calcium 186,1815

360,0000,

wanneer men aanneemt, dat 258,9 d. kalk 72,7185 d. zuurstof bevatten.

Gemiddeld verkreeg hij van 10 gr. fluorcalcium 17,374 sulphas calcis; het aeq.-gewicht van Fl is dus = 237,37 (aeq. van sulphas calcis = 851,651 genomen).

BERZELIUS meent, dat zijne kunstmatige fluorverbindingen eenig kiezelzuur bevat hebben, daar zij volgens zijne analyses naar evenredigheid eene grootere hoeveelheid zuurstof bezaten. Het fluorcalcium, hetwelk hij aanwendde, houdt hij daarom voor zuiver, daar de werking van het zwavelzuur hierop, zeer langzaam geschiedde, hetgeen bij een kiezelzuur-gehalte het geval niet is. Het zwavelzuur, dat hij bij zijne proeven gebruikte, was volkomen zuiver; 150 gr. liet hij in eenen platina kroes uitdampen, terwijl hij het gewigt van den kroes niet veranderd vond.

Eenige jaren daarna ging BERZELIUS (1) wederom eene menigte fluorverbindingen na, ten einde op nieuw het aeq.-gewicht van het fluorium te bepalen. Hij begon met dezelfde vloeispaath van Derbyshire van vroeger te onderzoeken, en verkreeg steeds dezelfde uitkomsten, als zijne eerste analyses van dit mineraal hem gegeven hadden. Bij nadere onderzoeking bleek echter, dat zijne vloeispaath één half p. c. phosphas calcis en phosphas manganesii hield, waardoor het mineraal zoo dikwerf violet gekleurd is. Hij behandelde namelijk den sulphas calcis, welken hij verkreeg door dit fluorcalcium met zwavelzuur te ontleden, met zoutzuur en praecipiteerde de zure oplossing gedeeltelijk met ammoniak, terwijl hij den sulphas calcis, welke mogt gepraecipiteerd zijn, door wasschen verwijderde; de phosphorzuren zouten bleven derhalve alleen terug.

BERZELIUS ging wederom uit van zuiver fluorcalcium. Hij behandelde dit met zuiver zwavelzuur ter bereiding van vloeispaathzuur, en verzadigde koolzuren kalk (IJslandsche spaath) met

(1) POGG. Ann. B. 1. p. 1. Jahresbericht von BERZELIUS. Jahrg. 4. 1825. Ann. de chim. et de phys. Tom. 25. (3 Serie). p. 292. Ann. de chim. et de phys. Tom. 27. 1824. p. 167. Lehrbuch von BERZELIUS. 1845. p. 1196.

het vloeispaathzuur, hetwelk op deze wijze gevormd werd, terwijl hij het zuur, dat in het begin ontwikkeld werd, afzonderde en tot de proef niet aanwendde. Het op deze wijze gevormde fluorcalcium werd daarna op eenen platina trechter uitgewasschen; daarna gedurende eenigen tijd met zoutzuur behandeld, om ten tweeden male met gedestilleerd water zoo lang uitgewasschen te worden, dat het geen spoor stof meer opgelost hield.

Dit fluorcalcium, hetwelk hij daarom voor geheel kiezelzuur vrij hield, omdat het, na gegloeid geweest te zijn, bij behandeling met vloeispaathzuur geene warmte ontwikkelde, werd tot een fijn poeder gemaakt en met geconcentreerd zwavelzuur behandeld; daarna uitgedampt en sterk gegloeid. Hij verkreeg van 100 d. fluorcalcium 174,9; 175 en 175,12 d. sulphas calcis. Als gemiddelde neemt BERZELIUS het cijfer 175 aan. Voor de samenstelling van fluorcalcium geeft hij op :

| | | |
|-----------------------|-----------------|-----------------|
| Vloeispaathzuur . . . | 27,3145 | 100,000 |
| Kalk | 72,6855 | 266,106 |
| | <u>100,0000</u> | <u>366,106,</u> |

of :

| | |
|--------------------|-----------------|
| Fluorium | 174,74 |
| Calcium | 191,366 |
| | <u>266,106,</u> |

wanneer men voor het zuurstofgehalte van 266,106 kalk 74,74 aanneemt. Voor $\text{Ca} = 256,019$ en $\text{S} = 201,165$, is derhalve het aeq.-gewicht van fluorcalcium = 487,086 en dat van fluorium = 235,435; voor $\text{Ca} 251,61$ en $\text{S} 200 = 486,628$ en 235,018.

BERZELIUS noemt dit cijfer voor het aeq.-gewicht van het fluorium slechts benaderend; groote waarde hecht hij er zelf niet aan; hij houdt het er integendeel voor, dat het met meer juistheid moet bepaald worden, daar een mineraal nimmer zoo zuiver verkregen kan worden, als zulke onderzoekingen vereischen.

Jaren achtereen werd evenwel dit aeq.-gew. van BERZELIUS aangenomen, daar dit het resultaat was van de beste onderzoekingen, die daaromtrent gedaan waren, en nog wordt het bijna algemeen aangenomen.

LOUYET (1) deed, wel is waar eene menigte proeven ter be-

(1) Journal für praktische Chemie, B. 47. 1849. S. 1104. Annales de

paling van het aeq.-gewicht van fluorium, doch waar hij met goede verbindingen werkte, verkreeg hij cijfers, die van dat van BERZELIUS over het algemeen weinig verschilden.

Hij was de eerste, die zich in het jaar 1846 na de onderzoekingen van BERZELIUS bezig hield met het bepalen van het aeq.-gewicht van fluorium. Zijne eerste methode was die van BERZELIUS; hij ging namelijk uit van vloeispaath van Derbyshire, welke bijna geheel kleurloos was, en behandelde deze met zwavelzuur.

Hij verkreeg van:

| | | | |
|------|--------------------|-----------|----------------|
| I. | 1 gr. Fluorcalcium | 1,735 gr. | Sulphas calcis |
| II. | 1 » | » | 1,736 » |
| III. | 1 » | » | 1,735 » |
| | | | Gem. = 1,7353. |

Eene kunstmatige soort van fluorcalcium, verkregen door IJslandsche spaath met volkomen rein vloeispaathzuur te behandelen, gaf van:

| | | | |
|------|--------------------|-----------|----------------|
| I. | 1 gr. Fluorcalcium | 1,737 gr. | Sulphas calcis |
| II. | 1 » | » | 1,734 » |
| III. | 1 » | » | 1,735 » |
| | | | Gem. = 1,7353. |

Het aeq.-gewicht van fluorium volgens het gemiddelde van deze zes proeven is = 239,81 (S = 200; Ca = 251,61) en = 240 (Ca = 250; S = 200).

LOUYET meende eerst uit de overeenkomst van deze proeven te mogen besluiten, dat dit het aeq.-gewicht van fluorium was, doch hij had opgemerkt, dat het fluorlood door zwavelzuur niet geheel werd ontleed, en dit zou insgelijks bij fluorcalcium het geval kunnen zijn, hetgeen hem daarom nog waarschijnlijker toescheen, daar het aeq.-gewicht, uit de analyse van fluorlood berekend, veel grooter was, dan dat, hetwelk hij met fluorcalcium had verkregen.

Daarom deed hij eenige onderzoekingen met fluornatrium; dit ligchaam toch kon zuiver en anhydrisch verkregen, en door zwavelzuur geheel en al ontleed worden.

Bij de bereiding van fluornatrium ging hij uit van eene zuivere waterige oplossing van vloeispaathzuur, welke met carbonas sodae behandeld werd. De vloeistof werd tot droogwordens toe

uitgedampt, het terugblijvende in eenen platina kroes sterk gegloeid, daarna tot poeder gewreven en andermaal gegloeid. Dit fluornatrium werd met zwavelzuur behandeld. Met een bezwaar had hij te doen bij de ontleding van dit zout, dat de zwavelzure dampen namelijk deeltjes sulphas sodae met zich voerden bij de hooge temperatuur, welke hij moest aanwenden, zou al het bisulphaat geheel en al ontleed worden. Het gebruik van eenen hoogen platina kroes zou dit bezwaar niet geheel opheffen.

Drie proeven gaven hem van :

| | | | | |
|------|-------|--------------|-------|----------------|
| I. | 1 gr. | Fluor Sodium | 1,686 | Sulphas sodae. |
| II. | 1 » | » | 1,683 | » |
| III. | 1 » | » | 1,685 | » |

Voor het aeq.-gewicht van $\text{Fl} = 240$, zou I gr. 1,680 gr. sulphas sodae geven ($\text{Na} = 287,2$). De bron van fouten bestond evenwel in een verlies van sulphas sodae, de cijfers moesten dus nog hooger uitgevallen zijn. LOUYET nam nu wederom zijne toevlugt tot fluorcalcium; hij kon nu tot juistere resultaten geraken, daar hij eene methode aanwendde, welke ten gevolge had, dat al het fluorcalcium in sulphas calcis werd omgezet. Hij ging namelijk uit van volkomen doorzigtig en geheel kleurloos natuurlijk fluorcalcium, waarvan hij een uiterst fijn poeder maakte. Dit poeder werd met verdund zoutzuur behandeld, daarna volkomen uitgewasschen met gedestilleerd water en in eenen platina kroes gegloeid. Ten tweede male werd het tot poeder gemaakt, gewasschen en gegloeid, om ten laatste in eenen agaten mortier tot een fijn poeder gewreven te worden. De hoeveelheid fluorcalcium, waarmede hij werkte, was niet groot; hij deed dit, opdat de ontleding volkomen plaats zoude hebben. Het mineraal werd door zuiver zwavelzuur ontleed, terwijl hij met eenen platina spatel het zwavelzuur en fluorcalcium met elkander in aanraking bragt. Hij verhitte het mengsel langzaam, zoodat hij drie of vier uur besteedde, ter ontleding van één gr. fluorcalcium. De ontleding geschiedde in eenen platina kroes, welke op zijne beurt in eenen grooteren platina kroes geplaatst was; deze laatste werd met veel voorzigtigheid verwarmd. In twee zijner proeven nu werd de gevormde sulphas calcis wederom tot een fijn poeder gewreven, met zwavelzuur behandeld en gegloeid; het gewigt veranderde evenwel niet. Hij

was dus zeker, dat al het fluorcalcium ontleed en in sulphas calcis veranderd was.

De volgende uitkomsten verkreeg hij:

| | | | | |
|------|--------------------|-----|--------|-----------------|
| I. | 1 gr. Fluorcalcium | gaf | 1,742 | Sulphas calcis. |
| II. | 1 » | » | 1,744 | » |
| III. | 1 » | » | 1,745 | » |
| IV. | 1 » | » | 1,744 | » |
| V. | 1 » | » | 1,7435 | » |
| VI. | 1 » | » | 1,7435 | » |

Gem. = 1,7436

Neemt men voor het aeq.-gewicht van Fl het cijfer 237,50 aan, zoo verkrijgt men bij berekening van 1 gr. fluorcalcium 1,74358 sulphas calcis; het aeq.-gewicht van Fl is derhalve = 237,50.

LOUYET ging daarna over tot de analyse van fluorbaryum. Hij ging uit van zuiveren kunstmatigen carbonas barytae, welken hij met eene overmaat van acidum hydro-fluoricum behandelde. Het gevormde fluorbaryum werd op een filtrum gedurende eenige uren gewasschen, daarna gedroogd en sterk gegloeid en eindelijk tot fijn poeder gemaakt. Bij de behandeling van fluorbaryum met zwavelzuur moet men zeer voorzigtig zijn, wil men geen verlies aan stof lijden. De twee volgende proeven van LOUYET bewijzen dit; één gram fluorbaryum gaf 1,289 en 1,288 gr. sulphas barytae; berekent men voor het Fl = 237,50 en Ba = 858, zoo zou hij hebben moeten verkrijgen 1,3309. LOUYET loste daarom het fluorbaryum op in verdund en kokend salpeterzuur, om het daarna te praecipiteren met verdund zwavelzuur. Het praecipitaat werd afgezonderd en gegloeid; het filtraat uitgedampt, om den sulphas barytae, welke in de vloeistof mogt opgelost zijn, te verkrijgen. Deze, gelijk al de andere bewerkingen, geschieden in platina kroesen. Hij verkreeg:

I. 1 gr. Fluorbaryum gaf 1,332 Sulphas barytae.

II. 1 » » » 1,331 »

III. 1 » » » 1,330 »

Gem. = 1,331.

Het cijfer 1,331 komt zeer goed overeen met het berekende (1,3309). Door proeven toonde hij aan, dat men van de volkomene neutraliteit van fluorbaryum geenzins zeker kan zijn, wanneer deze op de genoemde wijze gevormd was. Gedurende het

uitwasschen wordt er eenig gedeelte van ontleed; bij gloeiing komt er wat vloeispaathzuur vrij.

Daar LOUYET meende, dat al het zwavelzuur bij de proeven van BERZELIUS niet ontweken was, omdat hij met groote hoeveelheden fluorcalcium gewerkt had, zoo herhaalde hij deze, terwijl hij dezelfde wijze van werken volgde als BERZELIUS. Hij bereidde het fluorcalcium, door IJslandsche spaath in zuiver vloeispaathzuur op te lossen, de oplossing met ammoniak te praecipiteren en het praecipitaat uit te wasschen. Het gevormde fluorcalcium werd zoo lang uitgewasschen, dat het waschwater niet meer zuur reageerde; daarna werd het fluorcalcium met zoutzuur behandeld, daar het nog eenig kiezelzuur zou kunnen bevatten, eindelijk met water gewasschen. Ten einde echter al het zuur te verwijderen, gloeide hij het fluorcalcium, en waschte het daarna zoo lang, totdat het waschwater volkomen vrij was van zoutzuur. Het op deze wijze verkregen fluorcalcium werd tot een fijn poeder gewreven, hetwelk in eenen platina kroes sterk gegloeid werd. Het fluorcalcium werd daarna wederom fijn gemaakt en met zwavelzuur behandeld. Van den verkregen sulphas calcis werd één gram tot poeder gewreven en andermaal met zwavelzuur behandeld, gelijk LOUYET bij zijne vorige proeven met fluorcalcium gedaan had; uit de toename namelijk in gewigt van deze hoeveelheid besloot hij tot die van de geheele massa, welke hij aan de proef had onderworpen. Hij verkreeg van

- | | | | | |
|------|---------------------|-----|-------|-----------------|
| I. | 1 gr. Fluorcalcium, | gaf | 1,743 | Sulphas calcis. |
| II. | 1 » » » | » | 1,741 | » » » » |
| III. | 1 » » » | » | 1,741 | » » » » |

Dat deze cijfers lager zijn dan die, welke LOUYET van het mineraal vloeispaath verkreeg, komt daar van, dat de werking van het zwavelzuur op het kunstmatige fluorcalcium zoo veel sterker is, en de ontleding derhalve daarom onvolkomener is, daar er eene kleine hoeveelheid fluorcalcium aan de werking van het zwavelzuur wordt onttrokken; eene insluiting namelijk van fluorcalcium-deeltjes door den snel gevormden sulphas calcis, is moeilijk te vermijden.

Eindelijk geeft LOUYET zijne resultaten omtrent de ontleding van fluorlood door zwavelzuur; hij deed deze onderzoekingen, omdat hij vroeger op deze wijze voor het aeq.-gewigt van Fl

(Pb = 1294,86) het cijfer 248,48 gevonden had, hetwelk aanmerkelijk verschilt van dat door de ontleding van fluorcalcium met zwavelzuur verkregen.

Hij praecipiteerde eene oplossing van acetas plumbi met eene overmaat van zuiver vloeispaathzuur, waschte het praecipitaat goed uit, droogde en gloeide het op de temperatuur, waarbij het fluorlood smelt. Daarna werd het tot een fijn poeder gemaakt, in verdund en kokend salpeterzuur opgelost en met verdund zwavelzuur gepraecipiteerd; het praecipitaat werd gedroogd en gegloeid. De vloeistof, waaruit de sulphas plumbi was nederge-slagen, werd afzonderlijk uitgedampt, en het terugblijvende bij het gewigt van sulphas plumbi gevoegd.

Drie proeven gaven hem :

- | | | | | |
|------|-------|---------------|-----------|-----------------|
| I. | 5 gr. | Fluorlood gaf | 6,179 gr. | Sulphas plumbi. |
| II. | 5 » | » | 6,178 » | » |
| III. | 5 » | » | 6,173 » | » |

Voor Fl = 237,5 en Pb = 1294,88 zou er eene hoeveelheid sulphas plumbi moeten gevormd zijn = 6,1828. LOUYET merkt aan, dat bij het uitdampen van de vloeistof een klein verlies van sulphas plumbi onvermijdelijk is; dat het verder waarschijnlijk is, dat het aeq.-gew. van lood nog niet met zekerheid bekend is; eindelijk, dat het zeer ligt mogelijk is, dat het fluorlood, gelijk het fluorbaryum, sporen van vloeispaathzuur heeft teruggehouden, daar het fluorlood bij zijne gloeiing steeds zure dampen van zich gaf.

LOUYET houdt het aeq.-gew. 237,50 of 19 (H=1) voor het resultaat van zijne onderzoekingen. Zelfs voor die, welke hij omtrent het fluornatrium in het werk stelde, meent hij dit cijfer te kunnen verdedigen; hij zou namelijk voor Fl = 237,50, 1,69090 sulphas sodae hebben moeten verkrijgen, terwijl hij steeds wat minder verkreeg (1,686; 1,683; 1,685). Hij meent, dat de oorzaak hiervan vooreerst gelegen is, in de bron van fouten door verlies aan stof, bij de behandeling van fluornatrium met zwavelzuur, en ten tweede ook misschien daarin, dat het aeq.-gew. van natrium (287,2) niet volkomen juist is.

LOUYET gaat eindelijk het absorptie vermogen na van fluorcalcium en sulphas calcis, om te zien, of hij ook hierin eene bron tot fouten zou kunnen gehad hebben. Hij nam eene wijde

buis, welke aan het eene einde gesloten, aan het andere einde met eene kraan voorzien was. Deze kraan was in verbinding met eene buis, met chloorcalcium gevuld; deze laatste wederom met eene luchtpomp. Hij bepaalde nu het gewigt van de wijde buis met de kraan, nadat deze gevuld was met watervrije dampkringslucht. Daarop woog hij in een platina kroesje een gram fluorcalcium af, en ging hiermede te werk, zooals hij dit bij zijne vorige analyses gedaan had; plaatste het kroesje met het fluorcalcium in de wijde buis, terwijl hieraan wederom de chloorcalcium buis, en aan deze laatste de luchtpomp bevestigd werd. Vervolgens werd de wijde buis luchtledig gepompt, terwijl hij de buis verwarmde op de plaats waar zich de kroes met fluorcalcium bevond. Na bekoeling van den toestel werd de kraan gesloten en het gewigt van de buis bepaald, welke nu wederom met watervrije lucht gevuld was.

Op deze wijze kon hij derhalve de hoeveelheid water bepalen, welke door het fluorcalcium gedurende het wegen en bij bekoeling geabsorbeerd was, want men weet 1^o. het gewigt van de wijde buis met drooge dampkringslucht gevuld, 2^o. het gewigt van het platina kroesje met fluorcalcium na de weging, en eindelijk 3^o. het gewigt van de wijde buis met het platina kroesje en het fluorcalcium, hetwelk nu zijn water verloren heeft. In twee proeven heeft hij geen weegbaar verschil kunnen verkrijgen. Voor sulphas calcis vond hij als maximum eene absorptie van 1,3 mgr. water op één gram stof.

Met fluorbaryum, sodium en lood, zwavelzure baryt, deed hij geene proeven, omdat het absorptie vermogen van deze ligcha niet grooter is, dan dat van fluorcalcium en sulphas calcis. In het absorptie vermogen van water is dus, volgens hem, geene bron van fouten gelegen bij de ligchamen, welke hij ter analyse had aangewend.

Het zestal proeven van LOUYET, op dezelfde wijze als die van BERZELIUS verrigt, met veel zorg in het werk gesteld, maakt zijn cijfer 237,5 waarschijnlijker, dan dat van BERZELIUS 235,435. Zij verschillen evenwel slechts 2,065, welk verschil niet groot is, wanneer men in aanmerking neemt, met hoeveel moeilijkheden men te doen heeft bij de ontleding van fluorcalcium met zwavelzuur.

Daarbij komt, dat LOUYET vooral daarvoor zorg droeg, dat al het fluorcalcium ontleed werd. daar hij bij andere zouten gezien had, dat dit dikwerf het geval niet was, terwijl bij de bepaling van het aeq.-gew. van fluorium op deze wijze, het niet geheel ontleed worden van fluorcalcium, de grootste bron van fouten is. Hij werkte daarbij ook te langzaam (drie of vier uur ter ontleding van één gram fluorcalcium), dan dat er eene hoeveelheid stof met de zwavelzure dampen zou kunnen medegevoerd zijn, welke het aeq.-gew. van het fluorium eene merkbare verandering zou doen ondergaan.

De volgende aeq.-gew. zijn gevonden voor het fluorium :

| | | |
|-----------------------|---------|------------------------------|
| DAVY | 234,45 | } S = 200; Ca = 251,651 |
| BERZELIUS (1818) . . | 240,60 | |
| » | 237,37 | } » Ca = 256,019 |
| » (1824) | 235,435 | |
| | of | } S = 201,165 Ca = 251,61 |
| | 235,02 | |
| LOUYET (1846) | 239,81 | } S = 200 Ca = 251,61 |
| » (1849) | 237,5 | |

IX.

SILICIUM.

BERZELIUS (1) verkreeg dit ligchaam in 1823, door het fluorretum silicii et potassii met potassium te verhitten. Alsdan ontstaat er eene zwakke ontploffing en de massa wordt donkerbruin. Het bruine poeder, hetwelk gevormd wordt, is silicium, een ligchaam, dat zich door vele eigenschappen van de andere elementen onderscheidt.

De eerste onderzoekingen, welke tot het bepalen van het aeq.-gewicht van silicium kunnen dienen, zijn die van BERZELIUS (2) omtrent de zamenstelling van het kiezelzuur. Hij maakte een mengsel van kiezelzuur, ijzer en kool, terwijl hij dit zoo sterk mogelijk verhitte. De verhouding, waarin deze lichamen bij elkander gedaan werden, was 3 gr. ijzer op 1,5 gr. fijn gewreven kiezelzuur en 0,66 gr. poeder van kool. Door middel van eenen magneet verzamelde hij, na de gloeiing, de ijzerdeeltjes, welke in de massa als zoodanig waren teruggebleven. Deze hadden evenwel de kleur van zilver aangenomen, zij hadden zich met silicium vereenigd. Hij behandelde 1,5 gr. van deze ijzerdeeltjes met verdund zwavelzuur; nadat het ijzer was opgelost, bleef er eene massa overig, welke witte en zwarte korreltjes bevattede, welke den vorm behouden hadden van de ijzerkorreltjes, waarvan hij was uitgegaan. Door gloeiing bleef er, na afzondering van het ijzer, slechts kiezelzuur terug, hetwelk wit en voor een gedeelte roodachtig gekleurd was. Daarop maakte BERZELIUS een mengsel van gelijke deelen fijn kiezelzuur en ijzer, terwijl

(1) Jahres-bericht von BERZELIUS. Jahrg. 4. S. 90—91. 1825.

(2) Ann. der Physik von GILBERT. B. 36. 1830.

hij er $\frac{1}{25}$ van hun gewigt aan kool bijvoegde. Door dit kleine koolgehalte wilde hij eene verbinding van silicium en ijzer verkrijgen, welke koolvrij was, wat bij het aanwenden van eene groote hoeveelheid kool, niet het geval was. Van dit mengsel maakte hij eenen bal door middel van tragacanth-slijm, en plaatste dezen in een fijn poeder van kiezelzuur; het geheel werd sterk verhit. De massa was na de gloeiing bijna geheel wit. Eenige ijzerbolletjes op deze wijze verkregen, loste hij (1,15 gr.) in salpeterzuur op, na de buitenste oppervlakte er van afgenomen te hebben. Er bleef kiezelzuur overig in de gedaante van kleine korrels, waarvan vele eene bruine kleur bezaten, welke van eene hoeveelheid kool afkomstig was. Het kiezelzuur was na gloeiing sneeuwwit; het gewigt er van bedroeg 0,225 gr.

BERZELIUS loste daarop 3,5 gr. carbonium- en silicium-houdend ijzer in zoutzuur op, ving het gas op, hetwelk zich ontwikkelde, en verbrandde dit gas in zuivere zuurstof boven kalkwater. Er werd 0,7 gr. carbonas calcis gevormd, welke volgens hem met 0,305 gr. koolzuur of 0,087 gr. kool overeenkwam. Het terugblijvende, na de behandeling met zoutzuur, werd gefiltreerd en in eene geslotene buis gegloeid en daarna gewogen; het gewigt hiervan was 0,355 gr.; het was graauwachtig kiezelzuur. Daarna werd het in eenen openen kroes gegloeid, en verloor aan gewigt 0,02 gr.; de kleur was wit geworden. Rekent men dit gewigt bij het koolgehalte, zoo bedraagt dit 0,107 gr. of 3 p. c.; het kiezelzuur dus = 0,335. De ijzeroplossing, door de behandeling van het siliciumhoudend ijzer met zoutzuur verkregen, werd eerst met salpeterzuur behandeld en daarna met ammoniak gepraecipiteerd; het praecipitaat werd sterk gegloeid. Het gewigt aan ijzeroxyde bedroeg 4,71 gr., hetwelk met 3,266 gr. ijzer overeenkomt. Trekt men nu het kool- en ijzergehalte van 3,5 gr. af, zoo verkrijgt men voor het silicium 0,127 gr., terwijl hij 0,335 kiezelzuur verkreeg. De samenstelling van het kiezelzuur zou dus volgens deze analyse zijn:

Silicium 38

Zuurstof 62

100.

Eene andere analyse van kiezelhoudend ijzer, waarbij evenwel een verlies in koolgehalte plaats had, hetwelk niet in rekening

kon gebragt worden, gaf hem voor de zamenstelling van het kiezelzuur :

| | |
|----------------|----------------|
| Silicium . . . | 54,66 |
| Zuurstof . . . | 45,34 |
| | <u>100,00.</u> |

Eene andere analyse van siliciumhoudend ijzer gaf hem :

| | |
|----------------|----------------|
| Silicium . . . | 52,25 |
| Zuurstof . . . | 47,75 |
| | <u>100,00.</u> |

Ook hier ging eene zekere hoeveelheid kool verloren, welke hij niet in rekening kon brengen.

Daar BERZELIUS het siliciumhoudend ijzer nimmer koolvrij kon verkrijgen, zoo trachtte hij langs eenen anderen weg tot zekerder uitkomsten te geraken, en wel door siliciumkoper te analyseren. Doch deze methode gaf hem geene juistere zamenstelling van het kiezelzuur, dan zijne vorige; integendeel trof hij niet alleen bezwaren aan in de bepaling van het koolgehalte van kiezelkoper, maar ook in die van het koper zelf.

STROMEYER (1) heeft bijkans op dezelfde wijze als BERZELIUS de zamenstelling nagegaan van kiezelzuur; zijne methode van bereiding van ijzer-kiezel verschilde alleen daarin van die van BERZELIUS, behalve de verhouding van de stoffen onderling, dat hij rookzwart in plaats van kool aanwendde.

STROMEYER verkreeg vier hoofdvarieteiten van siliciumijzer, welke onderling niet alleen van elkander verschilden in kleur, glans en hardheid, maar ook in zamenstelling. Hij verkreeg voor twee varieteiten :

| | |
|--------------------|-----------------|
| | I. |
| IJzer | 76,968 |
| Koolstof | 4,865 |
| Silicium | 18,167 |
| | <u>100,000.</u> |

| | |
|--------------------|-----------------|
| | II. |
| IJzer | 79,957 |
| Koolstof | 4,206 |
| Silicium | 15,837 |
| | <u>100,000.</u> |

(1) Annales de chimie, T. 81. p. 254. GILBERT'S Annalen, B. 38. S. 327.

Het koolstofgehalte bepaalde hij, gelijk BERZELIUS, als carbonas calcis. Hij nam aan, dat 0,520 carbonas calcis 0,22672 acidum carbonicum bevatteden, en dat dit laatste zuur 27,367 p. c. koolstof bevat. Het ijzer bepaalde hij als ijzeroxyde. De samenstelling van het acidum silicicum kon hij dus berekenen, daar de hoeveelheid van dit zuur bepaald werd, en eene hoeveelheid silicium hield, welke door aftrekking te vinden was (1). Hij verkreeg bij het analyseren van de twee genoemde varieteiten van silicium-ijzer voor de samenstelling van acidum silicicum :

| | I. | II. | Gemiddeld. |
|--------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Silicium . . | 45,9255 | 46,0884 | 46,0069 |
| Zuurstof . . | 54,0745 | 53,9116 | 53,9931 |
| | <u>100,0000</u> | <u>100,0000</u> | <u>100,0000.</u> |

Het aeq.-gew. van silicium is derhalve = 255,4.

BERZELIUS (2) deed eenige jaren na zijne vorige analyses, op nieuw onderzoekingen omtrent fluorkiezel, om langs dezen weg tot de samenstelling van acidum silicicum te komen.

Hij ontwikkelde fluorkiezel (Fl^3Si), en ving dit gas op in water of borax-oplossing, waarvan het gewigt bekend was. Bij ongelijke hoeveelheden water, verkreeg hij echter van een zelfde gewigt fluorretum silicii, ongelijke hoeveelheden kiezelzuur, daar dit voor een zeker gedeelte in de zure vloeistof werd opgelost. Bij aanwending van borax-oplossing bleek het insgelijks in ruime mate opgelost te worden, bij het uitwasschen van het praecipitaat. Daarbij kwam, dat BERZELIUS geen middel kon vinden, om het kiezelzuur, nadat het in het waschwasser was opgelost, geheel en al van de zouten af te scheiden, welke gevormd werden bij de werking van Fl^3Si op borax, namelijk fluornatrium en een dubbelzout van fluor en boorzure soda.

Bij uitdamping der vloeistof en weder oplossing van het terugblijvende, werd het kiezelzuur wederom in de vloeistof opgenomen. Hij trachtte alles door carbonas potassae te praecipiti-

(1) Van de verbinding van ijzer, silicium en kool, wist STROMEYER het ijzer en kool gehalte, derhalve kwam hij door aftrekking tot het silicium, terwijl hij dit als kiezelzuur bepaald had; dus kon hij de proc. samenstelling van dit zuur berekenen.

(2) Journal für Chemie und Physik von SCHWEIGGER, B. 23. 1818. p. 277. Annales de chimie et de physique. T. 17. (2 serie).

teren, waardoor fluoretum silicii et kalii werd afgescheiden; doch ook dit zout was in water niet onoplosbaar; slechts met groot verlies kon het gehalte aan kiezelzuur bepaald worden.

BERZELIUS verzadigde daarna boven kwik eene bepaalde hoeveelheid boraxzuur met fluorkiezelgas; de hoeveelheden gas, welke door het boraxzuur opgenomen werden, waren echter niet steeds dezelfde. Het verkregen product werd, na volkomen absorptie, met water behandeld, daarna met ammoniak in overvloed. Het kiezelzuur, hetwelk gepraecipiteerd was, werd gewogen. Onder het uitwasschen van het praecipitaat was er een weinig van opgelost; hetgeen evenwel was opgelost, sloeg hij neder met een potaschzout. BERZELIUS verkreeg, terwijl hij de hoeveelheid geabsorbeerd fluor-kiezelgas kende, op 100 d. vloeispaathzuur 147 tot 128 d. kiezelzuur. Drie proeven, welke een resultaat gaven, hetwelk vrij wel met elkander overeenkwam, gaven op 100 vloeispaathzuur 138,5, 139 en 140,5 kiezelzuur.

JOHN DAVY (1) vond, dat 100 d. vloeispaathzuur zich verbinden met 159,07 kiezelzuur. Wil men de samenstelling bepalen, volgens de gewone wijze van zich fluorkiezel (Fl^3Si) voor te stellen, zoo moet men het gewigt van de zuurstof van het kiezelzuur bij dat van het vloeispaathzuur voegen, om tot de hoeveelheid fluorium, in fluorkiezel voorhanden, te geraken.

Daar BERZELIUS langs dezen weg het zuurstofgehalte van het kiezelzuur onmogelijk met naauwkeurigheid kon bepalen, zoo volgde hij eenen gansch anderen. Hij smolt 2 grammen aluinaarde in eenen platina kroes met 3 gr. kiezelzuur en 15 gr. carbonas potassae, trok de verkregene massa met water uit, en loste het overblijvende in zoutzuur op; de oplossing had volkomen plaats. Deze werd in eene platina schaal tot droog wordens toe uitgedampt, daarna met zoutzuur behandeld, met water verdund en gefiltreerd; hij verkreeg 1,385 gr. kiezelzuur. De doorgeloope vloeistof werd met carbonas ammoniae neêrge-slagen, het praecipitaat uitgewasschen en gegloeid; dit bevatte 1,136 gr. aluinaarde. Deze aluinaarde werd wederom in zoutzuur opgelost; er praecipiteerde nog 0,004 gr. kiezelzuur. In

(1) rogg. Ann. B. 1. S. 7. Phil. trans. 1812. Ann. de chimie et de physique. T. 86. p. 178.

het geheel verkreeg hij dus aan kiezelzuur 1,389 en aan aluinaarde 1,132.

Het filtraat, hetwelk hij verkregen had, na praecipitatie met carbonas ammoniae, werd te gelijk met het waschwater tot droog wordens toe uitgedampt en het gevormde chloorammonium vervlugtigd; er bleven 1,6 gr. chloorkalium (murias potassae) overig, welke 1,012 gr. potassa bevatten (of 0,840382 K en 0,759618 Cl). Het zuurstofgehalte van de aluinaarde was volgens BERZELIUS = 0,52893 en dat van de potassa = 0,17173, te zamen dus = 0,70066. En $138,9 : 100 = 70,066 : 50,359$; de formule van het ligchaam, hetwelk hij analyseerde was namelijk: $\text{SiO}^3, \text{Al}^2\text{O}^3 + \text{SiO}^3 3\text{K}0$.

Dit zuurstofgehalte (50,359) komt overeen met dat, hetwelk BERZELIUS door synthese verkreeg, (de methode van de zamenstelling van kiezelzuur door synthese te bepalen, zullen wij straks behandelen).

Daarop analyseerde BERZELIUS een fossil, en wel Ichtyophthalm van UTÖ (Apophyllit), waarvan hij zuivere stukken bezat. Dit mineraal werd in zoutzuur opgelost, de oplossing daarna uitgedampt en het terugblijvende met water behandeld; het kiezelzuur bleef dus onopgelost terug. De waterige oplossing werd daarna met carbonas ammoniae gepraecipiteerd, het filtraat uitgedampt en gegloeid. 2 Grammen van dit mineraal gaven :

| | |
|------------------|-----------|
| Kiezelzuur . . . | 1,058 gr. |
| Koolzuren kalk . | 0,894 » |
| Chloorkalium . . | 0,1665 » |
| Water | 0,32 » |

Brengt men het watergehalte niet in rekening, zoo verkreeg hij derhalve 52,9 p. c. kiezelzuur, 25,207 p. c. kalk en 5,266 p. c. potassa. Het zuurstofgehalte van den kalk nam BERZELIUS = 7,08; dat van potassa = 0,8926; daar GEHLEN en GMELIN hadden aangetoond, dat de potassa met dubbel zooveel kiezelzuur in dit mineraal verbonden was, als de kalk, zoo moet het zuurstofgehalte van de potassa bij de berekening verdubbeld worden. Het geheele zuurstofgehalte is dus = $0,8926 \times 2 + 7,080 = 8,8652$. 52,9 d. kiezelzuur houden volgens de vorige proef 26,65 d. zuurstof en $8,8652 \times 3 = 26,5966$. Derhalve is de zamenstelling van het kiezelzuur volgens de beiden proeven :

| | I. | II. | Gem. |
|--------------------|----------------|----------------|---------------|
| Silicium | 49,641 | 49,716 | 49,7 |
| Zuurstof | 50,359 | 50,284 | 50,3 |
| | <u>100,000</u> | <u>100,000</u> | <u>100,0.</u> |

Aeq.-gewicht derhalve van Si = 296,42.

Door directe oxydatie van silicium, had BERZELIUS (1) voor de samenstelling van kiezelzuur verkregen :

| | I. | II. |
|--------------------|---------------|------------------|
| Silicium | 48,72 | 48,0769 |
| Zuurstof | 51,28 | 51,9231 |
| | <u>100,00</u> | <u>100,0000.</u> |

Aeq.-gewicht derhalve 285 (I) en 277,778 (II).

Hij was de eerste, die de samenstelling hiervan op dezen synthetischen weg trachtte te bepalen. De wijze van werken, welke hij volgde bij de twee genoemde analyses, was deze: hij gloeide 100 d. zuiver silicium, hetwelk te voren in het luchtledige gedroogd was, met carbonas sodae, behandelde de massa met zoutzuur, en dampte de oplossing tot droogwordens toe uit. Vervolgens werd het geheel met water behandeld; het kiezelzuur, hetwelk terug bleef en met eene kleine hoeveelheid kool bedeed was, (2) werd uitgewasschen en gegloeid. Van 100 d. zuiver silicium verkreeg hij 203,75 d. kiezelzuur. De waterige oplossing en het waschwasser werden uitgedampt en het terugblijvende gegloeid, bij het wederom oplossen van dit laatste werd er nog 1,5 d. kiezelzuur gepraecipiteerd. Dit kiezelzuur bleek niet geheel zuiver te zijn, doch een weinig mangaan te bevatten.

Bij de tweede proef ging hij uit van silicium, hetwelk met vloeispaathzuur behandeld was, ten einde zeker te zijn, dat het geheel vrij van kiezelzuur was. Het silicium werd gewogen, nadat het eerst in de lucht was gegloeid geworden; het overige behandelde BERZELIUS, gelijk bij de vorige proef.

Eindelijk deed BERZELIUS eenige analyses omtrent fluoretum silicii et baryi. Bij behandeling van dit dubbelzout met loodoxyde verkreeg hij tot watergehalte 0,85 p. c. 100 d. van dit zout werden daarna met geconcentreerd zwavelzuur behandeld; het

(1) Pogg. Ann. B. 1. 1824.

(2) Door reductie van het kiezelzuur met kalium, (ter bereiding van het silicium) hetwelk moeilijk geheel koolvrij door hem verkregen kon worden.

overvloedige zuur door verdamping verjaagd en de terugblijvende massa gegloeid; hij verkreeg 82,933 sulphas barytae, welke volgens hem 54,428 d. baryt zouden bevatten. En daar BERZELIUS gevonden had, dat de bases in de vloeispaathzure dubbelzouten driemaal zoo veel zuur bezaten, als in de neutrale zouten, was de samenstelling van fluoretum silicii et baryi (vloeispaathzuur kiezelzuur en baryt):

| | |
|----------------------|----------------|
| Baryt | 54,428 |
| Vloeispaathzuur . . | 22,836 |
| Kiezelzuur | 21,886 |
| Water | 0,850 |
| | <hr/> 100,000. |

54,428 D. baryt namelijk zouden 7,612 vloeispaathzuur verzadigen, waaruit volgt, dat 15,224 d. zuur met 21,886 d. kiezelzuur verbonden waren, of op 100 : 143,76. Het fluorkiezel is dus zamengesteld uit:

| | | |
|-----------------------|---------------|---------------|
| Vloeispaathzuur . . . | 41,024 | 100 |
| Kiezelzuur | 58,976 | 143,76 |
| | <hr/> 100,000 | <hr/> 243,76, |

of bij de aanname van geene zuurstof in het fluorium:

| | |
|--------------------|-----------------|
| Fluorium | 174,7194 |
| Silicium | 69,0406 |
| | <hr/> 243,7600, |

daar 100 d. vloeispaathzuur overeenkomen met een zuurstofgehalte der basis = 74,7194. De samenstelling van acidum silicicum is dus:

| | | |
|--------------------|---------------|---------------|
| Silicium | 48,025 | 100 |
| Zuurstof | 51,975 | 108,22 |
| | <hr/> 100,000 | <hr/> 208,22. |

Het aeq.-gewicht van het silicium is derhalve = 277,20 (voor SiO^3). Dit aeq.-gewicht berekend uit de analyse van fluoretum silicii et baryi, hangt natuurlijk af van de aeq.-gewigten dezer twee lichamen. Daarom geeft BERZELIUS de voorkeur aan zijn aeq.-gewicht, bepaald uit de door synthese gevondene samenstelling van acidum silicicum, welke hem daarvoor het cijfer 277,778 gaf, voor een zuurstofgehalte van 51,9231 p. c. of 277,8 voor 51,92 p. c.

BERZELIUS schenkt meer vertrouwen aan zijne tweede, dan

aan zijne eerste synthetische proef, voorzeker, omdat deze laatste het aeq.-gewicht 277,778 geeft, hetwelk weinig verschilt van dat, uit kiezelfluorbaryum gevonden, namelijk 277,312 voor aeq.-gewicht van baryum 855,29 en Fl 235,435.

Na de onderzoekingen van BERZELIUS werd er in jaren niet aan dit aeq.-gewicht gearbeid. In 1845 gaf PELOUZE (1) eenige onderzoekingen in het licht, die tot een aeq.-gewicht van silicium leiden, welke van dat van BERZELIUS aanmerkelijk verschilt. Ter analyse wendde hij de chloorverbinding van silicium aan (SiCl^3); zij was ongekleurd en liet bij verdamping niets achter. Hij praecipiteerde eene bekende hoeveelheid hiervan met eene getitreerde oplossing van nitras argenti, gelijk hij dit verigt had bij het bepalen der aeq.-gewigten van phosphorus, stikstof, natrium, kalium, strontium en baryum. Het praecipitaat werd afgezonderd, het filtraat uitgedampt, terwijl het kiezelzuur na verdamping overig bleef.

Één gram zilver werd in zijne eerste proef gepraecipiteerd door 0,394325; in zijne tweede door 0,39457 chloruretum silicii. Voor het aeq.-gewicht van silicium verkrijgt hij dus ($\text{Cl}=443,20$; $\text{Ag}=1349,01$).

I. 88,75

II. 89,13

88,94 Gemiddelde.

PELOUZE neemt namelijk in acidum silicicum slechts één aequivalent zuurstof aan. Neemt men er evenwel drie in aan, gelijk BERZELIUS deed, zoo verkrijgt men voor het aeq.-gewicht van silicium het cijfer 266,82.

BERZELIUS houdt deze methode, om het aeq.-gewicht te bepalen, door PELOUZE aangewend, voor geschikt; hij meent echter, dat er meerdere proeven daaromtrent moeten gedaan worden, wil men tot een zeker cijfer geraken.

○ Het verschil tusschen het aeq.-gew., door BERZELIUS en door PELOUZE gegeven, is aanmerkelijk groot, terwijl dat van PELOUZE in zijne twee proeven veel lager is, dan dat, hetwelk BERZELIUS steeds verkreeg; wij hechten daarom meer waarde aan het cijfer 277, dan aan 266. Bovendien meenen wij daartoe regt te hebben,

(1) Compt. rend. 20. 1047. Jahres-bericht von BERZELIUS. Jahrg. 26. p. 37.

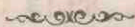
daar PELOUZE een vlugtig en waarschijnlijk geen carbonium-vrij ligchaam (chloruretum silicii) ter bepaling van het aeq.-gew. van silicium aanwendde.

De volgende aequivalent-getallen van het silicium zijn het resultaat van al hetgeen daaromtrent is verrigt, zij zijn van :

| | | |
|------------------|-------|---|
| BERZELIUS (1824) | | 296,42 |
| » | » | 285 |
| » | » | 277,778 |
| » | » | 277,312 (Ba = 855,29; Fl = 235,435) |
| PELOUZE (1845) | | 266,82 (Cl = 443,2; Ag = 1349,01). |

X.

BORIUM.



GAY-LUSSAC en THÉNARD (1) hebben dit ligchaam in het jaar 1808 vrijgesteld door ontleding van acidum boricum met kalium. Zij gaven het den naam van Borium en hielden het voor eene stof, welke met zwavel, phosphorus en kool analoog zijn zou. Hunne bevinding komt in de meeste opzigten overeen met die van DAVY (2), welke het acidum boricum door middel van eenen galvanischen stroom ontleedde. Aan de negatieve pool verkreeg hij een bruinachtig oxydeerbaar ligchaam. Evenals GAY-LUSSAC en THÉNARD, ontleedde hij het acidum boricum insgelijks met kalium. Hij noemde de basis van dit zuur Boracium.

De ontleding van acidum boricum met kalium verrigtte DAVY

(1) Mém. de la Soc. d'Arcueil, T. 2. p. 311.

(2) Annales de chimie, T. 73. 1810. Journal von SCHWEIGGER, B. 11. GILB. Ann. B. 35. S. 448. GEHLEN's Journal für Chemie und Physik. B. 7. S. 642.

in een glazen buisje; verschillende proeven gaven hem, dat 8 gr. acidum boricum door 20 gr. kalium bijna volkomen ontleed werden; hij verkreeg het borium als een groen olijfkleurig ligchaam, hetwelk in waterstof verhit, eene kleine hoeveelheid water geeft, terwijl het donkerder van kleur wordt.

Het zuurstofgehalte van het acidum boricum zou volgens hem bijna het dubbelde gewigt bevatten van het borium.

Door synthese vond hij, dat acidum boricum bestaat uit :

| | |
|------------------|---------------|
| Borium | 35,71 |
| Zuurstof | 64,29 |
| | <u>100,00</u> |

Hij ging namelijk uit van de brandbare stof, welke hij verkregen had door ontleding van acidum boricum met kaliummetaal, en verhitte dit in eene retort met zuurstof gevuld. De hoeveelheid zuurstof, welke door één gram borium werd opgenomen, bepaalde hij door meting. Andere synthetische proeven gaven DAVY naderhand voor de zamenstelling van acidum boricum :

| | |
|------------------|------------|
| Borium | 32 |
| Zuurstof | 68 |
| | <u>100</u> |

GAY-LUSSAC en THÉNARD (1) vonden voor de zamenstelling van acidum boricum ongeveer :

| | |
|------------------|------------|
| Borium | 67 |
| Zuurstof | 33 |
| | <u>100</u> |

BERZELIUS hield het voor het geschikst, de verzadigingscapaciteit van het acidum boricum na te gaan, ten einde langs dezen weg tot het aeq.-gewicht van het borium te geraken. De onderzoekingen van DAVY, GAY-LUSSAC en THÉNARD deden wel zien, dat hunne methode, die der synthese, tot geen goed aeq.-gewicht kon leiden.

BERZELIUS (2) ging daarom uit van zuiver acidum boricum; hij gloeide het in eenen platina kroes, ten einde het te zuiveren

(1) GEHLEN's Journal für Chemie, Physik. B. 7. Handbuch von GMELIN, B. 1. 1843.

(2) Journal für Chemie und Physik von SCHWEIGER, B. 23. 1818. Ann. de chimie et de physique, T. 11. Handbuch von GMELIN, B. 1. 1843.

van zwavelzuur, waarmede het meestal verontreinigd is. Daarna werd het in water opgelost en andermaal gekrystalliseerd. De krystallen werden tot poeder gemaakt en met zorg gedroogd, daarop gegloeid. Het watergehalte van gekrystalliseerd acidum boricum bedroeg volgens BERZELIUS 3,5 p. c. (krystalwater). 10 Gram gekrystalliseerd acidum boricum nu werden gemengd met 40 gr. gegloeid loodoxyde en eene zekere hoeveelheid water, om de verbinding gemakkelijker te doen plaats hebben; het geheel werd tot droog wordens toe uitgedampt, daarna sterk gegloeid. Het terugblijvende woog 45,6 gr., derhalve 4,4 gr. verlies aan water; het gekrystalliseerde acidum boricum bevat derhalve volgens BERZELIUS 44 p. c. water : terwijl

| | | |
|----------|------|--------|
| THOMSON | vond | 40,5 |
| DAVY | » | 43 |
| PAYEN | » | 43,34 |
| PLEISCHL | » | 44,45. |

Het eerste zout, dat BERZELIUS onderzocht, ten einde de verzadigings-capaciteit van het acidum boricum na te gaan, was boras ammoniac. 10 Gr. gekrystalliseerde boras ammoniac werd met 40 gr. zuiveren kalk gemengd in eene glazen retort. Deze retort werd bevestigd aan eenen kleinen getubuleerden ontvanger, welke potassa caustica bevatte; deze wederom aan eene glazen buis, welke insgelijks daarmede gevuld was. Hij verwarmde de retort langzaam en zoo lang, dat er geen ammoniakgas meer ontweek. De retort had 6,205 gr. in gewigt verloren; de ontvanger en de geleidingsbuis waren 3,173 gr. (aan water) in gewigt toegenomen, zoodat er 3,795 gr. acidum boricum met den kalk in de retort verbonden, teruggebleven waren. 3,032 Gr. (6,205—3,173) was derhalve het verlies, hetgeen het gewigt van ammoniakgas was, welke door de buis met potassa caustica gevuld, ontweken was.

De zamenstelling van boras ammoniac is derhalve:

| | | |
|--------------------------|----------------|--------|
| Acidum boricum | 37,95 | 100 |
| Ammoniakoxyde | 30,32 | 79,895 |
| Water | 31,73 | |
| | <u>100,00.</u> | |

Het watergehalte van dit zout bevat 28 d. zuurstof. Neemt men voor de ammoniak een zuurstofgehalte aan van 14,07 p. c.,

10*

gelijk BERZELIUS toenmaals nog deed, zoo houden 79,895 d. ammoniak 37,085 d. zuurstof. Bezit het acidum boricum tweemaal zoo veel zuurstof, dan bevat het een zuurstofgehalte van 74,17 p. c.

BERZELIUS trachtte dit resultaat te bevestigen door eenige analyses te doen omtrent boraxzure loodoxyde en baryt. Hij behandelde deze zouten met zwavelzuur, en ging de hoeveelheid sulphas plumbi en barytae na, welke hij van een bepaald gewigt boraxzure loodoxyde en baryt verkreeg. Het boraxzure loodoxyde gaf hem 116—118 p. c. sulphas plumbi. Daarop behandelde hij eene bepaalde hoeveelheid nitras plumbi met boras ammoniae, maar de boras plumbi werd voor een gedeelte in het waschwater opgelost, daar de boras plumbi ontleed werd, in een oplosbaar en in een in water onoplosbaar zout. De analyse van boraxzure baryt gaf hem geene betere resultaten.

GMELIN (1) had vóór BERZELIUS de samenstelling van boraxzure baryt nagegaan. Hij loste namelijk eene bepaalde hoeveelheid hiervan in verdund zoutzuur op en praecipiteerde deze met zwavelzuur. 11,92, gr. gesmolten boraxzure baryt gaven hem 9,591 gr. zwavelzure baryt. Volgens THÉNARD zou dit zout op 100 d. boraxzuur 136,97 d. baryt bevatten. Volgens GMELIN is dus het aeq.-gewicht van boorzuur = 788 (aeq.-gewicht van SO^3 = 500 en van Baryt = 956); volgens THÉNARD = 697. Voor de samenstelling van biboras sodae vond GMELIN, daar hij 7,168 gr. gesmolten boraxzure baryt verkreeg van 5,606 gr. boraxglas, terwijl hij 47,26 p. c. voor het watergehalte van den gekrystalliseerden borax gevonden had;

| | |
|---------------------|--------|
| Boraxzuur | 35,6 |
| Soda | 17,8 |
| Water | 46,6 |
| | 100,0. |

ARFVEDSON (2) deed eenige jaren daarna onderzoekingen omtrent de samenstelling van eene menigte boraxzure zouten, doch verkreeg over het algemeen zeer uiteenloopende uitkomsten. Voor de samenstelling van borax vond hij, wanneer men het watergehalte niet mederekent:

(1) Journal für Chemie und Physik. B. 15.

(2) Pogg. Ann. B. II. S. 127.

| | |
|---------------------|---------------|
| Boraxzuur | 69,2 |
| Soda | 30,8 |
| | <u>100,0.</u> |

Eene andere analyse gaf hem :

| | |
|---------------------|---------------|
| Boraxzuur | 68,7 |
| Soda | 31,4 |
| | <u>100,0.</u> |

Hij behandelde namelijk gesmolten borax met fijngewreven vloeispaath of vloeispaathzure baryt en ontleedde dit mengsel met zwavelzuur. Het boraxzuur en vloeispaathzuur werden uitgedreven, het overblijvende met water uitgetrokken. Het water, hetwelk den gevormden sulphas sodae in oplossing hield, werd uitgedampt en het terugblijvende gegloeid. Op deze wijze verkreeg hij de hoeveelheid soda in borax sodae voorhanden, en kon hij die van het acidum boricum door verlies bepalen.

BERGMANN (1) had reeds vroeger voor de zamenstelling van borax gevonden :

| | |
|--------------------------|-------------|
| Acidum boricum | 39 |
| Soda | 17 |
| Water | 44 |
| | <u>100.</u> |

KIRWAN vond :

| | |
|--------------------------|-------------|
| Acidum boricum | 34 |
| Soda | 17 |
| Water | 49 |
| | <u>100.</u> |

ARFVEDSON analyseerde insgelijks de volgende zouten, waarvoor hij deze verzadigingscapaciteit verkreeg :

| | |
|--|-------|
| Biboras potassae et sodae | 5,7 |
| Borax en neutrale boras ammoniae | 10,5 |
| Boraciet en boras ammoniae | 16,83 |
| Basische boras potassae | 23,51 |
| Basische boras sodae en ammoniae | 34,66 |

Deze cijfers komen derhalve digt bij :

$$5,734 = \frac{11,468}{2}$$

(1) Journal für Chemie und Physik. B. 15. 1815.

$$11,468 = 11,468$$

$$17,204 = 11,468 \times 1\frac{1}{2}$$

$$22,93 = 11,468 \times 2$$

$$34,40 = 11,468 \times 3.$$

11,468 is het cijfer hetwelk BERZELIUS vond, gelijk wij later zien zullen, voor de verzadigingscapaciteit bij zijne analyse van borax.

ARFVEDSON had voor zijne analyse van boras magnesiaë den in de natuur voorkomende boraciet aangewend. De biboras potassae en sodae had hij vervaardigd door acidum boricum met carbonas potassae en carbonas sodae te behandelen; de basische boras potassae en sodae door watervrij acidum boricum met carbonas potassae te behandelen.

BERZELIUS (1) ging later de samenstelling na van biboras sodae (borax); hij behandelde een bepaald gewigt hiervan met een mengsel van rein vloeispaathzuur en zwavelzuur. 2,634 gr. gesmolten borax gaven 1,853 gr. sulphas sodae. Voor de samenstelling van borax berekent BERZELIUS uit deze proef:

$$\text{Boraxzuur} \dots\dots 69,173$$

$$\text{Soda} \dots\dots\dots 39,827$$

$$\hline 100,000.$$

Deze procentische samenstelling komt zeer goed overeen met die, welke ARFVEDSON gaf van biboras sodae, dat is van borax.

Met de meeste zorg trachtte BERZELIUS het watergehalte van dit zout te bepalen. Ten einde van zuiveren borax uit te gaan, begon hij met dezen te smelten, om het te zuiveren van de organische stof, met welke deze dikwerf verontreinigd is, loste den borax daarna in water op, om hem daarna aan eene tweede krystallisatie te onderwerpen. De krystallen werden met zorg op vloeipapier gedroogd en tot een poeder gewreven, opdat zij geen water mechanisch zouden ingesloten houden; daarop eenigen tijd aan de vrije lucht blootgesteld en in eenen platina kroes verhit. Drie proeven gaven hem van 10 gram fijngewreven krystallen, 5,29 gr. gesmolten borax; de borax bevat derhalve 47,1 p. c. water (GMELIN verkreeg 47,26 tot 47,57 voor het watergehalte volgens vier proeven), en de samenstelling van borax is:

(1) POGG. Ann. B. 2 und 8.

| | |
|---------------------|---------|
| Boraxzuur | 36,59 |
| Soda | 16,31 |
| Water | 47,10 |
| | <hr/> |
| | 100,00. |

Het zuurstofgehalte van 16,32 soda was volgens BERZELIUS 4,1715 en dat van 47,10 water = 41,889, zoodat het laatste tienmaal grooter is dan het eerste. Berekent men nu de zamenstelling van borax naar het watergehalte, zoo verkrijgt men:

| | | |
|---------------------|---------|---------|
| Boraxzuur | 36,5248 | 100 |
| Soda | 16,3753 | 44,8336 |
| Water | 47,1 | |

Het zuurstofgehalte van 16,3753 soda is = 4,1889; van 44,8336 soda = 11,4684 zuurstof, welk cijfer de verzadigingscapaciteit is van het boraxzuur in borax. Volgens GAY-LUSSAC zou het boraxzuur, hetwelk een zuurstofgehalte houden moet, dat een veelvoud is van 11,4684, nagenoeg $11,4688 \times 3 = 34,4052$ zijn; volgens DAVY $11,4684 \times 6 = 68,8104$ ongeveer houden.

Het aeq.-gewicht van borium zou voor een zuurstofgehalte van 68,8104 gelijk zijn aan 271,966, wanneer men voor de formule van acidum boricum BoO^6 aanneemt en derhalve borax als een neutraal zout beschouwt.

BERZELIUS is van meening, dat de hoeveelheid van het water van borax waarschijnlijk met grootere nauwkeurigheid kan bepaald worden dan die van de soda, daar eene fout in het water, bij de soda slechts een tiende daarvan bedraagt.

Om de zamenstelling van boraxzuur te leeren kennen, volgde BERZELIUS verder deze methode: namelijk borium in eenen stroom zuurstof te verhitten, gelijk GAY-LUSSAC en THÉNARD, alsook DAVY vroeger gedaan hadden. Hij ging uit van gas fluoretum borii, hetwelk hij gedurende 24 uren in aanraking liet met gekrystalliseerden borax, ten einde het te zuiveren van ingemengd fluoretum silicii; de affiniteit van het fluorium tot het borium is namelijk sterker, dan die van fluorium tot silicium. Vervolgens werd het gas met PbO^2 behandeld, om het zwaveligzuurgas te verwijderen, zoo het mogt aanwezig zijn; met dit gas kon het gemakkelijk verontreinigd zijn, aangezien het fluoretum borii gemaakt werd uit boraxzuur, vloeispaath en zwavelzuur. Het zuivere fluoretum borii werd met kalium behandeld; het product,

hetwelk hij op deze wijze verkreeg, was zeer moeilijk met water uit te wasschen. Het borium hetwelk alzoo gemaakt was, werd in het luchtledige bijna tot de roode gloeihitte verwarmd, ten einde het te droogen. Vervolgens loste hij 0,05 gr. in salpeterzuur op, waarbij 0,02 gr. silicium terugbleef. De vloeistof, waarin het borium was opgelost, werd uitgedampt en gesmolten; het gewigt bedroeg 0,05 gr. De samenstelling van het acidum boricum is derhalve volgens deze proef:

| | |
|--------------------|-------------|
| Borium | 60 |
| Zuurstof | 40 |
| | <u>100.</u> |

Eene andere wijze van zuiver borium te verkrijgen, bestond in de reductie van acidum boricum met kalium bij de gloeihitte. Het borium was ook hier moeilijk met water uit te wasschen; zelfs werd er wat door het water van opgenomen, zoodat dit daardoor eenigzins geel gekleurd werd.

Ten einde deze oplossing te voorkomen, behandelde hij het borium, in plaats van met water, eerst met eene oplossing van chloorammonium en vervolgens met alcohol, om het chloorammonium te verwijderen. Daarop werd het borium gedroogd en in het luchtledige verhit, om het geheel watervrij te verkrijgen. Het op deze wijze verkregene borium werd in salpeterzuur opgelost en gaf slechts sporen van silicium. De oplossing was eenigzins geel gekleurd, alhoewel minder, dan bij zijne eerste proef. BERZELIUS (1) meent, dat deze gele kleur afkomstig is van een koolgehalte van kalium, daar dit met moeite volkomen vrij van kool verkregen kan worden. 0,03 gr. borium gaf met goudchloride 0,298 gereduceerd goud. De samenstelling van het acidum boricum is hiernaar volgens hem:

| | |
|--------------------|---------------|
| Borium | 45,5 |
| Zuurstof | 54,5 |
| | <u>100,0.</u> |

Eene derde proef gaf hem:

| | |
|--------------------|----------------|
| Borium | 42,25 |
| Zuurstof | 57,75 |
| | <u>100,00.</u> |

(1) Pogg. B. 77, S. 210.

Hier was hij uitgegaan van 0,06 gr. borium, had dit in salpeterzuur opgelost en de oplossing met eene bepaalde hoeveelheid loodoxyde verzadigd, het geheel tot droog wordens toe uitgedampt en de massa zoo lang gegloeid, tot het gewigt er van constant bleef. De boras plumbi gaf 0,142 gr. acidum boricum.

BERZELIUS volgde eene derde wijze ter bereiding van borium en wel deze: hij reduceerde volkomen rein fluoretum borii et kalii met kalium. Het verkregen product is, evenals bij de bereiding van borium, door reductie van acidum boricum met kalium, moeilijk uit te wasschen; het dubbelzout werd namelijk niet geheel ontleed, en kon slechts door lang uitwasschen met eene kokende oplossing van chloorammonium verwijderd worden.

Het verkregen borium werd in waterstofgas gegloeid, waarbij water en wat fluoretum borii ontweken, daarna in het luchtledige verhit. 0,052 Gr. borium nu werden in eenen stroom zuurstof geoxydeerd; het water, dat er gevormd werd, vong hij in eene buis op, welke gevuld was met chloorcalcium; deze hoeveelheid water bedroeg slechts 0,003 gr. Nadat de oxydatie van het borium was afgelopen, werd de massa met water uitgetrokken; er bleef 0,017 gr. borium terug, terwijl het geheel 0,056 gr. in gewigt was toegenomen.

0,035 Gr. borium had zich derhalve met 0,056 gr. zuurstof tot boraxzuur verbonden. De samenstelling van dit zuur is derhalve:

| | |
|--------------------|--------|
| Borium | 38,5 |
| Zuurstof | 61,5 |
| | 100,0. |

Hij zou een grooter zuurstofgehalte verkregen hebben, ware er niet eene zekere hoeveelheid koolzuur gevormd, daar het borium een weinig kool had gehouden. Hij had de vorming hiervan waargenomen, door de zuurstof, welke over het borium was heengetogen, door kalkwater te doen strijken.

BERZELIUS sloeg nog eenen anderen weg in, om de samenstelling van acidum boricum te leeren kennen; hij ging namelijk de verhouding na, in welke zich boraxzuur en vloeispaathzuur met elkander verbinden, of liever, volgens de latere voorstelling, borium met fluorium; dit fluoretum borii (volgens BERZELIUS dus vloeispaathzuur boorzuur) was in 1810 door GAY-LUSSAC en

THÉNARD ontdekt. BERZELIUS ging om de samenstelling van dit gas na te gaan, uit van fluoretum borii et kalii en fluoretum borii et baryi. Het laatste zout behandelde hij onder aanwending van warmte met loodoxyde. 100 d. fluoretum borii et baryi gaven 10,5 d. water en 67,2 d. sulphas barytae, welke volgens hem met 44,10 p. c. baryt overeenkwamen.

150 D. fluoretum borii et kalii gaven 103,8 d. sulphas potassae, welke overeenkomen met 37,417 p. c. potassa. Neemt men nu aan, dat het zuurstofgehalte van boraxzuur gelijk is aan 34,4, zoo als de verzadigings-capaciteiten schijnen aan te duiden, en in beide zuren van fluorborzuur (acidum fluoricum en boricum) aan elkander gelijk zijn, zoo volgt er uit, wanneer zich drie aeq. van het neutrale vloeispaathzure zout verbinden met twee aeq. fluorborzuur (fluoretum borii) (gelijk bij fluoretum borii et silicii) (1), dat het barytzout 44,16 p. c. baryt houdt, een watergehalte aannemende, waarvan de zuurstof dubbel zooveel bedraagt, als die der basis, en dat het potassazout, zonder watergehalte, 37,42 p. c. potassa houdt.

Wij zagen, dat de proef 44,10 en 37,417 gaf. De proef komt dus met de berekening zeer goed overeen.

Door directe oxydatie van borium, verkreeg BERZELIUS steeds een grooter zuurstofgehalte voor het acidum boricum, dan 34,4. Neemt men nu de dubbele hoeveelheid zuurstof in acidum boricum aan, en neemt men tevens aan, dat genoemde dubbelzouten dusdanig zijn zamengesteld, dat het vloeispaathzuur (fluorium) viermaal en het boraxzuur (borium) driemaal zooveel zuurstof houden als de basis, zoo is het procentische gehalte aan baryt en potassa in beide gevallen hetzelfde (2). Men weet dus niet, of de eerste, dan wel de tweede wijze, van zich de samenstelling van deze zouten voor te stellen, de juiste is. De verhouding van het vloeispaathzuur tot het boorzuur kan insgelijks niet bepaald worden, want eenmaal met elkander vereenigd, zijn zij op geene wijze zoodanig van elkander te scheiden, dat de betrekkelijke hoeveelheden, in welke zij zich met elkander verbinden, bepaald kan worden.

(1) BERZELIUS zou de formule derhalve aldus geschreven hebben : $2(\text{FO}^2, \text{BoO}^6) + 3(\text{FO}^2, \text{RO}^2)$.

(2) De formule toch wordt nu $4(3\text{FO}^2, \text{BoO}^6) + 3(\text{FO}^2, \text{BoO}^2)$.

BERZELIUS trachtte dus door synthese te doen, wat hij door analyse onmogelijk kon verrigten. Hij ging van de veronderstelling uit, dat de dubbelzouten van fluorium en borium, uit een gelijk aantal aeq. bestonden, als de daarmede overeenkomende silicium zouten; dat verder het acidum boricum 34,3 p. c. zuurstof bevatte, en dat dit drie aeq. voorstelde. Volgens deze verhouding woog hij goed gedroogden carbonas potassae en goed gedroogd en gekrystalliseerd acidum boricum af, hetwelk eene hoeveelheid water houdt, waarvan het zuurstofgehalte tweemaal zoo groot is, als dat, hetwelk in het acidum boricum is aangenomen. Beiden werden in water opgelost en de oplossing met vloeispaathzuur behandeld, totdat zij sterk zuur was; nadat het fluoretum borii et kalii was afgezet, werd de vloeistof gefiltreerd en voor een gedeelte ingedampt.

Een gedeelte van deze vloeistof werd met vloeispaathzure potassa (fluoretum potassii) behandeld; er werd een dubbelzout gevormd; daar er dus boraxzuur in overvloed was, zoo was de berekening onjuist geweest, volgens welke hij het mengsel had vervaardigd van carbonas potassae en gekrystalliseerd acidum boricum.

Het andere gedeelte der vloeistof werd met fluorborium (fluoretum borii) behandeld; hierbij werd geen dubbelzout gevormd; al de potassa was reeds in het gevormde dubbelzout van fluoretum borii et potassii opgenomen geworden.

Daarop ging BERZELIUS van de veronderstelling uit, dat het zuurstofgehalte van acidum boricum gelijk was aan 57,4 p. c., of dat het acidum boricum 5 aequivalenten zuurstof bevatte. Doch ook deze verhouding was niet mogelijk; de hoeveelheid basis, welke hij bij berekening verkreeg, kwam niet overeen met die, welke de proef gaf. BERZELIUS nam daarop aan, dat het zuurstofgehalte 68,81 p. c. zou bedragen, dat in het acidum boricum 6 aeq. zuurstof op één aeq. borium zouden voorhanden zijn; dat verder het zuur driemaal zoo veel zuurstof zou bevatten als de basis, of wat hetzelfde is, dat het boraxzuur met driemaal zoo veel vloeispaathzuur verbonden zou zijn, als de basis. De formule is volgens deze veronderstelling derhalve: $R0^2FO^2 + B0^32FO^2$; thans zou men deze formule aldus schrijven: $RF1 + BoFl^3$.

BERZELIUS woog derhalve bicarbonas potassae en gekrystal-

liseerd boraxzuur in deze verhouding af en behandelde dit mengsel met vloeispaathzuur; na de vorming van het dubbelzout werd de vloeistof gefiltreerd en voor een gedeelte ingedampt. Bij nader onderzoek vond BERZELIUS, dat hij de verhouding juist genomen had. Het zuurstofgehalte van boraxzuur is dus 6 maal zoo groot als dat, hetwelk de soda in borax voorhanden, bevat. Derhalve:

| | | |
|-----------------|-----------------|----------------|
| Borium | 31,1896 | 100,00 |
| Zuurstof. . . . | 68,8104 | 220,62 |
| | <u>100,0000</u> | <u>320,62.</u> |

Het boraxzuur verbindt zich met bases in zulke verhoudingen, dat zijn zuurstofgehalte 12, 6, 3, 4 en 2 maal zoo groot is als dat der bases, waarmede het zouten vormt. Daar de twee eerste het meest voorkomen, en die zouten, waarvan het zuurstofgehalte van de basis zesmaal dat der basis is, zich geheel als neutrale zouten verhouden, gelijk de borax, zoo zou men grond hebben om te gelooven, dat de formule van het boraxzuur was BoO^6 . Andere gronden, welke men insgelijks zou kunnen aanvoeren voor de aanname van 6 aeq. zuurstof in acidum boricum en tegen de aanname van 3 aeq. in dit zuur, waren deze, dat men onder de boorzure zouten slechts één basisch potassazout kende, waarin de zuurstof van het zuur driemaal die der basis is. Het aeq.-gewicht van borium is dus gelijk aan 271,96; volgens DAVY ongeveer 282.

In de verbindingen evenwel, welke het fluoretum borii met fluoretum kalii en andere fluoreten vormt, houdt het fluoretum borii driemaal zoo veel fluorium, als het fluorkalium, hetgeen voor de aanname van 3 aeq. zuurstof in acidum boricum zou spreken. Naderhand had hij nog meer gronden, dit laatste aan te nemen, toen hij zouten van boorzuur verkreeg met de alkaliën, magnesia en met zilveroxyde, waarin de verhouding van het zuurstofgehalte van het zuur stond tot dat van de basis, als 3 : 1. BERZELIUS eindigde dan ook met 3 aeq. zuurstof in acidum boricum aan te nemen, terwijl hij er vroeger 6 aeq. in aannam, en borax als een neutraal zout beschouwde.

Het aeq.-gewicht van borium is derhalve volgens deze laatste aanname 135,98, wanneer men voor de zuurstof van acidum boricum het cijfer 68,8104 p. c. aanneemt. Dit aeq.-gewicht is

het eenige, dat er van het borium bestaat, wanneer men dit niet wil berekenen uit de oudere proeven, omtrent de samenstelling van boorzuren zouten gedaan. Men mag er evenwel vertrouwen aan schenken, aangezien het geheel berust op de bepaling van het watergehalte van biboras sodae ($\text{NaO}, 2\text{BoO}^3 + 10\text{H}_2\text{O}$), welke niet alleen met de grootste zorg is in het werk gesteld, maar vrij goed overeenkomt met die, door GMELIN gevonden. De wijze van het bepalen van het aeq.-gewicht van borium was dus zoo eenvoudig mogelijk.

Na BERZELIUS heeft men in dit aeq.-gewicht geene verandering gebragt, na hem is er volsterkt niet aan gearbeid, voorzeker, omdat dit element in de natuur zoo weinig wordt aangetroffen in vergelijking van de meeste anderen.

In de verbindingen evenwel, welke het fluorium borij met fluorium kali en andere fluorien vormt, houdt het fluorium borij bijnaal zoo veel fluorium, als het fluorkaliom, hetgeen voor de samenname van 3 aeq. zuurstof in acidum boricum zou spreken. Naderhand had hij nog meer gevonden, dit laatste aan te nemen, toen hij zouten van boorzuren verkreeg met de alkalis, magnesia en met zilveroxyde; waarin de verbinding van het zuurstofgehalte van het zuur stond tot dat van de basis, als 3.1. BERZELIUS eindelijk gaf ook met 3 aeq. zuurstof in acidum boricum aan te nemen, terwijl hij er vroeger 6 aeq. in aannam, en borax als een meermal zout beschouwde.

Het aeq.-gewicht van borium is derhalve volgens deze laatste samenname 185.98, wanneer men voor de zuurstof van acidum boricum het cijfer 68.8104 p. c. aanneemt. Dit aeq.-gewicht is

THESES.

De snelheid van chemische en warmtestralen is gelijk aan die van het licht.

II.

De ertsgangen zijn op den natten weg gevuld.

III.

De formule van kiezelzuur is SiO^2 .

IV.

De electro-chimie is voor de organische scheikunde van het grootste gewigt.

V.

Naarmate het herstellingsvermogen bij de dieren toeneemt, staan zij over het algemeen lager in ontwikkeling.

VI.

De isomorphie is van weinig gewigt voor de kennis aan de constitutie der lichamen.

VII.

De intensiteit van eenen galvanischen stroom is op chemische wijze geenszins met nauwkeurigheid te bepalen.

VIII.

Het maanlicht heeft invloed op den plantengroei.

IX.

Oxygenium in statu nascenti is Ozon.

X.

Chemische stralen kunnen zuurstof in Ozon doen overgaan.

XI.

DAGUERRE, niet NIEPCE, heeft de daguerreotypie uitgevonden.

XII.

De photographie en daguerreotypie berusten op een physisch proces.

XIII.

Ten onregte zegt men : de aarde werkt als tweede draad bij den elektro-magnetischen telegraaf.

XIV.

Bij de vertebrata ligt slechts ééne type ten grondslag.

XV.

De regelmatige herschepping is een voortgang van de ontwikkeling van het embryo.

XVI.

Te regt zegt LÖWIG : »Es lässt sich erwarten dass, wenn noch mehr genauere Beobachtungen vorliegen, man die Siedepunktsdifferenzen verschiedener Verbindungen wird benutzen können, um die rationelle Zusammensetzung derselben zu erkennen; dann wird es auch möglich werden, den Einfluss festzustellen, den die einzelnen Componenten in einer Verbindung auf den Siedepunkt ausüben.»

XVII.

Men kan de opklimming van de sappen in den wijngaard bij het begin van het voorjaar, door endosmose geenszins voldoende verklaren.

XVIII.

In de natuur komen geene sprongen voor.

