

Over verbindingen afgeleid  
van wijnsteen zuur en parabrandig druiven zuur.

(*Vervolg, Zesde Verhandeling*).

---

Over den nadeeligen invloed van zwavelig zuur der  
vlam van steenkolengas op de bepaling in  
hoeveelheid van eenige lichamen; en over een  
methode om daarin te voorzien.

DOOR

**E. MULDER.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(**EERSTE SECTIE**).

Deel III. N<sup>o</sup>. 6.

---

AMSTERDAM,  
JOHANNES MÜLLER.  
1895.



Over den invloed van een gehalte aan  
zwaveldioxyde der vlam van steenkolengas op de  
quantitatieve bepaling van eenige  
stoffen<sup>1)</sup>, en over een middel om daarin te voorzien,

DOOR

E. MULDER.

---

Reeds lang is bekend, dat de zwavel van steenkolengas niet weinig bezwaar kan opleveren bij de quantitatieve bepaling van eenige scheidkundige lichamen. In de volgende bladzijden is een middel aangegeven, om daarin ten deele te gemoet te komen, terwijl tevens eenige gegevens betreffende dit onderwerp zijn medegedeeld.

Het uitgangspunt tot dit onderzoek betrof de bepaling van baryt als koolzuur baryum. Toevallig was een platinakroes wat sterk verhit, terwijl de kroes ongedekt was; en dit veroorzaakte een wel is waar betrekkelijk geringe vermeerdering in gewicht, maar toch merkbaar en abnormaal, en waarschijnlijk toe te schrijven aan het gehalte van de vlam (van steenkolengas) aan *zwaveldioxyde*, dat aanleiding gaf tot de volgende proeven.

Om die fout te ontgaan, zonder toevlucht te nemen tot een scheidkundig zuiveren van het lichtgas (wel van zwavelkoolstof), heeft men zich laten leiden door de gedachte, het zwaveldioxyde zooveel mo-

---

<sup>1)</sup> Zie over dit onderwerp de uitgebreide literatuur in het: „Zeitschrift f. Anal. Ch. von Fresenius, Jahrg. 32, S. 213 (1893); zoo ook: M. J. DOCTERS VAN LEEUWEN, in het Recueil. T. XI, p. 103.

gelijk verre te houden van de te bepalen stof, en dat, terwijl de kroes open is of gesloten, en werkende bij een niet hooge maar *betrekkelijk lage temperatuur*. Men heeft daarbij gebruik gemaakt van de volgende toestellen, of liever gezegd, getroffen inrichtingen.

### I. Eerste inrichting.

Er werd op een plaat *asbest* (ter oppervlakte van 32<sup>2</sup> centim<sup>2</sup>.), waarin zich een opening bevond (van 7,6 centim. middellijn) een tweede asbestplaat gezet (van 18<sup>2</sup> centim<sup>2</sup>.), tevens voorzien van een opening (van 3,4 cent. middellijn), de laatste omgeven met *platinablik*, in welken ring dan de platinakroes is te brengen (hoogte 40 mm., grootste middellijn 24 mm.), gesteund door een kruis van platinadraad (de opening bestemd voor den kroes was zoo groot mogelijk genomen met betrekking tot den kroes). Het geheel werd geplaatst op een driehoet, en verhit met een Bunsen'sche lamp (in modernen vorm). Met deze inrichting, en zoo ook met twee anderen (zie later), werden eenige reeksen van proeven gedaan. Het hoofddoel hiervan is, zooals reeds werd gezegd, om het *zwaveldioxyde* der vlam van gewoon lichtgas zooveel mogelijk onschadelijk te maken, eenvoudig door het verwijderd te houden, zoodat de kroes ook open zou kunnen verhit worden (zonder deksel). Altijd wel verondersteld, dat dit gas niet door den gloeienden kroes diffundeert, dat inderdaad geacht kon worden het geval te zijn, indien onder zekere omstandigheden wordt gewerkt, hetgeen kan blijken uit proeven in dezen zin genomen (zie later).

In het volgende is gebruik gemaakt van de verkortingen hieronder vermeld. De beteekenis is van het cijfer:

1. met deksel
2. zonder deksel
3. donkerroodgloeihitte
4. betrekkelijk hooge temperatuur
5. zeer hooge temperatuur (wit gloeihitte)
6. met inrichting.

Wordt b.v. gehandeld over een proef 1,3, dan beteekent dit, dat de platinakroes werd verhit bij de donkerroodgloeihitte, met deksel (en zonder inrichting); en b.v. van een proef 2, 4, 6, dat de kroes, zonder deksel, is verhit bij een betrekkelijk hooge temperatuur op den toestel (hetzij I, II of III).

Met inrichting I, zoeven beschreven, werden, gebruik makende van een platinakroes (wegende met deksel 25,3 gr. en zonder deksel 19,3 gr.) de volgende uitkomsten erlangd. Er werd uit-

gegaan van 0,41 gr. baryum-carbonaat (gemaakt met  $Ba Cl_2$  en koolzuren ammoniak). De tijd is aangegeven in uren.

Mct en zonder toestel I.

Proeven.	Tijd in uren.	Verandering in gewicht (telke maal, en zoo ook bij de later volgende proeven.
2, 4	2	+ 0,0005 gr.
2, 4, 6	2	+ 0,0001 „
2, 4, 6	2	— 0,0001 „
2, 4	2	+ 0,0005 „
2, 4	4	+ 0,0012 „
2, 4, 6	4	— 0,0001 „
1, 4	4	0
1, 4, 6	4	0
2, 3	4	+ 0,0005 „

In een volgende reeks werd dezelfde kroes gebruikt, en uitgegaan van 0,3765 gr. van hetzelfde baryum-carbonaat:

Proeven.	Tijd in uren.	Verandering en gewicht.
2,4	4	+ 0,0012 gr.
2,4	4	+ 0,001 „
2,4	3	+ 0,0009 „
2,4	4	+ 0,0009 „
2,4	4	+ 0,0008 „
Te zamen		<u>+ 0,0048 gr.</u>

Met toestel I werd het gehalte aan baryum bepaald als baryum-carbonaat van baryumzouten met een organisch zuur, en wel met den besten uitslag (de bepaling werd gecontroleerd door een bepaling langs den natten weg met zwavelzuur).

Toestel II.

De inrichting aangeduid met II verschilt van den door I aangegeven daarin, dat de open ruimte in 't midden van de plaat asbest is ingenomen door een *holle* plaat van een metaal (het best van platina), in welke laatste zich een opening bevindt, om den kroes op te nemen. Het doel er van was, om den kroes tot aan den bovenrand te kunnen doen gloeien (dat met inrichting I niet volkomen is te bereiken).

De plaat asbest had in toestel II de afmeting van 25<sup>2</sup> centim<sup>2</sup>.; de opening voor het holle reservoir een middellijn van 7 centim., en dit een opening van 3,2 centim., bestemd voor den kroes.

In de proeven die volgen, had de platinakroes met deksel een gewicht van 10,3 gr. en zonder deksel van 18,3 gr., bevattende 0,3917 gr. baryum-carbonaat, en wel hetzelfde als bij de vorige proeven.

Met en zonder toestel II.

Proeven.	Tijd in uren.	Verandering in gewicht.
2, 4	4	0,0016 gr.
2, 4, 6	4	0.

In plaats van baryumcarbonaat werd *cuprioxyde* genomen, en wel 0,0625 gr. Er werd gevonden:

Proeven.	Tijd in uren.	Verandering in gewicht.
2, 4	4	— 0,0001 gr.
2, 3	4	0.

En in een volgende overeenkomstige proef met 0,4081 gr. *cuprioxyde*:

Proef	Tijd in uren.	Verandering in gewicht.
2, 4	4	0.

In geval van *cuprioxyde*, zou het dus overbodig kunnen geacht worden, om zich van eenige inrichting te bedienen (tenzij, dat men gebruik maakt van een zeer hooge temperatuur, dat overigens niet werd nagegaan).

Een nieuwe reeks van bepalingen werd genomen met 0,3897 gr. baryum-carbonaat (van dezelfde bereiding) en denzelfden kroes, de volgende uitkomsten opleverende:

Proef.	Tijd in uren.	Gewichtsverandering.
2, 4	4	0,001 gr.
2, 4	6	0,0006 „
2, 4	5	0.

Deze eindcijfers schijnen wat vreemd toe, maar het baryumcarbonaat was al meer en meer zamengeklonterd, en het schijnt, dat dit lichaam in dezen toestand de eigenschap verliest, om zwaveldioxyde op te nemen, of wel in een veel geringer graad deze eigenschap bezit. De aggregatie-toestand van baryum-carbonaat schijnt dienaangaande grooten invloed uit te oefenen, en zelfs de wijze van bereiding zich te doen gevoelen in de einduitkomst (zie later).

Het zou overbodig zijn, om mede te deelen, dat men zich behoorlijk heeft overtuigd van de aan- of afwezigheid van *zwavelzuur baryum*, gevormd door opname van zwaveligzuur, in de laatste en andere reeksen van proeven genomen (door behandeling der massa met verdund zoutzuur, enz., onder de vereischte omstandigheden).

Bij zeer hooge temperatuur is de uitkomst merkbaar een andere, zooals trouwens duidelijk kan wezen, want

1° kan ontleding intreden van baryum-carbonaat in baryumoxyde en kooldioxyde, dat ontwijkt;

2° zou door het gloeiende platina zwaveldioxyde kunnen dringen in den kroes, als gevolg van diffusie;

3° eindelijk zou een verandering in aggregatie-toestand de einduitkomst kunnen wijzigen.

In de volgende bepalingen werd de proef gedaan met 0,3992 gr. baryum-carbonaat (zonder toestel), en met 0,3886 gr. dezer stof (met toestel), bij een betrekkelijk zeer hooge temperatuur, leidende tot deze uitkomsten:

Proef.	Tijd in uren.	Verandering in gewicht.
1, 5	5	— 0,0041 gr.
1, 5, 6	4	— 0,0004 „
1, 5, 6	4	— 0,0004 „

Hierbij dient opgemerkt, dat, gebruik makende van den toestel, de temperatuur betrekkelijk lager is dan werkende (met eenzelfde vlam) zonder inrichting, omdat er in het eerste geval nog al warmte verloren gaat.

### Toestel III.

Deze toestel is wel de eenvoudigste der drie, want er wordt alleen gebruik gemaakt van de *kleinste plaat asbest* (zie pag. 26), dus van de dimensie 18<sup>2</sup> centim<sup>2</sup>. Er werd aangevangen met de proef 1, 4, 6 (met 0,2577 gr. van hetzelfde baryum-carbonaat). De volgende proef spreekt duidelijk genoeg:

Proef.	Tijd in uren.	Verandering in gewicht.
1, 4, 6	4	0

De proeven, die volgen, werden genomen met een ander praeparaat van koolzuur baryum, gemaakt door barytwater en kooldioxyde, met deze uitkomsten (uitgaande van 0,5634 gr. koolzure verbinding):

Proef.	Tijd in uren.	Verandering in gewicht.
1, 5, 6	4	— 0,0029 gr. (zie vroeger)
„	4	+ 0,0003 „
„	4	0
„	4	0

De betrekkelijk *zeer hooge* temperatuur had de stof wat doen

veranderen, en zamenklonteren. Bij behandeling met verdund zoutzuur, bleef terug, op een zeer klein filtrum (genoegzaam vrij van asch), na gloeiing, 0,0039 gr.. Om te weten, of de platina-kroes veranderd was als gevolg van dat verhit zijn, werd deze behandeld met gesmolten kalium-bisulphaat en geschuurd met zand (zooals men gewoon is platina-kroezen te reinigen). Vroeger was gevonden, dat *gemiddeld* de platina-kroes in questie (*niet* verhit zijnde) in gewicht verliest door de eerste behandeling 0,0003 gr. en de tweede 0,0005 gr. of te zamen 0,0008 gr.. Maar na gemelde proeven, verloor de kroes als gevolg dezer twee manipulaties 0,0055 gr.; en er blijft dus over voor het verlies (onder deze omstandigheden) van den kroes, als gevolg van het verhitten,  $0,0055 - 0,0008 = 0,0047$  gr.. Hieruit volgt noodwendig *niet*, dat de kroes als zoodanig had verloren in gewicht 0,0047 gr., maar *na* gezegde manipulaties, en toch onafhankelijk van deze (zie de berekening van zoeven).

Het na gloeiing teruggeblevene, zijnde 0,0039 gr. (zie hierboven) werd tot smeltens toe verhit met natrium-carbonaat (zuiver); de massa vervolgens behandeld met water, gefiltreerd van koolzuur baryum, en het filtraat onder de bekende omstandigheden neêrgeslagen met baryumchloride, gevende 0,004 gr. baryum-sulphaat.

In de volgende proef werd uitgegaan van 0,5146 gr. van hetzelfde koolzuur baryum (laatste bereiding), gebruik makende van denzelfden platinakroes (met deksel wegende 18,3 gr.):

Proef.	Tijd in uren.	Verandering in gewicht.
1, 4, 6	4, 5	0 gr..

Na de proef werd de platina-kroes behandeld met kalium-bisulphaat, vervolgens geschuurd met zand (zie boven), en dit, onder anderen, ter contrôle der proeven genomen bij *zeer* hooge temperatuur (zie vroeger). De kroes verloor slechts, na deze twee manipulaties (en na te zijn verhit bij een betrekkelijk hooge temperatuur, namelijk bij die aangegeven door 4), aan gewicht 0,0004 gr.. De massa, teruggebleven in den kroes na verhitting, werd behandeld met verdund zoutzuur, waarbij *sporen* terugbleven van een stof (baryum sulphaat), maar in een veel te geringe hoeveelheid om te kunnen gewogen worden.

Een nieuwe hoeveelheid koolzuur baryum, namelijk 0,5136 gr. van dezelfde bereiding, werd genomen:

Proef.	Tijd in uren.	Verandering in gewicht.
2, 4, 6	4	— 0,0001 gr.,



en een nieuwe reeks aangevangen met 0,5154 gr. van dezelfde bereiding:

Proef.	Tijd in uren.	Verandering in gewicht.
2, 4	4	+ 0,0005 gr.
”	3,5	+ 0,0002 ”
”	4	+ 0,0004 ”
”	4	+ 0,0005 ”
”	4	+ 0,0005 ”
”	5	+ 0,0006 ”
”	4	+ 0,0005 ”

Het koolzuur baryum scheen niet te zijn veranderd onder den invloed der warmte, en niet te zijn zamengeklonterd.

Deze proef werd vervolgd (kroes en inhoud bleven dus onveranderd), slechts alleen onder andere omstandigheden:

Proef.	Tijd in uren.	Verandering van gewicht.
1, 4	4	+ 0,0001
1, 4	4	+ 0,0002.

Deze vermeerdering, alhoewel zeer gering, dient meer of min verklaard te worden. Daartoe diene de volgende reeks:

Proef.	Tijd in uren.	Verandering in gewicht.
1, 4, 6	4	+ 0,0001
1, 4, 6	4	0
1, 4, 6	4	0
1, 4, 6	4	0
1, 5, 6	4	— 0,0002
1, 5, 6	4	0.

Het baryumcarbonaat was ten slotte geklonterd, en waarschijnlijk als gevolg van zijn veranderden aggregatie-toestand minder werkzaam, tegenover het zwaveligzuurgas; zie vroeger. De massa werd behandeld met verdund zoutzuur, enz., en de platinakroes gereinigd als vroeger. De kroes had verloren (daaronder begrepen het verlies als gevolg der twee bewerkingen, de behandeling met gesmolten kalium-bisulphaat en het afwrijven met zand) 0,0033 gr., en door daarvan af te trekken het verlies gemiddeld van wege dezer twee bewerkingen, blijft er  $0,0033 - 0,0008 = 0,0025$  gram over, als verlies in gewicht van den kroes (men verwijst met betrekking tot deze zaak naar het reeds vroeger medegedeelde). De platinakroes werd derhalve een weinig aangetast, als in een overeenkomstige proef vroeger medegedeeld. Ook liet de inhoud van den kroes een

zeer kleine hoeveelheid terug van een *grysachtige* stof na behandeling met verdund zoutzuur. Men zal dus wel moeten aannemen, dat de platinakroes een weinig is aangetast bij deze zeer hoge temperatuur door eenige bijtende baryt (Ba O), gevormd door dissociatie van wat koolzuur baryum; gelijk lithia (LiO) dit ook doet <sup>1)</sup>.

De kleinere vermeerdering in gewicht, waarvan sprake was, zal dus wel toe te schrijven zijn met 't oog op de bovenstaande gegevens, dat de kroes toevallig niet voldoende was gesloten (waarvan men zich dan ook vrij zeker kon overtuigen), als gevolg waarvan een weinig zwaveligzuurgas, tusschen kroes en deksel kon indringen. Eindelijk kan een klein verschil in gewicht, als b.v. van  $\frac{1}{10}$  milligr., zich van tijd tot tijd voordoen als gevolg der som van twee op elkander volgende kleinere verschillen met het juiste gewicht (aangezien slechts werd gewogen tot op  $\frac{1}{10}$  milligr.).

Overigens volgt uit het medegedeelde, dat, wanneer de platinakroes met koolzuur baryum wordt verhit bij zeer hoge temperatuur, er te gelijkertijd kan intreden vermeerdering en vermindering in gewicht; te weten vermeerdering, door opname van zwaveldioxyde, overgaande in zwavelzuur, en vermindering door dissociatie van koolzuur baryum; om niet te spreken van andere bronnen van fouten (zie boven).

*Besluit.* Het medegedeelde moge aldus worden zamengevat.

1). Een baryumbepaling b.v., onder den vorm van baryum-carbonaat, wordt op weinig merkbare wijze aangedaan door het *zwaveldioxyde* der vlam van steenkolengas, ingeval men werkt met een platinakroes (van een *deksel* voorzien) bij een temperatuur bestempeld met „betrekkelijk hoog”, en aangegeven met het cijfer 4. Bij behandeling der massa, na gloeien, met verdund zoutzuur, kan het evenwel voorkomen, dat er sporen van baryumsulphaat terugblijven (te weinig, om in hoeveelheid te worden bepaald). Cuprioxyde schijnt bij deze temperatuur geen zwaveldioxyde vast te leggen.

2). Werkt men met een platinakroes en met den toestel aangegeven door III, dan wordt geen noemenswaardige fout begaan bij een temperatuur genoemd „betrekkelijk hoog” (4, zie boven), ook behoeft dan geen deksel te worden gebruikt; bijgevolg is dit nog minder noodig, indien men zich van een porseleinen kroes bedient. Men kan overigens altijd een vergelijkende proef nemen met de stof in onderzoek, onder overigens genoegzaam gelijke omstandigheden.

Bij een hoge temperatuur werkende, laat het gloeiende platina eenig zwaveldioxydegas door; ook kan eenig baryum-carbonaat worden

<sup>1)</sup> Zie b.v. Dict. de Chim. de Wurtz, Tom. II, art. platine, p. 1038.

ontleed, en eindelijk, het platina een weinig worden aangetast. Er kan dus te gelijkertijd vermeerdering en vermindering in gewicht zijn van deelen der massa in den kroes, en wellicht ook van den kroes als zoodanig.

Laat er aan worden toegevoegd, dat in den regel geen zeer hooge temperatuur wordt vereischt. Men vergist zich in dit opzicht niet weinig, door geen rekening te houden met het feit, dat, door den duur der bewerking te vergrooten, in vele gevallen met een lagere temperatuur kan volstaan worden. Men heeft wel bepalingen gedaan van koolzure alkaliën afkomstig van organische zouten, verhit in een porceleinen kroes bij een temperatuur zelfs wat beneden de roodgloei-hitte, met het gewenschte gevolg (en zonder dat de kroes op door weging merkbare wijze was aangetast).

*Utrecht 29 Juni 1895.*

---

