Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Voorstudies tot de bepaling van het atoomgewicht van antimonium

https://hdl.handle.net/1874/255299

VOORSTUDIES TOT DE BEPALING VAN HET ATOOMGEWICHT VAN ANTIMONIUM

DOOR J. M. M. DORMAAR.

VOORSTUDIES

TOT DE

BEPALING VAN HET ATOOMGEWICHT VAN ANTIMONIUM.

Diss. Utrecht 1906

VOORSTUDIES

TOT DE

BEPALING VAN HET ATOOMGEWICHT VAN ANTIMONIUM

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

DR. F. A. F. C. WENT

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE

FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Dinsdag 10 April 1906 des namiddags te 4 uur

DOOR

JACOBUS MARIUS MARTINUS DORMAAR

Geboren te VLISSINGEN

UNIVERSITEITS BIBLIOTHEEK UTRECHT

C. H. E. BREIJER, UTRECHT. — 1906.

Aan

de nagedachtenis mijner Ouders en

aan mijn aanstaande Vrouw.

Aan het einde van mijn Academische opleiding is het mij een aangename taak mijn hartelijken dank te betuigen aan U, Hoogleeraren en Privaatdocenten der Wis- en Natuurkundige Faculteit der Universiteit te Amsterdam, voor het onderwijs, dat ik van U mocht ontvangen.

In 't bijzonder U, Hooggeleerde COHEN, *Hooggeachte Promotor, betuig ik op deze plaats mijn groote erkentelijkheid, zoowel voor het vele, dat ik, als Uw assistent, in een dagelijkschen omgang van U mocht leeren, als voor den zaakrijken en welwillenden steun mij bij de samenstelling van dit proefschrift verleend.*

INHOUD.

Bladz.

INLEIDING 1

EERSTE HOOFDSTUK.

Kritisch overzicht der vroegere onderzoekingen 12

I. Onderzoekingen van BERZELIUS en DEXTER . . 12

II. Onderzoekingen van H. ROSE 14

III. Onderzoekingen van SCHNEIDER 15

IV. Onderzoekingen van DUMAS 18

V. Onderzoekingen van KESSLER 20

VI. Onderzoekingen van J. P. COOKE 22

VII. Polemiek tusschen KESSLER en SCHNEIDER. . . 32

VIII. Onderzoekingen van PFEIFER, POPPER en COHEN en STRENGERS 34

IX. Onderzoekingen van BONGARTZ. 38

X. Onderzoekingen van FRIEND en SMITH 41

TWEEDE HOOFDSTUK.

Onderzoek naar de bruikbaarheid van eenige nieuwe methoden 45

A. Electrische methoden 46

I. Electrolyse van antimoontrifluoride-oplossingen 47

II. Electrolyse van het dubbelzout SbF_3. NH_4Cl . 50

III. Electrolyse van antimoonsulfozout-oplossingen . 52

Bladz.

B. Gewiehtsanalytische methoden 69

I. Reductie van antimoontrichloride, in zoutzuur opgelost, door zink 70

II. Reductie van antimonium in alkalische oplossing door natriumstanniet 78

DERDE HOOFDSTUK.

Kritisch onderzoek van de atoomgewichtsbepaling van BONGARTZ 91

UITKOMSTEN VAN HET ONDERZOEK 112

STELLINGEN.

ERRATA.

Bldz.	1	regel	4 v. b.	*staat:* BERZELIUS	*lees:* BERZELIUS'.
,,	1	noot		,, SCHWEIGGER'S	,, SCHWEIGGERS.
,,	3	regel	10 v. b.	,, ja vaak	,, ja, vaak.
,,	4	,,	14 v. b.	,, analyses	,, analysen.
,,	5	,,	7 v. o.	,, daarmede ook	,, daarmede zou ook.
,,	7	,,	12 v. o.	,, kan dit	,, kan deze.
,,	9	,,	9 v. o.	,, vanaf het begin der vorige eeuw	,, van het begin der vorige eeuw af.
,,	9	,,	2 v. o.	,, is dan	,, is, dan.
,,	11	,,	11 v. o.	,, mededeeling dan	,, mededeeling, dan.
,,	14	,,	3 v. b.	,, gemiddeld	,, gemiddelde.
,,	16	,,	10 v. b.	,, te laten strijken	,, te doen strijken.
,,	20	,,	8 v. b.	,, dat	,, die.
,,	27	,,	4 v. o.	,, evenals de sulfid-synthesen	,, evenals die der sulfidsynthesen.
,,	71	,,	3 v. o.	,, den caoutchouc stop	,, de caoutchoucstop.
,,	78	,,	1 v. b.	,, 2	,, II.
,,	79	,,	1 v. o.	,, dit is	,, deze bestaan uit.
,,	84	,,	9 v. b.	,, de asbest	,, het asbest.

INLEIDING.

De groote onzekerheid, die ondanks de studie van tal van onderzoekers, nog bestaat ten opzichte van de kennis van het atoomgewicht van het antimonium en die BERZELIUS [1]) woorden: „Ich habe niemals mit einer Materie gearbeitet, wo es so ausserordentlich schwer ist, constante Resultate zu erhalten" nog heden bevestigt, was reden, dat professor COHEN mij, toen ik aan een dissertatie zou beginnen, voorstelde, dit vraagstuk nogmaals ter hand te nemen.

Ofschoon de kans niet groot mocht heeten deze vraag binnen betrekkelijk korten tijd definitief op te lossen, dus een waarde voor het atoomgewicht te geven, die beter gefundeerd was dan alle vroegere, zoo was de zaak toch gewichtig en interessant genoeg om dit voorstel gaarne te aanvaarden.

Gewichtig, omdat wel weinig natuurconstanten èn wetenschappelijk èn technisch zoo belangrijk zijn als atoomgewichten. Als iedere andere constante toch, zijn ze uit wetenschappelijk oogpunt als herkennings-middel reeds van groote waarde, maar met die, welke men het atoomgewicht noemt, hangen groote vragen

[1]) SCHWEIGGER's Journ. f. Ch. u. Phys. **6**,149 (1812).

samen. Of men werkelijk in het zoogenaamde atoomgewicht een natuurconstante heeft te zien, ik zal zulks niet wagen te beslissen. Zeker is, dat het experiment in dezen geen afdoende bewijzen heeft geleverd. Misschien was het twijfel aan deze constantheid, die DUMAS [1]) deed zeggen: „Si j' en étais le maître, j'effacerais le mot atome de la science, persuadé qu'il va plus loin que l'expérience, et jamais en chimie nous ne devons aller plus loin que l'expérience."

De studie der verwantschap der elementen, waarvan het „periodiek systeem" een eerste, en wellicht niet meer dan voorloopig resultaat is, behoeft voor hare verdere ontwikkeling een nauwkeurige kennis der atoomgewichten, en een nog veel algemeener vraag, nml. die naar de eenheid van alle materie wordt ten deele door de onderlinge verhoudingen tusschen deze constanten beantwoord. De autoriteit van STAS toch heeft deze vraag niet voor goed als „une chimère chimique" uit de hoofden kunnen verbannen; telkens duikt zij weer op en zij heeft in de schoone studies van RAMSAY en zijn leerlingen over de transmutatie van radium in helium een eerste experimenteel bewijs gevonden.

Zoo het verrichten van atoomgewichtsstudiën van een wetenschappelijk standpunt nog verdediging behoefde, dan zouden m. i. bovengenoemde redenen daartoe voldoende zijn. Maar ook voor den zuiver

---

[1]) Leçons de Philosophie chimique Paris 1839, p. 246.

practischen chemicus, die niet geroerd wordt door theoretische vragen, is een nauwkeurige kennis van het atoomgewicht der elementen voor het uitvoeren, zelfs van „technische analyses" van groot belang. M. i. toch wordt in maar al te breeden kring onze hedendaagsche kennis aangaande de atoomgewichten overschat. Men behoeft geen geboren scepticus, noch lijder aan overdreven nauwkeurigheid te zijn om den graad van onzekerheid in de kennis dezer constanten grooter, ja vaak véél grooter te achten, dan algemeen gebruikelijk is.

Overweegt men, dat verontreinigingen van 1 mgr. per 5 gram van uitgangs- of eindproduct (een zeker vaak voorkomend gewicht) vaak den eersten decimaal met een of twee eenheden veranderen en zeker steeds op den tweeden decimaal een sterken invloed uitoefenen, dan zal men mij toestemmen, als ik buitengewone nauwkeurigheid een eerste vereischte noem. En nu vraag ik, bij hoeveel van de elementen, die thans als officieel bekend geboekt staan, is de garantie — want daarop komt het hier aan — dat zulk een verontreiniging niet aanwezig zijn *kan*, door den auteur gegeven? Laten we de z.g. zeldzame elementen nog buiten beschouwing, ofschoon deze uit wetenschappelijk oogpunt even belangrijk zijn, ook bij de meer voorkomende elementen zal men vaak een dergelijke garantie in de origineelen te vergeefs zoeken.

Zelfs aangaande de waarde der klassieke atoomgewichtsstudiën van Stas, in de jaren 1860—1880

uitgevoerd, begint thans, zelfs van meer dan eene zijde, twijfel te rijzen. Het is hier niet de plaats om te trachten een overzicht te geven van dit uitgebreide werk; slechts kortelijk wil ik vermelden, welke eigenaardigheden in zijn werk het waren, die hem het algemeene en onbeperkte vertrouwen schonken gedurende bijna veertig jaar.

Het experimenteeren met hoeveelheden van ± 50 gr. tot eenige honderden grammen, zooals niemand vóór of na hem heeft gewaagd; het uitvoeren van eenzelfde atoomgewichtsbepaling langs verschillende, geheel uiteenloopende wegen en met geheel verschillende materialen, verder het feit, dat hij steeds zooveel mogelijk *volledige* analyses of synthesen uitvoerde, d.w.z., dat hij, behalve het geanalyseerde of ontstane product, ook *alle* bestanddeelen woog en ten slotte het feit, dat hij de ondanks deze groote moeilijkheden verkregen schitterende quantitatieve resultaten nog met de hulpmiddelen der waarschijnlijkheidsrekening schifte, dit alles heeft de geheele chemische wereld stormenderhand veroverd en den onderzoeker met meer dan gewone eerbewijzen doen beloonen.

Later onderzoek heeft echter geleerd, dat ook hij niet onfeilbaar was. Zelfs betrekkelijk groote fouten heeft STAS gemaakt. Zoo is hem bijvoorbeeld de oplosbaarheid van zilverchloride langen tijd onbekend gebleven, en zijn atoomgewichtsbepaling van jodium heeft zeker een te lage uitkomst gegeven. BAXTER [1])

[1]) Proc. Amer. Acad. **40**,419 (1904).

bewees in 1904, dat het atoomgewicht van dit element moeielijk lager kan zijn dan 126.94, terwijl LADENBURG [1]) en SCOTT [2]) en later KÖTHNER en AEUER [3]) hetzelfde resultaat hebben verkregen.

Verder hebben RICHARDS en WELLS [4]) in een onlangs uitgevoerde atoomgewichtsstudie van natrium en chloor op andere fouten gewezen. Volgens deze onderzoekers zou het zuivere zilver van STAS zuurstofhoudend zijn geweest en zou diens methode om zilveroplossingen neer te slaan met vast keukenzout verwerpelijk zijn, aangezien hierbij occlusie van NaCl in het chloorzilver optreedt. Ook wezen zij op het gevaar voor occlusie van $AgNO_3$ en $NaNO_3$, als het chloor niet uit zeer verdunde oplossingen wordt neergeslagen. Door deze fouten zouden de atoomgewichten van natrium en chloor, door STAS bepaald, in den tweeden decimaal worden getroffen en daarmede ook voor talrijke andere elementen herziening van hun atoomgewicht noodzakelijk worden gemaakt. Deze nieuwe atoomgewichten voor natrium en chloor schijnen echter nog niet algemeen aanvaard te worden ; de Internationale Atoomgewichtscommissie heeft althans in haar tabel voor 1906 de voorgestelde wijzigingen nog niet aangebracht.

---

[1]) B.B. **35**,2275 (1902).

[2]) Proc. Chem. Soc. **18**,112 (1902).

[3]) B.B. **37**,2536 (1904).

[4]) A revision of the Atom-Weights of Sodium and Chlorine. Washington, D. C. Published bij the CARNEGIE Institution of Washington. 1905.

Ten slotte wil ik hier ook volledigheidshalve nog melding maken van HINRICHS kritiek op de onderzoekingen van STAS. Deze kritiek neemt een groot deel van zijn beide werken[1]) in beslag. Over het algemeen lijkt zij mij te scherp van inhoud en van al te weinig waardeering getuigende. Moge STAS al gefaald hebben en grooter fouten hebben begaan, dan men lang voor mogelijk heeft gehouden, evenzeer is het waar, dat hij alle vroegere onderzoekers op dit gebied verre heeft overtroffen.

HINRICHS' principieel bezwaar tegen STAS' methode, om namelijk steeds het atoomgewicht van het eene element uit dat van het andere af te leiden, is daarentegen een opmerking van fundamenteele beteekenis. Ongetwijfeld ligt hierin een reden tot opeenstapeling van fouten, al zijn deze elk op zich zelf ook klein.

Ik sprak zooeven over den grooten invloed, dien vreemde, toevallige verontreinigingen van $\pm$ $^1/_{50}$ % op vele atoomgewichten uitoefenen.

Nu zijn echter fouten, door deze oorzaken teweeggebracht, niet eens de meest gevaarlijke. Atoomgewichtsstudiën waren meestal in handen van hen, die misschien zoo'n groote fout niet konden maken, en zoo ze wel aanwezig was, dan kan ze althans meestal geëlimineerd of verkleind worden door òf het materiaal

---

[1]) The truc atomic Weights of the chemical elements and the Unity of Matter, St. Louis, Mo., U. S. 1894.

The absolute atomic Weights of the chemical elements. St. Louis, Mo., U. S. 1901.

nog verder te zuiveren, òf het proces in ander materiaal uit te voeren. Veel gevaarlijker zijn fouten, ontstaande, doordat de gebruikte materialen niet een enkel chemisch lichaam vormden. Deze fouten zijn veel minder gemakkelijk te vinden; soms stelt onze chemische kennis ons daartoe niet eens in staat. En zoo dit al mogelijk is, blijkt het vaak nog veel minder gemakkelijk dergelijke fouten te elimineeren. Dat sommige onderzoekers op deze klip gestrand zijn, ik zou het niet onmogelijk achten; niemand minder toch dan BERZELIUS, de Grootmeester der Chemie, werd er bij zijn studiën over het antimonium de dupe van.

En dan kom ik tot de derde bron van fouten, die evenals de tweede, zeer lastig te ontdekken resp. te corrigeeren is, tot die fouten nml., die onafscheidelijk verbonden zijn aan het analytisch proces, volgens hetwelk men het atoomgewicht hoopt vast te stellen. Men kan dit de constante fouten noemen. Hoe vaak werkt men ook heden ten dage nog eigenlijk volkomen in het duister bij tal van analytische bewerkingen en hoe weinig is men nog in staat BERZELIUS' gulden regel: steeds *dat* proces te kiezen, dat tot in allerlaatste instantie uitsluitend van de bekwaamheid van den opereerenden chemicus afhangt, tot werkelijkheid te maken? Wenscht men van die fouten enkele met name genoemd, zij zijn: occlusie, adsorptie, oplosbaarheid van neerslagen. Slechts de allerlaatste tijd heeft zich hiermee beziggehouden en heeft vastgesteld, dat haar invloed vaak niet onaanzienlijk is.

Het behoeft dan ook geen nader betoog, dat het invoeren van atoomgewichten tot in twee decimalen mij alleszins illusoir voorkomt. En vaak is het treffend om te zien, hoe bij allerlei werk, als de onderzoeker geen overeenstemming verkrijgt tusschen experiment en theorie, hij meestal naar een theoretischen grond zoekt om deze afwijking te verklaren, maar bijna nooit vraagt of de onzekerheid in de kennis van de atoomgewichten van de in 't spel zijnde elementen groot genoeg is om de gevonden afwijking te veroorzaken. Ik zeg hiermede natuurlijk niet, dat de bedoelde afwijkingen *steeds* in deze richting moeten worden gezocht; dit zal afhangen van ieder speciaal vraagstuk, maar ik noem het alleen treffend, dat men dan steeds het meest geneigd is de kennis der atoomgewichten volkomen te achten.

Dan noemde ik een atoomgewichtsstudie van antimonium voor mij behalve belangrijk ook interessant. Weinig elementen toch hebben in die mate als het antimonium reeds van ouds de aandacht zoo levendig op zich gevestigd. Zijn eigenaardig algemeen gedrag, voortspruitende uit zijn half metallisch, half metalloïdisch karakter, gepaard met de sterk physiologische werking van de meeste zijner verbindingen mag er wel de oorzaak van zijn.

Zoo is ook het atoomgewicht, zooals ik in mijn eerste hoofdstuk hoop te schetsen, herhaaldelijk bearbeid en dat het hoofden en harten vervulde, de vaak vinnige polemiek, die wij bij verschillende auteurs vinden, is er het bewijs van.

Bij weinig elementen heeft men langs zóó volkomen uiteenloopende wegen getracht deze constante te bepalen en iedere nieuwe weg gaf een ander eindcijfer. Onderling verschilden de verkregen uitkomsten wel niet veel van elkaar, maar toch genoeg om die verschillen niet aan experimenteele fouten te durven toeschrijven.

Overeenkomstig den stand der wetenschap zijn de eerste bepalingen zuiver gewichtsanalytisch; eerst in het laatste kwart der vorige eeuw begint men ook met electrische onderzoekingen. Deze deden de verwarring ten top stijgen, vooral toen de onderzoekingen van COHEN en STRENGERS [1]), de laatste tot nu toe in de lange serie, bewezen, dat het atoomgewicht stijgende gevonden werd met de concentraties der geanalyseerde oplossingen en dat de tot dusverre gevolgde electrische methode onbruikbaar was.

Genoeg, wie zou zich niet interesseeren voor een vraagstuk, dat van af het begin der vorige eeuw en nu nog steeds feitelijk een open vraag is?

Zooals ik in den aanvang zeide, bestond hier uit den aard der zaak het gevaar de gestelde vraag niet tot een bevredigende oplossing te brengen.

Ik kan dan ook in deze verhandeling geen waarde voor het atoomgewicht van het antimonium geven, die ongetwijfeld beter gefundeerd is dan alle vroegere; gelijk zal blijken, is mijn arbeid als een voorstudie

---

[1]) Zeitschr. für physikal. Chemie **50**,291 (1904).

tot de eigenlijke atoomgewichtsbepaling te beschouwen, die echter moest voorafgaan, alvorens men met eenige hoop op goeden uitslag een definitieve bepaling kon gaan ondernemen.

Aanvankelijk heb ik getracht een geheel nieuw proces ter atoomgewichtsbepaling van het antimonium te vinden. Een ruime keuze was hier niet mogelijk:

1°. omdat de meest voor de hand liggende methoden door de talrijke onderzoekers op dit gebied reeds in studie waren genomen;

2°. omdat het antimonium zoo bij uitstek weinig stabiele verbindingen heeft, die als betrouwbaar uitgangspunt kunnen dienen.

Bovendien wilde ik een directe en eenvoudige methode gebruiken; liefst eene, die alleen het invoeren van het atoomgewicht van zuurstof, de thans vrij algemeen aangenomen basis, noodig maakt.

Eenige mogelijke methoden zijn door mij langdurig en met de meeste zorg, die ik er aan besteden kon, tot dit doel onderzocht; ze bleken echter alle met principieele fouten behept te zijn. Daarna heb ik gemeend goed te doen, een studie, die door OSTWALD [1]) onder de beste wordt gerekend, maar die mij zeer gebrekkig leek, nml. die van BONGARTZ [2]) in hoofdzaken na te volgen en aan een kritisch onderzoek te onderwerpen.

---

[1]) Lehrbuch der allg. Chemie, 2e Aufl. Leipzig 1891. Bd. 1, S. 53.

[2]) B.B. **16**,1942 (1883).

Dit alles zal ik in het tweede en derde hoofdstuk van deze verhandeling uitvoerig bespreken. In het eerste hoofdstuk zal ik trachten een overzicht te geven van den stand van het vraagstuk op het oogenblik, waarop ik mijn werk begon. Ik zal dat doen door de verschillende studies, tot dien tijd verschenen, na elkaar te behandelen en waar het noodig is van opmerkingen en kritiek te voorzien.

De aard van het werk eischt m. i. een eenigszins breedvoeriger mededeeling dan men gewoonlijk aan analytisch werk geeft. Zooals ik boven reeds zeide, moet een atoomgewichtsstudie een genoegzame mate van garantie geven om waarde te hebben, en dit is niet mogelijk zonder een bespreking van détails. Zelf ben ik in de gelegenheid geweest om te leeren, hoe schrijvers, die in een paar bladzijden een dergelijke studie afdoen, hun lezer en navolger volkomen in het duister laten omtrent tal van gewichtige bijzonderheden en die daardoor geen vertrouwen wekken aangaande hun resultaten.

EERSTE HOOFDSTUK.

Kritisch overzicht der vroegere onderzoekingen.

I. Onderzoekingen van BERZELIUS [1]) *en* DEXTER. [2])

BERZELIUS is de eerste geweest, die een atoomgewichtsstudie van het antimonium uitvoerde. Afgewogen hoeveelheden van het zuivere metaal werden met salpeterzuur geoxydeerd en nadat de overmaat van dit zuur was afgedampt, werd het reactieproduct in glas of platina gegloeid, tot het volkomen wit was geworden. Daarna werd het gewogen.

Bij zijn eerste vier bepalingen (1812) vond hij voor het atoomgewicht:

hoogste	waarde . . .	124.0
laagste	,, . . .	115.0
gemiddelde	,, . . .	119 84

Bij een tweede serie proeven (1817), waarvan hij het aantal niet opgeeft, groepeerden zich volgens hem de waarden voor het atoomgewicht zeer dicht om het getal 129.0.

---

[1]) SCHWEIGGER's Journ. f. Ch. u. Phys. **6**,149 (1812) **22**,68 (1817).

[2]) POGG. Ann. **100**,563 (1857).

BERZELIUS [1]) meende, dat hij op de bovengenoemde wijze het metaal in het oxyd SbO_2 omzette. Deze onderstelling is echter onjuist; de reactie tusschen antimonium en rookend salpeterzuur geeft een mengsel der verschillende antimoniumoxyden en slechts onder zeer bijzondere voorzorgen van temperatunr en concentratie kan men een enkel oxyd krijgen. Daar omtrent de zuiverheid van het uitgangsmateriaal mededeelingen geheel ontbreken, is BERZELIUS' werk dan ook niets meer, dan een allereerste benadering.

DEXTER [2]) heeft later hetzelfde proces onder eenigszins gewijzigden vorm nogmaals ter hand genomen. Ongetwijfeld stelde hij hooger eischen van zuiverheid aan zijn antimonium, dat hij bereidde door reductie van Sb_2O_3 met kool. Evenzoo heeft hij zorgvuldig verlies, door spatten gedurende de oxydatie veroorzaakt, vermeden. De principieele fout bleef echter bestaan: hij heeft niet het bewijs geleverd, dat zijn reactie-product zuiver SbO_2 was en, in verband met de inerte eigenschappen dezer oxyden, kan men aan nemen, dat dit bewijs ook wel niet gemakkelijk zal zijn te leveren.

Een elftal bepalingen heeft hij langs dezen weg uitgevoerd.

De resultaten van dit onderzoek geef ik in de volgende getallen in 't kort weer:

---

[1]) l. c.

[2]) l. c.

hoogste waarde voor het atoomgewicht 122.38
laagste » » » » 122.29
gemiddeld » » » » 122.33

Uit deze getallen blijkt voldoende hoe weinig de resultaten der verschillende proeven onderling verschillen. M. i. is het zeker, dat DEXTER zeer goed experimenteel werk heeft geleverd, maar de gebruikte methode was nu eenmaal voor het beoogde doel geheel ongeschikt. Aangezien zijn bepalingen onderling zoo goed overeenstemmen, ligt de onderstelling voor de hand, dat zijn geheele werk door een zoogenaamde „constante fout" is getroffen.

II. Onderzoekingen van H. ROSE.

In 1856 [1]) voert ROSE een gewichtsanalytische bepaling van het chloor als chloorzilver in antimoontrichloride uit. Hij lost zijn $SbCl_3$, dat hij door herhaald distilleeren gereinigd had, in verdunde wijnsteenzuuroplossing op, verwijdert eerst het metaal met zwavelwaterstof en bepaalt in 't filtraat het chloor met zilvernitraat. Deze bepaling, met meer nauwkeurigheid uitgevoerd, dan die in 1825, welke alleen gediend had om de samenstelling der antimoon-chloorverbindingen te bepalen, geeft 46.85 % Cl. of 120.8 voor het atoomgewicht van het antimonium.

---

[1]) POGG Ann. **98**,455 (1856).

Veel waarde is aan dit werk niet toe te kennen. In de eerste plaats staat de bepaling, waarop deze waarde voor het atoomgewicht rust, geheel op zichzelf, en in de tweede plaats is een zoo buitengewoon hygroscopisch lichaam, als antimoon-trichloride, ook na zeer zorgvuldige reiniging en behandeling (en hierop was door ROSE nog niet eens gelet) niet voor een atoomgewichtsstudie te gebruiken. Latere onderzoekingen hebben de juistheid dezer bewering dan ook ten duidelijkste aangetoond.

III. Onderzoekingen van SCHNEIDER. [1])

SCHNEIDER is wel de eerste, die een uitgebreide en zeer zorgvuldig uitgevoerde studie verricht heeft. Hij kiest de reductie van antimoontrisulfide in een waterstofstroom als methode zijner atoomgewichtsbepaling en neemt voor sulfide het natuurlijk product en wel een bijzonder zuiver stuk, hem door H. ROSE voor dat doel afgestaan. Dit stuk mineraal bevatte absoluut geen vreemde metalen; slechts een zeer geringe hoeveelheid kwarts ($^1/_3$ %). Dit bleef achter na oplossen in zoutzuur. Overmaat zwavel of antimonium was eveneens niet aanwezig, want ook deze zouden na het oplossen in zoutzuur in een luchtvrije atmosfeer achtergebleven zijn.

---

[1]) POGG. Ann. **98**,293 (1856).

De reductie van het sulfide door waterstof kan plaats hebben bij een temperatuur, waarbij zich nog nauwelijks merkbare sporen antimoonsulfide vervluchtigen. Hij regelde de sterkte van zijn waterstofstroom zóó, dat 1 gram Sb_2S_3 ongeveer een uur noodig had voor reductie.

De zeer geringe hoeveelheid sulfide, die nog sublimeert of mechanisch wordt meegevoerd, werd bij iedere proef nog in rekening gebracht door het uitstroomende gas door NH_4OH te laten strijken, waarin dan tegelijk met de zwavelwaterstof ook het antimoonsulfide werd vastgelegd. Het werd hieruit dan weer door aanzuren als sulfide afgescheiden en dit kon dan na roosten als SbO_3 worden gewogen.

Ook nog een andere kleine fout bracht hij telkens in rekening: in den regulus bleef steeds eenig antimoonsulfide ongereduceerd ingesloten. Na afloop der reductie loste hij den regulus op in koningswater en na verwijdering van het antimonium bepaalde hij de zwavel, nu tot zwavelzuur geoxydeerd, als $BaSO_4$. Deze zwavel bedroeg nooit meer dan 0.1 %; antimoonwaterstof bleek onder deze omstandigheden niet gevormd te worden. De voor de reductie gebruikte waterstof werd ontwikkeld uit zuiver zink en zwavelzuur en zeer zorgvuldig gewasschen en gedroogd.

Als gemiddelde uit 8 analysen, waarbij hij de hoeveelheid antimoonsulfide van ruim 3 tot ruim 10 gram liet stijgen, vindt hij, dat het sulfide bestaat uit 71.480 % Sb en 28.520 % S, hetgeen, wanneer men

het atoomgewicht van zwavel 32.00 stelt, tot 120.3 voor het atoomgewicht van antimonium leidt.

De uitersten zijn:

71.441 % Sb, 28.559 % S; atoomgewicht 120.0
71.519 % Sb, 28,481 % S; » 120.7

Merkwaardig is, dat met de gebruikte hoeveelheid antimoonsulfide, het antimoongehalte hooger, en daarmede het atoomgewicht hooger wordt gevonden. Hij schrijft dit toe aan een kleine, nog onbekende fout, die hij hoopt te ontdekken door grootere hoeveelheden sulfide, bedragen van 20 à 30 gram, te reduceeren. Zoover mij bekend, heeft hij dit plan niet uitgevoerd.

SCHNEIDERS onderzoek is in zijn geheel een voorbeeld van nauwgezet werk en het neemt nog heden een eerste plaats in onder de atoomgewichtsstudiën over het antimonium. Zijn groote waarde dankt het zeker voor een groot deel hieraan, dat hij zich zoo gemakkelijk van de „einheitlich" chemische samenstelling van zijn uitgangsproduct kon overtuigen. Zoowel overmaat zwavel als antimonium moesten namelijk achterblijven, als hij het sulfide met zoutzuur, onder afsluiting van lucht, ontleedde.

Een dergelijke rest liet het door hem gebruikte sulfide niet na en daarom heeft hij zeker in dit natuurlijke zwavelantimoon een uitstekend uitgangsmateriaal voor een atoomgewichtsbepaling gevonden. Toch bestaat er tusschen de uitersten van zijn serie reducties een verschil van 0,7 in het atoomgewicht

en het is niet gemakkelijk te beoordeelen, waaraan dit, zeker groot verschil moet worden geweten, aangezien hij zelf de voor de hand liggende fouten heeft gekend en in rekening gebracht.

Daar een natuurlijk antimoonsulfide van zoo groote zuiverheid, als het door SCHNEIDER gebruikte, zeer zeldzaam is, en men slechts bij groote uitzondering een dergelijk stuk zal kunnen verkrijgen, is het vrij wel onmogelijk zijn uitstekend werk te herhalen en de oorzaak van deze groote afwijkingen op te sporen. Langs kunstmatigen weg een Sb_2S_3 van hooge zuiverheid te bereiden, is, zooals COOKE's werk, dat wij zoo aanstonds zullen bespreken, heeft geleerd, zoo al niet onmogelijk, dan toch zeer moeilijk.

Hoe het zij, door het onderzoek van SCHNEIDER was het vraagstuk een eind vooruit gebracht. Hij had aangetoond, dat het atoomgewicht, door BERZELIUS gevonden, 129, veel te hoog was en gaf er de waarde 120.3 voor in de plaats, die binnen enkele tienden waarschijnlijk wel te vertrouwen is.

IV. Onderzoekingen van DUMAS.[1])

Chronologisch voortgaande, kom ik thans tot het bespreken van de studie van DUMAS. Ik kan hierover kort zijn. Bij vele andere elementen had hij, door het chloor in de chloriden titrimetrisch te be-

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (3) **55**,175 (1859).

palen, atoomgewichtsbepalingen uitgevoerd. Zoo ook hoopte hij hier door chloorbepalingen in het trichloride het atoomgewicht te leeren kennen. Hij vond als gemiddelde een getal, nagenoeg niet van 122 verschillende; zijn geheele serie bepalingen bestaat uit een zevental analysen, waarvan ik hier kort de resultaten samenvat:

hoogste waarde voor het atoomgewicht	122.32
laagste „ „ „ „	121.63
gemiddelde „ „ „ „	121.98

Deze waarden zijn berekend op Ag = 108 en Cl = 35.5.

Het overwegend bezwaar tegen deze methode is natuurlijk hetzelfde, dat ik tegen ROSE's [1]) onderzoek aanvoerde. De buitengewoon hygroscopische eigenschappen van $SbCl_3$ maken het volmaakt ongeschikt om als uitgangspunt voor nauwkeurig analytisch werk te kunnen dienen.

Dat men gedurende tal van jaren DUMAS' resultaat als de juiste waarde voor het atoomgewicht van antimonium heeft aanvaard, heeft dan ook wel geen anderen grond, dan diens hooge autoriteit. Zeer vreemd is het zeker, dat hij zelf zegt, geen bijzondere reden voor fouten in de analysen van het antimoonchloride te hebben opgemerkt, dat hij dus geen denkbeeld heeft gekregen van het zoo groot wateraantrekkend vermogen van dit lichaam.

---

[1]) l. c. Zie noot bldz. 14.

Ook doet het feit, dat het geheele onderzoek in zoo'n bijzonder korten vorm is weergegeven, (slechts één bladzijde der Annales de Chimie et de Physique is er aan gewijd) niet verwachten, dat DUMAS die zorg aan de uitvoering heeft geschonken, die het belang van het vraagstuk eischt.

Bij een keuze tusschen de tot dien tijd voorgestelde waarden voor het atoomgewicht had men beslist dat van SCHNEIDER moeten kiezen. De geheele opzet van diens werk, alsook de keuze der bestudeerde omzettingen maakten zijn bepaling ongetwijfeld veel meer betrouwbaar, dan alle andere voorafgaande onderzoekingen.

V. Onderzoekingen van KESSLER. [1])

Een titrimetrische methode om antimonium te bepalen, in 1855 door hemzelf beschreven, wendt hij in 1861 ter atoomgewichtsbepaling van dit element aan. Deze methode is de volgende: het antimonium, als oxydverbinding in oplossing, wordt met overmaat chroomzuuroplossing geoxydeerd en de overmaat daarvan wordt door terugtitreeren met ferrozoutoplossing bepaald. Zoowel de sterkte der chroomzuur- als die der ferrozoutoplossing is natuurlijk bekend. Om het eindpunt bij deze terugtitratie te kennen, wordt nagegaan, wanneer een druppel van de vloeistof met rood bloedloogzout een blauw neerslag begint te geven; op dat

[1]) POGG. Ann. **95**,215 (1855); **113**,145 (1861).

oogenblik is nml. al het chroomzuur gereduceerd en is er reeds een spoor ferrochloride in overmaat aanwezig. Hij voert deze methode nu als volgt uit: het afgewogen antimonium of antimoonoxyd wordt met een afgewogen hoeveelheid kaliumchloraat, niet voldoende ter volledige oxydatie tot antimoonzuur, geoxydeerd en daarna wordt door middel van chroomzuur de oxydatie volledig gemaakt.

Uitgaande van antimoonoxyd, vindt hij bij een reeks van vier titraties als:

hoogste	waarde	voor	het atoomgewicht	122.58
laagste	,,	,,	,, ,,	121 67
gemiddelde	,,	,,	,, ,,	122.16

en, uitgaande van antimonium, bij een drietal bepalingen:

hoogste	waarde	voor	het atoomgewicht	122.61
laagste	,,	,,	,, ,,	122.16
gemiddelde	,,	,,	,, ,,	122.34

De eenige titrimetrische methode, die voor atoomgewichtsbepalingen gebruikt is, en die schitterende resultaten heeft gegeven, is de titratie van chloor (halogeen in 't algemeen) met zilvernitraat en dan nog slechts in den vorm, zooals ze door GAY-LUSSAC is gegeven. Algemeen is men er steeds van overtuigd geweest, dat alle andere titrimetrische methoden in nauwkeurigheid niet met de gewichtsanalytische kunnen wedijveren, dus voor zeer nauwkeurig werk en dus o. a. ook voor atoomgewichtsstudiën onbruikbaar zijn.

KESSLER alleen oordeelde anders en achtte zelfs een zoogenaamde „Tüpfelmethode" voor dat doel zeer

bruikbaar en, zooals hij zegt, zelfs geschikt om als contrôle op langs anderen weg verkregen resultaten te kunnen dienen. Ik behoef hier niet uiteen te zetten, waarom, wanneer het hooge nauwkeurigheid betreft, het oordeel over deze methoden in het bijzonder zeer ongunstig moet uitvallen. Alleen wil ik hier nog vermelden, dat MOHR, wien zeker een zeer rijke ervaring op titrimetrisch gebied ten dienste stond, in 't bijzonder de door KESSLER gebruikte methode als een der minst betrouwbare heeft gekarakteriseerd. [1])

VI. Onderzoekingen van J. P. COOKE.

In 1878 [2]) verscheen een experimenteel onderzoek van J. P. COOKE, in 1880 [3]) door een tweede gevolgd, waarin de schrijver tracht te beslissen, of het atoomgewicht van het antimonium op 120 dan wel op 122 moet worden gesteld. SCHNEIDERS arbeid had voor 't eerste getal gepleit, terwijl DUMAS en DEXTER het laatste hadden verdedigd. Officieel werd in den tijd, waarin COOKE zijn werk aanving, (omstreeks 1873) dank zij DUMAS' autoriteit, (zie pag. 19) het getal 122 aanvaard. Toch verdiende SCHNEIDERS uitkomst, zooals COOKE terecht zegt, meer vertrouwen.

---

[1]) Lehrbuch der Titrirmethoden, 7te Aufl. Braunschweig 1896 S. 291.

[2]) Proc. Amer. Acad. **13**,1 (1878).

[3]) „ „ „ **15**,251 (1880).

Langs vier verschillende wegen heeft COOKE getracht het atoomgewicht vast te stellen.

De eerste was een omkeering van SCHNEIDERS proces, dus een synthese van antimoontrisulfide. De tweede een herhaling van DUMAS' arbeid, dus bepaling van het chloor in antimoontrichloride, ondernomen met het doel, de afwijking tusschen SCHNEIDERS en DUMAS' werk op te helderen. De derde en vierde waren analysen van $SbBr_3$ en SbI_3, die vooral ten doel hadden vermoedelijke onzuiverheden in het trichloride van DUMAS beter te leeren kennen.

Deze vier verschillende processen zullen wij nu achtereenvolgens moeten bespreken.

a. Synthesen van zwavelantimonium.

Het komt er hier vooral op aan het afgewogen zuivere antimonium, bereid door smelten van natriumantimoniaat of antimoonoxyd met cyaankalium, in zijn geheel als driewaardige verbinding in oplossing te brengen.

Daartoe koos COOKE ten slotte den volgenden weg: het afgewogen metaal wordt met HCl, waaraan een geringe hoeveelheid salpeterzuur is toegevoegd, opgelost; na wegkoken van het salpeterzuur reduceerde hij de aldus ontstane oplossing door koken met gewogen bolletjes van zijn zuiver antimonium, onder doorleiden van koolzuur. Ten slotte was dan de hoeveelheid van het in de oplossing aanwezig metaal

gelijk aan het oorspronkelijk afgewogene, vermeerderd met de gewichtsafname van deze bolletjes. Na toevoeging van wijnsteenzuuroplossing en na verdunning werd het metaal met zwavelwaterstofwater neergeslagen, eveneens in een koolzuuratmosfeer.

Sluit men op deze wijze zorgvuldig alle lucht uit, dan bevat het neerslag geen spoor overmaat zwavel.

Het antimoonsulfide werd nu in een platinakroes verzameld en, na droging bij 180°, eerst in den rooden vorm en daarna, nadat het bij 210 tot 220° in den grauwen vorm was omgezet, weer gewogen. Uit beide gewichten berekende hij het atoomgewicht. De omzetting in den grauwen vorm ging steeds met een gewichtsvermindering van het sulfide gepaard; daarom was het atoomgewicht, berekend uit het gewicht van het grauwe sulfide, steeds iets hooger dan dat, hetwelk Cooke uit het gewicht van 't roode had afgeleid.

De genoemde gewichtsvermindering bij de omzetting werd veroorzaakt door onzuiverheden in het sulfide, die bij de hooge temperatuur der omzetting ontleed of uitgedreven worden.

Zijn sulfide was namelijk door tweeërlei onzuiverheden verontreinigd: 1°. door meegesleept wijnsteenzuur en 2°. door antimoonoxychloride. In het roode sulfide, dat bij 180° gedroogd werd, zijn beide nog als zoodanig aanwezig, maar bij de hooge temperatuur der omzetting wordt het wijnsteenzuur geheel ontleed en laat een zekere hoeveelheid kool na, terwijl het

oxychloride antimoontrichloride loslaat, dat een wit sublimaat vormt, terwijl antimoontrioxyde achterblijft. Het bedrag van beide insluitsels hangt af van de relatieve verhouding van de hoeveelheid zoutzuur en wijnsteenzuur, die gebruikt zijn. Is de eerste groot, dan wordt er veel oxychloride en weinig wijnsteenzuur ingesloten; bij gebruik van veel wijnsteenzuur juist omgekeerd.

Cooke trachtte nu zijn verhoudingen zoo te kiezen, dat de beide fouten: gewichts*vermeerdering* door kool uit het wijnsteenzuur en gewichts*vermindering* door sublimeeren van trichloride elkaar ophieven. Ik geef hier in 't kort het resultaat van zijn dertien synthesen weer. De getallen der eerste kolom stellen de waarden van het atoomgewicht voor, berekend uit het gewicht van het roode sulfide, die der tweede kolom de atoomgewichten, zooals ze afgeleid werden uit 't gewicht van den grauwen vorm:

hoogste	waarde	120.57	120.89
laagste	,,	119.56	119.82
gemiddelde	,,	119.994	120.295

Deze getallen zijn berekend op S = 32.00.

Bij één enkele synthese was de fout door sublimatie van trichloride nul: hij had in dit geval veel wijnsteenzuur aangewend. Het koolachtig residu, dat na oplossen van het grauwe sulfide in zoutzuur achterbleef, was, zooals men kon verwachten, groot en werd van het gewicht van het zwavelantimoon afgetrokken.

Deze synthese, welke Cooke de beste der geheele

serie noemt, gaf 120.14 voor het atoomgewicht. Hij is overtuigd, dat dit onmogelijk een te lage uitkomst zijn kan, aangezien bij deze synthese alle fouten naar ééne zijde liggen, nml. strekkende ter *vermindering* van het gewicht van het sulfide of m. a. w. ter *verhooging* van het atoomgewicht.

b. Analysen van antimoontrichloride.

Zorgvuldig en langdurig door distillatie en kristallisatie gezuiverde hoeveelheden van dit lichaam bracht Cooke in een door zwavelzuur gedroogde atmosfeer in getareerde weegfleschjes en woog deze daarna weer. Hij bracht daarna het trichloride met wijnsteenzuur in oplossing en sloeg met zoo gering mogelijke overmaat van $AgNO_3$ het chloor neer. Het chloorzilver werd afgefiltreerd, gedroogd en gewogen. Of hij direct het chloor, dan wel eerst het antimoon met zwavelwaterstof neersloeg en in 't filtraat daarvan het chloor bepaalde, de resultaten waren dezelfde.

Zeventien analysen, uitgevoerd met zeven verschillende monsters van $SbCl_3$, gaven, kort samengevat, de volgende resultaten:

hoogste waarde voor het atoomgewicht	122.46
laagste „ „ „ „	121.66
gemiddelde „ „ „ „	121.94

Berekend met de atoomgewichten van Stas voor Cl = 35.47 en Ag = 107.93, in plaats van met de afgeronde: 35.5 en 108, daalt dit gemiddelde tot 121.89, terwijl Dumas' getal dan van 122 tot 121.93 daalt.

Deze chloorbepalingen pleitten dus evenzeer voor het getal van DUMAS, als de sulfidsynthesen van COOKE voor dat van SCHNEIDER pleitten. Dit zonderlinge resultaat kan hij ten slotte aan niets anders toeschrijven, dan aan onzuiverheid van het gebruikte $SbCl_3$. Om de bronnen van fout op te sporen werd nu op dezelfde wijze antimoontribromide en jodide geanalyseerd.

c. Analysen van antimoontribromide.

COOKE bereidde dit door gepoederd antimonium en bromium in zwavelkoolstof samen te brengen en daarna het product talrijke malen uit zwavelkoolstof om te kristalliseeren. De broombepalingen verliepen volkomen analoog met de chloorbepalingen in het antimoontrichloride. De resultaten van zijn vijftien analysen zijn, kort samengevat, de volgende:

hoogste Br gehalte 66.779; atoomgewicht 119.41
laagste Br „ 66.584; „ 120.41
gemiddeld Br „ 66.666; „ 119.99

Deze cijfers zijn berekend met de afgeronde atoomgewichten voor Br en Ag; legt men die van STAS aan de berekening ten grondslag, dan vallen de procenten slechts 0.002 hooger uit.

Deze serie analysen pleit dus, evenals de sulfidsynthesen, voor het getal 120 en zelfs zeer sprekend.

Hiermede was tevens de groote stap gedaan om de onverklaarde afwijking tusschen de trisulfidsynthesen

en de chloorbepalingen begrijpelijk te maken. Het eenige groote verschil tusschen de eigenschappen van het tribromide en van het trichloride is het enorme verschil in wateraantrekkend vermogen. Ofschoon nog wel gevoelig voor vocht, is het tribromide met eenige zorg zeer goed te hanteeren, het trichloride daarentegen met geen mogelijkheid.

d. Analysen van antimoontrijodide.

Dit maakte hij uit fijngepoederd antimonium en jodium, opgelost in zwavelkoolstof. De daaruit verkregen kristallen werden door sublimatie gereinigd. Het antimoontrijodide oxydeert zich zeer gemakkelijk aan de lucht onder vorming van SbOI. Daarom moest de sublimatie in een indifferente atmosfeer plaats hebben en het trijodide daarin ook gehouden worden.

De jodiumbepalingen geschiedden geheel en al op dezelfde wijze, als die van Cl en Br. Een zevental analysen werden door Cooke uitgevoerd. Hij verkreeg daarbij de volgende uitkomsten:

hoogste	gehalte	76.176;	atoomgewicht 119.2
laagste	„	75.939;	„ 120.5
gemiddeld	„	76.051;	„ 119.85

berekend op I = 127 en Ag = 108.

Ook deze serie proeven spreekt dus sterk voor het getal 120.

In zijn volgende verhandeling [1]) geeft Cooke een

[1]) Proc. Amer. Acad. **15**,251 (1880).

tweede serie analysen van $SbBr_3$ (het antimoonderivaat, dat volgens hem het best geschikt is voor een atoomgewichtsstudie), welke thans titrimetrisch werden uitgevoerd. Ze werden ondernomen met het doel om na te gaan, of de groote hoeveelheid wijnsteenzuur, die bij de analysen werd gebruikt, ook gedeeltelijk in 't neerslag overgaat en dus bij de gewichtsanalytische processen het gewicht van het neerslag heeft verhoogd.

Werkt men titrimetrisch, dan heeft deze fout, zoo ze al bestaat, geen invloed.

De resultaten van vijf, op deze wijze uitgevoerde, analysen, zijn, kort samengevat, de volgende:

hoogste Br gehalte 66.6696 ; atoomgewicht 119.9
laagste Br „ 66.6620 ; „ 120.0
gemiddeld Br „ 66.6651 ; „ 119.95

De gewichtsanalytische bepalingen hadden een gemiddeld broomgehalte van 66.6665 % gegeven. Een schoone overeenstemming dus tusschen beide series.

Een paar maal onderzocht hij bij deze bepalingen het afgescheiden broomzilver op ingesloten wijnsteenzuur, maar vond het volkomen vrij daarvan.

Deze studies van Cooke behooren ongetwijfeld tot het allerbeste, wat op het gebied der atoomgewichtsbepalingen van het antimonium is geleverd.

Niemand vóór of na hem heeft het vraagstuk van zóó verschillende zijden bezien en zooveel zorg aan het experimenteele gedeelte besteed, Ook het feit,

dat hij herhaaldelijk in bijzonderheden treedt bij de beschrijving van zijn onderzoekingen, doen hem kennen als iemand, die ten volle het gewicht van het vraagstuk begreep.

Tot kritiek geven Cooke's onderzoekingen dan ook niet veel aanleiding, te minder, daar hij steeds, om zoo te zeggen, een volgende serie proeven begon om de voorafgaande te kritiseeren. Zijn groote verdienste is, dat hij iedere methode, die hij in studie nam, zóó grondig onderzocht, dat hij eens voor altijd een oordeel aangaande de bruikbaarheid daarvan kon uitspreken. Zoo zal men er wel, m. i. niet licht meer toe over gaan, trisulfidsynthesen uit te voeren voor een atoomgewichtsbepaling van antimonium. Cooke bewees duidelijk, welke groote fouten aan alle zijden dreigen. Evenzoo heeft hij eens voor altijd $SbCl_3$ als een lichaam, totaal ongeschikt voor dergelijk werk, doen kennen, evenzoo het zoo oxydabele jodide. Lichamen, die zoo omzichtig behandeld moeten worden, vormen nooit een betrouwbare basis voor dergelijken arbeid.

Het eenige, wat in zijn uitgebreide onderzoekingen m. i. herhaling waard is, en misschien ook noodig heeft, zijn de door hem uitgevoerde bromide-analysen.

Hij zelf noemt antimoonbromide het meest geschikte antimoonderivaat voor een atoomgewichtsbepaling. Men zou den invloed van het wijnsteenzuur, meer nog, dan hij deed, moeten nagaan, daar het verschil van een volle eenheid in het atoomgewicht tusschen de uiterste termen van zijn reeks analysen, sterk aan

een dergelijken invloed doet denken. Wel is waar, vond hij, in de gevallen, waarin hij naar wijnsteenzuur in zijn neerslag zocht, dat dit niet aanwezig was, maar dit groote verschil van een geheele eenheid blijft toch onverklaard.

Maar daarnaast moet men de vraag dan van meer modern chemisch standpunt beschouwen en nagaan in hoeverre het broomzilverproces door dezelfde fouten als het chloorzilverproces wordt getroffen. RICHARDS en WELLS [1]) wezen in hun atoomgewichtsbepaling van natrium en chloor merkbare fouten in het laatste aan, veroorzaakt door occlusie van $AgNO_3$ en $NaNO_3$ en door oplosbaarheid van het chloorzilver. Een onderzoek naar dergelijke fouten moet ook voor het broomzilver worden uitgevoerd.

Ook de vraag, of de aanwezigheid van het antimonium bij het neerslaan van het halogeen hindert, is door COOKE niet voldoende onderzocht. Veiliger lijkt het het metaal vooraf te verwijderen. Het bestaan der moeielijk oplosbare zilverbraakwijnsteenverbindingen doet hier ernstige fouten vreezen en COOKE deed ook een enkele maal daarmee treurige ervaringen op. In dat enkele geval was de fout groot en lag voor 't grijpen, maar waar de garantie, dat ze in de andere gevallen niet bestond?

---

[1]) A revision of the atomic Weights of Sodium and Chlorine. Washington, D. C.: CARNEGIE-Institution 1905.

VII. Polemiek tusschen KESSLER [1]) *en* SCHNEIDER. [2])

In 1879, dus 23 jaar nadat SCHNEIDER zijn onderzoek had gepubliceerd, verscheen daarop een scherpe kritiek van KESSLER, niettegenstaande deze in 1861 zelf had uitgesproken, dat hij de door hem gevonden waarde voor het atoomgewicht van antimonium, 122, niet waarschijnlijker durfde achten, dan 120, de waarde, welke SCHNEIDER daarvoor had gegeven. Thans verwijt hij dezen een materiaal te hebben gebruikt, dat sterk met kalkspaath was verontreinigd, terwijl SCHNEIDER slechts een zeer geringe hoeveelheid kwarts als eenige verontreiniging had kunnen vinden.

Aan de weerlegging van KESSLERS kritiek voegt SCHNEIDER drie nieuwe bepalingen toe, eveneens reducties van een natuurlijk antimoonsulfide, geheel op dezelfde wijze, als zijn oorspronkelijke analysen uitgevoerd. Behalve eenig kwarts bevatte dit sulfide 0.048 % $CaCO_3$ en 0.033 % FeS, welke verontreinigingen hij bij zijn proeven als correctie in aanmerking nam. Hij vindt ook nu 120.18 voor het atoomgewicht (hoogste waarde 120.22, laagste 120.15.)

Behalve SCHNEIDERS onderzoek wordt ook COOKE's arbeid, die eveneens het getal 120 had verdedigd, aan een even vernietigende als ongemotiveerde kritiek onderworpen.

---

[1]) Ist das Atomgewicht des Antimons 120 oder 122? Bochum 1879.

[2]) Über das Atomgewicht des Antimons. Berlin 1880.

Ik kan er niet aan denken hier een overzicht te geven van den inhoud van KESSLERS brochure; hij verdient ook een dergelijke breedvoerige bespreking niet, daar zijne kritiek maar al te veel de sporen draagt uit vooringenomenheid gesproten te zijn.

COOKE zelf heeft het dan ook niet noodig geacht al zijn aanvallen te beantwoorden en uit zich aldus [1]): „Zu dieser Mittheilung sei mir nur die Bemerkung erlaubt, dass die gezogenen Schlüsse (die van KESSLER) sich auf Annahmen stützen, die nicht nur nach den Angaben meiner Abhandlung durchaus unberechtigt sind, sondern zu ihrer Vertheidigung die Verstellung meiner Worte und meiner Thatsachen erfordern."

Een zelfde geest spreekt uit de voorloopige verdediging, die SCHNEIDER van COOKE's werk geeft in zijn brochure: „Über das Atomgewicht des Antimons." Slechts op een tweetal punten is m. i. KESSLERS kritiek niet ongemotiveerd, ofschoon ook daar de vorm meer gereserveerd had mogen zijn. In de eerste plaats dit: KESSLER oppert het vermoeden, dat het wijnsteenzuur, dat COOKE steeds in zijn Sb_2S_3 geoccludeerd vond, niet als zoodanig uit de vloeistof werd meegesleept, maar als antimoonverbinding.

Inderdaad lijkt dit wel waarschijnlijk, want de koolachtige rest, die na oplossen van het grauwe sulfide achterbleef, had steeds eenig aschgehalte; een enkele maal vond COOKE daarin werkelijk antimonium. Zeker

---

[1]) B.B. **12**, 2123 (1879).

doet dit de waarde der trisulfidsynthesen nog meer dalen, maar het is evenzeer waar, dat COOKE ten slotte vrij wel het geheele gewicht van zijn onderzoek op zijn antimoontribromide-analysen heeft gelegd.

Een tweede punt van belang is dit: COOKE praecipiteerde steeds de halogenen met zilvernitraat zonder vooraf het antimonium te hebben verwijderd. Daardoor heeft hij zeker de kans geloopen het ontstaande neerslag met de moeielijk oplosbare zilverbraakwijnsteenverbindingen te verontreinigen. Bij de bespreking van COOKE's arbeid heb ik ook op dit punt gewezen en vermeld, hoe hij ook in sommige gevallen bezwaren, daardoor ontstaande, heeft ondervonden.

Behalve deze kritiek op SCHNEIDER en COOKE bevat KESSLERS brochure een warme verdediging van alle onderzoekingen, die tot het getal 122 hebben geleid, dat zijn die van DUMAS, DEXTER en die van hem zelf.

Ik heb bij de bespreking van het werk dezer onderzoekers op de principieele fouten gewezen en meen hierbij niet verder te moeten blijven stilstaan.

VIII. Onderzoekingen van PFEIFER [1]), POPPER, [2]) COHEN *en* STRENGERS. [3])

Bij zijn onderzoek over de electrolyse van antimoon-

[1]) LIEB. Ann. **209**,161 (1881).
[2]) LIEB. Ann. **233**,153 (1886).
[3]) Zeitschr. für physikal. Chemie **50**,291 (1904).

chloruuroplossingen en van het explosieve antimonium, in VON PEBALS laboratorium uitgevoerd, bepaalde PFEIFER ook het electrochemisch aequivalent van dit lichaam. Hij liet daartoe eenzelfden stroom gaan door een zilvercoulometer en een $SbCl_3$-oplossing in zoutzuur, waarin een antimoonstaaf de anode, een gewogen platinadraad de kathode vormde. Gedurende de electrolyse werd deze oplossing geroerd. Als de stroom een zekeren tijd was doorgegaan, woog hij het afgescheiden zilver en het antimonium, nadat dit van zijn ingesloten bestanddeelen door verhitting in met kooldioxyde gevulde, toegesmolten buizen was bevrijd. Het explosieve antimonium gaat daarbij in de gewone modificatie over. Uit het electrochemisch aequivalent berekende hij dan het atoomgewicht. De uitkomsten van zeven dergelijke bepalingen deel ik hier in 't kort mee:

hoogste	waarde	voor	het	atoomgewicht	121.4
laagste	,,	,,	,,	,,	120.6
gemiddelde	,,	,,	,,	,,	121.0

De afwijking tusschen de verschillende bepalingen schrijft hij alleen aan experimenteele fouten toe. De concentratie der antimoonoplossingen is volgens hem zonder invloed op het electrochemisch aequivalent.

In 1886 werd hetzelfde onderzoek, eveneens onder leiding van VON PEBAL door POPPER herhaald. Hij electrolyseerde antimoontrichlorideoplossingen van 7 % en 22 % $SbCl_3$ en met beide concentraties voerde hij zes bepalingen uit. De eerste gaven als

hoogste waarde voor het atoomgewicht 121.38
laagste „ „ „ „ 120.75
gemiddelde „ „ „ „ 121.20

Bij een tweede proevenreeks vond hij als gemiddelde waarde 120.99.

De 22 % oplossingen gaven het volgende:

hoogste waarde voor het atoomgewicht 121.56
laagste „ „ „ „ 121.29
gemiddelde „ „ „ „ 121.40

Al deze getallen zijn berekend op Ag = 107.93. De waarden, uit de meer geconcentreerde oplossingen afgeleid, zijn iets hooger, dan die uit de 7 procentige. De verschillen zijn echter gering en hij beschouwt ze als alleen door experimenteele fouten veroorzaakt.

Zoowel PFEIFERS als POPPERS onderzoek hadden dus een atoomgewicht gegeven, hooger dan dat van COOKE en daar POPPER diens getal als de juiste uitdrukking voor het atoomgewicht aannam, besloot hij, dat dit groote verschil tusschen de gewichtsanalytische en electrische methoden alleen verklaarbaar was door te onderstellen, dat een vreemd, onbekend element het antimonium steeds zou vergezellen.

Ten slotte hebben COHEN en STRENGERS bij hun onderzoek naar den aard van het explosief antimonium dit vraagstuk nog eens ter hand genomen en aanmerkelijk uitgebreid.

Zij reinigden hun materiaal zorgvuldig van vreemde metalen; vooral lood, dat een hooger electrochemisch aequivalent heeft dan antimonium en dus tot een

schijnbaar te hoog atoomgewicht leiden kan, werd zorgvuldig buitengesloten.

Bij iedere bepaling werden twee coulometers ingeschakeld, één voor en één achter de antimoonoplossingen, terwijl steeds voor zorgvuldige isolatie van alle deelen van den stroomloop werd gezorgd. Bij het begin der electrolyse werd de stroom zeer zwak genomen om het optreden van waterstof aan de kathode te voorkomen.

Ook bij hen werd het afgescheiden antimonium in buizen in een koolzuurstroom van zijn insluitsels door smelten bevrijd. Het afgescheiden zilver varieerde bij hun proeven tusschen 25 en 50 gram in elk der gebruikte coulometers. Er werden zoutzure antimoontrichloride oplossingen geëlectrolyseerd, wisselend in sterkte van 2.3 % tot 83.3 % $SbCl_3$ en met elke concentratie werden minstens twee electrolysen uitgevoerd.

Hun resultaat was, dat het electrochemisch aequivalent, en dus ook het atoomgewicht, stijgende wordt gevonden met de concentratie der antimoonoplossing en wel van 120.87 in de 2.3 % $SbCl_3$ oplossing tot 121.89 in die van 83.3 % $SbCl_3$. Hiermede was aangetoond, dat de electrolyse van antimoontrichlorideoplossingen nooit als methode tot atoomgewichtsbepaling dienst kan doen.

Poppers waarden dragen dus louter een accidenteel karakter en zijn werk is op grond hiervan uit de rij der atoomgewichtsbepalingen te schrappen.

IX. Onderzoekingen van BONGARTZ. [1])

Een door CLASSEN [2]) aangeven methode ter bepaling van zwavel in sulfiden is door BONGARTZ voor een atoomgewichtsbepaling van antimonium gebruikt.

Deze zwavelbepaling berust hierop, dat het te onderzoeken sulfide met zoutzuur in een waterstofatmosfeer wordt ontleed en de ontwikkelde zwavelwaterstof in een ammoniakale waterstofsuperoxyd-oplossing geleid wordt, waarin het tot zwavelzuur wordt geoxydeerd. Dit laatste wordt daarna als $BaSO_4$ bepaald.

BONGARTZ ging uit van een antimoniumpreparaat, dat door electrolyse was bereid. Hij loste nml. zuiver $SbCl_3$ op in zwavelammonium en electrolyseerde de oplossing der ontstane sulfozouten in platinaschalen. Het afgescheiden metaal werd door smelten met Na_2CO_3 van zwavel bevrijd en ten slotte fijn gepoederd. Dit fijn gepoederde materiaal werd onder verwarming in zwavelkaliumoplossing opgelost en daarna werd met zwavelzuur het metaal als sulfide neergeslagen. Dit sulfide is dan in hoofdzaak Sb_2S_3, maar is sterk verontreinigd met vrije zwavel en pentasulfide.

Nu had CLASSEN aangetoond, dat antimoonpentasulfide met HCl ontleed, slechts drie van zijn zwavelatomen als zwavelwaterstof loslaat. De ingesloten vrije zwavel reageert onder deze omstandigheden niet met zoutzuur, zoodat dit mengsel der genoemde sulfiden

---

[1]) B. B. **16**,1942 (1883).

[2]) B. B. **16**,1061 (1883).

zich, wat betreft de hoeveelheid zwavelwaterstof, die het met zoutzuur geeft, gedraagt alsof het enkel trisulfide ware. Dit sulfide werd nu geheel op de wijze, zooals CLASSEN vroeger beschreven had, ontleed en de zwavelwaterstof tot zwavelzuur geoxydeerd.

Twaalf bepalingen heeft BONGARTZ volgens deze methode uitgevoerd.

Zijne uitkomsten geef ik hier in 't kort weer:

hoogste waarde voor het atoomgewicht	120.81
laagste „ „ „ „	120.51
gemiddelde „ „ „ „	120.66

Deze waarden zijn berekend op Ba = 137.4; S = 32.06; O = 16.00. BONGARTZ' oorspronkelijke getallen waren op H = 1.00 dus op O = 15.96 betrokken; ik heb ze op O = 16.00 omgerekend.

Dit onderzoek van BONGARTZ wordt door OSTWALD [1]) met die van COOKE en SCHNEIDER tot de beste atoomgewichtsbepalingen van antimonium gerekend. Toch verdient het naar mijn meening een dergelijke waardeering niet en ik zal in mijn derde hoofdstuk uitvoerig uiteenzetten, op welke punten ik deze studie gebrekkig heb gevonden. Hier wil ik de bezwaren slechts even aanstippen. Principieel gesproken, is het de vraag, of dit proces wel voor een nauwkeurige atoomgewichtsbepaling in aanmerking verdient te komen. Het proces

---

[1]) OSTWALD. Lehrbuch der allg. Chemie, 2e Aufl. Leipzig 1891, Bd. I, S. 53.

is zeer samengesteld en slechts een indirecte methode, zoodat vele manipulaties met de stof noodig worden gemaakt, wat uit den aard der zaak tot even zoovele kleine bronnen van fout aanleiding geeft. Ten slotte vereischt het voor de berekening, behalve het atoomgewicht van zuurstof, ook die van barium en van zwavel als bekenden. De geheele mededeeling is verder in zulk korten vorm gegeven, dat ze in zeer vele bijzonderheden den lezer en navolger in 't onzekere laat.

Zoo is het zeer waarschijnlijk, dat BONGARTZ' antimonium zuurstofhoudend is geweest.

Antimonium is geen betrouwbaar materiaal; het is steeds eenigszins geoxydeerd en BONGARTZ vermeldt geen bijzondere voorzorgsmaatregelen om oxydatie te voorkomen. Verder zijn de fouten in de zwavelzuurbepaling als $BaSO_4$, wat betreft oplosbaarheid van het neerslag en occlusie van chloorbarium zóó groot, dat ze tot geheel onjuiste getallen kunnen leiden.

Ook hier vermeldt BONGARTZ geen bijzonderheden om deze fouten te elimineeren of te verbeteren en het ligt dus het meest voor de hand aan te nemen, dat hij er zijne aandacht niet speciaal aan geschonken heeft. Daarmede verliest zijn onderzoek dan echter het vertrouwen, dat in een dergelijken arbeid moet kunnen worden gesteld.

Daarentegen lijkt mij HINRICHS[1]) uitspraak: BONGARTZ

[1]) The absolute atomic Weights of the chemical elements. St. Louis, Mo., U. S. 1901, p. 266.

„takes the cake for absurdities" schromelijk overdreven. Zoo men al in een dergelijken vorm wil oordeelen, dan is zulk eene uitspraak m.i. eerder van toepassing op KESSLER en DUMAS, dan op BONGARTZ.

X. Onderzoekingen van FRIEND *en* SMITH. [1])

De laatste atoomgewichtsbepaling van antimonium is uitgevoerd door FRIEND en SMITH.

Zij gingen uit van braakwijnsteen, die bij 150° tot constant gewicht was gedroogd. Daarna werd het zout in een porseleinen kroes gebracht en werd er onder langzaam verwarmen tot roodgloeihitte zoutzuurgas over geleid, tot het antimonium als trichloride was vervluchtigd, waarna de hoofdmassa van de kool in een zuurstofstroom werd verbrand. Na filtratie der oplossing van het residu werd het overgebleven chloorkalium ten slotte gewogen.

De resultaten van acht, zeer goed overeenstemmende bepalingen, door de genoemde onderzoekers volgens deze methode uitgevoerd, zijn de volgende:

hoogste	waarde	voor	het	atoomgewicht 120.385
laagste	„	„	„	„ 120.311
gemiddelde	„	„	„	„ 120.353

Deze getallen zijn berekend op O = 16.00; H = 1.008; C = 12.00; K = 39.11; Cl = 35.45.

Het grootste bezwaar, dat tegen deze methode is

---

[1]) Journal Amer. Chem. Soc. **23**,502 (1901).

in te brengen, is dit, dat ze de invoering van zoovele atoomgewichten als bekenden voor de berekening eischt. Verder maakt het feit, dat braakwijnsteen een kristalwaterhoudend zout is, de methode bedenkelijk. De genoemde onderzoekers beschrijven wel, hoe ze het materiaal zorgvuldig droogden, maar geven niet aan, of ze steeds van versch ontwaterd materiaal hun monsters afwogen, dan wel een eens voor altijd gedroogd praeparaat daarvoor gebruikten.

Overigens behoort deze methode tot de meest bruikbare, die voor atoomgewichtsbepalingen van antimonium zijn voorgesteld; het zou waarschijnlijk de moeite loonen haar nauwkeurig en op uitgebreide schaal te bestudeeren.

Ten slotte geef ik in de volgende tabel een schematisch overzicht van de tot nu toe uitgevoerde studiën over het atoomgewicht van antimonium en van de resultaten, waartoe deze hebben geleid. Dit overzicht zal ten duidelijkste doen zien, dat deze constante, ondanks de studie van zoovele onderzoekers, nog op eenige tienden, ja misschien wel op een volle eenheid, onzeker is. CLARKE [1]) resumeert dan ook zijn kritiek op de tot dusver uitgevoerde onderzoekingen in deze woorden: „ . . . . . This result, therefore, should be adopted until new determinations of a more conclusive nature, have been made."

[1]) Constants of Nature. SMITHSONIAN Miscelleaneous Collection. Part V. Washington 1897.

Naam van den auteur.	Gevolgde methode.	Aantal analysen.	Hoogste waarde voor het atoomgew.	Laagste waarde voor het atoomgew.	Gemiddelde waarde voor het atoomgew.	Zie bldz.
BERZELIUS (1812)	Oxyd. Sb tot SbO_2	4	124.0	115.0	119.8	12
„ (1817)	„ „ „ „	niet opgegeven	niet opgegeven	niet opgegeven	129,0	12
SCHNEIDER (1856)	Reductie Sb_2S_3 tot Sb.	8	120.92	120.22	120.53	17
ROSE (1856)	Cl bepal. in $SbCl_3$, gewichts anal.	1	—	—	120.99	14
DEXTER (1857)	Oxyd. Sb tot SbO_2	11	122.38	122.29	122.33	14
DUMAS (1859)	Titrimetr. bep. Cl. in $SbCl_3$	7	122.27	121.60	121.95	19
KESSLER (1860)	Titrimetr. bep. Sb met chroomzuur.	3	122.61	122.16	122.34	21
„ „	idem Sb_2O_3 met chroomz.	4	122.58	121.67	122.16	21
COOKE (1878)	Synthesen Sb_2S_3	13	120.80[1]), 121.10[1])	119.79[1]), 120.05[1])	119.22[1]), 120.53[1])	25
„ „	Gew. anal. bep. Cl in $SbCl_3$	17	122.40	121.61	121.89	26
„ „	„ „ „ Br in $SbBr_3$	15	120.41	119.41	119.99	27
„ „	„ „ „ I in SbI_3	7	120.60	119.29	119.95	28
„ (1880)	Titrim. bep. Br in $SbBr_3$	5	120.00	119.90	119.95	29
SCHNEIDER (1880)	Reductie Sb_2S_3 tot Sb.	3	120.44	120.37	120.40	32
PFEIFFER (1881)	Bep. electroch. aequiv. Sb.	7	121.67	120.04	121.37	35
BONGARTZ (1883)	Bep. verhoud. Sb : $BaSO_4$ via Sb_2S_3	12	120.81	120.51	120.62	39
POPPER (1887)	Bep. electroch. aequiv. Sb.	12	121.56	120.75	120.30	36
FRIEND en SMITH (1901)	Bep. verhoud. Sb : KCl	8	120.385	120.311	120.353	41
COHEN en STRENGERS (1903)	Bep. electroch. aequiv. Sb.	23	120.87	121.89		37

1) Zie pag. 25.

De atoomgewichten, die in deze tabel voorkomen, zijn berekend op O = 16.00, zooals ze zijn aangegeven in de tabel van de Internationale Atoomgewichtscommissie voor 1906.

TWEEDE HOOFDSTUK.

Onderzoek naar de bruikbaarheid van eenige nieuwe methoden.

Zooals ik reeds in mijn inleiding zeide, stelde ik mij bij het zoeken naar een nieuwe methode ter atoomgewichtsbepaling ten doel slechts die methoden in studie te nemen, welker principe berustte op het bepalen van de verhouding Sb: Sb_2O_3. Daardoor werd het invoeren van alle vreemde atoomgewichten vermeden; slechts de basis, het atoomgewicht van de zuurstof, wordt hier als bekende ingevoerd. De voordeelen aan een dergelijke methode verbonden, acht ik groot en ik vermeldde reeds,[1]) dat de methoden door FRIEND en SMITH en door BONGARTZ gebruikt, o. a. door het feit, dat zoovele andere atoomgewichten als bekenden moeten worden ingevoerd, een ongunstig oordeel verdienen.

In den eersten tijd heb ik mij bezig gehouden met het zoeken naar een electrische methode; eerst toen ik daarin niet naar wensch slaagde, heb ik getracht langs gewichtsanalytischen weg mijn doel te bereiken.

---

[1]) Bldz. 39 en 41.

In de volgende bladzijden zal ik mijne onderzoekingen in deze richting achtereenvolgens bespreken.

A. Electrische methoden.

Dat ik er mede begon mijn aandacht te schenken aan electrische methoden, was om twee redenen.

1°. omdat deze tot nu toe nog weinig voor het gestelde doel gebruikt waren, wat op een ruimere keuze kon doen hopen;

2°. omdat electrische methoden in 't algemeen wegens haren eenvoud in de uitvoering de voorkeur verdienen boven gewichtsanalytische processen.

Gaat men nu na, welke mogelijkheden hier op electro-analytisch gebied bestaan, dan valt in de eerste plaats op te merken, dat alle coulometrische bepalingen van antimonium in de oplossingen der halogeen-verbindingen in de korrespondeerende zuren waren buitengesloten.

De onderzoekingen van Cohen en Strengers hadden de reeds vroeger [1]) besproken anomaliën voor het trichloride aangetoond en Collins [2]) had later hetzelfde gevonden bij het tribromide en trifluoride, terwijl het jodide hier niet in aanmerking kon komen wegens zijn eigenaardig gedrag bij de electrolyse.

Aangezien bij de electrolyse van $SbCl_3$ resp. van $SbBr_3$ en SbI_3-oplossingen in hun zuren, het metaal, dat

---

[1]) Bldz. 37.

[2]) Academisch proefschrift Utrecht 1903, bldz. 62 vv.

zich aan de kathode afzet, vaste oplossingen vormt met de halogeenverbinding, uit welker oplossing het is neergeslagen, kon hier evenmin aan een *quantitatieve* afscheiding van het metaal door den electrischen stroom worden gedacht.

Slechts het trifluoride wordt uit oplossingen in fluorwaterstofzuur, zooals COLLINS [1]) aantoonde, zeer zuiver en niet explosief afgescheiden: hij vond nml. bij uitsmelten van het aldus afgescheiden metaal, dat slechts 0.04 à 0.1 % van het gewicht kon worden uitgedreven en dat deze kleine hoeveelheid nog niet eens in haar geheel uit antimoonverbindingen bestond. Op grond van deze waarnemingen lag het dus voor de hand deze electrolyse nader te bestudeeren. Nadat ik mij van hare onbruikbaarheid als methode voor atoomgewichtsbepaling had overtuigd, heb ik mij nog vluchtig beziggehouden met de electro-analyse van het dubbelzout $NH_4Cl.SbF_3$ en meer uitvoerig met de electrolytische afscheiding van antimonium uit zijn sulfozouten.

Achtereenvolgens ga ik deze drie methoden nu bespreken.

I. Electrolyse van SbF_3-oplossingen.

Een tweetal vragen moest hier gesteld worden:

1°. kan het antimonium, dat zich in eene fluorwaterstofzure oplossing van antimoontrifluoride bevindt, daaruit door den electrischen stroom quantitatief wor-

[1]) l. c. bldz. 36.

den afgescheiden en wel in voor weging geschikten vorm?

2°. kan het geringe bedrag aan vaste oplossing, dat daarbij wordt gevormd, nog verder verkleind worden door de voorwaarden der proef te wijzigen, en zoo niet, kan het dan wellicht als correctie in rekening worden gebracht?

Werd op beide vragen een bevestigend antwoord verkregen, dan was daarmede wellicht een zeer eenvoudige en elegante atoomgewichtsbepaling gevonden. Men zou dan hebben uit te gaan van zuiver antimoontrioxyd; dit zou moeten worden opgelost in overmaat fluorwaterstofzuur en de aldus ontstane oplossing ware dan verder te electrolyseeren, tot ze vrij van antimonium was Uit het gewicht van het uitgesmolten metaal (dit uitsmelten is een bewerking, die bij alle, door electrolyse verkregen, metalen noodig is) zou dan, in verband met de hoeveelheid Sb_2O_3, waarvan men was uitgegaan, het atoomgewicht kunnen worden berekend.

Om nu de eerste der gestelde vragen, nml. of het mogelijk was de vloeistof antimoonvrij te krijgen, te beantwoorden, werd een electrolyse uitgevoerd; 6 gram Sb_2O_3 (ditmaal een praeparaat zonder bijzondere zorg gemaakt, door braakwijnsteen-oplossing met natriumcarbonaat neer te slaan) werden in 200 cc. 30 % fluorwaterstofzuur (KAHLBAUM) opgelost en de ontstane oplossing geëlectrolyseerd, waarbij een platinareep als anode en een platinadraad als kathode dienst deed.

Een roerinrichting was niet aanwezig. Daar het gebruik van glazen vaten uitgesloten was, werd uit een blok paraffine een beker van ± 250 cc. inhoud op de draaibank vervaardigd en hierin de electrolyse uitgevoerd. Aanvankelijk werd met een stroomdichtheid van 0.025 Amp.-cm.^{2} geëlectrolyseerd, waardoor een grijs, kristallijn neerslag zich op de kathode afzette. Na ongeveer 5 uur werd de stroomdichtheid geleidelijk opgevoerd tot 0.175 Amp.-cm.^{2} Aanvankelijk bleef het metaal zich ook nu kristallijn afzetten, maar den volgenden ochtend was er een levendige gasontwikkeling aan de kathode ingetreden en het neerslag was zwart en zwammig geworden, zoodat bij de minste aanraking al het metaal van den draad viel. De oplossing was nog op verre na niet antimoonvrij, maar bleek bij voortgezette electrolyse geen metaal meer af te zetten: een nieuwe platinadraad, als kathode ingeschakeld, was na ettelijke uren nog nauwelijks met een uiterst dunne laag zwammig metaal bedekt. Ook trad weer direct levendige waterstofontwikkeling op.

Volkomen dezelfde resultaten werden verkregen, als de oplossing gedurende de electrolyse geroerd werd en de stroomdichtheid voortdurend op 0.025 Amp.-cm.^{2} werd gehouden. Ook verandering van de badspanning bracht geen verandering te weeg.

Ik leidde uit deze proeven af, dat, wanneer de antimoonconcentratie beneden een zekere grens daalt, zich, practisch gesproken, geen metaal meer afzet. Hiermede was de gestelde vraag ontkennend beant-

woord en dus een atoomgewichtsbepaling langs dezen weg niet mogelijk. Trouwens, al ware het mogelijk geweest het metaal quantitatief af te scheiden, dan had de methode door het feit, dat het zich zoo onsamenhangend afzette en niet in den vorm van een harde staaf, zooals bij COLLINS, [1]) die echter steeds door een antimoonstaaf als anode te gebruiken zijn oplossing op concentratie hield, veel van haar voordeelen verloren.

II. Electrolyse van het dubbelzout SbF_3. NH_4Cl.

De dubbelverbindingen van antimoontrifloride met de chloriden van kalium, natrium en ammonium worden door de HAËN [2]) beschreven als goed kristalliseerende, in water gemakkelijk oplosbare stoffen, die niet gehydrateerd of wateraantrekkend zijn. Daar het antimonium zoo bijzonder weinig stabiele verbindingen vormt, die voor een atoomgewichtsbepaling kunnen dienst doen, hoopte ik op grond van deze beschrijving in de genoemde dubbelzouten antimoonderivaten te vinden, die stabiel genoeg zijn, om voor dit doel te kunnen worden gebruikt. Bovendien moest de eisch worden gesteld, dat ze voldoende zuiver konden worden bereid.

---

[1]) l. c.

[2]) B.B. **21**,901 (1888).

Reeds de eerste voorwaarde: genoegzame stabiliteit, bleek niet vervuld. De kristallen van SbF_3. NH_4Cl, alsook hunne oplossing, bleken glas aan te tasten, zoodat het dubbelzout in platina moest worden bereid en bewaard. Blijkbaar verliest dit lichaam dus betrekkelijk gemakkelijk fluorwaterstof en ofschoon deze ontleding gering is, en misschien zelfs geheel kan worden vermeden, als men behoorlijke voorzorgsmaatregelen neemt, toch worden deze dubbelzouten daardoor reeds tot een minder betrouwbaar uitgangsmateriaal voor een atoomgewichtsbepaling.

Toch heb ik nog nagegaan, of de waterige oplossing dezer verbindingen door electrolyse antimoon-vrij kan worden gemaakt en of het metaal in een goed samenhangende laag wordt afgescheiden.

Ik bereidde daartoe een zekere hoeveelheid zuiver SbF_3. NH_4Cl door beide componenten, in waterige oplossing, in moleculaire hoeveelheden samen te brengen, de oplossing van het ontstane dubbelzout in te dampen, tot zich de kristallen afzetten en deze daarna nog eenige malen uit water om te kristalliseeren.

Opgelost in water en in gematteerde platinaschalen, die als kathoden dienst deden, aan electrolyse onderworpen, bleek dit dubbelzout echter onder alle omstandigheden van temperatuur, stroomdichtheid en concentratie der oplossing zwammige neerslagen te geven.

Blijkbaar viel dus aan een atoomgewichtsbepaling met behulp van deze stoffen niet te denken.

III. Electrolyse van antimoonsulfozoutoplossingen.

De electrolytische afscheiding van antimonium uit zijn sulfozouten is de eenige electrische methode, die voor dit metaal practische waarde bezit, wanneer het de quantitatieve bepaling daarvan geldt. Nadat door PARODI en MASCAZZINI [1]) en verder door LÜCKOW [2]) op de mogelijkheid van een dergelijke afscheiding was gewezen, is zij door CLASSEN [3]) en diens leerlingen voor het eerst als analytische methode in toepassing gebracht. Hij onderwierp de antimoonsulfozoutoplossing (aanvankelijk gebruikte hij het ammoniumzout, later echter bij voorkeur de kalium- of natriumverbinding) in gematteerde platinaschalen aan electrolyse, [4]) waarbij zich het metaal aan de kathode, de platinaschaal, in den vorm van een schoon, lichtgrijs, goed samenhangend neerslag afzet.

Aan de anode heeft polysulfidevorming en afscheiding van zwavel plaats.

Ten gevolge van deze polysulfidevorming heeft de afscheiding van het metaal niet volledig plaats: er ontstaat een evenwichtstoestand tusschen het afgescheiden en nog in oplossing aanwezige metaal. Wil

---

1) Zeitschr. für analyt. Chem. **18**,587 (1879).
2) Zeitschr. für analyt. Chem. **19**,13 (1880).
3) B. B. **14**,1629 (1881).
„ „ **17**,2474 (1884).
4) Aangaande nadere bijzonderheden, zie: CLASSEN Quant. Anal. durch Electrolyse. 3e Aufl. Berlin 1892, bldz. 98.

men de oplossing antimoon-vrij maken, dan moet men dus het ontstaan van dit polysulfide beletten. Verscheiden middelen zijn daartoe aanbevolen: CLASSEN [1]) gebruikte als zoodanig hydroperoxyde, waardoor het polysulfide tot sulfaat wordt geoxydeerd. Meer aanbeveling verdient het echter in plaats van een oxydatiemiddel een reduceerend agens te gebruiken; daardoor heeft nml. terugvorming van monosulfide plaats en wordt dit dus niet, door oxydatie tot zwavelzuur, voor het proces waardeloos gemaakt. Bovendien kan door toevoeging van een voldoende hoeveelheid van zulk een reductiemiddel vorming van polysulfide gedurende den geheelen duur van de electrolyse *onmogelijk* worden gemaakt.

Als reductiemiddel werd door LECRENIER [2]) natriumsulfide, door HENZ[3]) en HOLLARD[4]) cyaankalium gebruikt. Het laatste verdient wegens zijn gemakkelijke oplosbaarheid en zijn sterk reduceerend vermogen ten opzichte van polysulfiden de voorkeur boven natriumsulfiet.

Ten slotte hebben OST en KLAPROTH, [5]) door met gescheiden electroden te electrolyseeren en de antimoonoplossing alleen in de afdeeling der kathode te brengen, getracht het metaalneerslag aan den oplossenden invloed van het anodisch gevormde polysulfide

---

1) B. B. **18**,1104 (1885).
2) Chem. Zeit. **13**,1219 (1889).
3) Zeitschr. für anorg. Chem. **37**,31 (1903).
4) Bull. Soc. chim. de Paris. **29**,266 (1903).
5) Zeitschr. für angew. Chem. **14**,828 (1900).

te onttrekken. Ook dit middel leidde, evenals de oxydatie en reductie, onder bepaalde omstandigheden tot het gewenschte doel; in eenvoudigheid van uitvoering staat het echter bij de laatste ten achter.

HENZ [1]) merkte op, dat uit een polysulfidevrije oplossing het antimonium wel volledig wordt gereduceerd, maar dat het antimoongehalte ± 1 % te hoog wordt gevonden. Merkwaardig is, dat dit surplus onder gelijke omstandigheden steeds nagenoeg evenveel bedraagt, zoodat de resultaten zeer constant zijn en de electrolyse uit polysulfidevrije oplossing, na aftrek van deze „constante fout", volgens hem als analytische methode bruikbaar is.

Hij vond verder, dat deze positieve fout stijgt met de hoeveelheid antimonium en met de stroomsterkte en door deze te veranderen, kon hij de fout doen dalen tot 0.5 %, of opdrijven tot 2 %.

De proeven van LECRENIER [2]) en van HOLLARD [3]) geven niet alle een zelfde resultaat. Beide onderzoekers vermelden echter niet, of hun bad na de electrolyse antimoon-vrij was.

FISCHER [4]) daarentegen heeft bij geen enkele van zijn electrolysen een dergelijke, te hooge uitkomst

---

[1]) l. c.

[2]) l. c.

[3]) l. c.

[4]) Über die electrolyt. Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn aus ihren Sulfosalzlösungen. Dissertation Aachen. Leipzig 1904.

gevonden; integendeel: hij vond een zeer goede overeenstemming tusschen het gewicht van het antimonium, waarvan hij was uitgegaan en dat, hetwelk hij na electrolyse terugvond. Zijn methode van werken maakt het echter onwaarschijnlijk, dat hij een dergelijke fout kon vinden. Hij sloeg namelijk uit oplossingen van SCHLIPPE-zout een zekere hoeveelheid antimonium neer (zonder reductiemiddel) en woog dit. Daarna werd dit metaal in zwavelnatrium opgelost en nu onder toevoeging van cyaankalium quantitatief geëlectrolyseerd, waarna het neerslag weer gewogen werd. Begin- en eindmateriaal was dus antimonium onder vrij wel identieke omstandigheden verkregen, en aangezien de fout bij deze electrolyse zeer constant is, kan zoowel zijn uitgangs- als zijn eindmateriaal er voor een gelijk bedrag door getroffen zijn.

De oorzaak van dit surplus heeft HENZ [1]) niet kunnen opsporen: zijn onderzoek op zwavel en silicium viel negatief uit; evenzoo bleek de platina kathode op zich zelf bij een electrolyse van een zwavelnatrium-oplossing, waaraan cyaankalium was toegevoegd, niet in gewicht toe te nemen.

Daar ik wilde onderzoeken, of deze electrolyse van de sulfozouten, onder toevoeging van cyaankalium, voor een atoomgewichtsbepaling van antimonium bruikbaar was, of daartoe geschikt kon worden gemaakt, begon ik eenige electrolysen uit te voeren met het

---

[1]) l. c. bldz. 36.

doel mij ervan te overtuigen, of men hier inderdaad een te hooge uitkomst krijgt.

Ik ging daartoe uit van afgewogen, fijn gepoederd „Antimon KAHLBAUM". Terecht beveelt HENZ [1]) dit als een zeer bruikbaar uitgangspunt voor antimoonstudiën aan. Het bevat slechts eenige honderdsten van procenten vreemde metalen. Dit metaal werd onder verwarming in een geconcentreerde zwavelnatriumoplossing (natrium sulfuratum, mono, sulfiet-vrij, DE HAËN) opgelost en na filtratie van de geringe hoeveelheid onoplosbare sulfiden (uit de verontreinigingen van het antimonium afkomstig) gereduceerd met KCN (pro analysi e HCN KAHLBAUM) en daarna in een gematteerde platinaschaal, die als kathode dienst deed, geëlectrolyseerd (temp. 50° à 60°, stroomdichtheid aanvankelijk 0.002 Amp.-cm^2., na een kwartier geleidelijk opgevoerd tot 0.006 Amp.-cm^2).

Men krijgt onder deze omstandigheden schoone, lichtgrijze, zeer vasthechtende neerslagen, die zeer gemakkelijk afgewasschen en gedroogd kunnen worden.

Bij gebruik van 300 à 400 mgr. antimonium is de electrolyse na ± 3 uur geeindigd. De schaal werd dan, zonder den stroom af te breken, met gedistilleerd water gewasschen en daarna, na afspoelen met alcohol en aether, bij 70° gedroogd. Steeds overtuigde ik mij, of de electrolyse volledig was geweest, door de vloeistof met zwavelzuur aan te zuren. De daardoor

---

[1]) l. c. bldz. 2.

afgescheiden zwavel was steeds volkomen wit, terwijl reeds zeer geringe hoeveelheden antimonium(sulfide) deze geel kleuren.

De balans, die hier en ook bij mijn verdere *voorstudies* gebruikt is, was een gewone analysebalans van SARTORIUS te Göttingen met een maximum belasting van 100 gram; ze sloeg voor 0.2 mgr. ruim één schaaldeel uit. De gewichten waren zwaar verguld en vooraf door mij volgens de methode van F. KOHLRAUSCH[1]) gecontroleerd. De wegingen werden niet op het luchtledige herleid.

Ik geef hier de resultaten van een viertal electrolysen weer:

Nummer der Proef.	Gebruikte hoeveelheid Sb in grammen.	Gevonden Sb in grammen.	Surplus.
1	0.4228	0.4340	2.64 %.
2	0.4235	0.4350	2.71 %.
3	0.4228	0.4354	2.97 %.
4	0.4220	0.4343	2.91 %.

De te hooge uitkomst, waarvan HENZ melding maakt, werd dus ook hier teruggevonden. HENZ had echter nooit meer dan 2 % te hoog gevonden, terwijl ik hier bijna 3 % vond. Dit bevestigt overigens zijn uitspraak, dat de fout stijgt met de hoeveelheid antimonium, die zich in de oplossing bevindt. Hij sloeg nooit meer dan 0.1087 gr. antimonium neer, terwijl ik steeds ruim 400 mgr. had afgescheiden.

---

[1]) Kleiner Leitfaden zur praktischen Physik, Leipzig 1900, S.34.

Dat de fouten bij gelijke hoeveelheden metaal onderling ± 0.4 % kunnen uiteenloopen, was ook door HENZ gevonden: als hij uitging van 0.1087 gr. antimonium, vond hij, dat het surplus afwisselde tusschen ruim 1 en 2 %.

Nadat ik in deze electrolysen een goede overeenstemming gekregen had met de uitkomsten van HENZ, begon ik een onderzoek naar de reden van dit schijnbaar te hooge antimoongehalte.

Niet zonder reden besloot ik met een onderzoek op zuurstof in het afgescheiden metaal te beginnen. Immers DITTE en METZNER[1]) hebben aangetoond, dat metallisch antimonium zich aan de lucht vrij gemakkelijk oxydeert. Deze uitspraak schijnt niet algemeen bekend te zijn, althans vele onderzoekers achten, stilzwijgend, antimonium in deze richting een hoogst betrouwbaar materiaal. Toch is m. i. deze opvatting onjuist en ik zal in deze verhandeling nog gelegenheid vinden op grond van eigen proeven te bewijzen, dat antimonium zich onder bepaalde omstandigheden gemakkelijk aan de lucht oxydeert.

In verband met deze uitspraak van de genoemde Fransche onderzoekers achtte ik de aanwezigheid van zuurstof in het electrolytisch afgescheiden antimonium niet onmogelijk.

Zoo werkelijk hierin de oorzaak voor de te hooge resultaten moest worden gezocht, zou men, door het afgescheiden metaal in een waterstofstroom te reduceeren,

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (6) **29**,389 (1893).

de zuurstof in water kunnen omzetten en dit laatste in droogbuizen kunnen opvangen en bepalen. Volgens dit schema heb ik dan ook mijn proeven ingericht.

Afgewogen hoeveelheden van hetzelfde antimonium »KAHLBAUM« (ditmaal steeds ± 2 gram om de resultaten sprekend te maken) werden in zwavelnatriumoplossing opgelost en de ontstane sulfozoutoplossingen onder dezelfde omstandigheden van temperatuur en concentratie, maar met een twee à driemaal grootere stroomdichtheid geëlectrolyseerd. Ditmaal vormde echter de platinaschaal de anode, terwijl een, met behulp van een zandstraal, gematteerd platinablik als kathode dienst deed.

Na afloop der electrolyse werd het neerslag op dezelfde wijze als vroeger geschiedde, gewasschen en gedroogd.

Daarna werd het platinablik met het afgescheiden metaal voorzichtig om een glasstaaf opgerold en in een vooraf uitgegloeide en gewogen buis van moeilijk smeltbaar Jena-glas geschoven. De buis werd dan weder gewogen. Trekt men van dit laatste gewicht dat van de buis en van de met antimonium bekleede kathode af, dan houdt men het gewicht van het op zuurstof te onderzoeken metaal over. Zooals te begrijpen is, liet het metaal bij het oprollen van de kathode steeds eenigszins los, zoodat nooit de geheele hoeveelheid afgescheiden metaal onderzocht werd. Dit hinderde hier echter niet, want, zooals ik boven beschreef, werd het gewicht van het antimonium, dat

in de buis aanwezig was, nog bepaald vóór het verhitten in den waterstofstroom plaats had.

De gebruikte waterstof werd ontwikkeld uit arseenvrij, gegranuleerd zink en zuiver zoutzuur en stroomde achtereenvolgens door: twee spiraalwaschflesschen met sterke kaliumhydroxyde-oplossing, door twee dergelijke flesschen met kaliumpermanganaat-oplossing, daarna door een gewone waschflesch, waarin zich sterk zwavelzuur bevond, en vervolgens, om het van sporen zuurstof te bevrijden, streek het gas over een ± 80 cm. lange, dicht ineengewonden rol kopergaas, die in een moeielijk smeltbare buis in een elementairoven sterk werd verhit. Deze buis was aan weerszijden uitgetrokken om het gebruik van kurken te vermijden. Vóór deze buis was een droogsysteem ingeschakeld, bestaande uit twee spiraalwaschflesschen, met sterk zwavelzuur gevuld en een U-vormig buisje (aan zijn boveneinden dichtgesmolten), gevuld met puimsteen, die gedrenkt was met sterk zwavelzuur.'[1]) Ik noem deze buis A. Dit buisje diende als contrôle-apparaat. Dan eerst volgde de buis van moeielijk smeltbaar Jena-glas, waarin het afgescheiden metaal met de kathode aanwezig was. Deze verhittingsbuis had een inwendigen diameter van ± 8 mm. en een lengte van ± 25 cm., was aan de eene zijde van een goed sluitende (caoutchouc) stop voorzien en aan 't andere einde uitgetrokken,

---

[1]) Dit droogmiddel: puimsteen, gedrenkt met sterk zwavelzuur, is van STAS afkomstig en verdient alle aanbeveling.

zoodat ze op de U-vormige buizen paste, die dienden om het eventueel gevormde water op te nemen. Deze buizen, drie in getal, waarvan de laatste weer ter contrôle diende, waren eveneens met puimsteen-zwavelzuur gevuld en aan de uiteinden dichtgesmolten; ik noem deze B, C en D (D is het contrôle-buisje). Een U-vormige buis, met hetzelfde droogmateriaal gevuld en dienende ter bescherming tegen vocht uit de atmosfeer, vormde het einde van het toestel.

Behalve de twee contrôle-apparaten moesten natuurlijk bij iedere proef ook de twee U-vormige buizen achter de verhittingsbuis gewogen worden.

Ik voerde eerst „blinde" proeven uit. De buis, waarin bij de eigenlijke proeven het antimonium zou worden verhit, werd, terwijl er waterstof doorheen stroomde, een paar uur met een TECLU-brander flink verhit en daarna gewogen.

Nadat ook het gewicht was bepaald van A, B, C en D werden deze, alsmede de verhittingsbuis op haar plaats in het toestel ingeschakeld en werd waterstof in langzamen stroom door het apparaat geleid, terwijl men de reductiebuis flink verhitte. Nadat de stroom ± 2 uur was doorgegaan, liet ik de buis afkoelen en zoog, om de waterstof uit de apparaten te verwijderen, gedurende een half uur lucht door, die door wasschen door sterke kaliumhydroxyde-oplossing van koolzuur en door zwavelzuur van vocht was bevrijd. Daarna werden de vier U-vormige buizen, alsmede de verhittingsbuis in de balanskast

gebracht en, na ruim een uur daarin vertoefd te hebben, gewogen.

Een drietal „blinde" proeven heb ik op deze wijze uitgevoerd en geef in de onderstaande tabel de resultaten weer.

Nummer der proef.	Gewichtsverandering in mgr. van buis	A	B	C	D
5	+ 0.3	+ 0.4	+ 0.3	— 0.2	— 0.2
6	— 0.4	+ 0.3	— 0.4	0.0	+ 0.4
7	0.0	+ 0.1	+ 0.1	+ 0.3	0.0

Hierin stelt het teeken + een gewichts*vermeerdering*, het teeken — een gewichts*vermindering* voor.

De uitkomsten dezer „blinde" proeven achtte ik zeer voldoende. Wel waren nog, zooals blijkt, kleine gewichtsveranderingen waargenomen, maar aangezien deze zeer onregelmatig verdeeld waren, beschouwde ik ze als niet van essentieelen aard of ontstaande door gebreken in den bouw van het apparaat. Bovendien, als werkelijk het boven besproken surplus bij de electrolyse aan zuurstof moest worden toegeschreven, dan moest ik na reductie van het metaal in waterstof gewichtsveranderingen van de buis en van de daarachter geschakelde droogapparaten vinden, die zeker verre de nu gevondene overtroffen.

Ik besloot om deze reden dan ook tot de eigenlijke proeven over te gaan. Ik beschreef reeds (bldz. 59), hoe deze werden ingericht. Als nu na inbrengen

van de kathode met het afgescheiden antimonium en nadat de lucht door waterstof was uitgedreven, met verhitting van de buis werd begonnen, bleek reeds spoedig een vrij sterke watervorming op te treden, een qualitatief bewijs dus, dat hier wel degelijk zuurstof in 't spel is.

De verhitting werd ongeveer een uur voortgezet en ten slotte dreef ik de temperatuur zoo hoog op, dat het antimonium zich met het platina allieerde, hetgeen met een heftig vuurverschijnsel en een samensmelten van beide metalen gepaard gaat.

Daarna liet ik de buis volkomen afkoelen, terwijl er steeds waterstof doorheen geleid werd, en woog de verschillende apparaten weer, nadat, evenals bij de „blinde" proeven, de waterstof eerst door lucht was vervangen.

Ik geef in de onderstaande tabel de resultaten van vier, op deze wijze uitgevoerde proeven weer.

Nummer der proef.	Gewicht v. h. onzuivere metaal in gr.	Gewichtsverandering in mgr. van				
		buis.	A	B	C	D
8	1.4847	—	+0.2	+38.8	+0.6	—0.2
9	2.4942	—40.0	—0.3	+43.9	+0.8	+0.4
10	2.3803	—37.6	0.0	+44.3	—0.3	0.0
11	2.1347	—42.0	+0.1	+47.0	+0.7	—0.2

Bij de 1ste proef kon het gewicht van de buis na afloop der reductie niet bepaald worden, aangezien ze na afkoeling gesprongen en in stukken uiteengevallen was.

Op grond van deze proeven kwam ik tot de overtuiging, *dat het schijnbaar te hooge antimoongehalte, dat de electrolyse der sulfozoutoplossing geeft, aan oxydatie van het afgescheiden metaal moet worden toegeschreven.* Of dit de eenige oorzaak voor het gevonden surplus is, zou ik op grond van deze cijfers alleen niet wagen te beslissen.

De gewichtsafname van de verhittingsbuis en de toename in gewicht van B (ik laat de veranderingen in C en D buiten bespreking, daar deze te klein zijn om ze als essentieel in rekening te brengen) verhouden zich niet volkomen als de verhouding O : H_2O eischt. Neemt men aan, dat de gewichtsafname van de reductiebuis alleen aan zuurstof is toe te schrijven en rekent men uit, hoeveel water daarmede correspondeeren moet, dan vindt men de volgende verschillen tusschen de gevonden en berekende gewichtsvermeerdering van B.

Nummer der proef.	Verschil in mgr.
9	— 1.1
10	+ 2.1
11	+ 0.2

Dus alleen in proef 11 is die overeenstemming voldoende aanwezig.

Wel was m.i. door deze proeven duidelijk bewezen, dat de aanwezigheid van zuurstof zeker de voornaamste oorzaak van de te hooge uitkomsten is. De gewichtsafname van de reductiebuis bedraagt namelijk 1.5 à

2 % van het gewicht van het onderzochte metaal. Wij zagen vroeger reeds, dat de fout in deze electrolyse meestal die waarde heeft. Wel is het opmerkelijk, dat deze fout nu zooveel kleiner is, dan bij mijn electrolysen 1—4, waar ze 2.5 à 3 % bedroeg. Misschien is het feit, dat de kathode (de platinaschaal) bij de proeven 1—4 twee à driemaal grooter was, dan bij de proeven 8—11, m. a. w. de zooveel kleinere stroomdichtheid, de oorzaak van dit verschil.

Ofschoon hiermede nog geenszins alle vragen waren beantwoord, heb ik toch deze methode niet verder bestudeerd, daar ik meer en meer de overtuiging had gekregen, dat zij niet aan de eischen voldeed, welke ik mij toen had gesteld.

Het resultaat van HENZ [1]), dat de fout, die in deze methode is gelegen, zoo sterk afhankelijk is van de voorwaarden, waaronder men de electrolyse uitvoert, geeft den indruk, dat de oxydatie, die deze te hooge uitkomsten (geheel of grootendeels) veroorzaakt, veeleer geacht moet worden onafscheidelijk aan het electrische proces verbonden te zijn, dan wel dat men hier met bijkomende, en dus wellicht gemakkelijk weg te nemen oorzaken heeft te doen. Het feit bovendien, dat de meergenoemde fout zelfs tot ± 3 % kan stijgen, maakte de onderstelling, dat deze oxydatie alleen door blootstelling van het afgescheiden metaal aan de lucht zou ontstaan, vrij wel ongerijmd.

---

1) l. c.

Ditte en Metzner bewezen wel, dat antimonium aan de lucht oxydeert, maar die oxydatie is zeker niet sterk genoeg om deze fout te verklaren. Nog sterker werd ik hiervan overtuigd door het feit, dat men de fout even groot vindt, of men de electrolyse in de lucht uitvoert, dan wel in een waterstofatmosfeer. Ik heb namelijk een viertal electrolysen uitgevoerd met bijna volkomen dezelfde hoeveelheden metaal als in de proeven 1—4 en onder geheel gelijke omstandigheden van temperatuur en stroomdichtheid. Ik plaatste echter bij deze electrolysen de platinaschaal onder een glazen klokje en voerde zoowel door de oplossing als door de ruimte tusschen de schaal en de klok een levendigen stroom zuivere waterstof. De electrolyse werd niet begonnen, vóór op deze wijze gedurende eenige uren waterstof was doorgeleid. Ofschoon onder deze omstandigheden alle atmosferische en opgeloste zuurstof werd buitengesloten, gaven deze vier electrolysen bijna identieke uitkomsten met die, welke in de lucht waren uitgevoerd.

Numm. der proef.	Gebr. Sb. in gr.	Gev. Sb. in gr.	Fout.
12	0.4220	0.4343	2.91%
13	0.4241	0.4354	2.68 „
14	0.4235	0.4355	2 85 „
15	0.4226	0.4342	2.75 „

Nu ware het misschien toch mogelijk geweest een atoomgewichtsbepaling langs dezen weg uit te voeren,

mits zorgdragende het gereduceerde metaal volgens het vroeger beschreven proces van zijn zuurstof te bevrijden en dit zuurstofgehalte als correctie in rekening te brengen.

Ik ben daartoe echter niet overgegaan, want in de eerste plaats hoopte ik, nog aan 't begin van mijn onderzoekingen zijnde, een methode ter atoomgewichtsbepaling te vinden, die zonder dergelijke correctie mogelijk was en in de tweede plaats durfde ik niet verwachten volgens een dergelijk proces de gestelde vraag afdoende te beantwoorden en aan een meer of minder *waarschijnlijke* waarde voor het atoomgewicht van antimonium bestaat, zooals uit Hoofdstuk I gebleken is, geen behoefte.

Thans echter, nu ik eenige methoden met negatief resultaat heb bestudeerd en geen geheel nieuwe, die tot het gestelde doel kunnen leiden, weet te vinden, is mijn oordeel anders en verdient m. i. de electrolytische afscheiding van antimonium uit zijn sulfozouten ook uit het oogpunt eener atoomgewichtsbepaling uitvoeriger studie. Afgezien van het onderzoek naar de oorzaak der oxydatie, moet de vraag, of na reductie in waterstof het gewicht van het afgescheiden metaal volkomen overeenstemt met dat van het in oplossing gebrachte, scherp worden beantwoord.

Geeft dit onderzoek, met groote nauwkeurigheid uitgevoerd, een positief resultaat, dan is in principe een zeer eenvoudige methode gevonden.

Men moet dan uitgaan van afgewogen hoeveelheden

zuiver Sb_2O_3, deze oplossen in zwavelnatrium en de ontstane sulfozoutoplossingen onder toevoeging van cyaankalium electrolyseeren.

Uit het gewicht van het afgescheiden en door waterstof gereduceerde metaal laat zich dan het gezochte atoomgewicht afleiden.

Ik geef ten slotte een kort overzicht van de resultaten, waartoe de studie van het boven beschreven drietal electrische methoden heeft geleid.

1. Antimonium laat zich uit zijn oplossingen in fluorwaterstofzuur niet volledig door den electrischen stroom reduceeren. Wanneer de antimoonconcentratie beneden zekere grens begint te dalen, treedt aan de kathode waterstof op en er heeft practisch geen metaalafscheiding meer plaats.

2. De waterige oplossing van het dubbelzout $SbF_3.NH_4Cl$, geeft, aan electrolyse onderworpen, onder alle omstandigheden van temperatuur, concentratie en stroomdichtheid, zwammige metaalneerslagen.

3. De electrolyse der antimoonsulfozoutoplossingen geeft een schijnbaar te hoog antimoongehalte. Dit surplus stijgt met de hoeveelheid antimonium en met de stroomdichtheid; het is geheel of althans grootendeels aan zuurstof toe te schrijven (proeven 7—11). Daar de waarde van het surplus sterk afhankelijk is van de omstandigheden, waaronder de electrolyse plaats vindt, ligt het voor het oogenblik meer voor de hand de oorzaken voor deze oxydatie te zoeken in het proces zelf, dan in den invloed der atmos-

ferische zuurstof. Toch schijnt een atoomgewichtsbepaling langs dezen weg mogelijk, mits men deze oxydatie als correctie in rekening brengt.

B. Gewichtsanalytische methoden.

Nadat nu het zoeken naar een electrische methode ter atoomgewichtsbepaling voorloopig tot een negatief resultaat had geleid, besloot ik over te gaan tot het bestudeeren in die richting van een paar gewichtsanalytische processen. De keuze was hier zeker niet ruim, daar, gelijk vroeger reeds werd opgemerkt, de meest voor de hand liggende methoden op dit gebied door de talrijke onderzoekers reeds in studie waren genomen. Geleid door den wensch een atoomgewichtsbepaling uit te voeren door het bepalen der verhouding 2 Sb : Sb_2O_3, trachtte ik processen te vinden, waarin het antimonium uit zijn zoutoplossingen metallisch werd gereduceerd. Deze processen zouden tot een atoomgewichtsbepaling volgens het bedoelde schema kunnen leiden en wel langs dezen weg: afwegen van zuiver antimoontrioxyde, oplossen daarvan in een geschikt oplosmiddel; reductie van het metaal uit die oplossing en bepaling van het afgescheiden metaal door weging. Uit dit gewicht zou dan, in verband met dat van het antimoonoxyd, waarvan men was uitgegaan, het atoomgewicht van antimonium kunnen worden afgeleid.

I. Reductie van antimoontrichloride, in zoutzuur opgelost, door zink.

De eerste methode, die ik heb bestudeerd, is die der reductie van antimonium in zoutzure oplossing door middel van metallisch zink, dus principieel gesproken, het proces, dat zich afspeelt, als men antimonium volgens de methode van MARSH tracht aan te toonen.

Wanneer men verdunde oplossingen van antimoontrichloride in verdund zoutzuur voorzichtig in de koude met zink reduceert, wordt het antimonium in *zwarte* [1]) vlokken afgescheiden, terwijl slechts een geringe hoeveelheid als antimoonwaterstof ontwijkt.

Wilde deze reductiemethode als atoomgewichtsbepaling dienst kunnen doen, dan moest zij aan de drie volgende eischen voldoen:

1°. moest het metaal volledig door zink uit de oplossing kunnen worden afgescheiden;

2°. moest het neerslag zuiver antimonium zijn, dus vrij van zink;

3°. moest het optreden van antimoonwaterstof kunnen worden belet en zoo dit onmogelijk bleek, dan moest men trachten het antimonium, dat in den vorm van SbH_3 ontweek, op een of andere wijze als correctie in rekening te brengen.

Om aangaande het eerste punt zekerheid te krijgen,

---

[1]) Volgens STOCK B.B. **38**, 3837 (1905) is deze zwarte vorm een metastabiele modificatie van het antimonium, terwijl de grauwe de stabiele is.

bracht ik in een rondbodem kolf van Jena-glas behalve eenig water, fijne krullen van „arseenvrij" zink. De caoutchouc stop, die de kolf afsloot, was driemaal doorboord. Door een van deze openingen reikte het uiteinde van de buis van een kraantrechter, dienende om de antimoonoplossing te doen toedruppelen. De buis van dezen kraantrechter was verder door een korten koelmantel volgens WEIGEL[1]) omgeven. Door de tweede doorboring stak een glazen buis, die tot bijna op den bodem van de kolf reikte en die tot het inleiden van kooldioxyde diende. De reductie moest namelijk in een luchtvrije atmosfeer plaats vinden, daar antimonium in tegenwoordigheid van lucht in zoutzuur oplost. Buiten toetreding daarvan is het echter zoowel in verdund als in geconcentreerd zoutzuur praktisch onoplosbaar.[2]) Het koolzuur werd ontwikkeld uit marmer en zuiver zoutzuur en streek, om het van sporen zuurstof te bevrijden, over een ± 80 cm. lange, dicht ineengewonden rol kopergaas. Deze werd, liggend in een glazen buis van moeielijk smeltbaar Jena-glas, in een elementairoven sterk verhit.

Door de derde doorboring van den caoutchouc stop was een glazen buis gebracht, die eveneens vlak bij den bodem van de kolf eindigde. Zij bevatte aan

---

[1]) Volgens G. KAHLBAUM B. B. **29**,69 (1896) is de z.g. LIEBIGsche koeler niet van LIEBIG, maar van WEIGEL afkomstig.

[1]) DITTE et METZNER. Ann. de Chim. et de Phys. (6) **29**,389 (1893.)

dat uiteinde, tusschen twee vernauwingen, een propje asbest en was buiten de kolf naar beneden omgebogen en aan dat uiteinde door een kraan gesloten. Deze buis diende om (na sluiting van de kraan van den trechter) door middel van den koolzuurdruk vloeistof uit de kolf te persen. De asbestprop hield dan het gereduceerde antimonium tegen.

Nadat een tijdlang koolzuur door het apparaat was heengegaan, onderbrak ik den stroom door de inleidingsbuis los te maken, en liet door den trechter de antimoonoplossing op het zink druppelen. Deze oplossing bevatte 5 % $SbCl_3$ in zoutzuur, dat zóó verdund was, dat de waterstofontwikkeling geleidelijk plaats vond. Bij iedere proef reduceerde ik ± 10 gram $SbCl_3$. Zoodra al het antimoontrichloride in de kolf was gevloeid, spoelde ik den trechter met verdund zoutzuur uit, verbond de kolf weer met de buis, die het koolzuur aanvoerde en begon te verwarmen, zoodra de waterstofontwikkeling ging verflauwen.

Na nog een tijdlang gekookt te hebben, perste ik, zooals boven beschreven werd, ± 25 cc. vloeistof naar buiten en onderzocht deze met zwavelwaterstof op antimonium.

Een drietal proeven heb ik op deze wijze uitgevoerd en ben steeds tot een volledige reductie gekomen: zwavelwaterstof gaf, zelfs na zeer lang inleiden, niet de geringste geel-kleuring.

Daar ik elk dezer proeven ook wenschte te gebruiken om te onderzoeken, hoe het met het neerslag

stond, dus of dit zink-vrij wordt afgescheiden, perste ik na volledige reductie steeds de vloeistof zooveel mogelijk uit de kolf, bracht er opnieuw lucht-vrij zoutzuur in en kookte, ten einde de overmaat zink in oplossing te brengen. Ook deze vloeistof werd overgeperst en het neerslag zoolang met lucht-vrij, verdund zoutzuur gekookt en gewasschen, tot al het zink verwijderd was. Ook bij dit wasschen bleek geen spoor antimonium in oplossing te gaan, zoodat deze proeven een bevestiging zijn van DITTE en METZNERS resultaat, dat antimonium in lucht-vrij zoutzuur practisch onoplosbaar is.

Om te constateeren, dat al het zink was verwijderd, werden de filtraten, waarin eerst zwavelwaterstof was geleid om op antimonium te zoeken, door koken van zwavelwaterstof bevrijd, geneutraliseerd met natriumhydroxyde en opnieuw met zwavelwaterstof behandeld.

Het in de kolf achtergebleven antimonium moest nu op zink worden onderzocht. De mogelijkheid lag namelijk voor de hand, dat zich legeeringen van zink en antimonium vormden, waaruit het zink niet meer met verdund zoutzuur kon worden verwijderd.

Om dit uit te maken, loste ik het gereduceerde metaal op in heldere, geconcentreerde zwavelnatriumoplossing en liet de ontstane sulfozoutoplossing een paar dagen staan om aan een eventueel ontstaand neerslag gelegenheid te geven zich af te zetten. Daarna onderzocht ik de ontstane zwarte vlokken, waarvan zich echter slechts een geringe hoeveelheid had

gevormd. Zij bleken steeds eenig koper, meer ijzer maar geen spoor zink te bevatten.

Met dit gunstig resultaat, waaraan echter nog geen beslissend karakter mocht worden toegekend, nam ik voorloopig genoegen en eindigde het onderzoek naar de zuiverheid van het neerslag, om mijn aandacht te schenken aan de antimoonwaterstof, die bij deze reductie van antimonium steeds optreedt.

Ik begon met het apparaat, dat ik tot nu toe gebruikt had, eenigszins te veranderen, ten eerste, door het uiteinde van de trechterbuis zeer fijn uit te trekken, zoodat men de zoutzure oplossing van $SbCl_3$ in kleine droppels en met willekeurige snelheid kon doen toevloeien en ten tweede, door nog een vierde buis door den caoutchouc stop te brengen, die driemaal rechthoekig omgebogen en verbonden was met een U-buis, gevuld met neutraal chloorcalcium. Deze buis stond in gemeenschap met een „MARSH-buis", d. w. z. met een buis van moeilijk smeltbaar Jena-glas, (inwendige diameter 7 m.m.), die op twee plaatsen sterk was uitgetrokken en aan haar vrij uiteinde in een fijne punt eindigde. Deze buis werd gedurende de reductie verhit en wel onmiddellijk vóór de vernauwde gedeelten. Zij diende natuurlijk om het antimonium, dat als waterstofverbinding ontwijkt, vast te leggen.

Twee verhittingsplaatsen bleken voldoende te zijn, daar zich in alle gevallen al het antimonium bij de eerste verhittingsplaats afzette en er bij de tweede geen waarneembare spiegel meer ontstond.

Gedurende de reductie streek een zeer langzame koolzuurstroom door het apparaat.

Na bleek, dat de hoeveelheid antimonium, die zich in de „MARSH-buis" afzet, dus ook de hoeveelheid antimonium, die als antimoonwaterstof vervluchtigt, sterk afhankelijk is van de snelheid, waarmee men de oplossing laat toevloeien, m. a. w. van de snelheid, waarmee de reductie wordt uitgevoerd. Naarmate men de oplossing langzamer laat toevloeien en meer verdund zoutzuur gebruikt (ook weer niet te verdund, anders treden basische zouten op!) wordt de hoeveelheid antimonium, die zich vervluchtigt, geringer. Toch blijft deze, ook al strekt men de reductie van ± 3 gram antimonium over ettelijke uren uit, eenige tienden van procenten bedragen, gelijk weging der „MARSH-buis" deed zien. Vooral bij het laatste gedeelte van iedere proef, als men onder koken de overmaat van het zink in oplossing moet brengen, heeft merkbare vermeerdering van de hoeveelheid antimonium in de „MARSH-buis" plaats.

Door de snelheid van de reductie alleen is dus deze fout niet weg te nemen of voldoende te verkleinen. Ik onderzocht nu, of men de antimoonwaterstof in de kolf kon doen ontleden door hierin een hoeveelheid scherp, door fluorwaterstofzuur geëtst kwartszand als katalysator te brengen.

De reductie werd thans niet in een kolf, maar in een 4 à 5 cm. wijde glazen buis uitgevoerd. Men bracht daarin het mengsel van gekorreld zink en

kwartszand en daarop nog een laagje van het laatste, zoodat het geheel een 5 à 6 cm. hooge laag vormde.

Verder liet ik de fijne opening van de trechterbuis midden in dat mengsel eindigen. Inderdaad bleek nu, dat zich, als weer 3 gram antimonium werden gereduceerd, en de vloeistof zeer langzaam toedruppelde, veel minder antimonium in de „MARSH-buis" afzette, dan bij de vroegere proeven. Toch bedroeg dit, blijkens de gewichtsvermeerdering van de „MARSH buis" nog $^1/_{30}$ %, dus te veel voor het gestelde doel. De reductie had hier meer dan 24 uur geduurd, de temperatuur was aanvankelijk die der omgeving geweest en geleidelijk opgevoerd tot 70 à 80°.

Hiermede staakte ik mijn pogingen om te trachten door wijziging van de voorwaarden der proef of door meer mechanische middelen, de vorming van antimoonwaterstof te beletten, of zeer gering te maken en begon chemische middelen voor dat doel te zoeken. STOCK [1]) geeft op, dat antimoonwaterstof door waterstofsuperoxyd en door stikstofoxyd gemakkelijk wordt geoxydeerd.

Ik beproefde eerst de oxydatie door waterstofsuperoxyd. Daarbij streek de ontwikkelde antimoonwaterstof, (gemengd met waterstof) benevens het doorgeleide koolzuur door twee spiraalwaschflesschen gevuld met 3 % hydroperoxydeoplossing (MERCK). Eerst daarachter volgde de droogbuis met chloor-

---

[1]) B. B. **37**,885 (1904).

calcium en daarop de „MARSH-buis". Nu bleek, als ik weer een reductie uitvoerde, dat de hoeveelheid metaal, die vervluchtigde, niet merkbaar minder was, dan wanneer ik waterstofsuperoxyde niet had tusschengeschakeld. Het hydroperoxyde bleek niet ingewerkt te hebben, want na afdampen der oplossing bleef niet de geringste hoeveelheid antimoonverbinding achter.

Daarna bracht ik in de waschflesschen niet 3 % maar 15 % hydroperoxyde-oplossing. Het resultaat was echter hetzelfde: het waterstofsuperoxyd had niet ingewerkt.

Ik nam nu mijn toevlucht tot het tweede oxydatiemiddel: stikstofoxyde. Dit middel had het voordeel, dat men de antimoonwaterstof in de kolf kon trachten te oxydeeren. De reductie werd nu niet in de rondbodemkolf uitgevoerd, maar in dezelfde buis, die voor de proef met het kwartszand gediend had en thans in een atmosfeer van stikstofoxyd. Dit gas werd bereid uit koper en salpeteruur, opgevangen in een oplossing van ferrochloride en uit deze vloeistof door zachte verwarming ontwikkeld. Ook dit middel bleek zonder vrucht: evenals vroeger begon zich onmiddellijk antimonium in de verhittingsbuis af te zetten.

Hiermede staakte ik het onderzoek van deze reductiemethode en ging over tot de volgende, die ik had leeren kennen, toen ik in den aanvang oriënteerende bepalingen omtrent verschillende reductiemethoden uitvoerde.

---

2. Reductie van antimonium in alkalische oplossing door natriumstanniet.

Voegt men bij een oplossing van $SbCl_3$ in overmaat natronloog een oplossing van tinoxyduulnatron, verkregen door tinchloruur eveneens met overmaat natriumhydroxyde in oplossing te brengen, dan zet zich bij verwarming spoedig een vlokkig neerslag van metallisch antimonium af. Het sterk reduceerende tinoxyduul-natron reduceert dus de antimoniumoplossing tot metallisch antimonium.

Deze reductie vindt alleen plaats, wanneer zoowel het tin, als het antimonium zich in alkalische oplossing bevinden. In zure vloeistoffen treedt zij niet in: $SbCl_3$ in zoutzure oplossing wordt door $SnCl_2$ in waterige of zoutzure oplossing niet gereduceerd.

Ik besloot na te gaan, of het mogelijk zou zijn deze reductie voor een atoomgewichtsbepaling te gebruiken.

Daartoe moesten de twee volgende punten worden onderzocht:

1°. of de reductie een volledige is;

2°. of het antimonium, dat afgescheiden wordt, zuiver, vrij van tin, is.

Bij het bereiden der alkalische antimoonoplossingen doen zich eigenaardige moeielijkheden voor, doordat zich in de aanvankelijk heldere vloeistoffen een gering neerslag vormt.

Zorgt men echter, dat steeds een voldoende

hoeveelheid wijnsteenzuur aanwezig is, dan krijgt men zonder eenige moeite oplossingen, die helder blijven, zoowel in de koude en aan de lucht, als in de warmte.

Ik bereidde de antimoonoplossingen steeds zóó, dat ik eerst het afgewogen antimoonoxyd met behulp van geconcentreerde wijnsteenzuuroplossing door verhitting voor het grootste deel in oplossing bracht, en daarna aan de nog heete vloeistof de loogoplossing toevoegde. Het nog onopgeloste antimoonoxyd lost dan zeer snel op bij het toevoegen der loog.

Ik gebruikte op 5 gram Sb_2O_3 20 gram wijnsteenzuur, opgelost in 60 cc. water en 50 cc. loogoplossing. (1 cc. bevatte $^1/_3$ gr. NaOH).

Ook aangaande de eigenschappen der alkalische tinoxyduul-oplossing moest ik mij in den aanvang eenigszins oriënteeren.

De overmaat loog moet daarin zeer aanzienlijk zijn, anders zet zich spoedig het kristallijne, blauwzwarte tinoxyduul af. Steeds is de oplossing eenigszins troebel, maar kan door filtreeren door een asbestprop volkomen helder worden gemaakt. Deze heldere oplossing van tinoyduulnatron kan gedurende eenige dagen zeer goed bewaard worden, mits in afgesloten flesschen, daar ze zuurstof absorbeert; zelfs verdraagt ze gedurende eenigen tijd verhitting, zonder dat een neerslag optreedt. Op den langen duur echter begint ze vlokken af te zetten. Dit is, volgens DAMMER [1]),

[1]) Handbuch der anorg. Chemie. Stuttgart 1894; II Band, 1. Theil, S. 657.

metallisch tin. Daarnaast ontstaat natriumstannaat. Het schijnt dus, dat deze oplossing zichzelf reduceert.

Ik bereidde van dit reductiemiddel nooit meer, dan voor één proef voldoende was. Het best leek mij de geconcentreerde waterige tinchloruuroplossing te voegen bij de heete, sterke loogoplossing. Het neerslag van $Sn(OH)_2$ lost dan snel (vooral bij roeren) in de overmaat loog op. Ik liet de vloeistof daarna, goed afgesloten, eenige uren staan en filtreerde dan eerst door een asbestprop het onopgelost geblevene af. De verhouding tusschen tinchloruur en loog, die ik steeds gebruikte, was de volgende: 17 gram $SnCl_2$. 2 aq. werden opgelost in $\pm$ 25 cc. water en gevoegd bij 80 cc. loog (1 cc. daarvan bevatte $^1/_3$ gr. NaOH). Deze hoeveelheid tin gebruikte ik steeds om 5 gram Sb_2O_3 te reduceeren.

Eerst nadat dit alles door voorloopige proeven was vastgesteld, kon ik mij met het reductieproces zelf gaan bezighouden, ten einde de beide (blz. 78) gestelde vragen te beantwoorden. Daar ik mij voorstelde bij iedere proef zoowel de vloeistof op antimonium, als het neerslag op tin te onderzoeken, was een quantitatieve scheiding van beide steeds noodzakelijk. Bevreesd voor oxydatie aan de lucht van het gereduceerde, zeer fijn verdeelde antimonium, besloot ik ook deze reducties in een indifferente atmosfeer uit te voeren. Koolzuur was hier in verband met de sterk alkalische vloeistoffen niet bruikbaar; daarom besloot ik het geheele proces, zoowel de reductie, als het daarop

volgend uitwasschen van het neerslag in een waterstofatmosfeer te doen plaats hebben.

De waterstof werd ontwikkeld uit arseen-vrij, gegranuleerd zink en zuiver zoutzuur; het gas stroomde door twee spiraalwaschflesschen, gevuld met kaliumpermanganaatoplossing om eventueel aanwezige sporen arseenwaterstof tegen te houden en streek daarna, om het van sporen zuurstof te bevrijden, over een dichtineengewonden rol kopergaas, die in een buis van moeielijk smeltbaar glas in een elementairoven sterk werd verhit. Daarna bereikte de waterstof de apparaten, die voor de

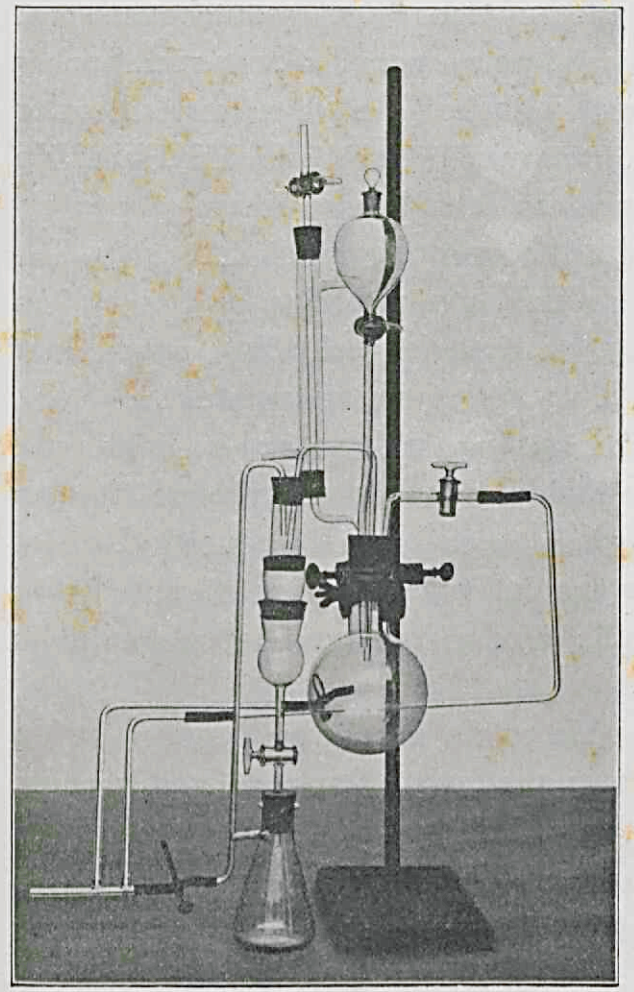

Fig. 1.

reductie dienden. Figuur 1 geeft dit gedeelte van het toestel weer.

De reductie werd uitgevoerd in een rondbodemkolf van Jena-glas; deze had een inhoud van ± 500 cc. en was afgesloten door een caoutchouc stop, waarin gaten geboord waren voor: 1°. een rechthoekig omgebogen glazen kraanbuis; 2°. een korten koeler volgens WEIGEL, waarvan het boveneinde van de koelbuis eveneens van een glazen kraan was voorzien; 3°. een glazen kraantrechter en 4°. een rechthoekig omgebogen buis, die tot bijna op den bodem van de kolf reikte en deze in verbinding bracht met het apparaat, links in de figuur voorgesteld.

Dit is eigenlijk niets anders, dan een kroes volgens GOOCH, die door middel van een caoutchouc ring op een glazen filtreerbuis met kraan is bevestigd. Het geheel sluit door middel van een caoutchouc stop op een zuigflesch, die met een waterstraalluchtpomp in verbinding staat.

Aan de bovenzijde is de kroes van GOOCH voorzien van een glazen buis ter lengte van ± 8 en ter wijdte van ± 2 cm. Deze buis sluit aan haar ondereinde door middel van een gummiring op de kroes, terwijl zij aan het andere uiteinde een dubbel doorboorde caoutchouc stop draagt. Door de rechtsche boring in deze is het rechthoekig omgebogen uiteinde van de sub 4 beschreven buis gebracht. Door de andere opening van deze stop loopt een driemaal rechthoekig omgebogen glazen buis. Deze is door middel van

een kort stuk caoutchouc slang verbonden met een glazen buis van den vorm van een dubbel ⊤ stuk. Het vrije deel van de caoutchouc verbinding kan door een klemkraan worden afgesloten. De eene tak van deze dubbele ⊤ buis, die, welke zich het dichtst bij de zooeven vermelde kraan bevindt, brengt een verbinding teweeg met de kraanbuis, die door de stop van de rondbodemkolf is gebracht, terwijl de tweede tak door middel van een kort stuk caoutchouc slang, dat door een schroefkraan afgesloten kan worden, en voorts door een lange glazen buis in verbinding staat met twee flesschen, die de waschvloeistof bevatten.

Deze flesschen, van 2 L. inhoud, zijn van onderen getubuleerd en daar voorzien van afvoerbuizen, die elk door middel van een kraan kunnen worden afgesloten. De flesschen zijn zóó hoog geplaatst, dat de uiteinden dezer afvoerbuizen door korte caoutchouc verbindingen in gemeenschap kunnen worden gesteld met de koelbuis van den koeler, die zich op de rondbodemkolf bevindt. Deze twee flesschen zijn overigens als waschflesch ingericht en met elkaar verbonden.

Het in de figuur horizontaal geteekende deel der dubbele ⊤ buis staat ten slotte met de buis met kopergaas, die in den elementairoven ligt, in gemeenschap.

De werking van dit apparaat is de volgende. De waterstofstroom kan door regeling der schroefkraan in twee deelen worden gesplitst. Het eene deel gaat door de flesschen met waschvloeistof en maakt deze

dus lucht-vrij, terwijl de rest van de waterstof òf, zoo de kraan van de buis onder 1 beschreven, gesloten en de knijpkraan geopend is, door de kroes van Gooch en vervolgens door de reductiekolf stroomt en daar de lucht verdringt, òf, zoo juist omgekeerd, de knijpkraan gesloten en de kraan van de sub 1 beschreven buis geopend is, na sluiting der kranen van koeler en trechter, vloeistof uit de kolf in de kroes perst. Deze vloeistof wordt dan door de asbest gefiltreerd en stroomt helder in de zuigflesch.

Door gebruik van dit apparaat was ik dus niet alleen in staat gesteld om de reductie in een waterstofatmosfeer uit te voeren, maar tevens om het neerslag met lucht-vrije vloeistof in die atmosfeer uit te wasschen.

Als waschvloeistof gebruikte ik normale natronloog.

Ik voerde mijn proeven nu op de volgende wijze uit: de antimoonoplossing, bereid op de boven beschreven wijze (blz. 79), werd door den trechter in de rondbodemkolf gebracht en evenals de loog, die als waschvloeistof dienen moest, gedurende eenige uren met lucht-vrije waterstof behandeld. Natuurlijk kon de doorstrijkende waterstof door de kraan van den trechter of door die van den koeler ontwijken. Nu werd de oplossing, terwijl de waterstofstroom steeds doorging, tot ruim 100° verhit in een bad van kokende soda-oplossing en daarna voegde men de heldere stannietoplossing, eveneens door den trechter toe. Onmiddellijk treedt dan de reductie in: de vloei-

stof wordt eerst bruin, dan zwart en spoedig zet zich het gereduceerde antimonium vlokkig op den bodem van de kolf af. Na ongeveer een uur is het neerslag volkomen bezonken, de bovenstaande vloeistof volmaakt helder en de reductie geeindigd. Ik liet dan de kolf tot ± 25° afkoelen en begon daarna de bovenstaande vloeistof met behulp van den waterstofdruk over te persen in de kroes van Gooch. Door met een waterluchtpomp de lucht onder de kroes te verdunnen, kon ik het filtreeren vrij snel doen plaats hebben. Ik zorgde steeds zoo weinig mogelijk van het neerslag op te roeren en dus eveneens zoo weinig mogelijk daarvan in de kroes te brengen. De afloopende vloeistof was steeds volmaakt helder. Daarna begon het uitwasschen van het antimonium, tot geen spoor tin meer in het filtraat met zwavelwaterstof, na aanzuren met zwavelzuur, kon worden aangetoond. Ik bracht daartoe iederen keer ± 250 cc. van de normale natronloog, die in de hoog geplaatste flesch aanwezig was (en door welke steeds rijkelijk waterstof heenborrelde) op de vroeger beschreven wijze, zonder haar met lucht in aanraking te laten komen, in de kolf. Het toestroomen werd mogelijk gemaakt door de kraan van den trechter te openen. Als de loog in de kolf was, werd zij een oogenblik flink omgeschud en nadat het neerslag zich weer had afgezet, werd op volkomen dezelfde wijze de vloeistof door het asbest van de kroes geperst. Dit proces werd, zoooals ik boven zeide, voortgezet, tot alle tin weg-

gewasschen was, hetgeen meestal zeer lang duurde: ± vijftien malen wasschen bleek steeds noodzakelijk. Deze wijze van uitvoering der proef was slechts een voorloopige. Zoo deze reductie bruikbaar gebleken ware voor een atoomgewichtsbepaling, dan zouden de definitieve bepalingen in een toestel van geheel andere constructie hebben moeten worden uitgevoerd, in een toestel, zóó ingericht, dat het geheele neerslag gemakkelijk in een kroes kon worden verzameld. Dit was bij de door mij gebruikte inrichting zeker niet mogelijk, maar ook niet noodig.

Verder zou bij de eigenlijke bepalingen, nadat met loog al het tin weggewasschen was, deze loog op haar beurt met lucht-vrij water en dit ten slotte met lucht-vrijen alcohol en deze weer door aether moeten worden verdrongen, waarna ten slotte het neerslag van metallisch antimonium na voorafgaande droging, gewogen had moeten worden. Voor de beantwoording der gestelde vragen kon men er echter mede volstaan het neerslag door wasschen met loog volkomen tin-vrij te maken en daarna de verzamelde filtraten op antimonium en het neerslag, dat voor het grootste gedeelte in de kolf was achtergebleven, maar voor een deel ook in de kroes was overgeperst, op tin te onderzoeken.

Als reactie op antimonium gebruikte ik de reactie van FRESENIUS,[1]) zooals die door DRAGEN-

---

[1]) FRESENIUS Zeitschr. für analyt. Chem. 1,444 (1862).

DORFF [1]) beschreven wordt. Zij bestaat hierin, dat de antimoonoplossing met een stukje zink en een paar droppels zoutzuur op blank platina wordt gereduceerd, waarbij zich het antimonium als een fluweelzwarte vlek [2]) of, zoo slechts sporen aanwezig zijn, als een bruine vlek of ring op het platina afzet. Deze reactie is zeer gevoelig; de grens ligt ongeveer bij 1 op 30000. Zijn vrij groote hoeveelheden antimonium aanwezig, dan treedt de vlek onmiddellijk op, terwijl, als slechts zeer geringe sporen aanwezig zijn, de bruine ring eerst na ongeveer een kwartier zichtbaar wordt. Zij heeft verder het groote voordeel, dat ze door tin en arsenicum niet gestoord wordt: arsenicum ontwijkt als arseenwaterstof en tin wordt eveneens metallisch gereduceerd, doch zet zich niet op het platina af, maar als een sponsachtige massa om het zink heen.

Daar ik in de filtraten het antimonium te midden van zeer veel tin moest opsporen, bezat de beschreven methode door deze eigenschap voor mij groote voordeelen. Vóór ik deze reactie echter als criterium op de aanwezigheid van antimonium in gebruik nam, heb ik mij vooraf van haar bruikbaarheid, in het bijzonder onder de omstandigheden, waaronder ik haar moest aanwenden, overtuigd. Ik ging eerst na, of

---

[1]) Gerichtlich chemische Ermittelung von Giften, 3te Aufl. Göttingen 1888. S. 407.

[2]) STOCK. Zie noot bldz. 70.

het tinchloruur, dat ik gebruikte, antimoon-vrij was. Ik loste daartoe 17 gr. van dit praeparaat (een dergelijke hoeveelheid werd bij iedere proef gebruikt, daar ik steeds 5 gram Sb_2O_3 reduceerde) in ± 20 cc. gedistilleerd water op in een blank platinaschaaltje van ruim 20 cc. inhoud, voegde een paar droppels zoutzuur toe, en legde in deze oplossing een stukje arseen-vrij zink. Ook na zeer lang staan bleef het platina volkomen blank.

Daarna deed ik dezelfde proef weer, maar voegde 1 cc. eener antimoontrichloride oplossing toe, die 0,5 mgr. antimonium per cc. bevatte. Na eenigen tijd begon een lichtbruine ring op te treden en na ruim een half uur was het geheele schaaltje met een lichtbruine, maar zeer goed waarneembare laag overtrokken. Eenige malen heb ik deze proef herhaald, zoowel met het tinchloruur alleen, als na toevoeging van de genoemde hoeveelheid antimonium; steeds kreeg ik hetzelfde positieve resultaat. Ik besloot daaruit, dat ik deze reactie voor mijn doel zeer goed kon gebruiken.

Om nu het antimonium in de alkalische filtraten aan te toonen, werden deze eerst gedeeltelijk op het waterbad ingedampt, daarna met zwavelzuur aangezuurd en met zwavelwaterstof volkomen neergeslagen. De afgescheiden sulfiden werden afgefiltreerd en opgelost in sterk zoutzuur. Nadat de overmaat van dit zuur op het waterbad voor het grootste deel afgedampt was, werd de oplossing, als bij de voorafgaande

proeven ± 20 cc., in hetzelfde platinaschaaltje met zink gereduceerd.

Bij iedere proef kreeg ik een zeer sterke antimoonvlek, een teeken, dat de reductie niet volkomen was geweest.

Dit zelfde resultaat vond ik, ook al ging ik van een ander antimoonoxydpraeparaat uit, of al nam ik een nog grooter overmaat van tinoxyduulnatron, of al zette ik de verhitting langer door, alvorens met het affiltreeren te beginnen.

Zooals ik reeds opmerkte, reduceerde ik steeds bij iedere proef 5 gram antimoontrioxyd, hetgeen overeenkomt met ruim drie gram antimonium. Nu eischt de theorie voor de reductie van ± 5 gram antimoonoxyd ongeveer 12 gram $SnCl_2$. 2 aq. Meestal gebruikte ik 17 gram $SnCl_2$. 2 aq., maar liet die hoeveelheid varieeren tusschen 15 en 24 gram. Steeds vond ik echter hetzelfde resultaat: *onvolledige* reductie.

Een vijftal malen heb ik dit resultaat teruggevonden en het schonk mij de overtuiging, dat ook deze reductie niet tot uitvoering eener atoomgewichtsbepaling kon worden gebruikt.

Nu de eerste der gestelde vragen: nml. die aangaande de totale reductie, ontkennend moest worden beantwoord, heb ik mij niet in bijzonderheden met de tweede vraag: of het neerslag na uitwaschen nog tin bevat, beziggehouden. Wel heb ik eenige voorstudies over een methode om dit uit te maken, uitgevoerd, maar het is hier niet de plaats deze en de resultaten daarvan mee te deelen.

Aan het eind van de studie der bovenbeschreven reductie-methoden geef ik een kort overzicht van de daarbij verkregen resultaten:

1°. de reductie van antimoontrichloride in zoutzure oplossing kan niet als methode voor atoomgewichtsbepaling dienst doen, daar de hoeveelheid antimoonwaterstof, die bij dit proces ontstaat, wel verkleind kan worden, door namelijk de snelheid der reductie te verminderen, maar noch door mechanische, noch door chemische invloeden tot nul kan worden gereduceerd.

2°. de reductie van antimonium uit zijn alkalische oplossingen door middel van natriumstanniet is evenmin voor het gestelde doel geschikt, daar het metaal niet volledig kan worden afgescheiden.

Nu ook deze tweede reductie-methode ongeschikt gebleken was als methode voor een atoomgewichtsbepaling en ik geen andere analytische processen, die door vroegere onderzoekers nog niet voor dat doel waren gebruikt, en die voor een zorgvuldige voorstudie in aanmerking kwamen, wist te vinden, besloot ik het onderzoek van BONGARTZ, dat, zooals ik in het eerste hoofdstuk[1]) vermeldde, op vele plaatsen zeer onvoldoende leek, maar toch nog onder de beste onderzoekingen op dit gebied wordt gerangschikt, aan een kritisch onderzoek te onderwerpen.

---

[1]) Zie bldz. 39.

DERDE HOOFDSTUK.

Kritisch onderzoek van de atoomgewichtsbepaling van BONGARTZ.[1])

Wat de door dezen onderzoeker gevolgde methode, alsmede de wijze van uitvoering daarvan betreft, verwijs ik naar het overzicht in het eerste hoofdstuk[2]) gegeven.

Metallisch antimonium, langs electrischen weg bereid, wordt door BONGARTZ als uitgangspunt voor de atoomgewichtsbepaling gekozen. Aangezien DITTE en METZNER op de oxydabele eigenschappen van antimonium in 't algemeen hadden gewezen en ik gelegenheid had gehad den invloed van zuurstof, dus van oxydatie, in 't bijzonder op het uit de sulfozouten door electrolyse afgescheiden metaal te leeren kennen,[3]) besloot ik in de eerste plaats na te gaan, of het metaal, bereid volgens de door BONGARTZ gevolgde methode, als zuurstof-vrij mocht worden beschouwd.

Ik heb te dien einde een hoeveelheid antimonium bereid, geheel volgens de voorschriften van dezen

---

[1]) B. B. **16**, 1942 (1883).
[2]) Bldz. 38.
[3]) Bldz. 63.

onderzoeker, en daarna dit metaal door verhitten in een waterstofstroom, geheel op dezelfde wijze, als ik dit vroeger had gedaan, op zuurstof onderzocht.

Ik begon, evenals BONGARTZ, zeer zuiver antimoontrichloride te bereiden. Daartoe werd uitgegaan van het zuiverste praeparaat, dat KAHLBAUM in den handel brengt, een materiaal, dat, met zwavelnatriumoplossing in oplossing gebracht, ook na lang staan geen spoor van zwarte vlokken afzet, dus, afgezien van eventueel aanwezig arsenicum en tin geen vreemde zware metalen bevat. Ik onderwierp dit trichloride vier malen aan gefractioneerde distillatie. Bij iedere distillatie werd het eerste achtste deel, dat overging, als waardeloos ter zijde gezet, en steeds eindigde ik de distillatie als eveneens nog ongeveer een achtste deel in de kolf aanwezig was. Het geheele apparaat was uit glas vervaardigd, zoodat het trichloride niet door organische stof van kurken of dergelijke verontreinigd kon worden (hetgeen bij dit praeparaat zeer te vreezen is, daar een spoor organische stof een groote hoeveelheid antimoontrichloride donker kleuren kan). De eerste distillatie kon onder gewonen druk worden uitgevoerd; bij de volgende was dit niet meer mogelijk, daar heftig stooten optrad. Daarom zoog ik door een capillair lucht door de kokende vloeistof en voerde de distillatie uit onder een druk van $\pm$ 70 mm. In die gevallen werd het distillaat opgevangen in een vakuum-ontvanger volgens BRÜHL.

Uitgaande van 2 KG. antimoontrichloride (KAHLBAUM)

hield ik na de vierde distillatie ruim 400 gram over. Gesmolten, vormde dit praeparaat een schoone, volkomen kleurlooze, sterk lichtbrekende vloeistof. Het werd bij hoeveelheden van 40 gram in een geconcentreerde oplossing van ammoniumsulfhydraat door digereeren opgelost. Deze ammoniumsulfhydraatoplossing werd verkregen door zuivere ammonia liquida te verzadigen met zwavelwaterstofgas. Dit laatste werd ontwikkeld uit zwavelijzer en zuiver zoutzuur en door twee spiraalwaschflesschen, gevuld met natriumsulfhydraatoplossing, gewasschen om eventueel aanwezige arsenicumverbindingen tegen te houden.

De zoo verkregen sulfozoutoplossing van antimonium werd in een grooten glazen bak met evenwijdige wanden geëlectrolyseerd (spanning 4 Volt; stroomdichtheid 0,002 Amp. cm.^{2}; temperatuur die der omgeving). Twee stukken platinablik, evenwijdig aan elkaar in de vloeistof opgehangen, vormden de kathode, terwijl een platinareep, midden tusschen deze beide in de vloeistof hangende, als anode dienst deed.

Zonder toevoeging van reductiemiddel voor het ontstaande polysulfide is de vloeistof op verre na niet antimoon-vrij te krijgen. Een gedeelte van het antimonium werd zonder een dergelijk reductiemiddel afgescheiden en na afspoelen met water van de aanhangende vloeistof, eerst met alcohol en daarna met aether gewasschen. Nadat het metaal met de kathode bij $\pm$ 80° was gedroogd, werd het met een glazen spatel daarvan verwijderd. Het grootste deel van

het metaal werd echter in tegenwoordigheid van cyaankalium afgescheiden en op dezelfde wijze behandeld.

Het metaal zette zich gedeeltelijk in den vorm van lamellen op de kathode af, gedeeltelijk echter viel het als een zwarte, vlokkige massa op den bodem van den glazen bak.

Daar BONGARTZ opgeeft, dat zijn metaal zich in den vorm van lamellen afzette, bewaarde ik beide vormen gescheiden, maar aangezien hij niet vermeldt, of hij het metaal mèt afzonder reductiemiddel afscheidde, bewaarde ik de monsters van het onder beide omstandigheden afgezette metaal afzonderlijk, om ze later elk op zich zelf te onderzoeken.

Het op deze wijze verkregen metaal werd door smelten met zuivere, water-vrije soda in porceleinen kroëzen in een PERROT-oven, van zwavel bevrijd. Na afweken met water werd de regulus een half uur met zoutzuur verwarmd, daarna afgewasschen, met zeezand afgeschuurd en ten slotte bij 110° gedroogd.

Zulk metaal diende in fijn gepoederden toestand BONGARTZ tot uitgangsmateriaal. Ik moest het dus in dien toestand op zuurstof onderzoeken.

Het apparaat, dat tot dit onderzoek op zuurstof diende, was in beginsel gelijk aan het op bldz. 60 beschrevene.

De waterstof werd hier echter door electrolyse van een 25 % natronloogoplossing ontwikkeld.

Figuur 2 stelt het gebruikte waterstofapparaat voor. In een cylindervormig, glazen vat (batterijglas) gevuld met natronloogoplossing, hangen aan stevige nikkel-

draden twee cylindervormige electroden van nikkelblik. Beide electroden zijn, doordat ze omgeven zijn door

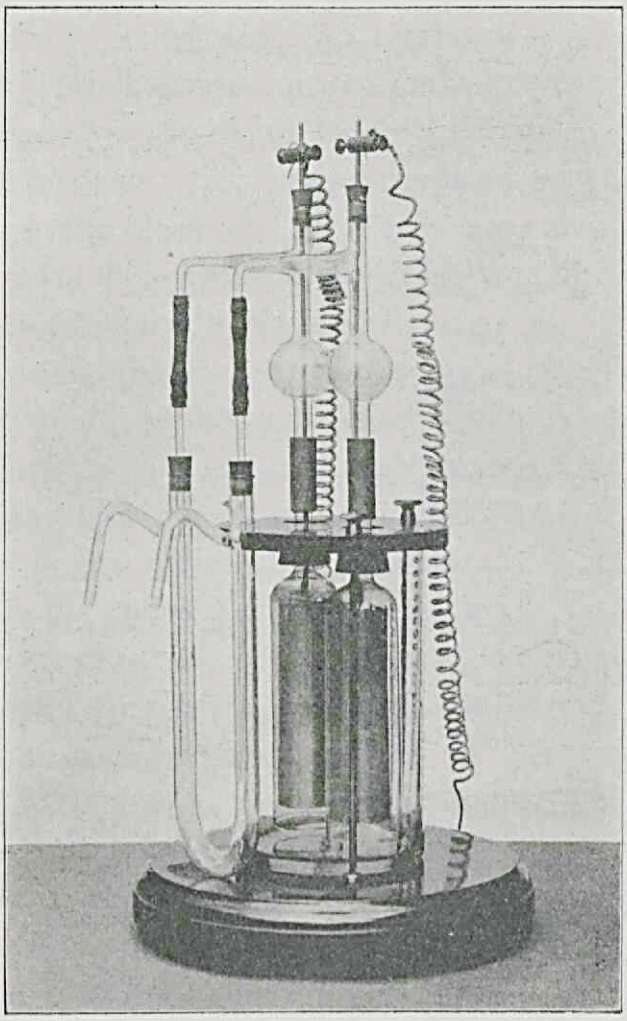

Fig. 2.

glazen buizen, volkomen van elkaar gescheiden, zoodat de zich ontwikkelende zuurstof en waterstof afzonderlijk worden afgevoerd. Een U-buis, gevuld met kwik, die

de gassen doorlaat, alvorens ze naar buiten treden, dient als drukregulator. Ten einde een geregelden waterstofstroom te krijgen, verbond ik aan de afvoerbuis voor de waterstof nog een lange, eenige malen heen en weer gebogen, zeer nauwe capillaire glazen buis.

De op deze wijze ontwikkelde waterstof streek, om eventueel aanwezige sporen van zuurstof tegen te houden, over een ± 80 cm. lange rol kopergaas, die in een buis van moeielijk smeltbaar Jena-glas in een elementairoven sterk werd verhit. Deze buis was aan beide zijden uitgetrokken, zoodat ze eenerzijds op de bovengenoemde capillaire buis paste, anderzijds op de tuben der U-buizen, die gevuld waren met puimsteen, gedrenkt met sterk zwavelzuur, dienende om alle vocht tegen te houden. Van deze drie U-buizen was de achterste iets kleiner, dan de beide anderen; zij diende als contrôleapparaat (ik noem deze A). Aan de uiteinden was zij niet door kurken afgesloten, maar dichtgesmolten. Achter dit droogsysteem volgde de buis, waarin het antimonium moest worden onderzocht. Ook deze buis werd in een ongeveer 50 cm. langen elementairoven verhit; zij had een inwendigen diameter van ± 20 mm. Aan de naar de U-buizen gekeerde zijde was ze afgesloten door een caoutchouc stop, om het inbrengen van een porceleinen schuitje met gepoederd antimonium mogelijk te maken; aan de andere zijde was ze zóó ver uitgetrokken, dat ze paste op de tuben der U-buizen, die, gevuld met hetzelfde droogmiddel, als de zoo juist beschrevene, dienen

moesten om eventueel uit het te onderzoeken metaal door reductie gevormd water tegen te houden. Ook deze buizen waren drie in getal (B, C en D), waarvan de laatste (D) als contrôlebuis diende. Zij waren alle aan de boveneinden dichtgesmolten. Ten slotte diende een achter D geplaatste U-buis, gevuld met hetzelfde droogmiddel, om vocht uit de atmosfeer tegen te houden.

Ik begon, evenals bij het onderzoek op bldz. 61 en vv. beschreven, „blinde" proeven uit te voeren. Deze werden op volkomen dezelfde wijze ingericht, als daar werd uiteengezet, zoodat ik voor bijzonderheden aangaande de uitvoering naar de bovengenoemde plaats kan verwijzen. De buis, waarin het antimonium moest worden verhit, werd nu echter niet gewogen; men bracht er twee porceleinen schuitjes in.

Ik geef in de onderstaande tabel de resultaten van een drietal dergelijke „blinde" proeven weer.

Nummer der proef.	Gewichtsverandering in mgr. van A	B	C	D
1	+ 0.3	0.0	+ 0.3	— 0.5
2	0.0	— 0.4	— 0.4	+ 0.1
3	— 0.1	+ 0.3	+ 0.1	0.0

De resultaten dezer „blinde proeven leken mij bevredigend genoeg om met de definitieve proeven een begin te maken.

De wijze van uitvoering van elke proef was als volgt:

Nadat de gewogen contrôlebuis A was ingeschakeld, werd de buis, waarin het antimonium moest komen te liggen, terwijl er een langzame waterstofstroom door streek, gedurende ruim twee uur sterk uitgegloeid. (Bij deze alsook bij de „blinde" proeven ontwikkelde ik de waterstof met behulp van een accumulatorenstroom van 2 Amp.) Daarna liet ik de buis, terwijl steeds waterstof werd doorgevoerd, afkoelen en bracht vervolgens twee porceleinen schuitjes, gevuld met het fijngepoederde antimonium, in de buis. Door middel van een koperdraad, die van een haak voorzien was, deed ik de schuitjes in de buis omkantelen en spreidde het metaal zooveel mogelijk uit. De schuitjes liet ik in de buis liggen. Bij iedere proef werd ± 20 gram antimonium gereduceerd. Daarna werd de buis weer met de caoutchouc stop, die de aanvoerbuis voor de waterstof doorliet, gesloten en gedurende een à twee uur werd nu waterstof doorgeleid om de lucht uit de buis te verdrijven. Dan werden de gewogen buizen B, C en D ingeschakeld en kon met de verhitting van het antimonium een aanvang worden gemaakt.

Bij elke proef trad een geringe watervorming op, zichtbaar door de vorming van zeer kleine waterdroppeltjes op den wand van het uitgetrokken deel van de buis. Dit water werd door zachte verwarming in de U-buizen overgedreven. De verhitting van het metaal werd een paar uur voortgezet, waarbij men de temperatuur niet tot het smeltpunt van het antimonium opvoerde.

Ik deel hier de resultaten van een vijftal proeven mede:

Nummer der proef.	Gewicht v/h antimonium in grammen.	Gewichtsverandering in mgr. van A	B	C	D
4	22.8007	+0.3	+25.8	+0.5	−0.1
5	21.3802	0.0	+17.7	0.0	+0.4
6	16.1474	+0.1	+13.4	+1.0	−0.2
7	27.0054	0.0	+17.2	0.0	+0.2
8	19.2916	+0.4	+18.4	−0.2	0.0

In de proeven 4, 5, 6 en 7 was het onderzochte metaal onder toevoeging van cyaankalium aan de sulfozout-oplossing afgescheiden. Terwijl het metaal van proef 4 en 5 zich bij de electrolyse in den vorm van lamellen had afgezet, had zich het materiaal, dat in de proeven 6 en 7 werd gebruikt, daarentegen als een zwart, vlokkig neerslag afgescheiden. Het metaal, dat in proef 8 onderzocht werd, was zonder eenig reductiemiddel door de polysulfiden bereid en had zich kristallijn afgezet.

Het resultaat van elk dezer proeven was dus, *dat het metaal, door* Bongartz *als uitgangspunt voor de atoomgewichtsbepaling gebruikt, niet zuiver antimonium is, daar het, in een waterstofstroom verhit, tot watervorming aanleiding geeft; de hoeveelheid gevormd water is ongeveer gelijk aan* $^1/_{10}$ % *van het gewicht van het onderzochte metaal.*

Ik aarzelde op grond van deze proeven de watervorming toe te schrijven aan oxydatie van het metaal.

Het in de droogbuizen opgevangen water kon, geheel of gedeeltelijk, vocht zijn, dat het metaal gedurende het poederen op zijn oppervlak verdichtte en later vasthield. Of het een of het ander de oorzaak was, het vastgestelde feit verandert niets aan de conclusie, dat, zoo geen bijzondere voorzorgen genomen worden, het antimonium onder deze omstandigheden bereid, onzuiver is.

Daar BONGARTZ nu geen bijzondere maatregelen vermeldt, is er alle reden om aan te nemen, dat het metaal, waarvan hij is uitgegaan, niet voldeed aan de eischen, die de aard van het vraagstuk stelt.

Om uit te maken, of hier aan oxydatie, dan wel aan hygroscopische werkingen moest worden gedacht, voerde ik nog eenige proeven uit. Ik reduceerde als bij de boven beschreven proeven ± 20 gram van het fijngepoederde metaal, volgens BONGARTZ bereid, bracht het na volkomen afkoeling in een waterstofatmosfeer in twee porceleinen schuitjes en liet deze eenige dagen in een exsiccator staan, waarin zich phosphorpentoxyd bevond. Daarna bracht ik het metaal weder in de buis en onderzocht het opnieuw op zuurstof.

Ook nu deed zich hetzelfde verschijnsel voor: een geringe watervorming, wederom ± $^1/_{10}$ % van het gewicht van het antimonium, trad reeds bij het begin der verhitting op.

De volgende getallen geven de resultaten dezer proeven weer.

Nummer der proef.	Gewicht v/h antimonium in grammen.	Gewichtsverandering in mgr. van A	B	C	D
9	19.3846	+ 0.2	+ 17.4	+ 0.4	0.0
10	18.7953	— 0.3	+ 16.7	— 0.1	0.0

Onder deze omstandigheden meen ik, dat de mogelijkheid tot het aannemen van hygroscopische invloeden was buitengesloten en leid uit de resultaten dezer laatste proeven af, *dat het metaal, door* BONGARTZ *gebruikt, oxydhoudend is geweest.*

Na deze principiëele fout, die echter desnoods als correctie in rekening zou kunnen worden gebracht, in BONGARTZ' werk te hebben aangetoond, had ik van een verder kritisch onderzoek kunnen afzien, te meer, daar, zooals ik in het eerste hoofdstuk [1]) vermeldde, de door hem gebruikte methode te samengesteld is, dan dat zij voor een atoomgewichtsbepaling navolging verdient. Toch heb ik nog onderzocht, in hoeverre de fouten, die verbonden zijn aan de bepaling van zwavelzuur als bariumsulfaat [2]), zich ook onder gunstige voorwaarden van uitvoering, nog doen gevoelen.

Daar BONGARTZ ook bij dit gedeelte van zijn onderzoek geen bijzondere voorzorgen of correcties vermeldt, zoo lag de onderstelling voor de hand, dat

---

[1]) Bldz. 40.

[2]) Bldz. 40.

dergelijke fouten bij zijn onderzoek een grooter rol hebben gespeeld, dan onder de omstandigheden, waaronder ik ze in studie nam.

Het is een algemeen bekend feit, dat bariumsulfaat de eigenschap bezit bij het neerslaan allerlei zouten uit de oplossing, waarin het zich vormt, mee te slepen.

Vooral chloorbarium, in het algemeen chloriden, kan onder bepaalde omstandigheden sterk worden geoccludeerd. Deze eigenaardigheid van het bariumsulfaat is reeds lang bekend en het is zeker hoogst bevreemdend, dat BONGARTZ aangaande deze bron van fout niets mededeelt.

Verschillende voorschriften zijn in den loop van den tijd gegeven om deze occlusie te verminderen of, na weging van bariumsulfaat, als correctie in rekening te brengen. FRESENIUS' [1]) voorschrift om het gegloeide en gewogen bariumsulfaat door digereeren met zoutzuur van de ingesloten zouten te bevrijden voert niet geheel tot het gewenschte doel.

RICHARDS en PARKER [2]) geven een ander middel aan, dat wel in staat stelt al het ingesloten chloor te bepalen. Zij smelten het gewogen bariumsulfaat met soda en bepalen in het waterige uittreksel van de gesmolten massa het chloor.

In de aangehaalde verhandeling bestudeeren de genoemde onderzoekers de occlusie van bariumchloride

---

[1]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 6te Aufl. Braunschweig 1875. Bd. I. S. 392.

[2]) Zeitschr. für anorg. Chem. **12**,413 (1896).

in bariumsulfaat, als dit uit zwavelzuuroplossingen wordt neergeslagen. Het gevonden chloor moet dus bij hun onderzoek op chloorbarium worden omgerekend en van het gewicht van het gevormde bariumsulfaat worden afgetrokken.

Een nog eenvoudiger methode om de ingesloten hoeveelheid chloorbarium te bepalen, geven HULETT en DUSCHAK [1]) aan. Zij lossen onder verwarming het gewogen bariumsulfaat op in sterk zwavelzuur en drijven door middel van een luchtstroom het gevormde zoutzuur over in bekende hoeveelheden zilvernitraatoplossing van bekende sterkte. Door terugtitratie van de overmaat zilvernitraat kan de uitgedreven hoeveelheid chloor worden bepaald en deze, op chloorbarium omgerekend, geeft het bedrag aan geoccludeerd chloorbarium.

Volgens deze methode stelde ik mij voor ook hier het chloorbarium te bepalen. Het plan was eenige volledige bepalingen geheel volgens de methode van BONGARTZ uit te voeren en het ten slotte verkregen bariumsulfaat te onderzoeken.

Afgewogen hoeveelheden van het antimonium, bereid op de door BONGARTZ gevolgde wijze, werden onder verwarming in geconcentreerde zwavelkaliumoplossing opgelost. Het metaal was vóór het afwegen gereduceerd in waterstof en daarna onmiddellijk in kleine, goed sluitende weegfleschjes gebracht en snel

---

1) Zeitschr. für anorg. Chem. **40**,196 (1904).

gewogen. De zwavelkaliumoplossing was verkregen door zwavelwaterstofgas, ontwikkeld uit zuiver zoutzuur en zwavelnatriumoplossing en gewasschen door natriumsulfhydraatoplossing, te leiden in een sterke oplossing van kaliumhydroxyde (pro analysi MERCK). Zoodra het metaal opgelost was, werd de vloeistof verdund met water, verzadigd met op dezelfde wijze bereide zwavelwaterstof en vervolgens voorzichtig ontleed met zuiver verdund zwavelzuur. Het afgescheiden antimoonsulfide, sterk verontreinigd met zwavel en pentasulfide, werd afgefiltreerd en met koolzuurhoudend water [1]) uitgewasschen, tot geen zwavelwaterstof of zwavelzuur meer in het filtraat kon worden aangetoond.

Nadat het neerslag oppervlakkig was gedroogd, werd het met het filter in het ontledingsapparaat gebracht. Dit was vrijwel gelijk aan datgene, hetwelk CLASSEN [2]) voor dit doel heeft aanbevolen. Door de caoutchouc stop, die een rondbodemkolf afsluit, reikt de koelbuis van een kortèn bolkoeler, de buis van een kraantrechter en een aanvoerbuis voor waterstof. Het ondereinde van deze laatste buis loopt tot nagenoeg op den bodem door. De gebruikte waterstof werd weer met het in fig. 2 beschreven apparaat ontwikkeld en van sporen zuurstof bevrijd. Het boveneinde van de buis van den bolkoeler staat door middel van een glazen buis in gemeenschap met de absorp-

[1]) Proc. Amer. Acad. **13**,15 (1878).
[2]) B. B. **16**,1069 (1883).

tieapparaten voor de ontwikkelende zwavelwaterstof. Ik gebruikte twee spiraalwaschflesschen van den in fig. 3 afgebeelden vorm.

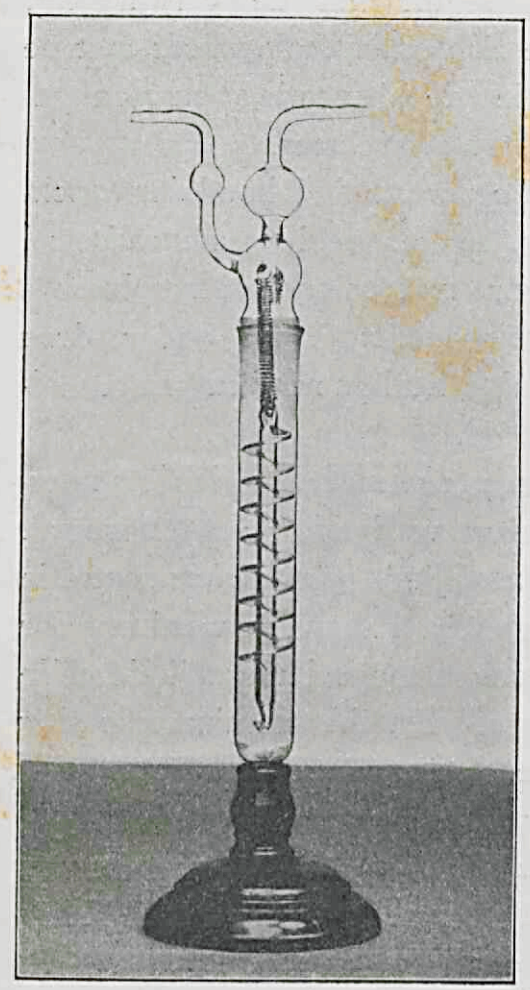

Fig. 3.

Zij waren gemaakt van spiraalwaschflesschen, gelijk deze in den handel voorkomen. Deze hebben echter het nadeel, dat men ze slechts zeer moeilijk kan uitspoelen. Door van deze flesschen het bovendeel af te snijden, dit van een slijpstuk te voorzien en dit laatste passend te maken in het slijpstuk van een cylindrische glazen buis, werd dit bezwaar volkomen opgeheven en bleef het voordeel: een lange absorptieweg voor het gas, bestaan. Beide waschflesschen werden gevuld met 3 % ammoniakaal waterstofsuperoxyd, (bereid uit 30 % perhydrol-MERCK.)

Nadat het neerslag van antimoonsulfide in de kolf is gebracht en de lucht door waterstof is verdreven, laat men niet te verdund zoutzuur uit den kraantrechter toevloeien en begint met de verwarming. De zwavelwaterstof, die zich ontwikkelt, wordt met de doorgeleide waterstof in de absorptie-apparaten gedreven en geoxydeerd tot zwavelzuur.

Na afloop der ontleding werd de inhoud der waschflesschen in een bekerglas gespoeld, geneutraliseerd met zoutzuur en daarna met chloorbariumoplossing neergeslagen. Het bariumsulfaat slaat onder deze omstandigheden terstond kristallijn neer en kan onmiddellijk worden afgefiltreerd.

De zwavelzuuroplossing, die met chloorbarium neergeslagen werd, was zeer verdund, $\pm$ $^1/_{20}$ normaal. Daar de occlusie afhankelijk is van de concentratie der oplossingen (RICHARDS en PARKER [1]), werd er voor gezorgd, dat bij alle proeven zooveel mogelijk dezelfde concentratie aanwezig was. De chloorbariumoplossing bevatte blijkens analyse $\pm$ 40 mgr. $BaCl_2$. 2 aq. per cc. Volgens het voorschrift van bovengenoemde onderzoekers liet ik de chloorbariumoplossing in een fijnen straal uit een buret toevloeien en liet slechts zeer geringe overmaat toe.

Na filtratie door aschvrije filters van SCHLEICHER en SCHÜLL (N°. 589) en uitwaschen van het bariumsulfaat werden de gezamenlijke filtraten tot op een zeer

---

[1]) l. c.

klein volume ingedampt om het in oplossing gebleven bariumsulfaat te doen neerslaan. Dit bedroeg bij iedere proef zeer weinig en werd op zeer kleine filtertjes gebracht en uitgewasschen. Nadat het totale neerslag van bariumsulfaat gedroogd was, werden volgens de voorschriften van RICHARDS en PARKER de filters verbrand. Deze voorschriften bestaan hierin, dat het neerslag *met* het filter in een platinakroes wordt gebracht en daarna wordt bij zoo laag mogelijke temperatuur, dus zonder het papier vlam te doen vatten, het filter volkomen verkoold. Eerst dan voert men de temperatuur zóó hoog op, dat de kool verbrandt. Zóó uitgevoerd, is volgens de genoemde onderzoekers geen gevaar voor reductie van het neerslag te duchten. De platinakroes werd verhit in een zoo goed mogelijk aansluitende kroes van biscuit; het gebruik hiervan had ten doel de aanraking van het platina met de verbrandingsgassen der vlam te vermijden.

Wat de in dit proces gebruikte chemicalien betreft, wil ik nog opmerken, dat het zoutzuurgas bereid was uit zuiver zwavelzuur en keukenzout (MERCK pro analysi) en dat het opvangen werd in gedistilleerd water. De ammoniak ontwikkelde ik uit zuivere kaliloog en chloorammonium (KAHLBAUM) en leidde het ontstane gas eveneens in gedistilleerd water. Zoowel de op deze wijze gemaakte zoutzuur- en ammoniakoplossing, als het gebruikte 3 % waterstofsuperoxyd, alsmede het gedistilleerde water heb ik door afdam-

pen in platina op eventueel aanwezige vaste bestanddeelen onderzocht. Daartoe werden hoeveelheden van ± 1 Liter onderzocht. Zij bleken echter alle practisch gesproken, vrij daarvan, zelfs de ammonia liquida, mits versch bereid. Gevaar voor vermeerdering van het gewicht van het neerslag van bariumsulfaat door dergelijke verontreinigingen was dus niet te vreezen.

Ook aan de zuiverheid van het gebruikte chloorbarium stelde ik hooge eischen om zeker te zijn, dat calcium en strontium afwezig waren en dus het neerslag werkelijk zuiver bariumsulfaat was.

Ik zuiverde daarom het chloorbarium volgens hetzelfde proces, als dat, waardoor RICHARDS[1]) het chloorbarium had bereid, dat hem gediend had, voor de atoomgewichtsbepaling van barium, maar herhaalde iedere bewerking eenige malen minder dan hij. Eerst werd het chloorbarium KAHLBAUM tweemaal uit heet water omgekristalliseerd; daarna zoog men de moederloog telkens zooveel mogelijk van de kristallen af. Nu werden deze weer in zoo weinig mogelijk water opgelost en door inleiden van zuiver zoutzuurgas (op de boven beschreven wijze bereid) sloeg ik het chloorbarium opnieuw neer en verwijderde door afzuiging de moederloog. Deze bewerking werd driemaal herhaald. Om ten slotte de laatste hoeveelheden calcium en strontium te verwijderen, werd het chloorbarium opnieuw in water opgelost en nu neergeslagen met zuiveren

---

[1]) Proc. Amer. Acad. **29**,61 (1894).

alcohol, waarna het wederom zorgvuldig van de moederloog werd gescheiden.

De gebruikte alcohol was bereid door gewonen „zuiveren" alcohol tweemaal te distilleeren. Het distilleerapparaat was geheel uit glas vervaardigd, ten einde den alcohol niet met organische stof van kurken en dergelijke te verontreinigen; 1 L. liet bij afdampen geen merkbare rest achter. Dit neerslaan met alcohol had tweemaal plaats. Ten slotte werd het praeparaat boven zwavelzuur gedroogd en van dit gedroogde materiaal werd een waterige oplossing bereid, welker sterkte door analyse werd vastgesteld.

Alle bewerkingen, zoowel het bereiden en zuiveren der gebruikte chemicaliën, als de eigenlijke bepaling werden zooveel mogelijk in apparaten van goed uitgestoomd Jena-glas uitgevoerd.

De wegingen van antimonium en bariumsulfaat hadden plaats op de reeds vroeger genoemde SARTORIUS-balans en met de vergulde gewichten. De wegingen werden niet op het luchtledig herleid; wel werd het weegfleschje en de platinakroes met een tegenwicht van zooveel mogelijk gelijke grootte en in ieder bijzonder geval van hetzelfde materiaal getareerd.

Nadat het bariumsulfaat gewogen was, werd het op ingesloten chloorbarium volgens de methode van HULETT en DUSCHAK onderzocht. Het werd daartoe in een apparaatje, van den vorm als fig. 4 aangeeft, gebracht, met geconcentreerd zwavelvuur overgoten en onmiddellijk daarna liet men er droge lucht door-

heen strijken. Het toestel hing in een bekerglas, met water gevuld, dat tot 100° werd opgewarmd; het bariumsulfaat lost bij die temperatuur gemakkelijk in zwavelzuur op. Als het eenmaal is opgelost, wordt binnen twee uur al het chloor uitgedreven. Het gebruikte zwavelzuur was van te voren van eventueel aanwezige sporen zoutzuur bevrijd, door er gedurende geruimen tijd bij ± 100° drooge lucht doorheen te zuigen. De doorgezogen lucht, die het zoutzuur, afkomstig van het geoccludeerde chloorbarium, meevoert, streek door twee fleschjes waarin bekende hoeveelheden zilvernitraat. Deze fleschjes waren van boven zwart geschilderd en geplaatst in zwarte bussen om ontleding door licht van het gevormde chloorzilver te vermijden.

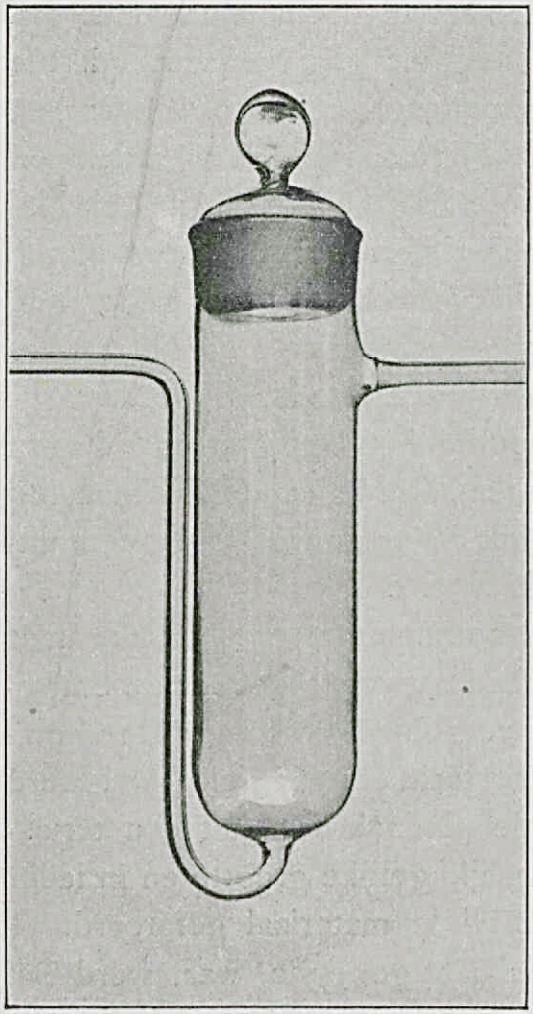

Fig. 4.

De terugtitratie van het zilver had plaats volgens de methode van GAY-LUSSAC. Het is mij een aangename plicht DR. C. HOITSEMA, Controleur Generaal aan 's Rijks Munt te Utrecht en DR. W. J. VAN HETEREN, chemicus aan die instelling, dank te mogen zeggen voor de mij in dezen verleende hulp.

Ten slotte deel ik de resultaten van een viertal bepalingen mede.

Nummer der proef.	Gewicht $BaSO_4$ in grammen.	Procent $BaCl_2$.
1	1.7104	0.08
2	2.5528	0.02
3	3.4124	0.12
4	4.1599	0.09

Bij proef 2 had bij het overdrijven van het zoutzuur in het zilvernitraat een onregelmatigheid plaats gehad, waardoor het gehalte aan chloorbarium in het bariumsulfaat veel lager uitviel, dan bij de andere proeven. Deze gaven alle ongeveer 0.1 % voor het bedrag aan geoccludeerd chloorbarium. Dus zelfs onder gunstige voorwaarden, als groote verdunning en geringe overmaat van chloorbarium, kan de fout, ontstaande door occlusie van chloorbarium in bariumsulfaat, nog zeer merkbaar zijn.

De door BONGARTZ uit zijn bepalingen afgeleide waarden voor het atoomgewicht van antimonium verdienen dus ook uit dit oogpunt geen vertrouwen.

Daar de beide principiëele fouten in BONGARTZ'

werk, waarop ik in dit hoofdstuk wees: oxydatie van het antimonium en occlusie van chloorbarium een tegengestelden invloed hebben op de waarde, die men voor het atoomgewicht vindt, zoo is, wanneer men beide fouten op $^1/_{10}$ % stelt (de fout door occlusie zal echter zeer waarschijnlijk grooter zijn geweest), haar beider invloed op de gevonden waarde van het atoomgewicht zeer gering. Doch, ook ondanks deze toevallige opheffing der fouten, is zoowel de gebruikte methode, als de wijze van uitvoering voor een atoomgewichtsbepaling niet bruikbaar.

Uitkomsten van het onderzoek.

Ten slotte geef ik een overzicht van de resultaten, waartoe de onderzoekingen, in deze verhandeling beschreven, hebben geleid:

1°. De electrolyse van fluorwaterstofzure oplossingen van antimoonfluoride kan niet ter bepaling van het atoomgewicht van antimonium dienen, daar de oplossing niet antimoon-vrij gemaakt kan worden en het metaal zich niet in voor weging geschikten vorm afzet.

2°. De electrolyse van het dubbelzout SbF_3. NH_4Cl kan evenmin voor het genoemde doel dienen, daar het metaal zich onder alle omstandigheden van temperatuur, concentratie en stroomdichtheid in den vorm van een zwam afzet.

3°. Het surplus, dat de electrolyse der antimoon-

sulfozoutoplossingen geeft, moet geheel of zeker grootendeels aan de aanwezigheid van zuurstof worden toegeschreven. Het schijnbaar te hooge antimoongehalte, dat de gewichtsanalytische bepaling van antimonium langs dezen weg geeft, wordt dus eveneens door zuurstof veroorzaakt.

Het onderzoek in die richting zal verder worden voortgezet. Een atoomgewichtsbepaling langs dezen weg schijnt mogelijk, mits de genoemde fout als correctie in aanmerking worde genomen.

4°. De reductie van antimonium uit zoutzure oplossingen van antimoontrichloride door zink is niet voor een atoomgewichtsbepaling geschikt, daar het vervluchtigen van een deel van het antimonium in den vorm van antimoonwaterstof noch door mechanische, noch door chemische middelen kan worden belet.

5°. De reductie van antimonium uit zijn alkalische oplossingen door natriumstanniet is evenmin bruikbaar voor het genoemde doel, daar de reductie niet quantitatief plaats heeft.

6°. Het door BONGARTZ als uitgangspunt voor zijn atoomgewichtsbepaling gebruikte antimonium is tot een bedrag van $\pm$ $^1/_{10}$ % geoxydeerd geweest. Verder bleek de fout, ontstaande door occlusie van bariumchloride in bariumsulfaat, zelfs onder gunstige voorwaarden nog een bedrag van $^1/_{10}$ % te kunnen bereiken. Daar BONGARTZ aan beide principiëele fouten geen aandacht heeft geschonken, verliest zijn arbeid als atoomgewichtsbepaling alle waarde.

Dit resultaat geeft tevens een experimenteelen steun aan het oordeel der Internationale Atoomgewichtscommissie, waar het haar keuze van een voorloopige en meest waarschijnlijke waarde voor het atoomgewicht van antimonium geldt. [1]) Zij nam daarbij nml. het onderzoek van BONGARTZ niet in aanmerking, maar koos als zoodanig het gemiddelde der uitkomsten van de onderzoekingen van COOKE (tribomide-analyse) SCHNEIDER, FRIEND en SMITH.

---

[1]) BB. 36,6 (1903).

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

Het gebruik van zeer groote hoeveelheden materiaal voor atoomgewichtsbepalingen biedt geen voordeelen, opwegende tegen de daaraan verbonden experimenteele bezwaren.

II.

De vraag, of de atoomgewichten constanten zijn, is tot nu toe niet voor beantwoording vatbaar.

III.

De hypothese van PROUT is niet door het experiment weerlegd.

IV.

De methode van LAWRENCE SMITH [Chem. News **23**,222 en 234 (1871)] voor de bepaling van alkaliën in silicaten is algemeener en eenvoudiger, dan die van BERZELIUS.

V.

De minst oplosbare zouten vertoonen de sterkste oververzadiging.

VI.

De bepalingen van de omzettingssnelheid van tribroomphenolbromide in tetrabroomphenol maken de formule van BENEDIKT [LIEB. Ann. **199**,127 (1879)] voor dit lichaam waarschijnlijker, dan die van THIELE [B. B. **33**,673 (1900)].

VII.

Er bestaat een geleidelijke overgang tusschen de nitrosoverbindingen, die alleen in den monomoleculairen vorm bekend zijn, en de zoogenaamde bisnitrosylverbindingen.

VIII.

De methode van FRESENIUS [Zeitschr. für analyt. Chem. **1**,443 (1862)] om antimonium aan te toonen verdient de voorkeur boven die van MARSH.

IX.

De passiviteit van chromium kan niet verklaard worden door het bestaan van een oxydhuid aan te nemen.

X.

De stolling van eruptieve gesteenten kan niet volkomen begrepen worden, zoolang de phasenleer niet voor meer samengestelde systemen is ontwikkeld.

XI.

De practische waarde der statische methode tot dampspanningsbepaling is zeer gering.

XII.

De voorstelling van STIEGLITZ [Amer. Chem. Journ. **29**,49 en 289 (1903); **30**,399 en 412 (1903)], dat bij de BECKMANNsche omzetting intermediair molecuulstukken met univalente stikstof ontstaan, is zeer gedwongen.

XIII.

De gewichtsanalytische methode om salpeterzuur te bepalen door middel van nitron verdient niet de voorkeur boven de volumetrische van ULSCH-DEVARDA.

XIV.

De voorstellingen van LOBRY DE BRUYN en TIJMSTRA [Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **23**,385 (1904); B.B. **38**,1375 (1905)] aangaande het mechanisme der salicylzuursynthese zijn volkomen aannemelijk.

XV.

De methode van JULIUS OTTO (Anleitung zur Ausmittelung der Gifte, 6te Aufl., Braunschweig 1892, S. 197.) om kleine hoeveelheden tin aan te toonen, gaat niet door, als zeer veel antimonium gelijktijdig aanwezig is.

XVI.

Bij de opgave van het soortelijk gewicht moet op de voorgeschiedenis der stof worden gelet.

XVII.

DIELS en WOLF [B.B. **39**,689 (1906)] hebben de formule van het door hen ontdekte koolstofsuboxyde niet voldoende bewezen; de naam, dien zij aan deze stof geven, is minder aanbevelenswaardig.

XVIII.

Geschiedenis der Chemie behoorde een verplicht deel der studie te zijn.

XIX.

Microchemie behoorde gedurende de geheele opleiding der chemici beoefend te worden.