

VERHANDELINGEN'
DER
KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN
WETENSCHAPPEN

EERSTE SECTIE
(**Wiskunde - Natuurkunde - Scheikunde - Kristallenleer - Sterrenkunde -
Weerkunde en Ingenieurswetenschappen**)

DEEL V
MET 2 PLATEN

AMSTERDAM — JOHANNES MÜLLER
Augustus 1897

I N H O U D.

1. E. MULDER en J. HERINGA. Over een peroxy-salpeterzuur zilver (2^e verhandeling).
 2. P. H. SCHOUTE. Het vierdimensionale prismoïde. Met één plaat.
 3. C. H. WIND. Eene studie over de theorie der magneto-optische verschijnselen in verband met het HALL-effect.
 4. L. H. SIERTSEMA. Over de onbestaanbaarheid van diamagnetische stoffen volgens DUHEM, en eenige minimum-eigenschappen in het magnetisch veld.
 5. E. MULDER. Over een peroxy-salpeterzuur zilver (3^e verhandeling).
 6. A. P. N. FRANCHIMONT. Over het smeltpunt van organische stoffen.
 7. ANT. PANNEKOEK. Untersuchungen über den Lichtwechsel von β Lyrae. (Mit 1 Tafel).
 8. D. J. KORTEWEG. Over zekere trillingen van hoogere orde van abnormale intensiteit (relatietrillingen) bij mechanismen met meerdere graden van vrijheid.
-

Over een peroxy-salpeterzuur zilver

(Tweede Verhandeling),

DOOR

E. MULDER en J. HERINGA.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam

(EERSTE SECTIE)

DI. V. N^o. I.



AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1896.

Over een peroxy-salpeterzuur zilver,

DOOR

E. MULDER en J. HERINGA.

(*Tweede Verhandeling*) ¹⁾.

De voortgezette studie van het peroxy-salpeterzuur zilver betreft vooral de navolgende punten:

a. Men wenschte nogmaals, en thans met meer zorg, na te gaan, of het lichaam water bevat of daarvan vrij is, een zaak, die betrekkelijk van groot belang is. Daartoe is gebruik gemaakt van een toestel tot dit doeleinde ingericht, en wel naar 't schijnt op een wijze, dat alle twijfel daaromtrent kan worden opgeheven.

Tevens wilde men eenige wijzigingen aanbrengen betreffende bepalingen van andere bestanddeelen der zwarte kristallijne stof.

b. Er werd een poging gewaagd, om te weten te komen, of het mogelijk is, het lichaam van RITTER te erlangen in een toestand, waarin het *niet* onderhevig is aan zelfontleding (bij gevolg bij gewone temperatuur), of tenminste daartoe nadert. En dat wel, door bij de bereiding der verbinding uittegaan van oplossingen met zeer uiteenloopende concentratie van zilvernitraat, gepaard gaande met een zooveel mogelijk doeltreffende wijze van behandeling der stof, ook na de bereiding.

c. Men verlangde te weten, of het lichaam een *bepaalde* en te bepalen ontploffings-temperatuur bezit; niet te verwarren met de temperatuur bij langzame ontleding.

d. Tevens wenschte men te weten, of een *deel* der gemakkelijk vrijkomende zuurstof (l'oxygène excédant) gemakkelijk te verwijderen is van de overblijvende hoeveelheid.

¹⁾ Zie de Eerste Verhandeling: „Verhand. Kon. Akad. v. Wetensch. (1 Sectie Dl. III. No. 8. p. 3.)

e. En eindelijk, of het mogelijk is, om meer of min te dringen in de betrekkelijke structuur van het lichaam, en wel door vooral vast te houden aan hetgeen punt *d* leerde kennen.

Over den toestel, waarvan werd gebruik gemaakt. De samenstelling is in den grond dezelfde als bij de voorafgegane proeven, alleen waren de buizen *in elkander geslepen*, en dat wel met veel zorg. De te verhitten stof bevindt zich in een V-buis (aan beide uiteinden te sluiten met ingeslepen stopjes), terwijl aan beide zijden zich bevindt een buis met chloorcalcium (tevens te sluiten met ingeslepen stopjes); ieder dezer buizen op hare beurt in verbinding zijnde (mede met inslijping) met een buis, ten deele gevuld met zwavelzuur, terwijl een dezer laatste buizen in gemeenschap is met een stel buizen ter zuivering der lucht, van een gashouder afkomstig.

De V-buis met de stof wordt verhit in een bad van fijn koper-vijlsel, zijnde dit een vrij goede geleider voor warmte.

Genoemde vijf buizen hangen aan een standaard, eenigszins door middel van looddraad, maar steunen overigens op houten blokken van verschillende afmetingen en houten wiggen, ten einde aan vier dezer vijf buizen (de V-buis vindt van onderen voldoende steun in het kopervijlsel) den noodigen steun te verzekeren.

Over de aan- of afwezigheid van water in het peroxy-salpeterzuur zilver. Eerste proef. Er werd uitgegaan van bereiding n°. 24, met een concentratie van 200 gr. zilvernitraat in een liter; en van een hoeveelheid stof van 0.6953 gr.

Onder *a*, *b*, *c* en *d* zijn achtereenvolgens vermeld de toename in gewicht van de buis met chloorcalcium (links het dichtst geplaatst bij den gashouder, en hetzelfde rechts van de V-buis); de vermindering in gewicht der V-buis; en de temperatuur tot welke en bij welke werd verhit (met opmerkingen):

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
0	0.0009 gr.	0.0599 gr.	eerst onder 100°, daarna bij 132°— 139° in een zeer langzamen luchtstroom.

Zooals reeds blijkt uit de uitkomsten van onderzoek in de Eerste Verhandeling, kan de ontleding van het zwarte kristallijne lichaam als eensklaps (bij wijze van ontploffing) geschieden, of langzaam.

Over dit onderdeel van het onderwerp zal later breedvoerig worden gehandeld. Voor het oogenblik is het voldoende te weten, dat men in de proef hier beschreven, een snelle ontleding verlangde. Om die reden werd dan ook *niet* lang verhit, eerst aanvangende tot en bij ongeveer 50° — 55° , etc., maar liet men de temperatuur betrekkelijk snel stijgen. De ontleding bij wijze van ontploffing, scheen bij ongeveer 70° — 75° te zijn geschied, maar omtrent dit punt is men niet zoo zeker. In ieder geval schijnt wel vast te staan, dat de temperatuur die van 100° niet zal hebben bereikt. Thans heeft men zich met deze zaak niet in te laten, maar des te meer met de vermeerdering in gewicht der twee buizen met chloorcalcium, en vooral met de buis rechts geplaatst. Zooals blijkt, is de buis links niet in gewicht toegenomen, en de buis rechts geplaatst (van den gashouder) minder dan 1 milligram. En die geringe hoeveelheid is nog te herleiden, want een kleine hoeveelheid der stof was met den stroom van vrijkomende zuurstof medegevoerd; blijft nog over, de geringe bron van fouten van verschillenden aard. De hoeveelheid water wordt daardoor zóó gering, dat zij niet is te bepalen; of anders gezegd, het peroxy-salpeterzuur zilver bevat *geen* water, zooals reeds werd megedeeld in de Eerste Verhandeling (maar toen bediende men zich van caoutchouc-buisjes ter verbinding der buizen, dat steeds een zeer bedenkelijke wijze van werken is, als water nauwkeurig in hoeveelheid is te bepalen.

Wordt de hoeveelheid vrijkomende zuurstof (l'oxygène excédant) berekend, zonder te letten op gemelde vermeerdering van 0,0009 gr., dan wordt gevonden voor een verlies bijgevolg van 0,0599 gr., voor de vrijkomende zuurstof 8,61 p.c. En rekening houdende met de vermeerdering van 0,0009 gr., en deze beschouwende als te zijn veroorzaakt door wat stof, overgevoerd met den gasstroom, heeft men als werkelijk verlies in gewicht der V-buis dat van $0,0599 - 0,0009 = 0,059$ gr., of 8,48 p.c., terwijl de formule reeds in de Eerste Verhandeling aangenomen, namelijk die van $2 Ag_3 O_4$, $Ag NO_3$, eischt 8,46 p.c.).

Tweede proef. Er werd nog een proef in deze richting gedaan met dezelfde bereiding n^o 24 (dus gemaakt met een concentratie van 200 gr.) Het lichaam werd onder genoegzaam dezelfde omstandigheden verhit als bij de eerste proef, derhalve betrekkelijk zeer snel (bij wijze van ontploffing) en uitgaande evenzoo, met 't oog op een snelle ontleding, van een betrekkelijk niet groote hoeveelheid stof, te weten die van 0,5953 gr. Niettegenstaande het bad schijnbaar niet snel werd gebracht op hoogere temperatuur,

gaf toch de temperatuur van snelle ontleding den indruk, van zich te bevinden bij ongeveer 50° (maar zij er bijgevoegd, dat men zich dien aangaande wel kan vergissen, of men moet *zeer* langzaam verwarmen).

Men vindt hieronder de uitkomsten der analyse, op gelijke wijze medegedeeld als zoo straks (zie vroeger over de beteekenis van *a*, *b*, *c* en *d*):

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
0,0003 gr.	0,0005 gr.	0,0491 p.c.	Aanvankelijk onder 100° ,
0	0,0007	0,0019	daarna tot en bij 130° — 135° ; in een langzamen stroom van lucht.

Zooals in de vorige proef waren de kristallen bijkans geheel tot *poeder* geworden, zoodat wel schijnt te mogen aangenomen worden, dat al het water genoegzaam is in vrijheid gesteld (verondersteld namelijk van aanwezig te zijn geweest); en dat bijgevolg 0,0005 gr. de hoeveelheid water zou kunnen voorstellen die was vrij gekomen, want er scheen geen stof overgegaan. De kleine vermeerdering der buis met chloorcalcium links komt niet in aanmerking (*a*), want de luchtstroom ging van links naar rechts (van *a* naar *b*). Ook zou de vermeerdering van 0,0005 gr. nog dienen herleid te worden, daar, zooals buis *a* getuigt, in deze kleine vermeerdering nog een bron van fouten zich verschuיל. Maar zelfs de som nemende van alle kleine vermeerderingen in gewicht (*a* en *b*), zou toch het besluit zijn, dat *water* geen werkelijk bestanddeel uitmaakt der zwarte kristallijne stof.

De opmerking zou kunnen gemaakt worden, dat de in elkander geslepen buizen (daarenboven voorzien van ingeslepen glazen stopjes) toch vóór en na de proef over 't algemeen een kleiner verschil moesten geven, in geval het water der stof niet kan geacht worden invloed te kunnen uitoefenen. Inderdaad is dit zoo, maar de buizen zijn alleen ingeslepen *zonder* gebruik te maken van vet of iets dergelijks; en terwijl daarenboven de toestel opzettelijk van eenvoudige constructie is, liet de sluiting nu en dan wel wat te wenschen over, maar daarin kon dan, gedurende de proef, gemakkelijk worden voorzien. Ook werd een weinig oefening vereischt, om met den toestel om te gaan; vandaar, dat de verschillen betrekkelijk kleiner werden, toen die oefening in voldoende mate was verkregen.

Voor de hoeveelheid gemakkelijk vrijkomende zuurstof (l'oxygène

excédant, erlangt men, berekend op $0,0491 + 0,0019 = 0,051$ gr., op 100 gew.d. der zwarte stof 8,57 (juister 8,567 p.c.).

In de eerste phase der ontleding, zijnde die bij wijze van ontploffing, bedroeg het verlies in gewicht der V-buis 0,0491 gr. (zie boven de opgave), overeenkomende met 8,25 p.c., zoodat 0,32 p.c., was teruggebleven. Men kan zich overigens er van overtuigen, dat een deel der stof niet tot poeder was gebracht, maar had volhard in den kristallijnen staat, zooals die aanvankelijk zich vertoonde.

De formule $2 Ag_3 O_4, Ag N O_3 = 3 Ag_2 O, 5 O, Ag N O_3$ vordert, zooals zoeven nogmaals herinnerd, 8,46 p.c. juister 8,461 p.c.) aan gemakkelijk vrijkomende zuurstof (oxygène excédant).

Eenige onderzoekers hebben wel het water direct bepaald (derhalve door het te wegen als water), maar schijnen er niet aan gedacht te hebben, dat een weinig der stof zou kunnen medegevoerd worden in geval eener explosieve ontleding, zooals die werd gevolgd. En maakt men dan gebruik van een buis met zwavelzuur, dan kon deze geringe hoeveelheid stof zeer wel aan de aandacht ontsnappen; ook wel bij gebruik van een buis met chloorcalcium, maar minder gemakkelijk (als gevolg van de kleine prop watten vooraan geplaatst in de buis; en aangezien de stof zwart is van kleur, kan noch een fractie van een milligr. worden waargenomen). Voegt men bij deze bron van fouten nog die, teweeggebracht door het gebruik van caoutchouc-buisjes ter verbinding der buizen, dan laat zich de fout door verschillende onderzoekers gemaakt, zonder moeite verklaren. Men woog eenig atmospherisch water en wellicht ook wat van de stof mede, als zijnde water toebehoorende aan het molecuul en daarvan een werkelijk bestanddeel uitmakende.

Derde proef. Geschiedde met bereiding n°. 24 (en een concentratie bij gevolg van 200 gr.), en evenzoo met snelle ontleding (bij wijze van ontploffing). Als in alle proeven in deze verhandeling vermeld, werd gebruik gemaakt van denzelfden toestel met in elkander geslepen buizen. Er werd uitgegaan van 0,9666 gr. stof, en verhit aanvankelijk langzaam beneden 100° . Reeds bij ongeveer 56° scheen de snelle ontleding te geschieden (maar, zooals reeds vroeger gezegd, daaromtrent is men nog niet genoegzaam zeker op vele graden na; in ieder geval scheen de ontleding onder 100° plaats te hebben). De toestel was *gesloten links* (dat thans beteekent, dat de kraan van den gashouder was gesloten), maar rechts *open*. Nadat de snelle ontleding voorbij was, liet men een langzamen stroom lucht

doorgaan; zoo ook de andere dagen, na verhitting der buis, en toen tevens een langzamen stroom lucht gedurende de proef doorgaan. De volgende opgave kan de noodige gegevens opleveren (zie vroeger over de beteekenis van *a*, *b*, *c* en *d*). Er werd aan toegevoegd het aantal dagen, dat de proef vereischte, met andere gegevens.

<i>Aantal dagen</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
1	— 0.0001 gr.	0.0003 gr.	0.0793 gr.	Verhit tot en bij ongeveer 56°. De temp. steeg tot 91° ongeveer.
2	— 0.0002 „	— 0,001 „	0.0045 „	Verhit tot en bij 130°-135°
2—3 (na te hebben gestaan)			—0.0003 „ —0.0002 „	Verhit tot en bij 130°-135°
3	— 0.0002 „	„		

In de eerste reeksen van proeven gedaan (zie de Eerste Verhandeling), werd in 't algemeen tot en bij een hoogere temperatuur verhit. Dit was ten deele het gevolg daarvan, dat men nog niet voldoende op de hoogte was van het lichaam; en later bleek, dat een langer verhitten de eind-temperatuur veel mocht verlagen. De waarden met negatief teeken (beteekenende vermindering in gewicht, want onder *a* en *b* is vermeerdering aangegeven) schijnen wel wat vreemd. Wellicht is dit het gevolg van een verschil in temperatuur tusschen werk- en weegkamer (het was in den winter), maar er kunnen ook wel andere oorzaken zijn werkzaam geweest. Doch dit verhindert niet, dat ook deze proef bewijskracht in zich heeft voor de afwezigheid van water in het zwarte lichaam, waarvan sprake is. Neemt men de som der waarden onder *c* vermeld, dan wordt gevonden 0.0833 gr., beantwoordende aan 8.62 pct. gemakkelijk vrijkomende zuurstof.

De uiterst geringe toename in gewicht van de buis met chloorcalcium rechts (*b*) bewijst tevens, dat geen noemenswaardige hoeveelheid stof met den stroom werd medegevoerd.

Vierde proef. (Zie ook later de analyse der bereiding N°. 23, p. 25.) Nogmaals werd gebruik gemaakt van bereiding n°. 24 (dus werkende met een concentratie van 200 gr. zilvernitraat in

een liter). Het is overigens duidelijk, dat eenzelfde bereiding, met welke concentratie ook gemaakt, afdoende is, en dat het niet wordt vereischt, om vele bereidingen met verschillende concentraties te nemen. Want er is aangetoond in de Eerste Verhandeling op voldoende wijze, dat de samenstelling onafhankelijk is van de aangewende concentratie. Het handelt blijkbaar om *hetzelfde* lichaam, welke ook de concentratie zij bij de bereiding genomen, optredende in octaedërs, opeengehoopt tot naalden, met zwarte kleur. Alleen kan sprake wezen van toevallige nevenbestanddeelen, in veranderlijke hoeveelheid aanwezig als onzuiverheden. Is dus de afwezigheid van water genoegzaam bewezen in eenige bereiding met willekeurige concentratie, dan is het geoorloofd, te besluiten tot de afwezigheid van water als constitueerend bestanddeel van het zwarte lichaam; en dat vooral in verband met de quantitatieve bepalingen van water, voorkomende in de Eerste Verhandeling. Als verontreiniging is zeker eenig water aanwezig in de kristallen, dat tevens het geval zal zijn met vrij salpeterzuur (en vrij zilvermitraat), zooals reeds vroeger werd opgemerkt. Maar de hoeveelheid hiervan schijnt zóó gering te zijn, dat deze niet voldoende is te bepalen, dat trouwens ook wel volgt uit het gevonden gehalte van de zwarte stof aan gemakkelijk vrijkomende zuurstof (oxygéne excédant), dat slechts kleine verschillen aanbiedt (en, zooals bekend, sluit dit in zich het voorhanden water en salpeterzuur), en dat wel bij bereidingen met uiteenloopende concentratie. In den regel bedraagt dit slechts een kleine fractie van een percent, en niet meer (zie later de opgave van alle verrichte analyses), uitgaande van de formule $2 Ag_3 O_4, Ag N O_3$.

In de volgende proef werd uitgegaan van 2,1156 gr. stof, dus van een betrekkelijk groote hoeveelheid. De toestel, waarvan men zich bediende, was dezelfde. Als naar gewoonte werd de V-buis gewogen, en toen de stof ingebracht, daarna andermaal gewogen, en de hoeveelheid stof gecontroleerd door het verschil in gewicht van het stofbuisje. In de volgende tabel is achtereenvolgens opgegeven onder *a*, *b*, *c* en *d*:

- a.* de vermeerdering in gewicht der buis met chloorcalcium, links (nabij den gashouder);
- b.* hetzelfde rechts;
- c.* de vermindering in gewicht der V-buis met de stof;
- d.* de temperatuur en den tijd bij verhitting; met opmerkingen, zoo noodig.

Daarenboven is het aantal dagen opgegeven, gedurende welke de proef werd vervolgd (iederem dag vele uren).

Bij het verwarmen gedurende de twee eerste dagen, werd de buis links gesloten (nabij den gashouder), en de buis rechts open gelaten. In de aanvankelijke reeksen van proeven werd de toestel aan beide uiteinden gesloten gehouden, en dat voor het geval, dat de ontleding bij wijze van ontploffing zou plaats hebben; ook, omdat deze wijze van de proef in te richten van invloed zou kunnen zijn op de snelheid van ontleding. Na verwarming werd een langzame luchtstroom doorgelaten, ten einde de vrijgekomen zuurstof te verjagen uit de V-buis en de buizen met chloorcalcium, zooals in de vorige proeven. De twee volgende dagen, liet men ook gedurende de verhitting een langzamen stroom (droge) lucht doorgaan. Maar dan was slechts zeer weinig zuurstof te verdrijven uit het lichaam, onder deze omstandigheden wellicht bevorderd.

Er werd achtereenvolgens verhit bij een steeds weinig stijgende temperatuur, tot zich geen gewichtsverlies meer deed kennen bij de V-buis. In vele der voorgaande proeven is deze weg niet juist alzoo gevolgd, omdat de temperatuur van totale ontleding toen bekend was (de proeven zijn namelijk niet altijd verricht in de volgorde, waarin zij werden medegedeeld).

In de proef, waarvan thans sprake is, is het gewichts-verlies der V-buis ten slotte tot nul gebracht, wel toevalligerwijze.

Opgave der uitkomsten van onderzoek betreffende bereiding n° 24 (gedaan met een oplossing ter concentratie van 200 gr. zilvernitraat in een liter); uitgaande van 2,1156 gr. stof:

Hoeveelste dag.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
eerste dag	0,0001 gr.	0,0007 gr.	0,0306 gr.	$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2} \text{ uur tot en bij} \\ 60^{\circ}—65^{\circ}. \\ 1 \text{ „ „ } 70^{\circ}—75^{\circ}. \\ \frac{1}{2} \text{ „ „ } 75^{\circ}—80^{\circ}. \\ \frac{1}{2} \text{ „ „ } 85^{\circ}—90^{\circ}. \\ \frac{1}{2} \text{ „ „ } 90^{\circ}—95^{\circ}. \end{array} \right\}$
tweede „	0,0001 „	0,0007 „	0,1478 „	
blijven staan (tot den derden dag)	—	—	0,0003 „	
derde dag	0	0,0005 „	0,0005 „	
vierde „	0,0004 „	0,0004 „	0	
				$\left. \begin{array}{l} \text{Er kwam gas vrij} \\ \text{bij ongeveer } 42^{\circ}. \text{ Er} \\ \text{werd verder verhit tot} \\ \text{en bij } 130^{\circ}, 1 \frac{3}{4} \text{ uur.} \\ \\ \text{Verhit 1 uur tot} \\ \text{en bij } 130^{\circ}—132^{\circ}. \\ \\ \text{Verhit 1 uur tot} \\ \text{en bij } 135^{\circ}—140^{\circ}. \end{array} \right\}$
			som	<u>0,1792 gr..</u>

Deze som beantwoordt aan een verlies van 8,47 p.c. dus met een gehalte aan gemakkelijk vrijkomende zuurstof van 8,47 p.c. (als vroeger medegerekend, de sporen water en salpeterzuur, wellicht voorhanden). Zooals volgt uit de geringe toename in gewicht van de buis met chloorcalcium rechts (*b*) den eersten en tweeden dag (de volgende dagen kunnen buiten rekening worden gelaten met 't oog op de temperatuur van bijkans 100° bereikt; in ieder geval heeft het op de uitkomst weinig invloed), heeft de hoeveelheid water (en vrij salpeterzuur) in de zwarte stof wellicht aanwezig, geringe beteekenis. En dit nog minder, als in aanmerking wordt genomen, dat in die cijfers nog een waarnemingsfout schuilt. De kleine correctie hiervoor aan te brengen, is niet te geven, zooals b.v. blijkt, wat deze proef aangaat, uit de waarden onder *a* voorkomende, welke laatste mogen beschouwd worden eenvoudig waarnemingsfouten voort te stellen. Ook is de buis met chloorcalcium rechts (*b*) niet geheel vergelijkbaar met de buis links (*a*), daar de omstandigheden niet genoegzaam overeenstemmen, ook wat betreft de meer of min hermetische sluiting met de verdere buizen, die nu en dan een weinig werd gestoord (zooals men reeds vroeger deed opmerken).

Het verschil in gemakkelijk vrijkomende zuurstof, gevorderd door de formule $2 Ag_3 O_4, Ag N O_3$, zijnde 8,46 p.c. en dat gevonden 8,47, is ook zóó gering, dat, zich houdende aan deze formule, die thans ten minste is aan te nemen, het besluit, ook na de gegevens dezer proef, gerechtvaardigd is, om het lichaam van RITTER te beschouwen als *watervrij*, namelijk vrij van water als werkelijk bestanddeel van het molecuul. Als er nog een argument noodig ware ten voordeele der afwezigheid van water als integreerend bestanddeel van het molecuul, dan zou men nog kunnen wijzen op die merkbare *vermindering* der vermeerdering in gewicht der buis met chloorcalcium, sedert de *caoutchouc*-buisjes als verbindingsmiddel der buizen zijn verplaatst door de buizen te doen *inslijpen* (zie de Eerste Verhandeling.). Tot nog toe werd niet gewaagd van de vermindering in gewicht der bereiding n° 24 gedurende het bewaren, van den dag der bereiding af (niet medegerekend den tijd noodig, om eenig water, hechtende aan de kristallen, te doen opnemen onder den exsiccator, gedurende welken tijd overigens ook een weinig zuurstof (oxygène excédant) zou kunnen vrijkomen). Wat dit punt betreft, verwijst men naar het volgende hoofdstuk „over de spontane ontleding” van het lichaam. Er worde slechts aan toegevoegd, dat dit aan de aandacht niet is ontgaan, zoowel in de laatste proef als in de voorgaande proeven; maar dat in 't algemeen deze bron van fouten uiterst gering is.

Nog is een punt te behandelen met een enkel woord. Wordt de zwarte kristallijne stof na *verhitting* aan zich zelve overgelaten, dan *schijnt* het te zijn voorgekomen, dat de ontleding *voortging*, wel in veel mindere mate dan bij verwarming het geval is, maar toch ook sneller dan anders bij gewone temperatuur geschiedt (zie in de laatste proef de vermindering van 0,0003 gr.).

Nu zoo goed als zeker is gebleken, dat het lichaam van RITTER vrij is van water als integreerend bestanddeel (waarmede men hier wil te kennen geven, kristalwater of constitutiewater), is het wel veroorloofd, om aan dit laatste hoofdstuk toe te voegen, dat de kolossale verschillen der vroeger gemelde waarnemers (zie hierover ook de Eerste Verhandeling), gevonden voor het gehalte aan water, het meer of min waarschijnlijk maakte, in verband met het betrekkelijk geringe gehalte, dat de zwarte verbinding geen water bevat als werkelijk bestanddeel.

En dan hebben zilverzouten minder kans om kristalwater te bevatten, terwijl de kristallijne stof onder een exsiccator met zwavelzuur en natrium den glans volkomen behoudt gedurende maanden. Dat het water constitutie-water zou zijn, in strengen zin opgenomen, was al weinig waarschijnlijk. Beschouwt men het lichaam van RITTER eens voor een oogenblik als een moleculaire verbinding van $2 Ag_3 O_4$ en $Ag N O_3$ (of van een ander zilveroxyde, zooals de andere onderzoekers hebben gegeven, en zilvernitraat), dan zou het nog duidelijker kunnen zijn; maar hetzij herhaald, de structuur van het lichaam van RITTER is nog steeds een op te lossen vraagstuk.

Quantitatieve bepaling van stikstof, naar de methode van DUMAS (der bereiding N°. 24 met een concentratie van 200 gr.). Naar de methode Dumas, gewijzigd voor het doel ¹⁾, werd een hoeveelheid van 1.598 gr. der stof ontleed, gevende 18 c.c. stikstof (temperatuur 6,9°, en barometer 758,5 mm.) of 1.36 pct. (de theorie eischt 1.48 p. c. volgens de formule $2 Ag_3 O_4, Ag A_2 O_3$).

Bij wijze van contrôle werd stikstof bepaald van zilvernitraat (zoowel gedroogd als gesmolten) onder overigens dezelfde omstandigheden. Als gemiddelde van drie bepalingen werd gevonden 7.75 pct., terwijl de formule bij $N O_3$ eischt 8.26 p. c., bij gevolg eveneens een weinig *beneden* dat door de theorie gevorderd, zijnde dit 0.51 p.c. Berekent men het gevonden stikstofgehalte voor de zwarte zilververbinding op dat van zilvernitraat, bij wijze van ver-

¹⁾ 1. c. p. 9.

gelijking ($1.48; 8.26 = 1.37 : x; x = 7.6$ ongeveer) dan wordt gevonden 7.6 pct. (in plaats van 8.26 pct.), dus zoo ongeveer hetzelfde. Bij bepaling van stikstof met kopergeas (al het andere hetzelfde zijnde), in plaats van herleid koperoxyde in korrels, werd als gemiddelde van vier bepalingen een verschil gevonden van ongeveer 0.3 p.c. *beneden* de theoretische hoeveelheid voor zilvernitraat. De methode van DUMAS geeft het stikstofgehalte veelal een weinig te hoog, en er moet zich dus hier een kleine fout voordoen, waarvan de oorzaak onbekend is. Ook daarom is de methode ter bepaling der stikstof van de zwarte zilverbinding als *zilvernitraat*, aantebevelen.

Over de ontleding van de zwarte kristallijne zilververbinding bij gewone temperatuur, (anders gezegd, spontane ontleding of zelfontleding) Het volgende sluit zich aan hetgeen vroeger in dezen zin is medegedeeld (zie de Eerste Verhandeling). In de volgende opgave is gegeven onder *c, d, f, g, i* en *j*, achtereenvolgens:

het nummer der bereiding;
 de concentratie;
 het aantal dagen, dat de stof aan zich zelve was overgelaten;
 de hoeveelheid stof;
 het gewichtsverlies in den gegeven tijd;
 en eindelijk dat verlies, berekend per gram en per week.

	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N ^o . 14	1000 gr.	64	dagen	2.37 gr.	0,0277 gr.	0.0013 gr.
„ 19	500 „	56	„	3.747 „	0.0076 „	0.00026 „
„ 20	400 „	60	„	3,147 „	0.0044 „	0.00016 „
„ 12	300 „	60	„	0.96 „	0.0028 „	0.00017 „

Zooals op nieuw blijkt, gaat de spontane ontleding voort, zij het dan ook langzaam, dit laatste is vooral het geval bij de laatste drie bereidingen. Neemt men b.v. die van 0.00016 gr. per gram en per week, dan zouden worden vereischt voor een totale ontleding (1 gr. kan geven 0.08461 gr. gemakkelijk vrijkomende zuurstof naar de formule $3 Ag_2 O_{.5} O. Ag N O_3$), ongeveer 529 weken, zij dit 10 jaren (wat betreft de gemakkelijk vrijkomende zuurstof of l'oxygène excédant); wel te verstaan verondersteld, dat de ontledingssnelheid van 0.00016 gr. dezelfde blijft, welk laatste niet alzo is (aangezien de omstandigheden bij voortduring veranderen).

In de volgende opgaven, die betrekking hebben op nieuwe bereidingen (met een andere concentratie), dient te worden opgemerkt (evenals vroeger bij andere nieuwe bereidingen), dat de stof eener nieuwe bereiding in den aanvang in gewicht kan verliezen en betrekkelijk nog al, door verlies van een weinig water (dat was teruggebleven na wassching met water); de grootste hoeveelheid water was overigens reeds verwijderd bij staan onder een exsiccator., Daar de kristallen een aaneengesloten massa vormen met vlakken als gepolijst, verliezen zij het na wasschen aanhangende water zeer snel, en zeer gemakkelijk (onder den exsiccator), de hoeveelheid waarvan overigens gering is (omdat het water weinig adhaesie vertoont); en de kristallen reeds van de grootste hoeveelheid water waren ontdaan bij de behandeling met filtreerpapier.

De bereidingen geschieden zonder neutralisatie (*a*), terwijl de kristallen zoo snel mogelijk werden gewasschen en gedroogd (*A*) (zie de *Eerste* Verhandeling); dat trouwens het geval is met alle bereidingen, die zullen ter sprake komen.

De volgende tabellen maken één geheel uit met die, vroeger gegeven in de *Eerste* Verhandeling. Men heeft alzoo een overzicht der spontane ontleding van bereidingen met concentraties van 1000 gr. tot en met 100 gr. per liter.

De gegevens zijn op dezelfde wijze aangeduid als bij de vorige reeksen der *Eerste* Verhandeling ¹⁾, en die zoo even vermeld, overigens met bijvoeging van *e*, *f* en *h*; onder *e* is gegeven de datum der bereiding, onder *f* de datum der weging, en onder *h* de vermindering in gewicht (terwijl de stof zich nog bevindt op het horloge-glas; onder *i*, is de stof overgebracht in het stofbuisje met glazen stop).

<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N°. 22	200 gr.	7 Sept.	7 Sept.	5,7136 gr.	—	—	—
		9	„	—	—0,0183 gr.	—	—
		9	„	—	—0,0002 „	—	—
		10	„	—	0	—	—
		1	Oct.	4,1226 „	—	—0,0002 gr.	0
		11	„	—	—	0	0
		11	Nov.	2,4928 „	—	—0,0007 „	—0,0001 gr.

¹⁾ Verhand. d. Kon. Akad. v. W. te Amsterdam (Eerste Sectie). Deel III, N°. 8, p. 28 (1896).

<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N°. 24	200 gr.	6 Nov.	6 Nov.	6,0029 gr.	—	—	—
		7	„	—	—0,0001 gr.	—	—
		8	„	—	+0,0004 „	—	—
		8	„	—	—0,0002 „	—	—
		9	„	—	0	—	—
		12	„	5,9849 „	—	0	—
		20	„	3,8613 „	—	—0,0007 gr.	—0,0001 gr.
		3 Dec.		3,1652 „	—	—0,0007 „	—0,0001 „
<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N°. 25	200 gr.	25 Nov.	25 Nov.	5,7882 gr.	—	—	—
		26	„	—	—0,0024 gr.	—	—
		27	„	—	—0,0001 „	—	—
		28	„	—	0	—	—
<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N°. 26	200 gr.	27 Nov.	27 Nov.	6,0282 gr.	—	—	—
		28	„	—	—0,0238 gr.	—	—
		29	„	—	—0,0002 „	—	—
		30	„	—	0	—	—
<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N°. 23	100 gr.	1 Oct.	2 Oct.	3,709 gr.	—	—	—
		3	„	—	—0,0001 gr.	—	—
		4	„	—	0	—	—
		11 Nov.		2,0453 „	—	—0,0003 gr.	0

De twee laatste bereidingen waren niet lang geleden vervaardigd, zooals trouwens kan blijken, en de stof was nog niet overgebracht in een stofbuisje.

Het kan zich voordoen, dat nog een weinig waschwater is te verwijderen (zie b.v. N°. 26 onder *h*).

De ontledingssnelheid, vooral goed te leeren kennen door de gegevens onder *j* (berekend dan op 1 gr. stof en 7 dagen), is zoo ongeveer even groot voor bereidingen met concentraties van 1000 gr. zilvernitraat, tot en met 100 gr. per liter. En nagenoeg hetzelfde zou kunnen gezegd worden van produkten van bereidingen met neutralisatie der oplossing gedurende de electrolyse. Maar wellicht, ongerekend kleine verschillen, die zich in deze gevallen vertoonen (zie ook hieromtrent de Eerste Verhandeling).

Men meende een oogenblik, te kunnen slagen in de bereiding der zwarte kristallijne verbinding in een stabielen toestand, zoodat deze bij gewone temperatuur niet zou worden ontleed (dus niet

onderhevig zijnde aan een spontane ontleding); maar dit is niet mogen gelukken, al schijnt het bijkans te zijn bereikt. De mate van zelfontleding is namelijk zeer beperkt betrekkelijk, vooral in sommige gevallen, maar niet, wat men zou kunnen heeten, „tot nul herleid”. Men verwijst nogmaals tevens naar de Eerste Verhandeling dienaangaande. Toch blijft nog altijd mogelijk, dat de spontane ontleding, tot een zeer geringen graad herleid (sommige onderzoekers zagen de kristallen betrekkelijk snel tot poeder vervallen), is toe te schrijven aan een kleine hoeveelheid bijmengselen (aanwezigheid van eenig water, salpeterzuur en zilvernitraat; allen in vrijen staat). En dat vooral, omdat de betrekkelijke ontledingsnelheid met oplossingen van verschillende sterkte zekere verschillen schijnt te vertoonen, al zijn deze ook gering (zie boven). In ieder geval heeft men zich te houden aan de bestaande gegevens, en moet het lichaam van RITTER vooralsnog worden beschouwd als te zijn onderhevig aan zelfontleding (ontleding bij gewone temperatuur).

Nog een opmerking. Men zou wel eens kunnen beweren, dat het voortdurend kleine verlies is toe te schrijven aan het ontwijken van eenig water; maar dit zou toch niet aangaan, vooral in verband met de proeven die zijn gedaan onder verwarming der stof (zie deze).

Uitvoerige analyse der zwarte kristallijne stof van bereiding No. 22, met een concentratie van 200 gr.. Wat betreft de bepaling van gemakkelijk vrijkomende zuurstof, deze geschiedde onder zulke omstandigheden, dat men zich eenig denkbeeld zou kunnen vormen van de wijze waarop de 5 O zijn verbonden in het molecuul, waarvan reeds bij herhaling sprake was (hierover later uitvoerig). Om die reden werd de V-buis met stof zeer langzaam verhit, en overigens te werk gegaan, als later wordt medegedeeld.

Wijze van verhitting. Langzaam verhitten, dat beteekent hier, langen tijd verhitten onder de ontledingstemperatuur, deze laatste verondersteld te zijn die, overeenkomende met een snelle ontleding (bij wijze van ontploffing); en daarom, lang verhitten bij de temperatuur, waarbij de ontleding noemenswaardig is aangevangen. Een samengaan dezer twee factoren betreffende de wijze van verwarming, maakt het mogelijk, om het molecuul te ontdoen van een zijner zuurstofatomen (5 O), zóó langzaam bijkans, als men zulks verlangt. (Het schijnt wel, dat men een wijziging van het molecuul moet aannemen, ingeval langen tijd wordt verhit, en wel betrekkelijk ver beneden de ontploffingstemperatuur. Toch blijft altijd nog mogelijk,

dat onder deze omstandigheden sporen salpeterzuur, water, enz. zijn geëlimineerd. Trouwens is de hoeveelheid zóó gering, dat deze niet is te bepalen; anders gezegd, de samenstelling blijft zoo goed als onveranderd.

Reeds in den aanvang van ons onderzoek betreffende het lichaam van RITTER werd het denkbeeld geboren, dat het wellicht mogelijk ware, om de snelheid van ontleding te vertragen, uitgaande van het beginsel, dat een langdurige verhitting onder de ontledingstemperatuur (in enkele gevallen ook met betrekking tot de vorming van verbindingen), en wel vooral in de nabijheid der ontledingstemperatuur (of die van verbinding in andere gevallen), slechts de ontleding (of verbinding) zou kunnen bevorderlijk zijn en tevens wijzigen. Het werd zelfs mogelijk geacht, op die wijze smeltpunt en kookpunt van stoffen een weinig te verlagen, dat in den grond hetzelfde is. Hoe meer men toch nadert tot de zoogenaamde ontledingstemperatuur (in het geval, dat ons bezig houdt is eerder hiervoor de temperatuur van ontploffing te nemen), des te grooter wordt het aantal moleculen met betrekkelijk meer levende kracht, de laatste meer of min overeenkomende, of beantwoordende aan die bij de ontledingstemperatuur voorkomende (hier heeft men dus *niet* op 't oog de gemiddelde snelheid der moleculen); en een langdurig verhitten zou dan door het leveren telkens van een zeker betrekkelijk aantal moleculen met meer snelheid, wellicht onbekende vereenigingen van moleculen kunnen opheffen, bij een betrekkelijk sneller verhitten niet wel mogelijk, en alzoo een physisch, phys-chem. of chemisch proces eenigermate kunnen worden gewijzigd.

In het onderhavige geval, werd reeds aangevangen met de stof in de V-buis te verhitten gedurende geruimen tijd bij 50°—55°, en dat, niettegenstaande bekend was, dat onder deze omstandigheden geen merkbare ontleding zou intreden. Men nam, met andere woorden, aan, dat zelfs, indien er geen merkbare ontleding plaats had, desalniettemin de stof tot het ontledingsproces zou kunnen worden voorbereid, als gevolg van een langdurig verhitten. En het heeft eenigermate den schijn, als of dit door de proef is bevestigd.

Toestel. Dezelfde toestel, die in deze verhandeling vroeger werd beschreven, deed dienst bij alle quantitatieve bepalingen.

Quantitatieve bepaling der vrijkomende zuurstof (l'oxygène excé-aant). Deze geschiedde als vroeger, te weten langs indirecten weg, dat de nauwkeurigste uitkomsten oplevert.

Quantitatieve bepaling der stikstof. Hier werd dezelfde weg gevolgd als vroeger, behoudens eenige kleine wijzigingen. Na de vrijkomende zuurstof (l'oxygène excédant) te hebben verwijderd, wordt in de V-buis eenig water gedaan (en dit eenige malen herhaald), vervolgens de oplossing ingedampt op een waterbad (daarna in de waterstof) en gewogen; dit leert de *stikstof* kennen. Bij de analyses, voorkomende in de Eerste Verhandeling, lieten de kristallen wat stofdeeltjes los in suspensie, dat een filtreeren noodig maakte; maar hier deed zich dit niet voor, zoodat de oplossing als zoodanig (zonder filtratie) kan worden ingedampt en gewogen. Eenige contrôle was overigens niet overtollig, en het gewogen zilvernitraat, werd behandeld met (gewonen) abs. alcohol, en de oplossing afgeschonken van het terugblijvende, dat eenige malen is te herhalen. Slechts sporen zilveroxyde $Ag_2 O$ blijven terug (die aanvankelijk waren opgelost in het water). Alvorens de alcoholische oplossing te verdampen, verdient het aanbeveling, om aanvankelijk eenig water te doen in het glazen schaalje, anders vertoonen zich efflorescenties van het zout, dat wel eens de nauwkeurigheid der uitkomst zou kunnen schaden. De oplossing werd geplaatst buiten toetreding van licht (onder een exsiccator). Men ontmoet hier een bron van fouten, daarin bestaande, dat van het zilveroxyde $Ag_2 O$ wordt herleid, overigens in zeer geringe hoeveelheid, onder den invloed van den alcohol. Later komt men hierop terug. In het geval, dat ons bezig houdt, oefent dit geen invloed uit op de verkregen getallenwaarde, aangezien men slechts te doen heeft met sporen zilveroxyde. Maar, zooals later zal blijken, is het toch wel niet geoorloofd, om de massa na verwijdering der vrijkomende zuurstof (l'oxygène excédant) in plaats van met water, uit te trekken met abs. alcohol. Zie „bepaling van zilver.”

Bepaling in hoeveelheid van zilver. De hoeveelheid zilvernitraat die wordt gevonden, geeft een deel van het te bepalen zilver, terwijl het overige is te vinden door de weging van het zilveroxyde $Ag_2 O$, in de V-buis teruggebleven (na aanvankelijk te zijn bevrijd van het water, en te zijn gedroogd met zorg in een drogen luchtstroom, geplaatst zijnde in het bad met vijlsel, bij steeds klimmende temperatuur, totdat het gewicht niet meer verandert.

Het schijnt niet overbodig er bij te voegen, dat die *symmetrische* V-buizen ¹⁾ geheel zijn van glas (zooals de andere V-buizen, hier in

¹⁾ Deze *symmetrische* V-buizen, geheel van glas, en van zeer verschillende dimensies (zelfs zeer groot), kunnen gemakkelijk worden gevuld met vloeistoffen en vaste stoffen

gebruik, maar overigens niet te wegen). Deze buizen zijn van groot nut, doordien het gebruik van kurken kan worden uitgewonnen (of dat van glazen stoppen). Alhoewel de afmeting in het onderhavige geval betrekkelijk groot is, zoo b.v. wat betreft de V-buis voor de stof in kwestie, zijn ze, met een platina-draad verbonden, zeer gemakkelijk in het behandelen bij het wegen.

Zooeven werd reeds opgemerkt, dat de V-buis, bestemd voor de zilver-verbinding, met twee kleine glazen stopjes kan worden gesloten. Alvorens de buis uit het vijlsel te halen, worden de uiteinden behoorlijk beveiligd voor de stof (van het vijlsel) door ze te omgeven met doek en papier. Uit het vijlsel genomen, wordt de buis eerst afgenomen met een drogen katoenen doek, daarna met een zijden doekje; en vervolgens geplaatst onder een exsiccator. De V-buis wordt alleen aangevat door de hand, behoorlijk voorzien van zijden handschoenvingers.

Het product der bereiding N° 22, waarvan de analyse zal worden gegeven, was zeer kort geleden gemaakt. Dit wil altijd beteekenen, dat is gewacht tot de stof niet meer veranderde in gewicht (staande onder een exsiccator op een horlogeglas; zie vroeger). Toch zou de fout al zeer gering zijn, ook, al had de stof eenige dagen gestaan, namelijk de fout als gevolg van eenig verlies van zuurstof (oxygène excédant). Ook schijnt het product eener bereiding met een oplossing van 200 gr. zilvernitraat eenige voordeelen op te leveren, zoowel wat betreft hoeveelheid als hoedanigheid (wel te verstaan, indien men genoegzaam werkt onder de vroeger gegeven omstandigheden; voor 't oogenblik is dit overigens nog niet experimenteel bewezen).

In de volgende tabel is gegeven onder:

- a. de hoeveelste dag;
- b. de temperatuur, waarbij werd verwarmd (dat ongeveer een uur bedroeg);
- c. het verlies in gewicht der stof;
- d. dit verlies berekend op 100 gew.d. der stof;
- e. eenige opmerkingen.

De hoeveelheid stof, waarmede de analyse werd verricht, is op de tabel bovenaan geplaatst.

De toename in gewicht der twee buizen met calciumchloride is

(en, in gewone gevallen, vereenigd worden met caoutchouc-buizen). Men laat ze reeds sedert geruimen tijd maken (ongeveer dertig jaar) voor het laboratorium. Vergist men zich niet, dan komen ze sedert eenigen tijd in den handel.

niet in de Tabel opgenomen, ook omdat de proef veel tijd vereischte.

Analyse der bereiding N°. 22 (met een concentratie van 200 gr.), uitgaande van 1,5716 gr. stof. Er werd ongeveer gedurende 1 uur verhit bij iedere temperatuur; veeleer grenzen van temp.). Aan het einde van iedere verhitting, liet men een zeer langzamen stroom (zuivere) lucht doorgaan.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
eerste dag	50°—55°	0	0) Steeds een zeer langzame luchtstroom door. De toestel is aan beide uiteinden gesloten (aan de buizen met zwavelzuur).
tweede „	60°—65°	0	0	
derde „	70°—75°	0,003 gr.	0,191 gr.	
gestaan	—	0,0012 „	0,076 „	
(tot den volgenden dag)				
vierde dag	70°—85°	0,03 „	1,909 „	Tevens gesloten; gasbellen na 70°.
gestaan	—	0,0012 „	0,076 „	
(tot den volgenden dag)				
vijfde dag	90°—95°	0,0186 „	1,184 „	Open aan een der uiteinden (aan de zijde van den gashouder). Gasbellen na 70°.
gestaan twee dagen	—	0,0002 „	0,013 „	
zesde dag	100°—105°	0,0765 „	4,868 „	Open aan een der uiteinden. Bij ongeveer 53° reeds gasbellen; minder na 90° en niet meer na 100°.
gestaan	—	0	0	
(tot den volgenden dag)				
zevende „	110°—115°	0,002 „	0,128 „	Open aan een der uiteinden. Weinig gas.
achtste „	120°—125°	0,001 „	0,064 „	Open aan een der uiteinden.
negende „	130°—135°	0	0	Open aan een der uiteinden.

Te zamen 1,337 gr. of 8,509 p.c. vrijkomende zuurstof (oxygène excédant) + sporen water + enz..

De *som* van 0,1337 gr. verlies in gewicht moet gelijk zijn aan het oorspronkelijke gewicht der V-buis met stof, verminderd met het gewicht der buis na den laatsten dag, dat uitkwam.

Het is wellicht overbodig, er aan toe te voegen, dat iederen dag opnieuw moest worden aangevangen met verhitten van de temperatuur der omgeving af tot en bij de vereischte temperatuur. Er valt op te merken, dat den zesden dag reeds bij 53° zuurstof vrijkwam.

Ten einde een duidelijker overzicht te hebben van de betrekkelijke hoeveelheid vrijkomende zuurstof, bij verschillende temperaturen vrijgemaakt, geeft men de volgende tabel, waarin tevens het gewichtsverlies (vrijkomende zuurstof) in twee deelen wordt gesplitst. Later zal dit onderwerp uitvoerig worden behandeld; voor 't oogenblik is het voldoende, van daarop de aandacht te hebben gevestigd.

		Gewichtsverlies (der V-buis)	
Eerste dag	50°—55°	0	} te zamen 0,0542 gr.
Tweede „	60°—65°	0	
Derde „	70°—75°	0.003 gr.	
Gestaan (tot den volgenden dag)		0.0012 „	
Vierde „	80°—85°	0.03 „	
Gestaan (tot den volgenden dag)		0.0002 „	
Vijfde „	90°—95°	0.0186 „	} te zamen 0,0795 gr.
Gestaan (twee dagen)		0.0002 „	
Zesde „	100°—105°	0.0765 „	
Gestaan (tot den volgenden dag)		0 „	
Zevende „	110°—114°	0.002 „	
Achtste „	120°—125°	0.001 „	
Negend. „	130°—135°	0 „	
		Te zamen 0.1337 gr.	

Deelt men 0.0795 door 0.0542, dan wordt gevonden $\frac{7.95}{5.42} = 1.466$, zijnde bij gevolg ongeveer 1.47, dat betrekkelijk niet veel verschilt van 1.5; of, anders gezegd, de verhouding der twee hoeveelheden zuurstof zou die zijn van 1 : 1.5 of 2 : 3. (Zie pag. 25).

Stikstof. Het terugblijvende werd met water uitgetrokken (wel zesmaal), en erlangd 0.2852 gr. *zilvernitraat* (zie correctie

later). Maar dit bevat een weinig zilveroxyde $Ag_2 O$, en daarom werd de massa behandeld met (gewonen) abs. alcohol, vervolgens afgeschonken, en de alcohol met water verdampt (onder een exsicator, bij afsluiting van licht). Er bleef terug 0.28 gr. *zilvernitraat*, of 17.816 pct. (zij dit 17.82 pct.), overeenkomende met 1.47 pct. *stikstof* der stof.

Zilver. Genoemde hoeveelheid zilvernitraat bevat 0.17777 gr. zilver, zij dit 0.1778 gr. of 11.3 pct. zilver (zijnde genomen, evenals vroeger, $O = 15.96$; $N = 14.01$; $Ag = 107.66$).

Hetgeen terug blijft, na uittrekken met water, werd met veel zorg gedroogd (in de V-buis) door het aanvankelijk bij ongeveer 50° te verhitten in een drogen luchtstroom, daarna bij steeds klimmende temperatuur, tot het gewicht constant bleef. Aldus te werk gaande werd gevonden 1.1548 gr. zilveroxyde of 73.467 pct., zij dit 73.47 pct. van dit oxyde, overeenkomende met 68.397 (zij dit 68.4) pct. zilver. De totale hoeveelheid zilver op 100 gew.-d. der stof bedraagt bij gevolg:

	11.3 van het zilvernitraat
	68.4 van het zilveroxyde
Som	79.7 pct.

Resumtie, en aan te brengen correctie. Er werd dus op 100 gew.-d. stof aangetroffen:

vrijkomende zuurstof	8.51
zilvernitraat	17.82
zilveroxyde	73.47.

Dit stemt overeen met:

	8.51 vrijkomende zuurstof
	1.47 stikstof
79.7	} 11.3 zilver van het salpeterzuurzilver
	} 68.4 zilver van het zilveroxyde
som	89.68,

zoodat er overblijft voor „terugblijvende zuurstof”: 100 — 89.68

= 10.32 pct.; en bij gevolg is de samenstelling op 100 gew.-d. van het lichaam (zie een weinig verder over de nog aan te brengen correctie):

	79.7	zilver
	1.47	stikstof
18.83	}	8.51 vrijkomende zuurstof
		10.32 terugblijvende zuurstof
	100.	

De formule eischt:

	3 $Ag_2 O$, 5 O , $Ag N O_3$	
	79,91 zilver.	
	1,49 stikstof.	
18,6	}	8,46 vrijkomende zuurstof.
		10,14 terugblijvende zuurstof.
	100.	

Berekent men de terugblijvende zuurstof uitgaande van de gevonden hoeveelheid *silvernitraat* en *zilveroxyde*, dan wordt verkregen 0,0791 gr. zuurstof van het nitraat, en 0.0797 gr. zuurstof voor die van het zilveroxyde, dus bedragende te zamen 10,11 p.c. der stof. Volgens de formule (zie deze) zijn deze hoeveelheden zuurstof genoegzaam aan elkander gelijk.

Maar er is nog een correctie aan te brengen, daaruit voortkomende, dat er een weinig zilveroxyde wordt opgelost, wanneer de massa (in de V-buis) wordt behandeld met water. Deze hoeveelheid kon geacht worden te bedragen 0,0052 gr. = 0,2852 — 0,28 gr. (zie vroeger); er werd evenwel langs directen weg gevonden 0,0045 gr. Dit geeft dan voor het zilveroxyde 73,79 p.c. (in plaats van 73,47, en voor het zilver van dit oxyde 62,69 p.c. (in plaats van 68,4). Dienovereenkomstig heeft men op 100 gew.d. van het lichaam:

68,69	}	79,99 zilver
11,3		1,47 stikstof.
		8,51 vrijkomende zuurstof
		10,03 terugblijvende zuurstof
	100.	

Door de terugblijvende zuurstof te berekenen van het verkregen

zilvernitraal en de hoeveelheid zilveroxyde, wordt gevonden 10,12 (in plaats van 10,03).

Vooraf uit de hoeveelheid vrijkomende zuurstof (l'oxygène excédant) volgt, in verband met de formule, dat de hoeveelheid water in het lichaam aanwezig wel zeer gering zal zijn.

Deelt men de hoeveelheid zilvernitraat in die van het zilveroxyde, beide gevonden, dan heeft men:

$$\frac{73,79}{17,82} = 4,14,$$

en volgens de formule: $\frac{693,84}{164,55} = 4,08$, dus een verschil opleverende van 0,05.

Aangenomen, dat de hoeveelheid zilvernitraat iets te laag is, kan die van zilveroxyde een weinig te hoog zijn uitgevallen (zie later, en den weg gevolgd bij de berekening); in ieder geval is het verschil betrekkelijk gering. Dit volgt overigens daaruit, dat de som is van:

vrijkomende zuurstof	8,51	
zilvernitraat	17,82	} 91,29
zilveroxyde	73,47	
	99,8	

zonder gemelde correctie te hebben aangebracht. Met deze correctie heeft men:

vrijkomende zuurstof	8,51	
zilvernitraat	17,82	} 91,61
zilveroxyde	73,79	
	100,12	

als 't ware te beschouwen uit te drukken zuiver empirische uitkomsten.

Aangezien de vrijkomende zuurstof (l'oxygène excédant), sporen water enz. medegerekend, op indirecte wijze is bepaald, volgt er uit, dat de som van zilvernitraat en zilveroxyde is:

vrijkomende zuurstof	8,51
zilvernitraat + zilveroxyde	91,49
	100.

De scheiding dezer twee stoffen veroorzaakt een kleine fout, door-

dien eenig zilveroxyde wordt opgelost (dat de bepalingen samengestelder maakt). Ook blijft het zilveroxyde terug als een sponsachtige massa (na verwijdering van zilvernitraat, en in den aanvang van vrijkomende zuurstof), die wel wat zilvernitraat zal terughouden. Daardoor zou dan de hoeveelheid zilvernitraat wat te laag, en die van zilveroxyde iets te hoog wezen: waaruit dan weder volgt, dat de stikstof een weinig te laag zal uitvallen en het gehalte aan zilver te hoog. In ieder geval blijkt uit al het voorgaande, dat de gevolgde methode van analyse weinig te wenschen schijnt over te laten.

Over de verschillende wijzen van ontleding van het zwarte lichaam, met betrekking tot de ontledings-snelheid. Voorbeeld van een zeer langzame ontleding (zie pag. 31).

Zooals is gebleken in deze Verhandeling, evenals in de vorige, kan de ontleding plaats hebben;

1° zeer snel, bij wijze van ontploffing; en

2° integendeel zeer langzaam, en, om het zoo uit te drukken, zoo langzaam als men wil.

In de volgende tabel is een voorbeeld gegeven van een buitengewoon langzame ontleding, want de stof is niet minder dan 18-maal verhit, waarvan 14-maal met een betrekkelijk noemenswaardig verschil.

Men heeft onder *a*, *b* en *c* gegevens geplaatst, overeenkomstig aan die van vroeger (zie p. 19).

Er werd ongeveer 1 uur verhit bij iedere temperatuur; maar het vereischte minstens denzelfden tijd om die te bereiken.

Naast het woord „gestaan” (s) is aangegeven het gewichtsverlies tusschen de twee op elkander volgende dagen van verhitting.

De betrekkelijk groote verliezen in gewicht zijn onderstreept, evenals zulks werd gedaan in de voorgaande analyse van dezelfde bereiding (p. 21).

Gedeeltelijke analyse van dezelfde bereiding No. 22 (concentratie 200 gr.); uitgaande van 1.6085 gr. stof.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1.	60°—65°	0.0065 gr.	} 0.062 gr.
s.	—	0.0004 „	
2.	70°—75°	0.0161 „	
3.	70°—75°	0.0098 „	
4.	70°—75°	0.0292 „	} 0.0145 „
s.	—	0.0002 „	
5.	70°—75°	0.0073 „	
s.	—	0.0004 „	
6.	70°—75°	0.0028 „	} 0.0599 „
s.	—	0.0003 „	
7.	70°—75°	0.0017 „	
8.	70°—75°	0.0015 „	
s.	—	0.0003 „	} 0.0599 „
9.	80°—85°	0.0031 „	
10.	90°—95°	0.0222 „	
11.	90°—95°	0.0051 „	
s.	—	0.0003 „	} 0.0599 „
12.	100°—105°	0.025 „	
s.	—	0.0003 „	
13.	110°—115°	0.0012 „	
s.	—	0.0003 „	} 0.0599 „
14.	120°—125°	0.0003 „	
s.	—	0.0002 „	
15.	130°—135°	0.0006 „	
s.	—	0.0002 „	} 0.0599 „
16.	130°—135°	0.0006 „	
17.	130°—135°	0.0002 „	
s.	—	0.0002 „	
18.	130°—140°	0	
		som	0.1364 gr. of 8.48 pct.

Gedurende den eersten dag werd verhit onder doorgaan van een zeer langzamen stroom (zuivere) lucht. Den tweeden dag werden de twee uiteinden der twee V-buizen (met zwavelzuur) gesloten. Later werd slechts een dezer buizen gesloten (en wel aan de zij van den gashouder; zie vroeger de beschrijving van den toestel). Nadat was verhit, liet men steeds een zeer langzamen stroom (zuivere) lucht doorgaan.

De totale hoeveelheid van 0.1364 gr. vrijkomende zuurstof (+ sporen water + etc.) komt overeen met 8.48 p. c., een uitkomst

die genoegzaam dezelfde is als bij de vorige analyse, dezer bereiding (overigens onder eenigszins andere omstandigheden). Bij de tweede analyse werd zeer lang verhit bij 70° — 75° . Het meest sterk sprekende verschil is wel, dat in de tweede analyse de zuurstof gemakkelijker scheen vrij te komen in de eerste phase der ontleding. Toch blijkt uit de resultaten der analyse vrij duidelijk, dat alle zuurstof in het molecuul niet verkeert onder dezelfde omstandigheden, al kunnen de omstandigheden merkbaren invloed uitoefenen op de hoeveelheid zuurstof, die vrijkomt bij dezelfde temperatuur (zie vroeger over de ontleding bij wijze van ontploffing, en ook later).

Bij vergelijking der waarde van 0.062 gr. met die van 0.0145 gr. (welke laatste hoeveelheid noodwendig was vrijgekomen als gevolg der ontleding van een andere phase) $+ 0.0599$ gr. = 0.0744 gr., vindt men als quotiënt $\frac{744}{599} = 1.24$. Om 1.5 te zijn, zou de waarde worden geeischt van 0.05436 (in plaats van 0.062). De groepeeringscijfers is overigens meer of min willekeurig, ook in het eerste voorbeeld (p. 21), en men wil daarop volstrekt niet blijven staan. Overigens is het zeer waarschijnlijk (altijd verondersteld, dat de vrijkomende zuurstof onder verschillende vormen aanwezig is in het molecuul), dat de tweede vorm (ingeval men er twee aanneemt) reeds wordt gedissociëerd onder omstandigheden, waarin de eerste vorm wordt ontleed (reeds zooveen opgemerkt). Dit schijnt vooral duidelijk uit te komen bij het tweede voorbeeld, in zooverre de hoeveelheid van 0.0145 gr. vier dagen vereischte (telken male ongeveer 1 uur, bij 70° — 75°) om te worden vrijgemaakt.

Men zou kunnen opmerken, dat in het eerste voorbeeld (p. 21) de hoeveelheid van 0.0186 gr. is op te tellen bij de volgende hoeveelheid, dat trouwens wel mogelijk is, maar het verschil tusschen 0.0186 gr. en de daarop volgende betrekkelijk groote hoeveelheid, zijnde die van 0.0765 gr. (bij een temperatuur, die in ieder geval wat hooger is), rechtvaardigt wellicht deze verdeling, die overigens, als reeds gezegd, niet geheel van willekeur is vrij te pleiten. Tot dusverre schijnt er geen aanleiding te zijn, om drie trappen van eliminatie der vrijkomende zuurstof aan te nemen.

Mocht het door andere proeven worden gestaafd, dat een *aankeljk* verhitten bij een betrekkelijk *lage* temp. (zij dit bij 50° — 55°), daarna de wijze van ontleding verandert, dan zou dit kunnen worden verklaard door te veronderstellen, dat onder deze omstandigheden sporen *water* (wellicht ook sporen salpeterzuur enz.) worden verwijderd; dat trouwens slechts een veronderstelling zou

wezen. In ieder geval schijnt deze wijze van verhitten, ten minste voorloopig, aanbeveling te verdienen. Men begrijpt overigens, dat deze soort van proeven in staat zijn, licht te verspreiden betreffende de structuur van het zwarte kristallijne lichaam, daar deze zeer nauw samenhangt met de temperaturen, waarbij de vrijkomende zuurstof (bij gedeelten) zou ontwijken (te weten bij genoegzaam constanten druk).

Gedeeltelijke analyse der bereiding No. 23, met een concentratie van 100 gr. zilvernitraat; uitgaande van 1,6302 gr.

Het doel dezer gedeeltelijke analyse was, om nog vollediger den invloed te leeren kennen der concentratie op de samenstelling van het product der bereiding (wel te verstaan met betrekking tot nevenbestanddeelen aanwezig, aangezien de zwarte kristallijne stof steeds optreedt in den vorm van octaëders, en zoo meer, en dus wel een en dezelfde stof is. De proef zou tevens eenigermate kunnen strekken tot nadere kennis van het gehalte der stof aan water.

De analyse werd gedaan met denzelfden toestel.

Men vindt onder *a*, *b*, *c* en *d* (zie pag. 4 en volgende) achtereenvolgens, de vermeerdering in gewicht der buis met calciumchloride links, en van een dergelijke buis rechts geplaatst (het meest verwijderd van den gashouder); de vermindering in gewicht der V-buis met de stof; de temperatuur tot welke en bij welke het bad (van kopervijssel) werd verhit.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
0	0,0182 gr.	0,1521 gr.	ongeveer 46°,
0,0005 gr.	0	0,0028 „	130°—135°.

Geheel onverwacht had de ontleding, bij wijze van explosie, plaats bij ongeveer 46°, waarbij een weinig der stof werd medegevoerd door de zuurstof in het buisje met chloorcalcium, rechts geplaatst. Gedurende de proef werd een zeer langzame stroom (zuivere) lucht doorgelaten.

Verondersteld, dat de zwarte kristallijne stof geen water bevat, dan kan worden aangenomen, dat de vermeerdering in gewicht der buis met chloorcalcium rechts (*b*) slechts is toe te schrijven aan stof, die met den gasstroom bij de snelle ontleding is medegevoerd uit de V-buis. Dit verondersteld zijnde, wordt het verlies van 0,1521 gr. te groot, en dient te worden verminderd met 0,0182 gr., zoodat de werkelijke vermindering in gewicht der V-buis met de stof bij 48° bedraagt:

$$\begin{array}{r}
 0,1521 \text{ gr.} \\
 0,0182 \text{ „} \\
 \hline
 0,1339 \text{ gr. bij } 48^\circ.
 \end{array}$$

Dit maakt met de vermindering in gewicht bij 130° — 135° :

$$\begin{array}{r}
 0,1339 \text{ gr.} \\
 0,0028 \text{ „} \\
 \hline
 0,1367 \text{ gr. of } 8,385 \text{ p.c.},
 \end{array}$$

Zij dit 8,39 p.c., terwijl de formule vordert 8,46 p.c. Bij gevolg is dan iets minder gevonden dan de theorie eischt; en in zeker opzicht beantwoordt deze uitkomst aan de opvatting, dat de zwarte kristallijne stof geen water bevat.

Concentratie en samenstelling. Lettende op de vele analyses, gedaan met bereidingen, uitgaande van oplossingen van zilvernitraat van zeer verschillende concentratie (van 500 gr. tot en met 100 gr. zilvernitraat per liter oplossing), is het besluit wel gerechtvaardigd, dat de concentratie weinig of geen invloed heeft op de samenstelling van het product. Dit wil zeggen, op het voorhanden zijn van bijkomende stoffen, want er is slechts sprake van een en dezelfde stof, te weten de zwarte zilververbinding, die optreedt in octaëders.

De alcohol als oplossingsmiddel voor het zilvernitraat van het mengsel met zilveroxyde. Proef met bereiding No. 22 (c.c. 200 gr. en 1.6085 gr. stof. (zie p. 26). Het terugblijvende mengsel van zilvernitraat en zilveroxyde, als de vrijkomende zuurstof is ontweken (l'oxygène excédant), werd in de voorgaande analyses behandeld met *water*, deze oplossing ingedampt, en het terugblijvende behandeld met *alcohol*. Deze laatste oplossing geeft na verdampen van het oplossingsmiddel zuiver *zilvernitraat*, en de kleine hoeveelheid zilveroxyde kan bepaald worden (dat aanvankelijk was opgelost geweest in water). Men wenschte nu te weten, of het geoorloofd is, om dit mengsel dadelijk met alcohol te behandelen (in plaats van met water, en daarna met alcohol).

Voor deze proef bediende men zich van het residu van bereiding N°. 22 (conc. 200 gr.) van 1.6085 gr. stof (zie p. 26), zoo goed als zeker een zeer zuiver product (er werd 8.48 p.c. gevonden voor de vrijkomende zuurstof). Het terugblijvende werd overgebracht in een glazen schaalje, en daarin bij herhaling met (gewonen)

abs. alcohol behandeld bij gewone temperatuur (het geheel geplaatst zijnde onder een glazen exsiccator, zonder zwavelzuur). De gedecanteerde vloeistof werd in een ander glazen schaalpje gedaan, aanvankelijk wat water bevattende (om redenen vroeger medege-deeld), en bij gewone temperatuur verdampt onder een exsiccator. Bij het overbrengen van de stof (mengsel) uit de V-buis (zijnde 1.472 gr.), bleef iets terug, en 1.4667 gr. kwam terecht in het schaalpje. Deze hoeveelheid van 1.4667 gr. van het *mengsel* werd behandeld met alcohol en het zilvernitraat gewogen naar de gegeven methode (en wel bij afsluiting van licht). De bewerking vereischte meer dan een maand. Men ving aan met wegen, nadat viermaal was uitgetrokken. De hoeveelheid zilvernitraat heeft betrekking op 1.4667 gr. van het mengsel.

De hoeveelste maal van uittrekken.	Hoeveelheid zilvernitraat uit- getrokken.	Geheel.
1 ^e	—	—
2 ^e	—	—
3 ^e	—	—
4 ^e	—	—
5 ^e	0,288 gr.	0,288 gr.
6 ^e	0,0009 „	0,2889 „
7 ^e	0,0004 „	0,2894 „
8 ^e	0,001 „	0,2904 „
9 ^e	0,0013 „	0,2917 „

Berekend op 1,4667 gr. van het mengsel, vordert de formule $3 Ag_2 O, 5 O, Ag N O_3 (= 3 Ag_2 O, Ag N O_3 + 5 O)$ aan zilvernitraat 0,288 gr. Zooals men ziet, neemt de hoeveelheid zilvernitraat steeds toe. De verklaring hiervan is wel daarin te zoeken, dat een deel van het zilveroxyde, maar een zeer klein deel, zal herleid worden en de alcohol geoxydeerd, als gevolg waarvan (ten minste ten deele) azijnzuur ontstaat, dat aanleiding geeft tot wat *azijnzuur zilver*, hetgeen zich vermengt met het zilvernitraat, en waarvan het gewicht vermeerdert. Maar dit is slechts een veronderstelling, die nog dient te worden nagegaan.

Vroeger bediende men zich van alcohol, om het zilvernitraat te bevrijden van een weinig zilveroxyde, dat wat anders is; zoowel, omdat deze bewerking snel verloopt, als dat er sprake is van een zeer geringe hoeveelheid zilveroxyde.

Ook is de fout, zelfs in het eerste geval, betrekkelijk gering. Want

berekend op 1,472 gr. van het mengsel zou als maximum zijn gevonden (met de negende maal van uittrekken 0,2927 gr. *zilver-nitraat*, dus afkomstig van 1,6085 gr. stof (zie boven), welke hoeveelheid overeenkomt met 0,02418 gr. stikstof, of 1,5 p.c. (de theorie eischt 1,49 p.c.). En er volgt uit de proef met genoegzame zekerheid, dat het iets te hoog moet wezen.

Over de wijze van ontleding der zwarte kristallijne stof, in geval deze geschiedt bij wijze van ontploffing. De zuurstof komt dan op eenmaal vrij of nagenoeg de geheele hoeveelheid (aangegeven onder den naam van „vrijkomende zuurstof”). Hieruit volgt evenwel niet, dat de 5 atomen zuurstof, die de vrijkomende zuurstof uitmaken, betrekkelijk dezelfde scheikundige plaats innemen in het molecuul. De vorming der zwarte kristallijne stof is endothermisch (en bijgevolg de ontleding exothermisch), en dat wel voor de 5 atomen zuurstof, maar wellicht niet in dezelfde mate, zooals min of meer volgt uit vroegere gegevens (zie b.v. die van p. 21 en 26), die trouwens slechts van voorloopigen aard zijn. Men zou zich kunnen voorstellen, dat, ingeval de reactie zeer snel verloopt, er een betrekkelijk groote verhooging plaats heeft in temperatuur, en dat alle vrijkomende zuurstof er deel aanneemt, al vangt de reactie aan met een *deel* dezer zuurstof van het molecuul. De temperatuur kan wel tot 400° stijgen; dit valt niet te zeggen op 't oogenblik.

In geval eener plotselinge reactie, vervalt de kristallijne massa tot *poeder*; uitgezonderd die gedeelten, welke alleen ten deele zijn ontleed. In 't algemeen (werkende b.v. met 1—2 gr. stof in de V-buis) wordt zeer weinig der stof met den zuurstofstroom medegevoerd (en 1 gr. geeft toch volgens de formule bij 0° en 760 mm. 59,16 c.c. zuurstof).

Verhouding van het zwarte kristallijne lichaam en het zilver, beide afgezet aan de elektroden. De hieronder volgende gegevens vormen een vervolg op die medegedeeld in de Eerste Verhandeling ¹⁾, en hebben betrekking op oplossingen ter concentratie van 200 gr. en 100 gr. zilvernitraat in een liter (vroeger werd gewerkt met oplossingen van 100 gr. per liter tot en met 300 gr. zilverzout; zoodat men in dit opzicht een soort reeks van waarnemingen heeft). En is aangegeven (als vroeger) onder;

- a. het nummer der bereiding;
- b. de concentratie der oplossing;

¹⁾ Zie Eerste Verhandeling p. 35.

- c. de hoeveelheid der zwarte kristallijne stof;
 d. die van het zilver;
 e. de verhouding tusschen zilver en zwarte kristallijne stof, berekend op 100 gew.d. zilver.

De proef duurde 180 minuten, maar de hoeveelheden afgezette stoffen zijn genomen op 90 minuten, als vroeger, dus is door twee gedeeld. De oplossingen werden niet geneutraliseerd.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
No. 22	200 gr.	3,3258 gr.	3,98 gr.	83,5
„ 23	100 „	2,025 „	2,43 „	83,3.

De theorie vordert 87,6 op 100 gew.d, zilver. Maar, gelijk men reeds in de Eerste Verhandeling deed opmerken, er komt wat zuurstof (wel secundair) vrij, dat reeds een verschil ten gevolge heeft tusschen theorie en verkregen uitkomst.

Overzicht van alle analyses der zwarte kristallijne stof¹⁾. *A* wil zeggen, dat het product is gewasschen en gedroogd, zoo snel mogelijk; en *a*, dat de oplossing niet werd geneutraliseerd. Ingeval langdurige aanraking plaats had met water, is dit aangegeven door *B*₁ en, als de oplossing werd neutraal gehouden, door *b*. Het nummer der bereiding is opgegeven, verder de graad van concentratie der oplossing van zilvernitraat, die diende bij de bereiding. Daarenboven is opgegeven het gehalte op 100 gew.d. der zwarte stof aan *zilver*, *stikstof* en vrijkomende zuurstof (oxygène excédant). Neemt men de som dezer, om die aftrekken van 100, dan geeft het verschil de overblijvende zuurstof (oxygène restant), die met de andere hoeveelheid zuurstof vormt de totale hoeveelheid van dit gas.

Al zijn de uitkomsten in 't algemeen vrij voldoende, zoo dient er toch op gelet, dat de omstandigheden van quantitative bepaling en bereiding soms betrekkelijk groote verschillen aanboden. B.v. met betrekking tot de vrijkomende zuurstof geschiedde de ontleding zeer langzaam, of zeer snel, bij wijze van ontploffing.

Gevonden op 100 gew.d. der zwarte kristallijne stof:

¹⁾ Zie de Eerste Verhandeling p. 20.

<i>A. a.</i>				
Nommer.	Concentratie.	Zilver.	Stikstof.	Vrijkomende zuurstof.
13	500 gr.	79,48	1,49	8,82
		79,61	—	—
21	500 „	79,71	—	8,73
12	300 „	79,84	1,44	8,58
22	200 „	79,99	1,47	8,51 (p. 22)
22	200 „	—	—	8,48 (p. 26)
22	200 „	—	1,5 (p. 31)	—
24	200 „	—	1,36 (p. 12)	8,48 (p. 5)
24	200 „	—	—	8,57 (p. 7)
24	200 „	—	—	8,62 (p. 8)
24	200 „	—	—	8,47 (p. 11)
23	100 „	—	—	8,39 (p. 29)

A. b ¹⁾

8	300 „	79,62	—	—
10	300 „	79,54	—	—
11	300 „	79,40	—	—

B. a. ¹⁾

21	500 gr.	79,9		
		80,39.		

De formule $3 Ag_2 O$, $5 O$, $Ag N O_3$ ($= 2 Ag_3 O_4$, $Ag N O_3$) vordert ²⁾ op 100 gew.-d.:

	zilver	79.91
	stikstof	1.49
	vrijkomende zuurstof	8.46
	overblijvende zuurstof	10.14
		100.

Over het maken der zwarte kristallijne verbinding. Vroeger ³⁾ is wel in 't kort een beschrijving gegeven van den weg bij de bereiding gevolgd, maar zonder dienaangaande in eenige bespreking te

¹⁾ Zie de Eerste Verhandeling, p. 20.

²⁾ Zie Eerste Verhandeling: Verhand. Kon. Akad. v. W. (Eerste Sectie), Deel III. No. 8, p. 21.

³⁾ Zie de Eerste Verhandeling, p. 5.

treden. De hoofdgedachte van de gevolgde methode was, om te maken, dat er een *zeer groote hoeveelheid* der zoutoplossing aanwezig zij ter electrolyse; en om betrekkelijk weinig te laten afzetten van de zwarte kristallijne stof. En dat, om gemakkelijk te begrijpen redenen, want, als onder zulke omstandigheden wordt gewerkt (altijd te verstaan met oplossingen, die vrij geconcentreerd zijn, (b.v. van 200—500 gr. zilvernitraat per liter), dan zal

1e de concentratie der oplossing betrekkelijk weinig veranderen;

2e het salpeterzuur, dat vrijkomt als gevolg der electrolyse, zich betrekkelijk gemakkelijk kunnen verdeelen, en de storende invloed van dit zuur betrekkelijk zeer kunnen verminderen, de *ontledingstensie* alzoo worden teruggebracht tot een minimum (betrekkelijk).

Overigens werd gebruik gemaakt van een *zeer groote* platina-schaal, die als kathode dienst deed, en daarentegen een anode met kleine oppervlakte; omdat de thermo-electrische stroom anders niet krachtig genoeg is, om het ontstaan van betrekkelijk groote kristallen te bevorderen, terwijl de anode zich uitbreidt, naar mate er meer ontstaat van het zwarte lichaam (zijnde dit een goede geleider voor electriciteit).

Geschiedenis, en litteratuur ¹⁾ *van het zwarte kristallijne lichaam.* Men wenschte in enkele bewoordingen een overzicht te geven betreffende de ontwikkeling der feiten van ons onderwerp, en dat vooral met 't oog op het gebrekkige aan historische en wetenschappelijke gegevens, zelfs in scheikundige werken van den eersten rang. Een gelukkige uitzondering hierop maakt de „Dict. de Chimie par Wurtz,” zoals zich dat laat verwachten.

Het zwarte kristallijne lichaam werd ontdekt door RITTER in 1804. Maar RITTER schijnt er geen quantitative analyse van te hebben gedaan, maar alleen een kwalitatieve, en dan nog wel van weinig beteekenis. Door RITTER werd de verbinding beschouwd als

¹⁾ De meest belangrijke Verhandelingen met betrekking tot de geschiedenis der zwarte kristallijne zilverbinding worden aangetroffen in:

RITTER: (Gehlen's neues allgem. Journ. d. Chemie, Bd. III, S. 561 (1804), bevattende een brief van R. aan RICHTER).

WALLQUIST: (Förhandl. vid. de Scandiniske Naturforch. IIIge Môte; Stockholm; Juli, 1842); J. f. pr. Ch. Bd. 31, S. 179.

FISCHER: (KASTNER'S Archiv f. d. ges. Naturk. XVI S. 210 (1828); Uebersicht der Arbeiten etc. der Schlesischen Gesellschaft im Jahr 1840); J. f. pr. Ch. Bd. 32, S. 108 (1844); *ibid.* Bd. 33, S. 237 (1844).

MAHLA: Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 82, S. 289 (1852).

BERTHELOT: Ann. d. Ch. et de Phys. Sér. 5. T XXI, p. 172 (1880).

Zie daarenboven: v. FEHLING N. Handb. d. Chem. art Silber, S. 709 (1893), waar veel litteratuur is opgegeven; en tevens de Eerste Verhandeling in de „Verhand. d. Koninkl. Ak. v. W.” (Eerste Sectie) Deel III, N°. 8, p. 3 (1896).

te zijn *een* peroxyde van zilver. WALLQUIST schijnt de eerste te zijn geweest, die er in 1842 een quantitative analyse van verrichtte, maar getuigende van weinig ernst; en meende er uit te mogen besluiten, dat de verbinding in kwestie is een peroxyde van zilver der formule $Ag_2 O_2$, steunende daarbij op analytische gegevens, die niet veel vertrouwen verdienen. FISCHER ²⁾ had trouwens reeds in 1828 bewezen, ten minste beweerd, dat het lichaam van RITTER *stikstof* inhoudt (hetgeen wel ontsnapt zal zijn aan de aandacht van WALLQUIST). Maar deze arbeid, die om zoo te zeggen bijna verborgen bleef, werd gevolgd door andere Verhandelingen van FISCHER in deze richting in 1844. Het is bijkans altijd belangrijk, om de geschiedenis te volgen van eenig scheikundig onderwerp, zelfs als het van den tweeden rang schijnt te zijn, vooral, wanneer het de aandacht van vele scheikundigen trok. Zoo viel GMELIN bij, betreffende het normale gehalte der verbinding aan *stikstof*, maar kon BERZELIUS zich niet vereenigen met de argumenten desbetreffende door FISCHER gegeven. FISCHER liet niet na, daarop te antwoorden, en wel op afdoende wijze (l. c. Bd. 32). Ook schijnt deze scheikundige de eerste te zijn geweest, die de aanwezigheid van *water* aannam in de zwarte kristallijne stof, en de latere onderzoekers zijn hem daarin gevolgd. Het is wel merkwaardig, om te vernemen, hoe FISCHER dit lichaam verhitte bij 100° (l. c. Bd. 33; S. 245) ter bepaling van het water, en hem ontging, dat bij deze temperatuur zuurstof vrijkomt (de l'oxygène excédant); later bewezen door MAHLA. Deze laatste onderzoeker beschouwde tevens zoowel *stikstof* als *water* als te zijn intregreerende bestanddeelen der kristallijne zwarte stof. Maar opmerkelijk is, om dienaangaande zijn twijfel te vernemen door de opmerking, dat hij de meening niet buitengesloten acht, dat zoowel *zilvernitraat* als *water mechanisch* zijn ingesloten, als gevolg der snelle kristalvorming. Toch geeft MAHLA een formule met zilvernitraat en water (zie eenigzins later).

Wat betreft de methoden gevolgd ter quantitative bepaling, men zou die bezwaarlijk kunnen mededeelen zonder in bijzonderheden te vervallen en kritiek, dat niet in de bedoeling kan liggen. Merken we daarom slechts op, dat reeds MAHLA het lichaam aanvankelijk verhitte, ten einde het daarna uit te trekken met water, met 't oog op een afzonderen van zilvernitraat; trouwens door hem bepaald als chloorzilver (*Cl Ag*). En wat aangaat de methode van bereiding der zwarte kristallijne zilververbinding, reeds FISCHER

¹⁾ Door FISCHER zelven medegedeeld in: J. f. pr. Ch. Bd. 32. S. 108 (1844).

bediende zich van een platinadraad als anode en een platinaschaal als kathode.

Men laat thans een opgave volgen der formules ¹⁾ achtereenvolgens aan dit lichaam gegeven, zoowel in den oorspronkelijken (*o.*) als thans gebruikelijken vorm (*g.*):

<i>o.</i>	<i>m.</i>
WALLQUIST $Ag\ O$ FISCHER: aanvankelijk (l. c. Bd. 32) $\dot{A}g\ \ddot{N} + 2\ Ag_2\ O_5$; later (l. c. Bd. 33) $\dot{A}g\ \ddot{N} + 4\ Ag\ O_2 + Ag_2\ (4\ Ag\ O_2 + Ag\ O\ N\ O_5 + 2\ H\ O)$. MAHLA: $5\ \ddot{A}g + \dot{A}g\ \ddot{N} + \dot{H}$. BERTHELOT: $(4\ Ag\ O_3\ N\ O_5)\ Ag\ O + H\ O$. <i>M. en H.</i>	$Ag_2\ O_2$. aanvankelijk: $Ag_4\ O_5\ N\ O_3\ Ag$. later: $2\ Ag_2\ O_2 + Ag\ N\ O_3 + H_2\ O$ $5\ Ag_2\ O_2. 2\ Ag\ N\ O_3 + H_2\ O$ $(4\ Ag_2\ O_3. N_2\ O_5).$ $Ag_2\ O + H_2\ O$, of wat hetzelfde is: $[2\ Ag_2\ O_3, Ag\ N\ O_3]^2\ H_2\ O$. $2\ Ag_3\ O_4. N\ O_3\ Ag$.

In het volgende is een poging gewaagd, om de verkregen uitkomsten der proeven met de zwarte kristallijne zilververbinding in 't kort terug te geven.

Bestuit. Achtereenvolgens zijn ter sprake gekomen :

1. In de eerste plaats de al of niet aanwezigheid van *water*, en is tot dit doeleinde gebruik gemaakt van een inrichting in deze Verhandeling beschreven. ¹⁾ De zwarte stof bevindt zich in een V-buis (die werd verhit in een bad van kopervijzel), verbonden aan de twee uiteinden met twee buizen met chloorcalcium, enz. Het hoofdverschil met den toestel, die vroeger werd gebruikt, bestaat daarin, dat in den laatsten toestel de voornaamste buizen in elkander zijn *geslepen*. Op die wijze te werk gaande, kan het water met groote nauwkeurigheid worden bepaald. De hoeveelheid water met deze inrichting gevonden is niet noemenswaardig, en bij gevolg is de zwarte kristallijne zilververbinding te beschouwen als vrij te zijn van water ²⁾.

Mogelijk is, dat bij eenige onderzoekers een weinig der zwarte stof bij een snelle ontleding, met het gas mechanisch werd mede-

¹⁾ Zie deze Verhandeling p. 4, en tevens de Eerste Verhand. p. 8.

²⁾ l. c. 1—13.

gevoerd in de buis, waarin het water b.v. met zwavelzuur werd bepaald, en dientengevolge de bepaling minder juist uitviel.

De *stikstof* kan met een grootere mate van nauwkeurigheid worden bepaald onder den vorm van *zilvernitraat*, zijnde dit direct afgezonderd van de stof (na verwijdering der gemakkelijk vrijkomende zuurstof = oxygène excédant), dan naar de methode van DUMAS ¹⁾.

Men meent gevonden te hebben, dat het, om in plaats van water te gebruiken *alcohol* als oplossingsmiddel voor het zilvernitraat, niet is aan te bevelen, wijl dan een geringe maar merkbare fout zich voordoet ²⁾.

2. De analytische uitkomsten ³⁾ van bereidingen met oplossingen van verschillende concentraties, hebben de vroeger voorgestelde formule nog nader bevestigd, zijnde die van $2 Ag_3 O_4$, $Ag N O_3$. Deze formule is tevens meer of min in overeenstemming met de verhouding der zwarte kristallijne stof en het zilver, beide afgezet aan de twee electroden, nader vervolgd met oplossingen ter concentratie van 200 gr. en 100 gr. per liter ⁴⁾.

3. Een concentratie van 200 gr. zilvernitraat op een liter schijnt eenige voordeelen aan te bieden, (altijd wel te verstaan, werkende onder omstandigheden in de Eerste Verhandeling medegedeeld) ter bereiding der zwarte kristallijne stof, wat betreft zuiverheid en betrekkelijk geringe ontledings-snelheid bij gewone temperatuur ⁵⁾. Het zwarte lichaam werd overigens gemaakt met oplossingen ter concentratie van 1000 gr. tot en met 100 gr. zilvernitraat in een liter. Analysen werden trouwens niet van produkten gemaakt met een grootere concentratie dan 500 gr. ⁶⁾. De invloed van concentratie op de samenstelling schijnt overigens zeer beperkt te zijn ⁷⁾.

De bereiding der zwarte kristallijne stof is eenigszins nader besproken ⁸⁾.

4. Meer of min is een studie aangevangen naar de omstandigheden, waaronder de ontleding kan plaats hebben der zwarte verbinding ⁹⁾. Deze kan geschieden bij wijze van ontploffing (als mo-

¹⁾ l. c. p. 12.

²⁾ l. c. p. 29.

³⁾ l. c. 32.

⁴⁾ l. c. p. 31.

⁵⁾ l. c. p. 13.

⁶⁾ l. c. p. 32.

⁷⁾ l. c. p. 32.

⁸⁾ l. c. p. 33.

⁹⁾ l. c. p. 25.

mentaan), maar tevens uitermate langzaam. In geval de ontleding zeer snel plaats heeft, bereikt de gemakkelijk vrij komende zuurstof niet altijd het maximum ¹⁾.

5. Het heeft meer of min den schijn (bewezen is het volstrekt niet), dat van de 5 atomen zuurstof, die gemakkelijk vrijkomen, dus van 5 O, betrekkelijk gemakkelijk ²⁾ geëlimineerd worden 2 O (3 O is niet buitengesloten), zoodat dan 3 O overblijven (of 2 O). Dit zou dan aanleiding kunnen geven tot de structuur-formule: 3 Ag₂ O₂, 2 O, Ag N O₃ of 3 Ag₂ O₂. Ag N O₅. Het vrije zuur van dit zout zou dan wezen: N O₅ H = N O₄. O H $\left(\begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ O - N - O \end{array} \right) \cdot OH$, dus een *dioxy*-salpeterzuur.

6. Er is een zeer korte geschiedenis gegeven van het lichaam van RITTER (en van de litteratuur), vooral met 't oog op 't gebrekkige van vele referaten dienaangaande, zelfs in scheikundige werken van den eersten rang ³⁾.

In de volgende Verhandeling zal het onderzoek mede zijn gericht op de structuur-formule der zwarte kristallijne stof, en wel in de eerste plaats, door de wijze van ontleding nategaan bij een betrekkelijk lage temperatuur.

Het is zeker wel overbodig, te trachten het gewicht te doen inzien der studie van dit lichaam. In de eerste plaats toch, aangenomen, dat de verbinding is te beschouwen als 2 Ag₃ O₄. Ag N O₃, zou zij een *nieuw oxyde* kunnen doen kennen van zilver. Maar waarschijnlijker is wellicht, dat deze is te beschouwen als te zijn 3 Ag₂ O₂, Ag N O₅ (zie vroeger), in welk geval de verbinding aanleiding zou kunnen wezen tot het leeren kennen eener *onbekende verbinding* van *stikstof en zuurstof*. Dan zou het lichaam van RITTER daarenboven kunnen bijdragen tot een meer degelijke studie der verbindingen van zilver en zuurstof, b.v. door het superoxyde Ag₂ O₂ te leeren kennen; en die bijdrage zou zeer gewenscht zijn. Eindelijk, is een lichaam van de formule 2 M₃ O₄. M N O₃ of 3 M₂ O₂, M N O₅ (enz.) meer of min eenig in zijn soort.

¹⁾ l. c. p. 7.

²⁾ l. c. p. 21, 25.

³⁾ l. c. p. 34.

Ook biedt de zwarte kristallijne stof dit merkwaardigs aan, wat wel niet dikwerf zal zijn voorgekomen, dat bijkans een eeuw werd vereischt alleen voor de studie der samenstelling (het werd toch door RITTER ontdekt in 1804); en dat niettegenstaande deze verbinding geen onoverkomenlijke bezwaren oplevert voor onderzoek.

UTRECHT, 29 Februari 1896.
