# Over een peroxy-salpeterzuur zilver

*(Derde Verhandeling)*,

DOOR

**E. MULDER.**

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

**(EERSTE SECTIE.)**

**Deel V. N°. 5.**

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1897.

# Over een peroxy-salpeterzuur zilver.

DOOR

E. MULDER.

(*Derde Verhandeling*) [1]).

---

De samenstelling van deze belangrijke zilververbinding mag geacht worden voldoende te zijn nagegaan, en thans wenschte men te trachten, meer dan tot nog toe het geval was, door te dringen in de structuur van het lichaam. En wel aanvankelijk, door uit te gaan van gegevens betreffende de wijze van ontleding, voor zooverre aangaat het elimineeren der vijf atomen zuurstof 5 *O*, op 1 molocuul, geheeten „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (oxygène excédant). Alvorens evenwel dit onderwerp meer speciaal te behandelen, wilde men het in 't kort uit een meer algemeen oogpunt beschouwen.

*Verschil tusschen de ontledingstemperatuur bij snelle ontleding, en bij langzame ontleding.* Wat de wijze betreft van ontleding, zouden twee verschillende temperaturen kunnen onderscheiden worden, te weten de temperatuur, die beantwoordt aan een *zeer snelle* ontleding, bij wijze van ontploffing, en de temperatuur, waarbij de ontleding in tegendeel *langzaam* verloopt, zoodat deze meer dagen vereischt dan de eerste, onderdeelen eener seconde. Een langzame ontleding kan in 't algemeen geschieden bij betrekkelijk zeer uit-

---

[1]) Zie de Verhandeling der Kon. Akad. (1 Sectie), Dl. V. No. 1 p. 3.

eenloopende temperaturen; een ontleding daarentegen bij wijze van ontploffing heeft een bepaalde temperatuur (verondersteld, dat de omstandigheden overigens dezelfde zijn), terwijl eenig verschil in de omstandigheden, waaronder deze ontleding plaats heeft, niet dien invloed heeft, als in geval eener langzaam verloopende reactie. Men heeft daarvoor slechts de tabellen in te zien, reeds vroeger gegeven. Ten einde de temperatuur te leeren kennen, ingeval de ontleding geschiedt bij wijze van ontploffing, moet b.v. de buis verhit worden bij steeds klimmende temperaturen, en deze gedurende eenigen tijd constant worden gehouden, terwijl er telkens een zeer kleine hoeveelheid der stof wordt in gedaan. De temperatuur, waarbij dan de stof ontploft, te weten de laagste, is dan de ontploffingstemperatuur, en wel bij gewonen druk.

De studie eener langzame ontleding vordert een constante temperatuur gedurende geruimen tijd, zij dit bij gewonen druk. Ook kan de duur van verhitting bij een betrekkelijk lage temperatuur invloed uitoefenen op de wijze van ontleding later, vooral in geval van endothermische verbindingen (toen dit punt vroeger [1]) ter sprake kwam, was dit vergeten er bij te voegen).

Indien men te doen heeft met *zelf*ontleding, kan er geen sprake zijn van een minimum-temperatuur bij verhitten der stof, maar veeleer bij afkoeling der verbinding (of van het mengsel).

De ontploffingstemperatuur van het lichaam werd nog niet met zorg bepaald, het voorgestelde doel toch bij de studie van de zwarte zilververbinding vorderde niet de kennis van deze constante (zie hierover de voorgaande Verhandeling [2]). Is het lichaam bij ontploffing ontleed, dan is dit bijkans geheel tot poeder vervallen, terwijl er zuurstof is vrijgekomen. Van 1 gram kunnen dan 59.16 c.c. zuurstof bij 0° en 760 m. vrijkomen [3]) (berekend naar de formule:

$$3\ Ag_2\ O.\ 5\ O.\ N\ O_3\ Ag).$$

*Een langzame ontleding meer in byzonderheden.* Neemt men aan, dat de zwarte verbinding onderhevig is aan zelfontleding, dan zou er derhalve (zie hierboven) alleen sprake zijn van de snelheid van ontleding (wanneer deze langzaam geschiedde), en van een mini-

---

[1]) l. c. p. 17.
[2]) l. c. p. 51 enz.
[3]) l. c. p. 31.

mum-temperatuur bij afkoeling. Maar zelfontleding zou voor een uitdrijven achtereenvolgens van 5 *O* eenige jaren vereischen; ook is mogelijk, dat deze niet verder gaat dan 2 *O*. Daarom moet worden verhit, wanneer men een bepaalde hoeveelheid der 5 *O* („gemakkelijk vrijkomende zuurstof") wil elimineeren, of alle 5 *O*. Men wilde de snelheid van ontleding ook regelen; want het beteekent reeds iets met 't oog op het voorgestelde doel, als men willekeurig achtereenvolgens de 5 *O* kan vrijmaken. Ten einde dit te kunnen bereiken, moet gebruik gemaakt worden van een *regulator* (geplaatst in het bad van kopervijlsel). Overigens werd betrekkelijk onder genoegzaam dezelfde omstandigheden gewerkt, om de ontleding zoo regelmatig mogelijk te doen verloopen; zoo werd b. v. gedurende de proef een *zeer langzame* stroom van lucht doorgelaten, en daardoor de vrijkomende zuurstof behoorlijk verplaatst. Ook kan in dat geval het medium beschouwd worden als genoegzaam hetzelfde te zijn. Toch blijft eenig verschil bestaan, daar de samenstelling van het residu bij voortduring verandert, dat b. v. niet zonder invloed zal zijn op de diffusie der zuurstof, zich bevindende in de capillaire tusschenruimten (ontstaan door uitgetreden zuurstof), en het medium. Maar er bestaat reden om te vermoeden, dat de storende invloeden, wat de ontledingssnelheid betreft, grootendeels zullen zijn opgeheven.

*Eerste uitvoerige proef eener langzame ontleding der zwarte zilververbinding.* Als laagste temperatuur werd die van ongeveer 50° C. genomen, ten einde de stof voor te bereiden tot een ontleding met een weinig meer snelheid. En, om redenen reeds vermeld, liet men de ontleding geschieden in *een zeer langzamen stroom van* (zuivere) *lucht.* Een onwerkzaam gas, als b. v. stikstof, zou trouwens wel eenige voordeelen kunnen aanbieden; maar, voor 't oogenblik tenminste, was deze weg niet in te slaan. Er werd gebruik gemaakt van een *regulator* (zie hierboven).

Met 't oog op den tijd waarschijnlijk gevorderd voor de proef (zooals weldra zal blijken, beliep dit eenige maanden) werden de noodige voorzorgen in acht genomen betreffende de wegingen, ten einde deze juist te doen zijn. Het is duidelijk, dat daartoe in de eerste plaats contrôle wordt gevorderd, wat de balans als zoodanig betreft.

De hoeveelheden „gemakkelijk vrijkomende zuurstof", die *genoegzaam overeenkomen* met 1, 2, 3, 4 of 5 *O*, zijn onderstreept in de volgende Tabel (zie onder *f*), waarin is gegeven onder:

*a*. het aantal dagen, dat de V-buis met de stof werd verhit;

*b*. de vermindering in gewicht der buis;

*c*. de som dezer verminderingen (of de totale vermindering);
*d*. de temperatuur (in $C°$) tot en waarbij werd verhit;
*e*. het aantal uren bij deze temperatuur verhit;
*f*. het aantal atomen zuurstof, die werden geëlimineerd.

Betrekkelijk veel tijd wordt gevorderd, alvorens de temperatuur is bereikt (b. v. voor die van 50° ongeveer 1—2 uur). Ook met 't oog daarop, is een regulator bijna onmisbaar. Zooals blijkt uit de Tabel, kan de temperatuur vrij constant zijn (er werd evenwel het gemiddelde genomen). Men ving aan met een lagere temperatuur, om tegen het einde der verwarming de temperatuur betrekkelijk achtereenvolgens eenigermate te doen stijgen. Er dient opgelet, dat het bad bevat kopervijlsel, of anders gezegd een massa, die zich niet beweegt, zooals wel het geval is met een vloeistof (in onze proef kon daarvan geen gebruik worden gemaakt, onder anderen met 't oog op het wegen der V-buis, dat een groote mate van nauwkeurigheid vereischt). Ook vordert de proef, waarvan sprake is, niet een meer of min constante temperatuur, tenminste voor 't oogenblik. Het zou trouwens gemakkelijk zijn, om daaraan tegemoet te komen, gebruik makende van verschillende welbekende kunstgrepen. Men zou er aan kunnen toevoegen, dat de eerste proef ook over 't algemeen grootere verschillen zal aanbieden dan andere proeven, want het vereischt eenigen tijd, alvorens men zich de noodige routine heeft eigen gemaakt. In deze proef (en tevens bij de proeven, die later volgen), had men telkens den toestel in en uit elkander te nemen, en ook was de regulator iederen dag te plaatsen en uit te nemen. Maar, zooals gezegd, op dit oogenblik vereischt de proef geen groote mate van volkomenheid in sommige opzichten.

Voegen we er ten slotte aan toe, dat men vooral in den eersten tijd nogal last had daarvan, dat de in elkander geschoven buizen weigerden, nu en dan, gesloten te blijven; waarvan wel het gevolg zal zijn geweest, dat wat vocht der lucht intrad.

Gegevens, betrekking hebbende op de proef met bereiding n°. 22 (concentratie 200 gr. zilvernitraat in een liter), met 1,0815 gr. stof.

| *a* | *b* | *c* | *d* | *e* | *f* |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.0002 gr. | 0.0002 gr. | 52° | 1 | |
| 2 | 0.0008 | 0.001 | 54 | 1 | |
| 3 | 0.0034 | 0.0044 | 54 | 1 | |
| 4 | 0.0003 | 0.0047 | 54 | 1 | |
| 5 | 0.0022 | 0.0069 | 51 | 1 | |
| 6 | 0.0022 | 0.0091 | 54 | 1 | |

De V-buis met stof bleef thans 24 dagen staan, waarna de proef werd voortgezet (iedere week vorderde een dag rust).

| *a* | *b* | *c* | *d* | *e* | *f* |
|---|---|---|---|---|---|
| 7 | 0.0057 gr. | 0.0148 gr. | 53° | 1 | |
| 8 | 0.0017 | 0.0165 | 57 | 1 | |
| 9 | 0.0015 | 0.018 | 57 | 1 | 1 *O* |
| 10 | 0.0011 | 0.0191 | 58 | 2 | |
| 11 | 0.0024 | 0.0215 | 58 | 2 | |
| 12 | 0.0036 | 0.0251 | 58 | 2 | |
| 13 | 0.0028 | 0.0279 | 57 | 2 | |
| 14 | 0.002 | 0.0299 | 58 | 1 | |
| 15 | 0.0013 | 0.0312 | 55 | 2 | |
| 16 | 0.0015 | 0.0327 | 58 | 3 | |
| 17 | 0.0023 | 0.035 | 58 | 2 | 2 *O* |
| 18 | 0.003 | 0.038 | 59 | 2 | |
| 19 | 0.0036 | 0.0416 | 57 | 2 | |
| 20 | 0.0014 | 0.043 | 57 | 3 | |
| 21 | 0.0006 | 0.0436 | 57 | 2 | |
| 22 | 0.0006 | 0.0442 | 57 | 2 | |
| 23 | 0.0007 | 0.0449 | 57 | 2 | |
| 24 | 0.0008 | 0.0457 | 59 | 2 | |
| 25 | 0.0009 | 0.0466 | 59 | 3 | |
| 26 | 0.0009 | 0.0475 | 58 | 4 | |
| 27 | 0.0005 | 0.048 | 58 | 1 | |
| 28 | 0.0009 | 0.0489 | 58 | 3 | |
| 29 | 0.0003 | 0.0492 | 58 | 2 | |
| 30 | 0.0003 | 0.0495 | 58 | 3 | |
| 31 | 0.0003 | 0.0498 | 58 | 4 | |

| *a* | *b* | *c* | *d* | *e* | *f* |
|---|---|---|---|---|---|
| 32 | 0.0006 | 0.0504 | 58 | 3 | |
| 33 | 0.0005 | 0.0509 | 58 | 2 | |
| 34 | —0.0001 | 0.0508 | 58 | 2 | |
| 35 | 0.0004 | 0.0512 | 59 | 2 | |
| 36 | 0.0004 | 0.0516 | 59 | 2 | |
| 37 | 0.0013 | 0.0529 | 58 | 3 | |
| 38 | 0.0008 | 0.0537 | 59 | 2 | |
| 39 | 0.0003 | 0.054 | 58 | 2 | |
| 40 | 0 | 0.054 | 58 | 3 | |
| 41 | 0.0007 | 0.0547 | 60 | 3 | |
| 42 | 0.0002 | 0.0549 | 59 | 3 | 3 *O* |
| 43 | 0.0004 | 0.0553 | 58 | 3 | |
| 44 | 0.0001 | 0.0554 | 58 | 3 | |
| 45 | 0.0006 | 0.056 | 59 | 3 | |
| 46 | 0 | 0.056 | 58 | 3 | |
| 47 | 0.0002 | 0.0562 | 59 | 3 | |
| 48 | 0.0001 | 0.0563 | 59 | 3 | |
| 49 | 0.0004 | 0.0567 | 59 | 3 | |
| 50 | 0.0001 | 0.0568 | 59 | 3 | |
| 51 | 0.0002 | 0.057 | 59 | 3 | |
| 52 | 0 | 0.057 | 59 | 3 | |
| 53 | 0.0001 | 0.0571 | 59 | 3 | |
| 54 | 0.0002 | 0.0573 | 59 | 3 | |
| 55 | 0.0005 | 0.0578 | 59 | 3 | |
| 56 | 0.0001 | 0.0579 | 59 | 3 | |
| 57 | 0.0003 | 0.0582 | 59 | 3 | |
| 58 | 0.0003 | 0.0585 | 59 | 3 | |
| 59 | 0.0005 | 0.059 | 59 | 3 | |
| 60 | 0.0001 | 0.0591 | 59 | 3 | |
| 61 | 0.0004 | 0.0595 | 57 | 3 | |
| 62 | 0.0001 | 0.0596 | 59 | 3 | |
| 63 | 0.0001 | 0.0597 | 59 | 3 | |
| 64 | 0.0003 | 0.06 | 59 | 3 | |
| 65 | 0 | 0.06 | 59 | 3 | |
| 66 | 0.0002 | 0.0602 | 67 | 3 | |
| 67 | 0.0007 | 0.0609 | 72 | 3 | |
| 68 | 0.006 | 0.0669 | 80 | 3 | |
| 69 | 0.0051 | 0.072 | 82 | 3 | |
| 70 | 0.0032 | 0.0742 | 84 | 3 | 4 *O* |
| 71 | 0.0015 | 0.0757 | 84 | 3 | |

| *a* | *b* | *c* | *d* | *e* | *f* |
|---|---|---|---|---|---|
| 72 | 0.0016 | 0.0773 | 84 | 3 | |
| 73 | 0.0012 | 0.0785 | 84 | 3 | |
| 74 | 0.0033 | 0.0818 | 92 | 3 | |
| 75 | 0.0022 | 0.084 | 94 | 3 | |
| 76 | 0.0036 | 0.0876 | 98 | 3 | |
| 77 | 0.0007 | 0.0883 | 103 | 3 | |
| 78 | 0.0002 | 0.0885 | 108 | 3 | |
| 79 | 0.0001 | 0.0886 | 117 | 3 | |
| 80 | 0.0005 | 0.0891 | 126 | 3 | |
| 81 | 0.0007 | 0.0898 | 133 | 3 | |
| 82 | 0.0003 | 0.0901 | 148 | 3 | |
| 83 | 0.0001 | 0.0902 | 155 | 3 | |
| 84 | 0.0004 | 0.0906 | 165 | 3 | |
| 85 | 0.0002 | 0.0908 | 166 | 3 | |
| 86 | 0.0004 | 0.0912 | 174 | 3 | |
| 87 | 0 | 0.0912 | 174 | 3 | |
| 88 | 0.0001 | 0.0913 | 178 | 3 | |
| 89 | 0.0001 | 0.0914 | 180 | 3 | 5 *O* |
| 90 | 0 | 0.0914 | 185 | 3 | |

*Behandeling van de uitkomsten der proef.* Een hoeveelheid van 0.0914 gr. aan vrijgekomen zuurstof van 1,0815 gr. der zwarte zilververbinding (bereiding N° 22), komt overeen met 8.45 p. c.; de formule $3\ Ag_2\ O.\ 5\ O.\ Ag\ N\ O_3$ ($= N\ O_7\ O_{11}$) vordert 8.46 p. c.

Dit product van bereiding N° 22 voor de proef aangewend, werd zeer langzaam ontleed sedert zijn ontstaan, zooals uit het volgende kan blijken [1]):

| | *b.* | *I.* | *h.* | *i.* | *j.* |
|---|---|---|---|---|---|
| 11 | Nov. | 2.4928 | — | — 0.0007 gr. | — 0.0001 gr. |
| 20 | Dec. | „ | — | — 0.001 „ | |

(zie over een andere proef met dezelfde bereiding later). Reeds

[1]) Zie de vorige Verhandeling l. c. p. 14.

vroeger werd product N° 22 nagegaan, en werd er een uitvoerige analyse van gedaan [1]), tevens met een ontledingsproef [2]).

Zooals men reeds deed opmerken, zijn de waarden onderstreept, die ongeveer overeenkomen met een of meer atomen der 5 *O*, geelimineerd. In verband met andere gegevens, kan aldus met een oogopslag de tijd worden gekend hiertoe vereischt.

Er zijn nog eenige punten te bespreken. Zoo vindt men op de Tabel voor den 34$^{en}$ dag der proef een vermeerdering in gewicht, trouwens van weinig beteekenis, want slechts bedragende — 0.0001 gr. (geen teeken, of liever +, beteekent in de Tabel: vermindering) Waarschijnlijk het gevolg daarvan, dat de V-buis toevallig had gestaan bij een warmtebron, in plaats van onmiddellijk te zijn gezet bij de balans. De buis had bijgevolg wel niet den tijd gehad, om in evenwicht te komen, en den aanvangstaat aan te nemen. Maar fouten van dien aard heffen zich van zelve op. Het is duidelijk, dat de wegingen geschiedden met meer dan gewone zorg (zie pag. 5) (in aanmerking genomen de duur der proef), en tevens in 't algemeen de behandeling der buis. Deze laatste werd telkens na de proef geplaatst onder een exsiccator, en dat, met 't oog op stof en vocht. Maar hiervan was een noodwendig gevolg, dat men langen tijd moest wachten, alvorens het evenwicht was ingetreden, als gevolg namelijk van de vochtigheid der lucht met betrekking tot de glazen V-buis; en ter contrôle werden eenige wegingen vereischt. Deze wijze van werken voegde het best bij de proef, die in haar geheel vele weken in beslag nam, eigenlijk eenige maanden, want de toestel werd 90-maal in en uit elkander gezet en genomen.

Het doel dezer proefnemingen is, om meer of min de *ontledings*-snelheid te leeren kennen, uitgaande van de hoeveelheid „gemakkelijk vrijkomende zuurstof (oxygène excédant) vrijgekomen in denzelfden tijd achtereenvolgens, en bij dezelfde temperatuur ongeveer; en gebruik makende van een zeer langzamen luchtstroom (de lucht werd noodwendig behoorlijk gezuiverd), ten einde zooveel mogelijk de ontleding van de zwarte kristallijne stof te doen geschieden onder dezelfde omstandigheden, en niet, nu eens in een omgeving met meer zuurstof, en dan weder in die van gewone lucht. Het *hoofddoel* was evenwel, om achtereenvolgens 1, 2, 3, 4 of 5 *O* te leeren uitdrijven, en wel vooral 1 en 2 *O*, met 't oog op een studie van de structuur der zilververbinding (zie later).

---

[1]) l. c. p. 20, 25, 33.
[2]) l. c. p. 25.

Er werd gevonden 0.0914 gr. „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" op 1.0814 gr. stof. Uitgaande van de formule $3\ Ag_2\ O.\ 5\ O.\ Ag\ N\ O_3$ $(= Ag_7\ N\ O_{11})$, geeft de berekening voor het achtereenvolgens uitdrijven van 1 2 3 4 en 5 $O$:

| | | |
|---|---|---|
| 1 $O$ | 0.0183 gr. | 0.0183 gr. |
| 2 $O$ | $2 \times 0.0183$ | $= 0.0366$ |
| 3 $O$ | $3 \times 0.0183$ | $= 0.0549$ |
| 4 $O$ | $4 \times 0.0183$ | $= 0.0732$ |
| 5 $O$ | $5 \times 0.0183$ | $= 0.0915.$ |

Laat in de eerste plaats het *aantal* uren, telkenmale vereischt voor het verwijderen van 1 atoom „gemakkelijk vrijkomende zuurstof," als grondslag worden aangenomen, zij dit het eerste, het tweede atoom, enz. Er dient hierbij evenwel niet te worden voorbijgezien, dat er tijd noodig is, om het bad op de vereischte temperatuur te brengen, en dat dit niet in rekening is te brengen; trouwens de fout is bijna constant te achten voor iederen dag verhittens.

Er deed zich een gering bezwaar voor, daarin bestaande, dat de V-buis met de stof drie weken bleef staan, bijgevolg bij gewone temperatuur, door omstandigheden, die het niet mogelijk maakten, om de proef onafgebroken voort te zetten. Zonder een noemenswaardige fout te begaan, kan in plaats van den rusttijd worden genomen een verhitten gedurende 2 uur bij ongeveer 58°—60°. Men heeft toch voor de som van den rusttijd en verwarming tevens op den $7^{den}$ dag (van verhitting) aan verlies 0.0057 gr.. Worde voor verlies als gevolg van verhitting het gemiddelde genomen van 0.0017 + 0.0022 gr. (zie de Tabel), en zij dit 0.0019 gr. voor 1 uur. Nu is: 0.0057—0.0019 = 0.0038 gr., dat dus het verlies beteekent als gevolg van den rusttijd, 0.0019 gr. genomen als verlies door het verhitten den $7^{den}$ dag; en men heeft: $0.0038 = 2 \times 0.0019$ gr. Het zal dus geoorloofd wezen, om 2 uur te nemen als aequivalent van den rusttijd, zijnde dus met het uur verhittens samen 3 uur. Aldus opgevat, wordt vereischt voor het uitdrijven van het eerste, tweede en derde atoom zuurstof, in aantal uren:

| | aantal uren. |
|---|---|
| 1ste $O$ | 11 |
| 2de $O$ | 17 |
| 3de $O$ | 63. |

Om het 4de en 5de $O$ te doen vrijkomen, was men wel genoodzaakt gebruik te maken van een betrekkelijk hooge temperatuur, zooals dat te zien is uit de snelle toename in tijd verricht voor het uitdrijven van het 3de $O$. Men heeft evenwel tevens de som genomen in uren voor de twee resteerende atomen zuurstof, dat geeft voor het:

| | aantal uren (temperatuur betrekkelijk hooger) |
|---|---|
| 4de $O$ | 85 |
| 5de $O$ | 60. |

Het zou niet moeilijk vallen, om eenige opmerkingen te maken op den weg gevolgd, ook wat betreft het 1ste, 2de en 3de $O$, maar deze proef is de eerste in deze richting genomen, namelijk van eenige beteekenis (later zal men alle gelegenheid hebben, om proeven te nemen, die aan hoogere eischen voldoen).

In dit geval zou het minder correct zijn het aantal *dagen* te nemen, gedurende welke werd verhit. Toch zal dit worden gedaan, en dan wordt gevonden:

| | aantal dagen. |
|---|---|
| 1ste $O$ | 11 |
| 2de $O$ | 8 |
| 3de $O$ | 25. |

Voor den rusttijd is genomen 2 dagen, als zijnde verhit (zie vroeger). Volgt men denzelfden weg voor de twee andere atomen zuurstof, dan wordt erlangd:

| | aantal dagen. | |
|---|---|---|
| 4de $O$ | 28 | (er werd bij eene hoogere |
| 5de $O$ | 20. | temperatuur verwarmd). |

Deze twee laatste getallen hebben nog minder waarde, dan de drie voorgaande; toch is eenige overeenkomst waar te nemen tusschen de uitkomsten uitgedrukt in uren en dagen. En deze zou grooter zijn, wanneer niet was aangevangen met slechts 1 uur te

verhitten (bij de verlangde temperatuur), vervolgens 2 uur, en ten slotte 3 uur, ten minste in de meeste gevallen. Men herhale het, men wil wel meer of min de ontledingssnelheid kennen, doch veeleer de omstandigheden, onder welke vooral 1 en 2 *O* worden uitgedreven, met 't oog op een verdere kennismaking met de betrekkelijke structuur der zwarte zilververbinding.

Vraagt men zich af, welke wel de uitkomst is der proef betreffende het achtereenvolgens vrijmaken der grootste helft „gemakkelijk vrijwordende zuurstof", dan blijkt al dadelijk, dat het 1ste en 2de zuurstof-atoom betrekkelijk gemakkelijker uittreden, dan de overblijvende atomen. Voor het oogenblik valt niet met zekerheid te zeggen, of het 3de atoom moeielijker schijnt vrij te maken en wel als gevolg der werking van de terugblijvende massa; want er dient op gelet, dat de terugblijvende massa niet zal nalaten, haren invloed op de ontledingssnelheid te doen gelden. Dit toch is hoogst waarschijnlijk. Later zal de gelegenheid zich wel voordoen, om dit onderwerp in extenso te behandelen, dat ons thans meer bepaald belang inboezemt met 't oog op het voorgestelde doel.

*De formule der verbinding in verband met de uitkomsten der proef.* Uit de proef volgt wel, dat de twee eerste atomen zuurstof (het 1ste en het 2de *O*) in het molecuul met betrekkelijk geringere verbindingsspanning aanwezig zijn in de zilververbinding, dan het geval is met het 4de en 5de *O*; en wellicht tevens met het 3de *O*, dat echter voor 't oogenblik wordt daargelaten. Men zou toch ook wel de veronderstelling kunnen rechtvaardigen, dat tevens het 3de *O* zich bevindt in het molecuul met een betrekkelijk grootere verbindingsspanning. Van de 5 *O* „gemakkelijk vrijkomende zuurstof", kan bijgevolg worden gezegd, dat 4 *O* der 5 *O* in ieder geval een bijzondere plaats innemen, maar in *twee* paren van 2 *O*, zij dit geschreven:

$$3\ Ag_2\ O.\ 2\ O.\ O.\ 2\ O.\ Ag\ N\ O_3.$$

Alleen omtrent het 3de *O* valt nog niet veel te zeggen, of het is te plaatsen bij het eerste of tweede paar atomen zuurstof, bijgevolg te schrijven:

$$3\ Ag_2\ O.\ 2\ O.\ 3\ O\ Ag\ N\ O_3 \text{ of}$$

$$3\ Ag_2\ O.\ 3\ O.\ 2\ O\ Ag\ N\ O_3.$$

Het is duidelijk, dat de structuurformule ook van gegevens dezer natuur zou kunnen afhangen (zie later). Wordt *niet* genomen de som in uren (of dagen), maar gelet op de hoeveelheid zuurstof uitgedreven iederen dag, dan blijkt uit de Tabel, b.v. dat er den $20^{sten}$ dag van verhitten een merkbare wijziging intrad, zooals schijnt, met betrekking tot de ontledings*snelheid*. Niet zonder reden wordt gezegd „zooals schijnt", want er zijn vele reeksen noodig van dergelijke gegevens, alvorens een besluit kan worden opgemaakt van eenige beteekenis. Maar er doet zich hier betrekkelijk zulk een groot verschil voor, als in geen ander gedeelte der Tabel. Dit verschil stemt echter niet overeen met een totale uitdrijving van een atoom zuurstof, reeds drie dagen te voren ingetreden (den $17^{den}$ dag), terwijl de eerste hoeveelheid zuurstof deze laatste betrekkelijk nogal overtreft. Een elimineeren van $2\,O$ vordert 0.0366 gr. verlies in gewicht (zie p. 11), zijnde $2 \times 0.0183$ gr. Nu nadert de hoeveelheid 0.035 gr. (den $17^{den}$ dag) wel het meest tot de waarde 0.0366 gr. (zij die van $2\,O$). Maar heeft men meer 't oog op de ontledingssnelheid dag voor dag, dan zou men geneigd kunnen zijn, om 0.0416 gr. als een culmineerend punt te beschouwen; want daarna heeft een verval plaats van 0.0036 tot 0.0014 gr., en vervolgens een vermeerdering van 0.003 tot 0.0036 gr. Er dient echter te worden opgemerkt, dat men voorzichtigheid heeft in acht te nemen bij het trekken van besluiten, omdat de bestaande kennis, met betrekking tot het onderwerp, dat ons bezighoudt, nog zeer beperkt is. Ook is niet onmogelijk, dat de aanwezigheid van sporen water, als gevolg van het indringen van eenige atmospherische lucht nu en dan, een merkbare stoornis aanbrengt. Dit als gevolg daarvan, dat de toestel, trouwens bij uitzondering, soms weigerde hermetisch gesloten te blijven in de ingeslepen gedeelten. Maar er kan worden bijgevoegd, dat dit zich meer heeft voorgedaan in de eerste phase der proef; later daarentegen liet de sluiting zeer weinig te wenschen over, dank zij de proppen watten geplaatst onder het meerendeel der V-buizen, waardoor deze worden gesteund niet alleen, maar waarbij de watten meer of min de plaats innemen van een veer. Ook mag niet worden voorbijgezien, dat *alleen* de *som* van eenige dagen een vertrouwbaar resultaat zal kunnen geven, minder het geval met een geïsoleerde waarde, die steeds te veel onder den invloed zou kunnen staan van verschil in omstandigheden; den $15^{den}$ en $16^{den}$ dag, om een voorbeeld te nemen, werd een kleinere hoeveelheid zuurstof vrijgemaakt. Overigens heeft men veeleer te bewonderen de regelmatigheid van het

geëlimineerd worden. Men wenschte nog te doen opmerken, dat men zou kunnen veronderstellen, een uitgedreven worden aanvankelijk van 2 *O*, en *tegelijker tijd* een *gedeeltelijk* vrijkomen van een derde *O*, hoewel met een geringere snelheid. Aldus opgevat, is het duidelijk, dat het verlies van 0.0416 gr. (den 19$^{den}$ dag) betrekking zal hebben op de eliminatie van het eerste en tweede *O* + een deel van een derde *O* (altijd, uitgaande van de formule 3 $Ag_2$ *O*. 5 *O*. *Ag N* $O_3$); wellicht reeds betrekkelijk vroeg aangevangen. Ten einde zich daarvan eenig denkbeeld te vormen, laten we nemen het verschil tusschen den 31$^{sten}$ en den 19$^{den}$ dag:

0.0498 gr.
0.0416 „

0.0082 gr.

dat dus betrekking heeft op het verlies in gewicht gedurende 27 uur verhittens (de uren van den 31$^{sten}$ en den 19$^{den}$ dag zijn dus daarin niet begrepen). Nu werd voor het uitdrijven van 2 *O* genomen 11 + 17 = 28 uur (zie vroeger). Door het verschil te nemen van 0.416 gr. en 0.0082 vindt men:

0.0416 gr.
0.0082 „

0.0334 gr.

De theoretische hoeveelheid voor 2 *O* is evenwel die van 0.0366 gr. Bijgevolg heeft men als verschil: 0.0366 gr. — 0.0334 gr. = 0.0032 gr. De waarde van 0.0082 gr. heeft evenwel betrekking op 27 uur, dus zou 0.0082 gr. grooter worden, berekend alles op 28 uur. Het is duidelijk, dat deze berekening niet in staat is, ons met zekerheid te leeren kennen, wat men zou wenschen te weten; ook, daar de hoeveelheid van een 3$^{de}$ *O*, ten deele ontleed, van den aanvang af hoogst waarschijnlijk zou verschillen, voor eenzelfden tijd.

Er werd een gedeeltelijk vrijkomen van een 3$^{de}$ *O*, en tegelijkertijd de totale ontleding der twee eerste *O* (2 *O*) aangenomen; evenwel daarvan uitgaande, dat dit 3$^{de}$ *O* zich niet bevindt op een

overeenkomstige plaats in het molecuul (anders zou het gezegde geen beteekenis hebben).

Laat ons terugkeeren tot het betrekkelijk groote verschil na den 17$^{den}$ dag, waar men van 0.038 gr. verlies komt op 0.0416 gr., bijgevolg een verlies van 0.0036 gr., vooral opmerkenswaardig met 't oog op het verschil dat volgt, namelijk dat van 0.0014 gr., om daarna nog geringer te worden (en 0.0014 gr. heeft nog wel betrekking op 3 uur verhittens). Een uitdrijven van 3 *O* vordert 3 $\times$ 0.0183 gr. = 0.0549 gr., en den 54$^{sten}$ dag heeft men 0.0573 gr., dus 12 dagen nadat 0.0549 gr. verlies werd bereikt, zij dit 36 uur verhittens om uit te drijven 0.0024 gram (= 0.0573 — 0.0549 gram), dus ongeveer 2 milligram zuurstof.

Ook lettende op eenige uitkomsten van reeksen van onderzoekingen betreffende de ontleding, in de Eerste en Tweede Verhandeling, zou men geneigd wezen aan te nemen, dat van de 5 atomen zuurstof (5 *O*), met een betrekkelijk gelijke snelheid worden uitgedreven 2 *O*. Gelijk reeds is gezegd, kan nog niet volkomen zeker worden bepaald, of het 3$^{de}$ *O* is te plaatsen naast deze 2 *O* aanvankelijk uitgedreven, of bij de andere twee overblijvende, wat aangaat de snelheid van vrijkomen (ook in verband met de temperatuur bij de ontleding). Men begrijpt, dat de werking der massa (de invloed van het residu) het ook eenvoudig onmogelijk zou kunnen maken te weten, of al of niet, de volgorde is:

| | |
|---|---|
| de twee eerste atomen zuurstof | 2 *O* |
| het derde atoom . . . . . | *O* |
| de twee overblijvende atomen. | 2 *O* |
| te zamen | 5 *O* |

dat ook het geval zou kunnen zijn. Anders gezegd, de mogelijkheid is niet buiten te sluiten, dat dit derde atoom zuurstof als 't ware een geisoleerde plaats heeft in het molecuul, zoodat *niet* kunnen aangenomen worden de combinaties:

$$\left.\begin{matrix} 2 + 3\,O \\ 3 + 2\,O \end{matrix}\right\}$$ wel te verstaan te nemen in de volgorde van vrijkomen,

maar die van:

$$2 + 1 + 2\,O,$$

om niet te gewagen van vele andere denkbare en mogelijke gevallen. Men zou de structuur moeten kennen, om de bestaande combinatie te kunnen aangeven; terwijl de gegevens juist moeten strekken, om de betrekkelijke structuur der zwarte zilververbinding meer of minder te leeren kennen.

Het elimineeren van zuurstof moet in verband gebracht worden met den aard van het residu, of liever der residu's, na eliminatie van verschillende hoeveelheden zuurstof, zij dit b. v. in den vorm van 2 $O$ en 3 $O$ achtereenvolgens, of van 3 $O$ en 2 $O$. Verondersteld, dat de structuur van het molecuul zij:

$$3\ Ag_2\ O_2.\ Ag\ N\ O_5,\ \text{of wat hetzelfde is,}$$
$$3\ Ag_2\ O.\ 3\ O.\ Ag\ N\ O_3.\ 2\ O,$$

dan is het duidelijk, dat de 2 $O$, b. v. aanvankelijk vrij gekomen, zouden afkomstig kunnen zijn van:

$$Ag\ N\ O_5 = Ag\ N\ O_3.\ 2\ O,$$

en in dat geval zouden 3 $O$ terugblijven, afstammende van de 3 $Ag_2\ O.\ 3\ O$. Altijd tevens verondersteld, dat gemelde groepen van 2 $O$ en 3 $O$ niet nader zijn te splitsen met betrekking tot de snelheid van ontleding gevonden (niet medegerekend voor 't oogenblik, de invloed hierop der terugblijvende massa achtereenvolgens, in verschillende phasen van ontleding). Maar thans is de formule 3 $Ag_2\ O_2.\ Ag\ N\ O_5$ eerder te beschouwen als behoorende tot het gebied der hypothese, alhoewel de gegevens er in zekere mate aan beantwoorden, om zich het molecuul aldus voor te stellen. Uitgaande van de formule 3 $Ag_2\ O.\ 5\ O.\ Ag\ N\ O_3$, die als 't ware is gevonden, ligt het trouwens voor de hand, om de 5 $O$ te splitsen in 2 $O$ + 3 $O$ (of omgekeerd, wat betreft de volgorde van eliminatie), zonder daarom andere mogelijke combinaties buiten te sluiten. Het zou wel belangrijk wezen (in 't voorbijgaan aangemerkt), om atoom voor atoom te elimineeren der 5 $O$, en *meer* (het geheele aantal in het molecuul bedraagt $O_{11}$), en dan het terugblijvende achtereenvolgens te behandelen b. v. met verdund salpeterzuur, als het oorspronkelijke lichaam, in den *calorimeter*. Deze zou de weg zijn, om den invloed der massa eenigermate te leeren kennen of, anders gezegd, dien der residu's (zie vroeger), op de hier medegedeelde cijfers.

*Betrekkelijke ontledingssnelheid na uitdrijven van* 2 $O$; *ontledingsspanning.* Ten einde de betrekkelijke ontledingssnelheid te leeren

kennen (nadat de twee eerste zuurstofatomen, zij dit $O_2$ der $O_5$, zijn uitgedreven) vooral bij uitdrijven van het 3de $O$, is achtereenvolgens *de som* genomen der zuurstof gedurende een zeker aantal uren (aanvankelijk, ter verduidelijking, uitgaande van den 1sten dag, daarna van en met den 20sten dag, enz.):

| Dagen van verhitten. | Hoeveelheid zuurstof vrijgekomen. | Aantal uren verhit. | |
|---|---|---|---|
| 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, | 0,0215 gr. | 14 | Met den 9den dag is 1 $O$ uitgedreven, en met den 17den dag het 2de $O$; dus te zamen 2 $O$. |
| 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, | 0,0201 | 16 | |
| 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, | 0.0059 | 18 | |
| 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, | 0.0034 | 18 | |
| 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, | 0.0031 | 17 | |
| 41, 42, 43, 44, 45, 46, | 0.002 | 18 | Met den 42sten dag is het 3de $O$ uitgedreven, dus te zamen 3 $O$. |
| 47, 48, 49, 50, 51, 52, | 0.001 | 18 | |
| 53, 54, 55, 56, 57, 57, | 0.0015 | 18 | |

enz. (zie de Tabel).

Men ziet het met een oogopslag, de snelheid streeft naar een *minimum*, bij de temperatuur van ongeveer 58° (zooals dit de Tabel nog nader aanduidt), zoodat men zijn toevlucht *moest nemen* tot een betrekkelijk *hoogere* temperatuur.

De hoeveelheid zuurstof vrijgemaakt den $18^{den}$ en $19^{den}$ dag, namelijk: $0.003 + 0.0036 = 0.0066$ gr. (nadat reeds waren uitgedreven 2 *O*, zijnde medegerekend de $17^{de}$ dag), en dat in 4 uur (verhittens), overtreft de hoeveelheid van 0.0059 gr. (zie boven), en dat nog wel verkregen na 18 uur (verhittens). Ook hieruit blijkt duidelijk het streven naar 0 van de ontledingssnelheid der „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (bij gemelde temperatunr, zij deze ongeveer 58°).

Neemt men $11 + 17 = 28$ uur verhittens voor het uitdrijven der twee eerste zuurstofatomen (2 *O*, der 5 *O*) (zonder in aanmerking te nemen, dat waarschijnlijk reeds een deel van het $3^{de}$ *O* werd ontleed), dan zou men zich eenig denkbeeld kunnen vormen van de betrekkelijke ontledings*spanning*, als men 63 uur neemt voor het $3^{de}$ *O* (onder genoegzaam gelijke omstandigheden). Maar dit zou voor 1 *O* (der twee eerste atomen zuurstof) geven 14 uur, en bijgevolg ongeveer de verhouding van 1 : 4.5. De thermo-chemie zou ons echter betrekkelijk meer leeren (zie pag. 17), in zooverre, als de werking der massa zich anders doet gelden, want men erlangt dan meer het verschil in *hoeveelheid* energie voor ieder atoom zuurstof (telkens voor 1 *O* der 5 *O*). De gevolgde weg daarentegen geeft ons veeleer meer of min het betrekkelijk verschil in ontledings*spanning*; een vereeniging van beiden zou beter wezen.

*Temperatuur en ontledingssnelheid.* Zooals men reeds deed opmerken, was het hoofddoel der proef, om vrij nauwkeurig achtereenvolgens 1, 2, 3, 4, en 5 *O* te kunnen elimineeren, en niet zoozeer, op voldoende wijze de ontledingssnelheid te leeren kennen betreffende deze 5 *O*. En het is wel merkwaardig, dit te vermogen met een ontplofbare stof, die waarschijnlijk twee endothermische resten bevat (te weten $Ag_2\ O_2$ en $N\ O_5\ Ag$). Wellicht zou men verder kunnen gaan, en nog 3 *O* elimineeren, terwijl zelfs 4 *O* niet geheel is buitengesloten (zijnde te zamen 9 van de 11 *O*). De studie der snelheid, met betrekking tot de temperatuur als functie, is evenwel eigenlijk te beginnen. Ook trachtte men niet een bad te hebben van genoegzaam constante temperatuur, dat b. v. een vrij constanten druk vordert van het gas ter verhitting aangewend, enz. Maar dit belet niet, zich meer of min te kunnen overtuigen van den invloed der temperatuur op de snelheid van ontleding, door kennis te nemen van de gegevens der Tabel. Zoo kan men zien, dat het $3^{de}$ *O* zich nog laat elimineeren bij ongeveer 58° (bij aanwezigheid van $N\ O_3\ Ag$; zie

later), gelijk dat het geval is met de twee eerste atomen. Zelfs het 4$^{de}$ *O* laat zich nog ten deele bij deze temperatuur zuurstof uitdrijven; maar de hoeveelheid zuurstof neemt zóó af na eliminatie der eerste 2 *O*, dat de temperatuur ten slotte moest verhoogd worden, zou men de proef kunnen doen eindigen. Toch is een temperatuur gehandhaafd van 58° of 59°, tot dat was uitgedreven 0.059 gr. zuurstof (4 *O* vorderen 0.0732 gr.); maar daarna laat het verschil in temperatuur zich meer en meer gevoelen (zie ook over dit punt de twee vorige Verhandelingen). Het overblijvende van het 4$^{de}$, maar vooral van het 5$^{de}$ *O*, eischte een betrekkelijk hooge temperatuur; desniettegenstaande werd met 98° nog verkregen een verlies van 0.0876 gr. (5 *O* vorderen 0.0915 gr.). en er bleef theoretisch niet meer over dan 0,0039 gr., zij dit 0.004 gr., die de temperatuur deed stijgen tot en bij 185°, en aan het geheel een einde maakte.

*Tweede uitgebreide proef, een langzame ontleding betreffende, maar na voorafgaande gedeeltelijke ontleding van de zwarte zilververbinding.* Het doel der eerste proef was wel, om meer of min kennis te maken met de ontledingssnelheid, maar, zooals gezegd, meer, om de 5 *O* atoom voor atoom, als 't ware willekeurig te leeren elimineeren. Dit wil zeggen, dat, wanneer men bijv. 2 *O* wenschte te elimineeren, dat dit zonder bezwaar kan worden verricht. Men nam op nieuw stof van bereiding n°. 22, maar men moest er zich eerst van overtuigen, dat een rust van 150 dagen de stof niet te veel had aangetast. Een hoeveelheid van:

1.4023 gr. op 20 Dec. (1895) woog
1.4015 „ op 18 Mei (1896)

0.0008 gr.

dus verloor deze nog geen *milligr.*, en, zooals gezegd, in 150 dagen. In de volgende proef werd dan ook daarvoor geen correctie aangebracht, dat men trouwens zou kunnen doen.

De proef werd verricht met 1.3955 gr. stof, en op dezelfde wijze. Ook bevinden zich onder *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, en *f* dezelfde overeenkomstige gegevens. De temperatuur (aangeduid onder *d*,) geeft zoo ongeveer het gemiddelde aan. Later zullen er wellicht gegevens worden medegedeeld, die beter de betrekkelijke snelheid zullen leeren kennen bij eenzelfde temperatuur en bij verschillende temperaturen, dat eenige wijzigingen noodig maakt in de wijze van experimenteeren.

Onder letter *f* is gegeven, als bij de vorige proef, het aantal atomen zuurstof vrijgemaakt, zij dit voorloopig (zie later) 1 *O* en 2 *O*.

Men laat hieronder volgen de theoretische hoeveelheden zuurstof, berekend op 1.3955 gr. stof, en beantwoordende aan het vrijkomen van 1, 2, 3, 4 en 5 *O*:

| | | |
|---|---|---|
| 1 *O* | 0.0234 gr. | 0.0234 gr. |
| 2 *O* | 2 × 0.0234 „ | 0.0468 „ |
| 3 *O* | 3 × 0.0234 „ | 0.0703 „ |
| 4 *O* | 4 × 0.0234 „ | 0.0936 „ |
| 5 *O* | 5 × 0.0234 „ | 0.117 „ |

De hoeveelheid uitgedreven zuurstof van 1 *O* en 2 *O* onder *f*, komt overeen met die hoeveelheid zuurstof onder *e* vermeld, welke het minst afwijkt van gezegde theoretische hoeveelheid. Op die wijze ziet men ook, met de andere gegevens, als met een oogopslag, de numerique uitkomsten der proef. Niet zonder reden werd een aanvang gemaakt met een temperatuur van 48°, en wel, om een snelle ontleding te voorkomen. Daarmede zij evenwel niet gezegd, dat men niet wat verder had kunnen gaan, bijv. tot en bij ongeveer 55°. Maar men verliest de stof, en, tevens om andere redenen, veel tijd, als de ontleding ongewenscht snel verloopt. Ook heeft men er belang bij, om de ontledingssnelheid meer of min te leeren kennen bij een temperatuur, zóó laag, dat de proef zonder bepaald bezwaar kan worden gedaan. Want onder die omstandigheden zullen de storingen betrekkelijk begrensd zijn (men heeft bijv. 't oog op de vrijkomende energie bij ontleding), en zal men, langzamerhand in temperatuur stijgende, de ontledingssnelheid bijkans volkomen in zijn macht hebben.

---

Overzicht der gegevens van de tweede proef met hetzelfde product der bereiding n°. 22 (concentratie 200 gr. zilvernitraat), met 1.3955 gr. stof.

| *a* | *b* | *c* | *d* | *e* | *f* |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 48° | 3 uur | 0.0005 gr, | 0.0005 gr. | |
| 2 | 49 | 2 | 0.0005 | 0.001 | |
| 3 | 53 | 3 | 0.0012 | 0.0022 | |
| 4 | 54 | 3 | 0.0019 | 0.0041 | |
| 5 | 53 | 3 | 0.0018 | 0.0059 | |
| 6 | 54 | 3 | 0.002 | 0.0079 | |
| 7 | 58 | 3 | 0.0013 | 0.0092 | |
| 8 | 54 | 3 | 0.0015 | 0.0107 | |
| 9 | 53 | 3 | 0.0014 | 0.0121 | |
| 10 | 54 | 3 | 0.0013 | 0.0134 | |
| 11 | 55 | 3 | 0.0011 | 0.0145 | |
| 12 | 54 | 3 | 0.0006 | 0.0151 | |
| 13 | 54 | 3 | 0.0007 | 0.0158 | |
| 14 | 55 | 3 | 0.0008 | 0.0166 | |
| 15 | 56 | 3 | 0.0015 | 0.0181 | |
| 16 | 55 | 3 | 0.0015 | 0.0196 | |
| 17 | 55 | 3 | 0.0011 | 0.0207 | |
| 18 | 57 | 3 | 0.0011 | 0.0218 | |
| 19 | 55 | 3 | 0.0012 | 0.023 | 1 *O* |
| 20 | 57 | 3 | 0.0011 | 0.0242 | |
| 21 | 56 | 3 | 0.0012 | 0.0254 | |
| 22 | 56 | 3 | 0.001 | 0.0264 | |
| 23 | 57 | 3 | 0.0013 | 0.0277 | |
| 24 | 57 | 3 | 0.0006 | 0.0283 | |
| 25 | 58 | 3 | 0.0005 | 0.0288 | |
| 26 | 57 | 3 | 0.0007 | 0.0295 | |
| 27 | 58 | 3 | 0.0008 | 0.0303 | |
| 28 | 57 | 3 | 0.0004 | 0.0307 | |
| 29 | gew. temp. 22 dagen | | 0.0018 | 0.0325 | |
| 30 | 60 | 3 | 0.0011 | 0.0336 | |
| 31 | 60 | 3 | 0.0003 | 0.0339 | |
| 32 | 60 | 3 | 0.0002 | 0.0341 | |
| 33 | 62 | 3 | 0.0004 | 0.0345 | |
| 34 | 63 | 3 | 0.0003 | 0.0348 | |
| 35 | 64 | 3 | 0.0002 | 0.035 | |
| 36 | 65 | 3 | 0.0003 | 0.0353 | |
| 37 | 68 | 3 | 0.0005 | 0.0358 | |
| 38 | 69 | 3 | 0.0003 | 0.0361 | |
| 39 | 71 | 3 | 0.0009 | 0.037 | |

| *a* | *b* | *c* | *d* | *e* | *f* |
|---|---|---|---|---|---|
| 40 | gew. temp. 55 dagen | | 0.0013 | 0.0383 | |
| 41 | 73 | | 0.0005 | 0.0388 | |
| 42 | 73 | 3 | 0.0004 | 0.0392 | |
| 43 | 73 | 3 | 0.0001 | 0.0393 | |
| 44 | 76 | 3 | 0 | 0.0393 | |
| 45 | 78 | 3 | 0.0001 | 0.0394 | |
| 46 | 80 | 3 | 0.0002 | 0.0396 | |
| 47 | 81 | 3 | 0 | 0.0396 | |
| 48 | 82 | 3 | 0.0003 | 0.0399 | |
| 49 | 83 | 3 | 0.0001 | 0.04 | |
| 50 | 85 | 3 | 0.0006 | 0.0406 | |
| 51 | 85 | 3 | 0.0005 | 0.0411 | |
| 52 | 85 | 3 | 0.0005 | 0.0416 | |
| 53 | 86 | 3 | 0.0003 | 0.0419 | |
| 54 | 88 | 3 | 0.0005 | 0.0424 | |
| 55 | 87 | 3 | 0.0003 | 0.0427 | |
| 56 | 90 | 3 | 0.002 | 0.0447 | |
| 57 | 91 | 3 | 0.0016 | 0.0463 | |
| 58 | 85 | 3 | 0.0008 | 0.0471 | 2 *O* |

De hoeveelheid van 2 *O* is theoretisch die van 0.0468 gr., zoodat bij gevolg 0.0003 gr. te veel is uitgedreven.

*Opmerkingen naar aanleiding der tweede proef.* Uit de opgaven in de Tabel blijkt, dat, behoudens één uitzondering, 3 uur werd verhit bij de vereischte temperatuur. En, dat de temperatuur de twee eerste dagen wat lager was, wegens redenen die bekend zijn, maar om later betrekkelijk weinig te veranderen. Zooals vroeger werd opgemerkt, deed de toestel niet voldoende zijn plicht vooral in het eerste gedeelte der eerste proef, daarentegen liet dit bij de tweede proef zoo goed als niets te wenschen over. De inwendige druk was in de twee proeven wat grooter dan die der omgeving, omdat men zich bediende van een gashouder, en niet van een aspirator, ten einde minder kans te hebben, dat vochtige lucht indringe. Toch zou men niet durven beweren, dat de vochtigheid der omgevende lucht geheel afgesloten is geweest, want bij het uit elkander nemen van den toestel, is het wel niet te voorkomen, dat

wat lucht indringt, en daarmede sporen van water, vooral daar de V-buis niet volkomen is afgekoeld bij het eindigen der proef. En, gelijk vroeger gezegd, bestaat er reden tot het vermoeden, dat een geringe hoeveelheid water tamelijk veel invloed kan uitoefenen op de ontledingssnelheid (namelijk op de hoeveelheid zuurstof in denzelfden tijd vrijkomende, b. v. bij eenzelfde temperatuur, enz.). Maar ook bij deze proef was het doeleinde de 5 *O* willekeurig achtereenvolgens te elimineeren, en thans bepaald 2 *O* (zie later).

Bij vergelijking der numerique uitkomsten, voor zooverre betreft de ontleding van de eerste met de tweede proef, valt dadelijk in 't oog, dat in de tweede proef de ontleding regelmatiger is verloopen (zie boven). Ook werd ter ontleding meer tijd vereischt (en wel in de eerste plaats bij het elimineeren van 1 *O*); maar wellicht is dit tevens toe te schrijven aan de bijkans volledige afwezigheid van water.

*Over de structuur van het peroxy-salpeterzuur zilver* (zie vervolg pag. 43). Zooals reeds werd gezegd in de Eerste Verhandeling, laat zich de zwarte zilververbinding analytisch teruggeven door de formule:

$$3\ Ag_2\ O.\ 5\ O.\ Ag\ N\ O_3\ (=\ Ag_7\ N\ O_{11}),$$

zijnde quantitatief bepaald zoowel zilveroxyde en zilvernitraat, als de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (oxygène excédant). En deze gedeeltelijke structuurformule doet aanstonds denken aan de volgende structuur van het zwarte lichaam:

$$3\ Ag_2\ O_2.\ Ag\ N\ O_5,$$

bijgevolg aan een *moleculaire* verbinding van zilverperoxyde: $Ag_2\ O_2$ en dioxy-salpeterzuur zilver: $Ag\ N\ O_5$. Dit zilverzout is te beschouwen als de zilververbinding van een zuur $N\ O_5\ H$ (= $N\ O_4.\ O\ H$) tot nog toe onbekend (dus van theoretischen aard). Het besluit, om thans deze structuurformule aan te nemen, al moge de geboorte hiervan nog wat ontijdig wezen, steunt vooral op het feit, dat 2 *O* of 3 *O* (der 5 *O*) betrekkelijk gemakkelijker worden vrijgemaakt. Men zegt „2 *O* of 3 *O*", want men is het nog niet eens omtrent dit punt, te weten, of eerst 2 *O* dan wel 3 *O*, betrekkelijk gemakkelijker worden uitgedreven (van de 5 *O*) dan de overblijvende 3 *O* of 2 *O*. De uitkomsten van onder-

zoek nemen evenwel meer en meer een' vorm aan, die minder twijfel overlaat; toch zou men nu zich daaromtrent nog niet bepaald kunnen uitlaten. Dit is trouwens vrij onverschillig met 't oog op het voorgestelde doel, namelijk, of eerst 2 *O* of 3 *O* (der 5 *O*) gemakkelijker worden uitgedreven; de hoofdzaak toch is, te weten, of er aanleiding bestaat, om de 5 *O* in *twee* gedeelten te splitsen, lettende op de wijze van vrijmaking der 5 *O* („gemakkelijk vrijkomende zuurstof"), daarenboven in welke twee gedeelten; en dan meer als bijzaak, welke dezer het eerst wordt uitgedreven. Laat men dit laatste punt voor 't oogenblik rusten, dan komt men toch bijkans van zelf tot de componenten $Ag_2\ O_2$ en $Ag\ N\ O_5$, als zijnde deze naar het schijnt het meest aangewezen (zie later). En aangenomen, dat de zwarte kristallijne zilververbinding deze twee moleculaire resten bevat, en dat bijgevolg de gedeeltelijke structuurformule zou wezen:

$$3\ Ag_2\ O_2 .\ Ag\ N\ O_5,$$

is gemakkelijk in te zien, dat een dergelijk lichaam aldus kan worden ontleed:

$$3\ Ag_2\ O_2,\ Ag\ N\ O_5 = 3\ Ag_2\ O + 3\ O + AgN\ O_3 + 2\ O,$$

of achtereenvolgens:

$$Ag\ N\ O_5 = Ag\ N\ O_3 + 2\ O \text{ en}$$

$$3\ Ag_2\ O_2 = 3\ Ag_2\ O + 3\ O.$$

Aannemende, dat in de eerste plaats wordt ontleed de moleculaire rest:

$$Ag\ N\ O_5 = Ag\ N\ O_3 + 2\ O,$$

en vervolgens de tweede:

$$3\ Ag_2\ O_2 = 3\ Ag_2\ O + 3\ O,$$

is dan in ieder geval het uitdrijven van 5 *O* („gemakkelijk vrijkomende zuurstof") in twee phasen, op eenvoudige wijze voorgesteld. En er zou uit volgen (te weten uit deze aanname, ten deele

slechts gegrondvest op proefneming), dat het dioxy-salpeterzuur zilver $Ag\,N\,O_5$ (= $N\,O_4.\,OAg$) minder standvastig is dan het zilverperoxyde $Ag_2\,O_2$, dat, naar 't schijnt, niets bevreemdends zou hebben (zie later). Maar zij het nogmaals herinnerd, dat de gedeeltelijke structuurformule 3 $Ag_2\,O_2.\,Ag\,N\,O_5$ vooralsnog geen bepaalde theoretische waarde bezit. Toch zou men te vergeefs pogen, zich te onttrekken aan eenige beschouwingen van bespiegelenden aard, ten einde dieper door te dringen in de organisatie van het molecuul, zelfs vooral den weg van 't experiment volgende, zonder zich eenig denkbeeld te vormen van de structuur; in ieder geval dient de veronderstelling als uitgangspunt, en om, zoo noodig, daarin wijzigingen te brengen. Met andere woorden, de betrekkelijke structuur is wellicht een geheel andere, b. v. geen moleculaire, maar een atomistische (zie de Eerste Verhandeling). Ook is het ontstaan der gedeeltelijke structuurformule 3 $Ag_2\,O_2,\,Ag\,N\,O_5$ niet in tegenspraak met de valenties in den regel toegekend aan de atomen $Ag$, $N$ en $O$, namelijk die van $Ag^{\mathrm{I}}$, $O^{\mathrm{II}}$ en $N^{\mathrm{V}}$. Want men heeft in affiniteiten voor het peroxyde van zilver $Ag_2\,O_2$ en het dioxy-salpeterzuur zilver $Ag\,N\,O_5$:

$$\begin{matrix} Ag-O \\ | \\ Ag-O \end{matrix} \quad \text{en} \quad \begin{matrix} & & O-O \\ & & \diagdown\ \diagup \\ Ag-O- & N & \cdot \\ & & \diagup\ \diagdown \\ & & O-O \end{matrix}$$

De stabiliteit van een molecuul neemt in den regel af, naarmate het betrekkelijk aantal atomen zuurstof toeneemt. Wanneer men dus de vraag stelt, welke dezer twee verbindingen de minst stabiele zal wezen, dan zou men daarvoor het dioxy-salpeterzuurzilver $N\,O_3\,Ag$ kunnen aanwijzen, omdat $N$ daarin met zuurstof grootendeels verzadigd optreedt en dit betrekkelijk meer atomen zuurstof bevat dan het zilverperoxyde $Ag_2\,O_2$. Het zilveroxyde $Ag_2\,O$, dat terugblijft, nadat de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" van de oorspronkelijke zwarte zilververbinding is uitgedreven (en het residu met water is uitgetrokken), schijnt stabieler te zijn dan het gewone zilveroxyde (later zal op dit punt worden teruggekomen).

Uitgaande van de formule; 3 $Ag_2\,O.\,Ag\,N\,O_5$, moet wel een soort scheikundige evenwichtstoestand worden aangenomen tusschen 3 $Ag_2\,O_2$ en $Ag\,O_5\,N$; want de reactie als zoodanig schijnt niet direct te moeten leiden tot een verhouding als die van 3 tot 1 dezer resten van het molecuul 3 $Ag_2\,O_2.\,Ag\,N\,O_5$. Ook schijnen de omstandigheden, waaronder de 3 $O$ van 3 $Ag_2\,O_2$ en de 2 $O$ van

$Ag\,N\,O_5$ worden geëlimineerd, betrekkelijk niet veel te verschillen. Dit geëlimineerd worden is terug te geven door den vorm:

$$3\,Ag_2\,O.\,3\,O.\,Ag\,N\,O_3.\,2\,O,$$

en men zou zich kunnen voorstellen, dat de $2\,O$ van $Ag\,N\,O_5$ als 't ware een soort evenwicht maken met de $3\,O$ van $3\,Ag_2\,O_2$ (zij dit een evenwicht vooral in thermodynamischen zin). In ieder geval, moet er een aanleiding zijn, dat $3\,Ag_2\,O_2$ zich vereenigen met $Ag\,N\,O_5$; en deze kan geen andere wezen dan de neiging tot den toestand van evenwicht, die werd verbroken door den electrischen stroom, en de *ionen* daardoor vrijgemaakt. Men heeft nog hoegenaamd niet te beschikken over de noodige gegevens, ten einde zich eenig duidelijk denkbeeld te vormen van zulk een evenwichtstoestand; maar in den grond is het wel niets anders dan een streven in 't algemeen naar *een maximum druk*, van intramoleculairen aard.

Het resultaat der electrolyse, is, gelijk bekend, de vorming van *twee* lichamen, namelijk het peroxy-salpeterzuur zilver: $3\,Ag_2\,O_2.\,Ag\,N\,O_5$, en zilver $Ag\,.\,Ag$. En, zooals men reeds deed opmerken in de Eerste Verhandeling [1]), niet minder dan $6\,N\,O_3\,H$ (namelijk zes moleculen salpeterzuur) komen vrij op 1 mol. peroxy-salpeterzuur zilver gevormd:

$$7\,Ag\,N\,O_3 + 5\,O + 3\,H_2\,O = 3\,Ag_2\,O.\,5\,O.\,Ag\,N\,O_3 + 6\,N\,O_3\,H,$$

als gevolg van het verbreken van den evenwichtstoestand, en de ionen, die tengevolge daarvan ontstaan.

Men zou de electrolyse op verschillende wijze kunnen opvatten. Veronderstellen we eenvoudigheidshalve aanvankelijk, dat de eerste reactie (veelmeer een sommaire) is:

$$Ag\,N\,O_3 + H_2\,O = N\,O_2.\,O\,H + Ag\,O\,H,$$

dan zou men drie fundamenteele reacties noodig hebben:

---

[1]) Zie Verh. der Kon. Akad. van Wetensch. (Eerste Sectie) Deel III. No 81 pag. 37.

I.

a. $$\begin{matrix} O\text{-}O \\ \diagdown\diagup \\ N\text{—}O\,Ag \end{matrix} + 2\,O = \begin{matrix} O\text{-}O \\ \diagdown\diagup \\ N\text{—}O\,Ag \\ \diagup\diagdown \\ O\text{-}O \end{matrix};$$

b. $$\begin{matrix} O\text{-}O \\ \diagdown\diagup \\ N\text{—}O\,Ag \end{matrix} + H_2\,O = \begin{matrix} O\text{–}O \\ \diagdown\diagup \\ N\text{—}O\,H \end{matrix} + Ag\,O\,H$$ (reeds gegeven)

c. $$\begin{matrix} O\text{-}O \\ \diagdown\diagup \\ N\text{—}O\,Ag \\ \diagup\diagdown \\ O\text{-}O \end{matrix} + 4\,Ag\,O\,H = \begin{matrix} O\text{-}O \\ \diagdown\diagup \\ N\text{—}O\,Ag \end{matrix} + 2\,(Ag\text{—}O\text{—}O\text{—}Ag) + 2\,H_2\,O;$$

d. $$\begin{matrix} O\text{-}O \\ \diagdown\diagup \\ N\text{—}O\,Ag \\ \diagup\diagdown \\ O\text{-}O \end{matrix} + 3\,Ag_2\,O_2 = 3\,Ag_2\,O_2 . Ag\,N\,O_5$$ (zijnde geen fundamenteele reactie).

Men kan dit trouwens ook anders voorstellen:

II.

a. $$Ag\,N\,O_3 + H_2\,O = \begin{matrix} O\text{–}O \\ \diagdown\diagup \\ N\text{—}O\,H \end{matrix} + Ag\,O\,H$$

b. $$2\,Ag\,O\,H + O = Ag\text{—}O\text{—}O\,Ag + H_2\,O$$

c. $$Ag\,N\,O_3 + 2\,O = \begin{matrix} O\text{-}O \\ \diagdown\diagup \\ N\text{—}O\,Ag \\ \diagup\diagdown \\ O\text{–}O \end{matrix}$$

$$d. \quad \begin{matrix} O\text{-}O \\ \diagdown\ \diagup \\ N \\ \diagup\ \diagdown \\ O\text{-}O \end{matrix} \!\!- O\,Ag + 3\,Ag_2\,O_2 = 3\,Ag_2\,O_2.\,Ag\,N\,O_5 \text{ (zie boven).}$$

In de eerste reeks reacties laat men $Ag_2\,O_2$ zich vormen veeleer door een secundaire reactie; in de tweede reeks reacties daarentegen wordt het gemaakt met $Ag\,O\,H$ (of wil men $Ag_2\,O$ en $H_2\,O$, zooals bekend). Ofschoon het op 't oogenblik volkomen onmogelijk is, om zich in theoretischen zin een denkbeeld te vormen, dat meer of minder juist is, van hetgeen plaats heeft bij dit verbreken van den evenwichtstoestand, zou men betrekkelijk geneigd zijn, om zich aan de eerste voorstelling te houden (vooral, wanneer wordt aangenomen, dat aanvankelijk 2 $O$ (van de 5 $O$) worden vrijgemaakt, afstammende van den rest $Ag\,N\,O_5$, van het molecuul: $3\,Ag_2\,O_2.\,Ag\,N\,O_5$; want de rest, die het eerst ontstaat, zal wel het gemakkelijkst worden ontleed).

Wat betreft de electrolyse, zoo moet wel als eerste reactie worden aangenomen de ontleding in de ionen:

## III.

$$a. \qquad Ag\,N\,O_3 = Ag + N\,O_3,$$

en dan volgt de reactie:

$$b. \qquad 2\,N\,O_3 + H_2\,O = 2\,N\,O_3\,H + O.$$

Aldus opgevat, is dit atoom $O$ bij gevolg van *secondairen* aard, en de vrijkomende zuurstof ($O\,O$) gedurende de proef, alhoewel in geringe hoeveelheid (en zoo ook in het product na bereiding) is *tertiair* (vroeger secondair genoemd). In dat geval heeft men geen $Ag\,O\,H$ (zij dit $Ag_2\,O$ en $H_2\,O$), maar dit is ook geen vereischte, want men zou blijkbaar kunnen hebben de reacties:

$$c \quad \begin{matrix} \\ \\ 2\,N \\ \diagup\ \diagdown \\ O\text{-}O \end{matrix} \!\!- O\,Ag + O = Ag - O - O - Ag + \begin{matrix} O\text{-}O \\ \diagdown\ \diagup \\ N \\ \diagup\ \diagdown \\ O\text{-}O \end{matrix} \!\!- O;$$

$$d \qquad \begin{matrix} O\text{-}O \\ \diagdown\diagup \\ N - O \\ \diagup \\ N \\ \diagup\diagdown \\ O\text{-}O \end{matrix} + H_2 O = 2 \begin{matrix} O\text{-}O \\ \diagdown\diagup \\ N - O H; \end{matrix}$$

$$e \qquad \begin{matrix} O\text{-}O \\ \diagdown\diagup \\ N - O Ag \end{matrix} + 2\ O = \begin{matrix} O\text{-}O \\ \diagdown\diagup \\ N - O Ag. \\ \diagup\diagdown \\ O\text{-}O \end{matrix}$$

$$f \qquad 3\ Ag_2 O_2 + Ag\ N O_5 = 3\ Ag_2 O_2 . Ag\ N O_5.$$

Het gelijktijdig ontstaan van $Ag_2 O_2$ en $Ag\ N O_5$ schijnt bij den eersten oogopslag wel eenigszins bezwaarlijk aan te nemen; maar dit bezwaar is toch wellicht meer in schijn, want, zooals blijkt uit reactie *c* en *e*, kan zilvernitraat $Ag\ N O_3$ met $O$ dadelijk geven zoowel $Ag_2 O_2$ als $Ag\ N O_5$. Een dezer twee reacties zal evenwel mogelijk de eerste moeten zijn, en zal dan diegene kunnen wezen, welke de *geringste* hoeveelheid zuurstof opneemt. Men heeft nu de verhouding voor:

het zilverperoxyde $2\ Ag\ N O_3$ en $O$

het dioxy-salpeterzuur zilver $Ag\ N O_3$ en $2\ O$

of genomen op eenzelfde hoeveelheid zilvernitraat:

zilverperoxyde $2\ Ag\ N O_3$ en $O$,

dioxy-salpeterzuur zilver $2\ Ag\ N O_3$ en $4\ O$,

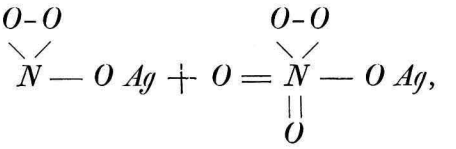
en de kans zou dus grooter kunnen zijn voor de vorming in de eerste plaats van zilverperoxyde $Ag_2 O_2$ (zie evenwel pag. 29 bovenaan). Verondersteld, dat dit inderdaad het verloop is, en tevens, dat het zilversuperoxyde zich verbindt met zilvernitraat, b.v. tot:

$$3\ Ag_2 O_2 . Ag\ N O_3$$

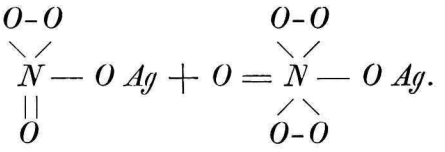
dan zou de rest $Ag\,N\,O_3$ dezer moleculaire verbinding zich kunnen verzadigen met zuurstof, ten einde te doen ontstaan de verbinding:

$$3\,Ag_2\,O_2.\;Ag\,N\,O_5.$$

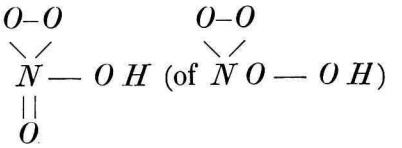
Dit sluit meer of min in, aangezien alleen atomen $O$ optreden, de aanvankelijke vorming van den rest $Ag\,N\,O_3$ met 1 $O$, dus van:



om ten slotte te doen ontstaan:



Het bestaan eener verbinding:



heeft niets bevreemdends naar het schijnt (het anhydride van dit zuur $N\,O_4.\;O\,H$ zou bijgevolg zijn $N_2\,O_7$).

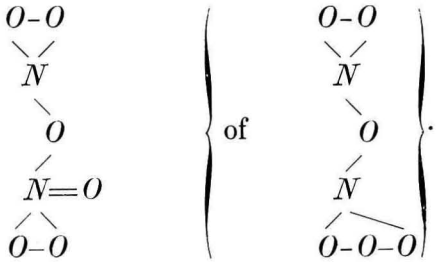
Maar men wenschte liever niet langer den weg van bespiegeling in te slaan, die echter onmisbaar is, alvorens het onderwerp met het experiment te vervolgen. Want men moet een zekeren gedachtengang in acht nemen, zal men meer of min kunnen rekenen op eenig noemenswaardig resultaat; een weg, die ten deele is gegrondvest op de wijze van ontleding, of veeleer op de wijze van eliminatie der 5 atomen „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (zie pag. 35).

*Over het zuur der formule* $N_2\,O_6$. Zooals vroeger werd medegedeeld, [1]) heeft Berthelot met effluve-electriciteit een stikstofzuur

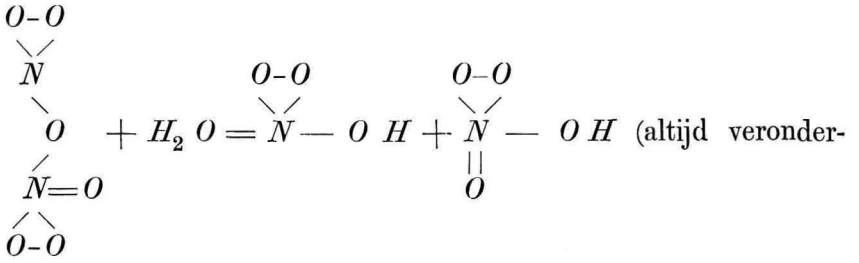
---

[1]) Zie Verh. der Kon. Akad. van Wet. (Eerste Sectie.) Deel III. No. 8, p. 40 (1896).

verkregen, geheeten „oversalpeterzunr", van de formule $N_2 O_6$. De structuur van dit zuur, een anhydride, zou bij gevolg kunnen wezen b.v.:




In de veronderstelling, dat dit lichaam wordt ontleed met water, zouden dan waarschijnlijk *twee* zuren ontstaan:




(altijd verondersteld, dat dit laatste onder die omstandigheden niet wordt ontleed).

Als gemeld anhydride bestaat, dan zou dit met nog vele andere anhydriden het geval kunnen zijn (zie in verband daarmede het vroeger medegedeelde).

*Behandeling van het terugblijvende met water, nadat vooraf* 2 *O zijn uitgedreven van de* 5 *O* (*„gemakkelijk vrijkomende zuurstof"*). Terwijl wordt verwezen naar het vroeger medegedeelde, is het voldoende te zeggen, dat de *eerste* ontledingsreactie wordt verondersteld de volgende te zijn:

$$3\ Ag_2 O_2 . Ag N O_5 = 3\ Ag_2 O_2 . Ag N O_3 + 2\ O.$$

daarlatende, of deze moleculaire verbinding (rechts) bestaat of niet, zoodat men in het laatste geval zou hebben:

$$3\ Ag_2 O_2 . Ag N O_3 = 3\ Ag_2 O_2 + Ag N O_3 + 2\ O,$$

en door het terugblijvende te behandelen met water, kan dan het zilvernitraat $Ag\ N\ O_3$ worden opgelost en het zilverperoxyde $Ag_2\ O_2$ *terugblijven*. Maar het was niet wel mogelijk, vooruit te zeggen, of het zilverperoxyde $Ag_2\ O_2$ standvastig genoeg is, om onder zulke omstandigheden te bestaan (verondersteld, dat het geen moleculaire verbinding vormt: $3\ Ag_2\ O_2 .\ Ag\ N\ O_3$), want dit superoxyde is tot nog toe onbekend (het lichaam van Ritter werd wel met dien naam bestempeld, maar, zooals bekend, is dit niet juist).

De daartoe ingeslagen weg, was deze. Het terugblijvende werd met water behandeld in de V-buis, waarin de 2 *O* waren uitgedreven (bij verwarming in het bad van kopervijlsel), bij een betrekkelijk *lage* temperatuur (zij dit ongeveer 58°). Vervolgens was het zilvernitraat in hoeveelheid te bepalen op de wijze, zooals dit vroeger geschiedde, en te wegen het zilverperoxyde, na verdrijven van het water b. v. door een stroom droge lucht bij *gewone* temperatuur, tot het gewicht der V-buis (met het zilverperoxyde) hetzelfde gewicht behoudt. Daarna werd de V-buis verhit, beginnende b. v. bij 40°, en steeds hooger gaande, tot het gewicht niet meer veranderde. Maar men diende eigenlijk eerst te weten, wat de proef, waarvan sprake is, leert, want het bestaan eener verbinding van zilverperoxyde met zilvernitraat (zij dit $3\ Ag_2\ O_2 .\ Ag\ N\ O_3$), zou reeds een beletsel zijn, wellicht te overkomen, maar in ieder geval meer of min niet zonder bezwaar. Ook zou mogelijk wezen, dat in verhouding zóóveel zilvernitraat wordt opgelost (bij behandeling van het terugblijvende met water, nadat de verbinding aanvankelijk was verhit; zie boven), als „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" was geëlimineerd. Een dusdanige uitkomst zou op de keuze der structuurformule veel invloed kunnen uitoefenen.

Het terugblijvende na uitdrijven van 2 *O* (zie p. 23), werd dus met water behandeld bij gewone temperatuur (in de V-buis), de oplossing afgeschonken, en vervolgens ingedampt op een waterbad in een schaaltje, met de vereischte voorzorgen. Er werd verkregen 0.2878 gr. Maar een kleine hoeveelheid van het onoplosbare gedeelte werd medegevoerd (dat niet was te voorkomen), en daarom werd het terugblijvende nogmaals met water behandeld enz., hetwelk nu gaf 0.2543 gr. Thans met alcohol behandeld enz. (als bij vroegere proeven), bleef terug 0.2485 gr. *zilvernitraat*, of 17.8 proc. der oorspronkelijke zwarte kristallijne stof (de formule $3\ Ag_2\ O_2 .\ N\ O_5\ Ag$ vordert 17.98 pct.). Het besluit is bijgevolg, dat na elimineeren van 2 *O* van het molecuul $3\ Ag_2\ O_2 .\ N\ O_5\ Ag$, het water aan het terugblijvende *al het zilvernitraat* ontneemt, en dat in betrekkelijk

korten tijd (hetgeen niet het geval is, zooals vroeger werd aangetoond, met de oorspronkelijke verbinding).

Wat terugbleef na de tweede behandeling met water, had een gewicht van 0.0335 gr., en men heeft 0.2878 gr. — 0.2543 gr. = 0.0335 gr., dat derhalve sluit. De behandeling met alcohol deed nog onopgelost blijven 0.0058 gr. (= 0.2543 gr. — 0.2485 gr.). Het was met reden, dat men zich eerst bediende van alcohol, toen dit bepaald werd vereischt (ten einde het gewone zilveroxyde $Ag_2 O$ te verwijderen), met 't oog op het zilverperoxyde, dat kon ontstaan zijn.

De V-buis met de teruggebleven stof, en een zekere hoeveelheid *water* (als gevolg der behandeling hiermede) werd aanvankelijk geplaatst in den toestel, waarvan men zich had bediend (tot het uitdrijven der 2 *O*), en een stroom droge lucht doorgevoerd bij gewone temperatuur, maar dit vereischte te veel tijd. De V-buis werd daarom geplaatst in een vacuum-exsiccator met zwavelzuur, dat gemakkelijk leidde tot het doeleinde. Toen het water blijkbaar was verdreven, liet men droge lucht in, om andermaal te vacueeren; het gewicht van het residu bedroeg 1.051 gr. Dezelfde bewerking herhalende, werd gevonden 1.0509 gr., welke hoeveelheid is aangenomen. Vervolgens werd de V-buis geplaatst in den toestel, en met langzamerhand stijgende temperatuur een droge luchtstroom zeer langzaam doorgevoerd.

---

Vervolg der proef met bereiding N° 22 en een hoeveelheid stof aanvankelijk van 1.3955 gr., zie pag. 21, *na uitdrijven van* 2 *O*, behandeling daarna met *water*, en drogen van het terugblijvende, zijnde dit 1.0509 gr. (zie hierboven).

| *a* | *b* | *c* | *d* | *e* | *f* |
|---|---|---|---|---|---|
| 59 | 41° | 2 uur | 0 gr. | 0 gr. | |
| 60 | 75 | 2 | 0.0002 | 0.0002 | |
| 61 | 85 | 2 | 0.0008 | 0.001 | |
| 62 | 95 | 3 | 0.0007 | 0.0017 | |
| 63 | 115 | 3 | 0.0055 | 0.0072 | |
| 64 | 135 | 2 | 0.046 | 0.0532 | |
| 65 | 150 | 2 | 0.0015 | 0.0547 | |
| 66 | 160 | 2 | 0.0007 | 0.0554 | |
| 67 | 170 | 2 | 0.0003 | 0.0557 | |
| 68 | 180 | 2 | 0.0006 | 0.0563 | |
| 69 | 190 | 2 | 0.0003 | 0.0566 | |
| 70 | 200 | 2 | 0.0005 | 0.0571 | |
| 71 | 210 | 2 | 0.0004 | 0.0575 | |
| 72 | 220 | 2 | 0.0002 | 0.0577 | |
| 73 | 230 | 2 | 0 | 0.0577 (zie pag. 48). | |

Laat nogmaals worden opgemerkt, dat betrekkelijk veel tijd wordt vereischt, om de stof op de vereischte temperatuur te brengen.

Deze reeks is vervolgd tot en met de geheele ontleding van het zilver-oxyde $Ag_2 O$; zie pag. 48.

*Over de samenstelling van het terugblijvende.* Uit het voorgaande volgt, dat 1.0509 gr. gaven 0.0577 gr. „gemakkelijk vrijkomende zuurstof". Wat terugblijft, is gewoon zilveroxyde $Ag_2 O$. Neemt men het verschil van 1.0509 gr. en 0.0577 gr., dan wordt gevonden:

1.0509 gr. residu
0.0577 „ „gemakkelijk vrijkomende zuurstof"

0.9932 gr. zilveroxyde $Ag_2 O$.

Deze hoeveelheid van 0.9932 gr. zilveroxyde bevat 0.0685 gr. zuurstof en 0.9247 gr. zilver, dus is de samenstelling van het terugblijvende:

0.0577 gr. „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (oxygène excédant)
0.0685 „ zuurstof } van gewoon zilveroxyde
0.09247 „ zilver } $Ag_2 O$

1.0509 gr. residu.

Bijgevolg is de samenstelling op 100 gew. d. residu:

| | | $Ag_2O_2$ vordert |
|---|---|---|
| zilver | 88 gew. d. | 87.09 gew. d. |
| zuurstof | 12 „ | 12.91 „ |
| residu | 100 gew. d. | 100.— gew. d. |

In formule gebracht, komt de samenstelling van het residu genoegzaam overeen met de formule $Ag_2O.\ 5\ Ag_2O_2$, die vordert 88.04 p.c. zilver en 11.96 p.c. zuurstof in gew. d. Maar meer dan waarschijnlijk is het residu een *mengsel* van $Ag_2O$ en $Ag_2O_2$. Wellicht zou bij de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" nog kunnen gevoegd worden 0.0011 gr. (zie later pag. 48), dat voor het geheele zuurstofgehalte dan zou geven 12,11 proc.; en $Ag_2O.\ 6\ Ag_2O_2$ vordert slechts 12.09 proc. Men zou dan reeds zijn tusschen $Ag_2O.\ 6\ Ag_2O_2$ en $Ag_2O.\ 7\ Ag_2O_2$.

Toen de massa, na uitdrijven van 2 $O$, werd behandeld met water, scheen het, dat een weinig gas vrijkwam. Aanvankelijk werd het als waarschijnlijk geacht, dat de poreuse massa (als gevolg van het uitdrijven van 2 $O$) bij het indringen van het water, de ingesloten lucht deed ontsnappen. Later zal genoegzaam blijken, dat er (zoowel in den aanvang bij het elimineeren van 2 $O$ als) bij behandeling met water, eenig $Ag_2O$ kan gevormd worden, en wat zuurstof dientengevolge vrijkomen.

Gemeld zilverperoxyde is een ander dan dat van Berthelot [1]), waarvoor werd gegeven de formule $Ag_4O_3$ ($= Ag_2O\ .\ Ag_2O_2$), dat reeds bij drogen bij gewone temperatuur wordt ontleed, terwijl het peroxyde, waarvan (boven) sprake was, betrekkelijk standvastig is (zie p. 35). Volgens Malvern Iles [2]) zou er een zilverperoxyde van de formule $Ag_2O_2$ ontstaan, en wel met *roode* kleur, indien een mengsel van kiezelzuur ($SiO_2$) en zilvernitraat $NO_3Ag$ wordt verhit. Het peroxyde van zilver, ontstaan uit peroxy-salpeterzuur zilver, bezit geen roode kleur, maar veeleer die van graphiet; daargelaten, dat een ontstaan onder dergelijke omstandigheden van een zilverperoxyde al zeer weinig kans zal hebben van te geschieden (bij een dusdanige reactie zal de temperatuur wel te hoog wezen voor het kunnen bestaan van een zilverperoxyde).

---

[1]) Dict. de Wurtz, Supplém. II. p. 362;

[2]) Dict. de Wurtz, l. c. (de oorspronkelijke Verhandeling in het: Eng. and Min. journ. 1884, 297, was niet ter beschikking).

*Over het ontstaan van gewoon zilveroxyde* $Ag_2\,O$. Uit het medegedeelde volgt genoegzaam, dat de reactie:

$$3\,Ag_2\,O_2.\,N\,O_5\,Ag = 3\,Ag_2\,O_2 + N\,O_3\,Ag + O\,O$$

is te beschouwen als een *primaire* reactie, en dat deze vergezeld gaat van een *secondaire* reactie met betrekking tot de vorming van gewoon zilveroxyde (wellicht te gelijkertijd geschiedende). Men zou kunnen aannemen, dat:

1° dit oxyde ($Ag_2\,O$) ontstaat bij behandeling van het residu (na elimineeren van 2 $O$), zijnde dan het mengsel van 3 $Ag_2\,O_2$ en $N\,O_3\,Ag$, met water (bij gewone temperatuur).

2° het oxyde ($Ag_2\,O$) ontstaat bij het elimineeren van 2 $O$, dus bij verhitting, als gevolg eener *gedeeltelijke* ontleding van 3 $Ag_2\,O_2$, zonder medewerking van den mol. rest $N\,O_5\,Ag$.

3° dit oxyde ($Ag_2\,O$) wordt gevormd bij verhitten als gevolg der reactie van een zekere hoeveelheid $O$ (als zoodanig) afkomstig van $N\,O_5\,Ag$ op een $O$ van $Ag_2\,O_2$ onder vorming van $OO$ en $Ag_2\,O$.

*Veronderstelling onder* 1°. De betrekkelijk groote mate van stabiliteit van het zilverbioxyde $Ag_2\,O_2$, maakt deze veronderstelling onwaarschijnlijk.

*Veronderstelling onder* 2°. Om dezelfde reden komt ook deze niet aannemenswaardig voor.

*Veronderstelling onder* 3° daartegen schijnt zich beter te leenen tot een geschikte verklaring, betreffende het ontstaan van eenig gewoon zilveroxyde $Ag_2\,O$.

Men kan zich voorstellen, dat de primaire en secondaire reactie bij elimineeren van 2 $O$ zijn:

$$3\,Ag_2\,O_2.\,N\,O_5\,Ag = 3\,Ag_2\,O_2 + N\,O_3\,Ag + OO$$

en (primaire reactie)

$$3\,Ag_2\,O_2.\,N\,O_5\,Ag = 2\,Ag_2\,O + Ag_2\,O_2 + N\,O_3\,Ag + 2\,OO.$$

Het molecuul $OO$ zou, in het laatste geval, in twee phasen kunnen ontstaan, te weten:

*a.* $$N\,O_5\,Ag + Ag_2\,O_2 = OO + N\,O_4\,Ag + Ag_2\,O$$

*b.* $$N\,O_4\,Ag + Ag_2\,O_2 = OO + N\,O_3\,Ag + Ag_2\,O.$$

Ook is mogelijk, dat de secondaire reactie eindigt met de eerste phase *a*, tenminste gedeeltelijk.

Er kan dus worden aangenomen, namelijk voor 't oogenblik, dat de ontleding zou kunnen geschieden overeenkomstig de drie vergelijkingen:

I. $3\ Ag_2\ O_2.\ N\ O_5\ Ag = 3\ Ag_2\ O_2 + N\ O_3\ Ag + O O$;

II $3\ Ag_2\ O_2.\ N\ O_5\ Ag = 2\ Ag_2\ O + Ag_2\ O_2 + N\ O_3\ Ag + 2\ O O.$

III $3\ Ag_2\ O_2.\ N\ O_5\ Ag = Ag_2\ O + 2\ Ag_2\ O_2 + N\ O_4\ Ag + O O.$

Veronderstellende, dat het elimineeren van 2 *O* geschiedt naar I en III, zou het residu (alvorens met water te zijn behandeld) bevatten:

$$Ag_2\ O_2,\ Ag_2\ O,\ N\ O_3\ Ag \text{ en } N\ O_4\ Ag.$$

En verondersteld, dat de ontleding plaats heeft volgens I en II, moet er wat van de oorspronkelijke stof (namelijk van $3\ Ag_2\ O_2.\ N\ O_5\ Ag$) *onontleed* zijn gebleven, want er waren niet meer dan 2 *O* op $3\ Ag_2\ O_2.\ N\ O_5\ Ag$ uitgedreven; en het residu (vóór de behandeling met water) is samengesteld uit:

$Ag_2\ O_2,\ Ag_2\ O,\ N\ O_3\ Ag,\ N\ O_4\ Ag$ (zie pag. 37 onderaan) en $N\ O_5\ Ag$;

en hetzelfde zal zich voordoen indien I, II en III te gelijkertijd optreden (zie later).

Het residu zal behandeld met water in dat geval (I en II) teruglaten $Ag_2\ O_2$ en $Ag_2\ O$, terwijl $N\ O_5\ Ag$ zal worden ontleed en zoo ook $N\ O_4\ Ag$, wellicht onder den invloed van $Ag_2\ O_2$ aanvankelijk, onder vorming van een nieuwe hoeveelheid zilveroxyde $Ag_2\ O$ (zie vroeger). Alhoewel $3\ Ag_2\ O_2.\ N\ O_5\ Ag$ zeer langzaam wordt ontleed onder den invloed van water, valt niet te ontkennen, dat de omstandigheden thans daartoe bijzonder gunstig zouden zijn, aangezien de massa poreus is, als gevolg van het ontwijken van 2 *O* (zie overigens met betrekking tot dit punt later). Ook kan het wezen, dat de ontleding alleen geschiedt volgens I en III; in dit geval heeft men evenzoo te doen met $N\ O_4\ Ag$ (tot nog toe onbekend), dat zich wellicht *niet* verbindt met $Ag_2\ O_2$, en mogelijkerwijze oplosbaar is in water.

*Over de vorming van zilveroxyde $Ag_2\ O$ meer in bijzonderheden.*

Ten einde het ontstaan hiervan duidelijker te maken, zullen de vergelijkingen I en III worden aangenomen, omdat dit het meest eenvoudige geval voorstelt, want volgens beide komt dezelfde hoeveelheid $OO$ vrij op een gelijke hoeveelheid der oorspronkelijke stof:

$$\text{I. } 3\ Ag_2O_2.NO_5Ag = 3\ Ag_2O_2 + NO_3Ag + OO$$

$$\text{III. } 3\ Ag_2O_2.NO_5Ag = Ag_2O + 2\ Ag_2O_2 + NO_4Ag + OO.$$

Indien 2 $O$ zijn geëlimineerd, blijft dus over volgens:

$$\text{I. } 3\ Ag_2O_2 + NO_3Ag$$

$$\text{III. } 2\ Ag_2O_2 + Ag_2O + NO_4Ag.$$

Verplaatst men 1 $O$ van $NO_4Ag$ op $Ag_2O$, dan blijkt, dat evenzoo aanwezig zijn (want er was ontstaan $Ag_2O$): $3\ Ag_2O_2 + NO_3Ag$ (zie I), *waardoor niets wordt veranderd aan de gew.-hoev. van het mengsel.* Laat nu worden aangenomen, dat de volgende reactie plaats heeft, bij behandeling met water (zie III):

$$NO_4Ag_2 + Ag_2O_2 = Ag_2O + NO_3Ag + OO.$$

*Vóórdat* de massa wordt behandeld met water (na uitdrijven van 2 $O$) zal men dus hebben:

$$\text{I. } 3\ Ag_2O_2 + NO_3Ag$$

$$\text{III. } 2\ Ag_2O_2 + Ag_2O + NO_4Ag \text{ (in gew.-hoev. } = 3\ Ag_2O_2 + NO_3Ag)$$

en *na* behandeling met water:

$$\text{I } 3\ Ag_2O_2$$

$$\text{III } Ag_2O_2 + 2\ Ag_2O.$$

*In het water zijn dan opgelost* $2\ NO_3Ag$, en $OO$ is uitgedreven (zie: $NO_4Ag + Ag_2O_2 = Ag_2O + NO_3Ag + OO$).

Wordt de som genomen der producten van de twee reacties, dan wordt verkregen:

Vóór behand. I en III: 6 $Ag_2O_2$ + 2 $NO_3Ag$ (zijnde 1 $O$ van $NO_4Ag$ met water geplaatst bij $Ag_2O$, zie boven).
Na behand. I en III: 4 $Ag_2O_2$ + 2 $Ag_2O$, met water

en 2 $NO_3Ag$ na verdampen der waterige oplossing. Trekt men 2 $NO_3Ag$ af van 6 $Ag_2O_2$ + 2 $NO_3Ag$, dan blijft bijgevolg over:

$$\begin{array}{l} 6\ Ag_2O_2 + 2\ NO_3Ag \\ \qquad\qquad\quad 2\ NO_3Ag \\ \hline 6\ Ag_2O_2 \end{array}$$

en door het verschil te nemen van 6 $Ag_2O_2$ en de som van 4 $Ag_2O_2$ + 2 $Ag_2O$, wordt erlangd:

$$\begin{array}{l} Ag_{12}\ O_{12} \\ Ag_{12}\ O_{10} \\ \hline \quad 2\ O \text{ (of } OO) \end{array}$$

zoowel uitdrukkende het verschil in samenstelling van $Ag_2O_2$ en het residu (genomen op dezelfde hoeveelheid zilver), als de hoeveelheid *zuurstof*, die vrijkomt bij behandeling der massa met water (zie vroeger).

Het kan duidelijk zijn, dat het slechts een *willekeurige* veronderstelling was, aan te nemen, dat naar I en III, 1 mol. zou worden ontleed; en dit werd alleen gedaan, om het eenvoudigste geval te nemen.

Uitgaande van vergelijkingen I en II, is het geheel meer ingewikkeld, zie p. 37 en 38. In de eerste plaats, zou de reactie:

II. $$3\ Ag_2O_2.NO_5Ag = 2\ Ag_2O + Ag_2O_2 + 2\ O\ O$$

in twee phasen kunnen geschieden (zie p. 37 onderaan), zoowel bij verhitten der massa (bij het elimineeren van 2 $O$), als bij behandeling van het residu met water. Het komt tamelijk gewaagd voor als secundaire reactie vergelijking II aan te nemen, aangezien

de oorspronkelijke verbinding zeer langzaam wordt ontleed onder den invloed van water (zie vroeger). Veeleer is de kans blijkbaar grooter, dat alleen de eerste phase (der twee phasen, zie pag. 37 onderaan) zich voordoet, of, anders gezegd, om als zoodanig (namelijk als vertegenwoordigende de secundaire reactie) vergelijking III te beschouwen. Maar, gelijk gezegd is, de omstandigheden ter ontleding van $3\ Ag_2\ O_2,\ N\ O_5\ Ag$ zijn zeer gunstig (zie p. 38). Daartegenover staat echter, dat de verbinding $N\ O_4\ Ag$ betrekkelijk standvastiger zal wezen dan $N\ O_5\ Ag$ (zelfs moleculair verbonden met $Ag_2\ O_2$), en van $3\ Ag_2\ O_2\ .\ N\ O_5\ Ag$ zou een gedeelte onontleed blijven (zie p. 38). Ook wordt volgens de primaire reactie I (de meest overwegende), de oorspronkelijke verbinding geheel ontleed, en alleen $N\ O_3\ Ag$ gevormd.

Men wenschte nog te doen opmerken, dat vergelijking I, te weten:

$$\text{I} \qquad 3\ Ag_2\ O_2.\ N\ O_5\ Ag = 3\ Ag\ O_2 + N\ O_3\ Ag + O\ O,$$

zou kunnen wezen een sommaire vergelijking, aldus te splitsen:

$$a. \qquad 2\ (3\ Ag_2\ O_2\ .\ N\ O_5\ Ag) = 6\ Ag_2\ O_2 + 2\ N\ O_4\ Ag + O\ O$$

$$b. \qquad 2\ N\ O_4\ Ag = 2\ N\ O_3\ Ag + O\ O.$$

*Een contrôle-berekening.* Er werd uitgegaan van 1.3955 gr. der zwarte kristallijne zilver verbinding (namelijk: $3\ Ag_2\ O_2\ N\ O_5\ Ag$), en aangevangen met het elimineeren van $2\ O$ (op 1 mol.); zij dit in gewicht 0.0471 gr. Bij gevolg blijft terug:

| | |
|---|---|
| 1.3955 | gr. |
| 0.0471 | „ |
| 1.3484 | gr. |

dat het mengsel zou kunnen zijn, waarvan boven sprake was, maar dan met de samenstellende stoffen in een andere verhouding. Bij behandeling van het residu met water, werd verwijderd 0.2878 gr. stof, zijnde zilvernitraat $N\ O_3\ Ag$ (en een zekere hoeveelheid zwarte stof, die met het water was medegevoerd (zie later). Derhalve blijft thans over:

| | |
|---|---|
| 1.3484 | gr. |
| 0.2878 | „ |
| 1.0606 | gr. |

In de V-buis werd evenwel gevonden 1.0509 gr., dus een verschil gevende van:

1.0606 gr.
1.0509 gr.

0.0097 gr.

Dit verschil laat zich verklaren door de hoeveelheid *zuurstof*, die is vrijgekomen bij behandeling van het residu met *water*. En deze hoeveelheid zuurstof moet gelijk zijn aan het verschil in samenstelling tusschen het residu en het zilverbioxyde, zijnde dit laatste genomen in gelijke hoeveelheid als het residu (of beiden op dezelfde hoeveelheid zilver van het terugblijvende zilveroxyde $Ag_2 O$).

De hoeveelheid zwarte stof met dat water medegevoerd, bedroeg 0.0355 gr. Daarin is *niet* begrepen de *geringe* hoeveelheid residu medegevoerd bij de tweede behandeling met water, en later verwijderd door gebruik te maken van alcohol; want deze hoeveelheid moest indirect worden bepaald, omdat de alcohol blijkbaar dit gedeelte van het residu had aangetast. Er wordt aangenomen, dat de hoeveelheid van 0.0355 gr. dezelfde samenstelling heeft als het overige in de V-buis teruggebleven; dat wel geoorloofd schijnt, indien men let op de betrekkelijk groote stabiliteit van het zilverperoxyde (of anders gezegd van het residu).

Doen we eerst opmerken, alvorens het onderwerp te vervolgen, dat boven medegedeelde uitkomst niet verandert door 0.0355 gr. te voegen bij 1.0509 gr. Want 1.0509 gr. + 0.0355 gr. = 1.0844 gr., en door het verschil te nemen van: 0.2878 gr. — 0.0335 gr. = 0.2543 gr., en van 1.3484 gr. — 0.2543 gr. = 1.0941 gr., vindt men: 1.0941 gr. — 1.0840 gr. = 0.0097 gr. als deficit, zooals boven.

Laat thans dit verlies van 0.0097 gr. worden getoetst. De hoeveelheid van 0.0335 gr. residu, met het water medegevoerd, had kunnen geven 0.0018 gr. „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (oxygène excédant), zie de gedane veronderstelling hierboven, en dus is de totale hoeveelheid 0.0577 gr. + 0.0018 gr. = 0.0595 gr. „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" van het residu (na aanvankelijk uitdrijven van 2 $O$, en behandeling der massa daarna met water), afstammende van 1.0509 gr. + 0.0335 gr. = 1.0844 gr. residu. Een hoeveelheid van 1.0844 gr. zilverbioxyde $Ag_2 O_2$ zou aan „gemakkelijk vrijkomende zuurstof vorderen 0.07 gr., dus met 0.3595 gr. een verschil gevende van 0.07 gr. — 0.0595 gr. = 0.0105 gr.

en het deficit boven was 0.0097 gr., derhalve een te veel gevende van 0.0105 gr. — 0.0097 gr. = 0.0008 gr., zij dit van 1 milligr.

Men zou nog de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" bij behandeling der massa met water, aldus kunnen beschouwen. De hoeveelheid oorspronkelijke stof (zij deze: 3 $Ag_2 O_2 . N O_5 Ag$) bedroeg 1.3955 gr., dat voor 5 $O$ „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" geeft 0.117 gr. aan zuurstof. Na uitdrijven aanvankelijk van 2 $O$, blijft dus over voor de andere 3 $O$: 1.117 gr. — 0.0468 gr. = 0.0702 gr. (eigentlijk was 0.0471 gr. uitgedreven). Er werd gevonden 0.0595 gr., en dus heeft men een verschil van 0.0702 gr. — 0.0595 gr. = 0.0107 gr. (zie boven 0.0105 gr.), vertegenwoordigende de hoeveelheid zuurstof vrijgekomen bij behandeling van de massa met water. In geval deze zuurstof niet ware vrijgekomen, zou het residu bijkans volkomen de samenstelling hebben van het zilverbioxyde $Ag_2 O_2$; en het is zoo goed als zeker, als gevolg van een secondaire reactie (die men theoretisch gezegd, zou kunnen buitensluiten), dat het niet zoo is.

*De verkregen uitkomsten in verband met de formule der verbinding:* 3 $Ag_2 O_2 . N O_5 Ag$. De vorming of liever de afzondering van een zilverperoxyde, zij dit $Ag_2 O_2$ (door aanvankelijk 2 $O$ te elimineeren op 1 mol., en daarna het terugblijvende te behandelen met water) geeft grooten steun aan deze formule, welke voorloopig was aangenomen. Want, verondersteld eens, dat dit lichaam is een atomistische verbinding, derhalve alle atomen door affiniteiten aan elkander zijn verbonden, dan zou men de vorming van betrekkelijk meer zilveroxyde $Ag_2 O$ mogen verwachten, als gevolg eener herleiding onder vorming van zuurstof $OO$. Maar indien men te doen heeft met een moleculaire verbinding, dan schijnt het duidelijk, dat de moleculaire rest $N O_5 Ag$ zich meer bevindt in een geïsoleerden toestand.

*Over oxy-salpeterzuren.* Indien het bestaan wordt aangenomen van de verbinding $N O_5 Ag$, zij het dan ook vereenigd met $Ag_2 O_2$, en een mogelijk optreden der verbinding $N O_4 Ag$ (voor de vorming waarvan zich teekenen schijnen voor te doen) dan zouden de vrije zuren dezer zouten bijgevolg zijn $N O_5 H$ en $N O_4 H$, en de anhydriden $N_2 O_9$ en $N_2 O_7$. Het is wel mogelijk, dat de verbinding $N_2 O_6$ van Berthelot [1]) is: $N_2 O_6 = \frac{1}{2} (N_2 O_5 . N_2 O_7)$ of een mengsel dezer anhydriden; zie pag. 31.

---

[1]) Zie: „Verh. der Kon. Akad. v. W. Eerste Sectie. Deel III No 8. p. 40.

*Over middelen, om het peroxy-salpeterzuur zilver of het bioxy-salpeterzuur zilver in een andere overeenkomstige verbinding om te zetten.* Het zou niet zonder beteekenis zijn, indien men het peroxy-salpeterzuur zilver $N Ag_7 O_{11}$, zij dit $3 Ag_2 O_2 . N O_5 Ag$, of alleen den rest dezer verbinding, verondersteld te wezen een moleculaire, namelijk $N O_5 Ag$, b. v. zou kunnen omzetten in een natriumverbinding. Zoo kan verondersteld worden, dat de zwarte verbinding met chloornatrium geeft:

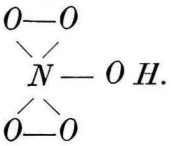
$$3 Ag_2 O_2 . N O_5 Ag + 7 Cl Na = 7 Cl Ag + 3 Na_2 O_2 . N O_5 Na,$$

of slechts:

$$3 Ag_2 O_2 . N O_5 Ag + Cl Na = Cl Ag + 3 Ag_2 O_2 + N O_5 Na.$$

Mogelijk bestaat $3 Na_2 O_2 . N O_5 Na$, en is dit oplosbaar in water, en als gevolg daarvan meer geschikt tot een strenger onderzoek dan het geval is met een onoplosbaar lichaam, zooals het peroxy-salpeterzuur zilver. Maar gewichtiger zou het zijn, indien het zilverbioxyde zou kunnen afgezonderd worden, en alleen het bioxy-salpeterzuur zilver omgezet in de overeenkomstige natriumverbinding (verondersteld zijnde, dat die twee zich niet met elkander verbinden; ook zou een andere gedeeltelijke substitutie van *Ag* door *Na* niet van belang ontbloot zijn). Mogelijk is tevens, in het geval hierboven gesteld, dat $3 Na_2 O_2$ geen verbinding aangaat met $N O_5 Na$. Men wenschte evenwel hierbij niet langer stil te staan, teneinde het gebied van onderstellingen niet verder te betreden; maar daarvan uitgaande, dat *Ag* en *Na* isomorph zijn, is het niet te gewaagd, om hunne analogie in vele verbindingen aan te nemen.

*Vervolg (zie pag. 24) betreffende de structuur van peroxy-salpeterzuur zilver en bioxy-salpeterzuur zilver.* Aan bioxy-salpeterzuur zilver (een hypothetisch lichaam) was tot formule gegeven:



Salpeterzuur $N O_3 . O H$ laat zich schrijven, zooals bekend:

$$\begin{array}{l} O^{-}O \\ \diagdown\ \diagup \\ N - O\,H, \end{array} \text{ maar b. v. tevens: } \begin{array}{l} O\ O \\ \diagdown\!\!\diagdown\ \diagup\!\!\diagup \\ N - O\,H, \end{array}$$

het atoom $N$ zijnde $N^{III}$ en $N^{V}$.

In 't algemeen stemt een maximum van verzadiging in affiniteiten niet altijd met een maximum van stabiliteit, of dat, in den regel, wel op hetzelfde zal neêrkomen, niet met een minimum aan potentiëele energie. Dit is b. v. het geval met bioxy-salpeterzuur, of liever met het zilverzout, zich bevindende in een labielen toestand van evenwicht, terwijl het atoom $N$ zich in het molecuul bevindt als $N^{V}$. Bij gewone temperatuur zal het vrije zuur $N\,O_4.\,O\,H$ wel niet kunnen bestaan, noch wellicht zijn zilverzout. In het molecuul dat ons bezighoudt, zou ook het zilverzout in moleculaire verbinding zijn met 3 $Ag_2\,O_2$, waardoor de stabiliteit wel zal bevorderd worden, en in de eerste plaats van $N\,O_5\,Ag$; trouwens om redenen die onbekend zijn. De aard der atomen neemt een belangrijke plaats in bij het verzadigings-spel in affiniteiten en de stabiliteit; en de stikstof $N$ behoort tot de grondstoffen, bij wie de niet-verzadigde verbindingen over 't algemeen meer stabiel zijn. Voor het salpeterzuur neemt men dan ook veelal $\begin{array}{l} O^{-}O \\ \diagdown\ \diagup \\ N - O\,H \end{array}$ (en b.v. niet: $\begin{array}{l} O\ O \\ \diagdown\!\!\diagdown\ \diagup\!\!\diagup \\ N - OH \end{array}$); maar in het dioxy-salpeterzuur zou de stikstof vijfwaardig zijn: $N^{V}$ (zie ook later).

Formules als b. v.:

$$\begin{array}{ccc} & & O \\ & \diagup & | \\ N & & O, \\ | & \diagdown & | \\ | & & O \\ | & & | \\ OH & & O \end{array}$$

worden voorbijgegaan, als wel van geen belang zijnde; het doel toch eener structuurformule is geen ander dan een zoo eenvoudig mogelijk beeld te geven der bestaande kennis van het lichaam. Tot nog toe mislukte dan ook iedere poging, om het lichaam van Ritter als een atomistische verbinding voor te stellen. En het zal ook wel zeer moeilijk vallen, een dergelijke formule toe te kennen aan een molecuul van den vorm $N\,O_{11}\,Ag_7$. Ook schijnt de logica, in

een dergelijk geval als ons bezighoudt, te vorderen, om de formule van het molecuul, namelijk $N O_{11} Ag_7$, te ontleden in moleculaire resten (dus niet in atomistische), of anders gezegd, om een formule samentestellen, die beantwoordt aan een zoogenaamde *moleculaire* verbinding. En daartoe is gekozen: $Ag_2 O_2$ en $N O_5 Ag$, zij dit:

$3 Ag_2 O_2 . N O_5 Ag (= 2 Ag_3 O_4 . N O_3 Ag = Ag_2 O, 2 Ag_2 O_3 . NO_4 Ag =$ enz.), waarin $N^V$, $O^{II}$ en $Ag^I$ (zie vroeger $N$ als $N^{III}$). Een moleculaire rest $Ag_2 O_3$ zou kunnen worden teruggegeven door $Ag — O — O — O — Ag$; maar een dergelijke structuur schijnt, minstens genomen, weinig waarschijnlijk. Om een rest $Ag_3 O_4$ aan te nemen, zou nog minder wenschelijk zijn, naar 't voorkomt, en ook niet in overeenstemming te brengen met gezegde atomiciteiten, in 't algemeen aangenomen, en waarvan wel niet moet worden afgeweken tenzij in de grootste noodzakelijkheid. Zoo bestaat er b.v. reden, om aan te nemen, dat zilver isomorph is met natrium. [1]) Ook schijnt het meerendeel der zilververbindingen te wijzen op een monovalent zijn. Wat betreft zuurstof, dat is wat anders, maar men moet zooveel mogelijk een minimum atomiciteit aannemen; en de feiten moeten er toe dwingen, om een grootere atomiciteit te kiezen, alvorens zich op dien weg te begeven. In het geval, dat ons bezighoudt, kan men zich bedienen, ten minste voor 't oogenblik, van de valentiën, die gewoonlijk worden genomen (zie hierboven), en van de moleculair-formule $3 Ag_2 O_2 . Ag N O_5$. Veeleer heeft men zich te houden aan het experiment, gesteund door een weinig theorie, zal een onderwerp zich eenigermate kunnen ontwikkelen. Het is trouwens een te weinig betreden gebied, om zich grondig in te kunnen laten met de structuur. En als men tot grondslag neemt de structuurformule $3 Ag_2 O_2 . Ag N O_5$, dan is dit, omdat deze bijkans niets kunstmatigs heeft in de opvatting; en in ieder geval wel te gebruiken als uitgangspunt, terwijl een grondslag geacht kan worden onmisbaar te zijn.

Zoowel $Ag_2 O_2$ als $Ag N O_5$ zullen wel endothermisch zijn, en dus in dit opzicht behooren tot dezelfde categorie van verbindingen.

Zij eens verondersteld, dat men al het zilver wil brengen onder den vorm van $Ag_2 O_2$, in de structuurformule der zwarte zilververbinding, dan zou b.v. moeten worden aangevangen met de formule [2]) te verdubbelen:

---

[1]) Zie b.v. het Rec. d. T. Ch. T. XIV. p. 347 (1895).

[2]) Zie deze Verhandeling p. 51.

$$3\ Ag_2\ O_2.\ N\ O_5\ Ag \text{ of:}$$
$$3\ Ag_2\ O_2.\ N\ O_4.\ O\ Ag, \text{ dus dan zijnde:}$$
$$6\ Ag_2\ O_2.\ 2\ N\ O_4.\ O_2\ Ag_2, \text{ of:}$$
$$7\ Ag_2\ O_2.\ N_2\ O_8.$$

De rest $N_2\ O_8$ heeft, zoo het schijnt, uit een theoretisch oogpunt niets, dat aantrekt; en men laat dan ook na, ten minste voor 't oogenblik, op die wijze het molecuul op te bouwen.

Aan den rest $N\ O_5\ Ag$ werd tot nog toe, zie pag. 44, de structuurformule $N\ O_4.\ O\ Ag$ gegeven. Maar deze zou ook kunnen beschouwd worden, als te zijn $\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\!> N\text{-}O\text{-}O\text{-}O\text{-}Ag$ (en dus het zuur in vrijen staat: $\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\!> N\text{-}O\text{-}O\text{-}O\text{-}H$). Men wenschte hierop alleen de aandacht te vestigen, zonder meer.

*Over het ontstaan der verbinding* $Ag\ N\ O_5$ *in verband met de electrolyse.* Als structuurformule wordt weder genomen $3\ Ag_2\ O_2.\ Ag\ N\ O_5$. De eerste reactie, welke plaats vindt, kon zijn die van (zie deze Verhandeling p. 29):

$$Ag\ N\ O_3 = Ag + N\ O_3;$$

de tweede:

$$2\ N\ O_3 + H_2\ O = 2\ N\ O_3\ H + O,$$

en eerst dan begint de vorming van het peroxyde van zilver $Ag_2\ O_2$ en van het bioxy-salpeterzuur zilver $Ag\ N\ O_5$. De aanwezigheid van vrij salpeterzuur, kan niet anders dan van invloed zijn. Maar ook hier is, als in dergelijke gevallen, een streven naar een toestand van evenwicht bepaald door hoeveelheid en intensiteit der aangewende energie, met de hoeveelheid en hoedanigheid der aanwezige stoffen. Er werd gebruik gemaakt [1]) van een betrekkelijk zeer groot reservoir, ten einde zich zooveel mogelijk te onttrekken aan den invloed van het vrije salpeterzuur, dat het gevormde zwarte lichaam tracht te ontleden. Het zilverzout van een zuur $N\ O_4.\ O\ H$,

---

[1]) Zie de Tweede Verhandeling: Verhand. der Kon. Akad. v. W. Eerste Sectie Dl. V. N° 1, p. 33.

als wel sterker zijnde dan $N O_2 . O H$, gelijk b. v. $S O_4 H_2$ tegenover $S O_3 H_2$, zal echter kunnen bestaan in bijzijn van een zekere hoeveelheid vrij salpeterzuur. Maar dit sluit niet uit, dat de moleculaire verbinding $3 Ag_2 O_2 . Ag N O_5$ het meest stabiel zal wezen bij afwezigheid van vrij salpeterzuur (onder overigens gelijke omstandigheden), want dit salpeterzuur tracht zonder twijfel zuurstof te doen vrijkomen uit zilver-peroxyde, en zilvernitraat $Ag N O_3$ te vormen.

**Vervolg van de tabel op pag. 22 en 35.**

*Over het zilveroxyde $Ag_2 O$ afgeleid van de zwarte kristallijne verbinding.* Zooals blijkt uit het Tweede Gedeelte der Tabel (zie pag. 35), werd een constant gewicht verkregen bij 230°, en daaruit besloten, dat er gedaan was met de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (oxygène excédant). Maar de proef vervolgende, werd *aanvankelijk* gevonden (zie later):

| *a* | *b* | *c* | *d* | *e* | *f* |
|---|---|---|---|---|---|
| 74 | 240° | 2 | 0.0003 gr. | | |
| 75 | 250 | 2 | 0.0001 | 0.0004 gr. | |
| 76 | 260 | 2 | 0.0003 | 0.0007 | |
| 77 | 270 | 2 | 0.0004 | 0.0011 | |
| 78 | 280 | 2 | 0 | 0.0011 | |
| 79 | 290 | 2 | 0 | 0.0011 | |

Men was aanvankelijk van meening, dat deze afname in gewicht van 0.0011 gr. niet moest gevoegd worden bij de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (oxygéne excédant), maar dit is wellicht niet zoo dadelijk te zeggen. Later vooral zal blijken, dat deze hoeveelheid er misschien wel toe behoort.

Thans werd verhit (als altijd in een zeer langzamen stroom van lucht) tot de ontleding volkomen was, en derhalve het zilveroxyde $Ag_2 O$ was herleid tot *zilver*, zoodat ten slotte het residu was zilver, en dat alles *in dezelfde buis*.

| *a* | *b* | *d* | *e* | *f* | |
|---|---|---|---|---|---|
| 80 | 300° | 0.0005 gr. | | | |
| 81 | 310 | 0.0034 | 0.0039 gr. | | |
| 82 | 320 | 0.0083 | 0.0122 | | |
| 83 | 330 | 0.017 | 0.0292 | | |
| 84 | 340 | 0.0368 | 0.066 | | |
| 85 | 350 | 0.002 | 0.068 | | |
| 86 | 360 | 0 | 0.068 | | |

Er bleef aanvankelijk in de buis 0.9921 gr. zilveroxyde $Ag_2 O$ (zie pag. 35 waar, toen terecht, staat opgegeven 0.9932 gr., maar 0.9932 gr. — 0.0011 gr. = 0.9921 gr.), en deze hoeveelheid zilveroxyde gaf dus achtereenvolgens aan zuurstof 0.068 gr. (zie de Tabel); terwijl de theorie vordert 0.0684 gr. Of berekend op 100 gew. d. zilveroxyde, heeft men:

| | gevonden: | $Ag_2 O$ vordert: |
|---|---|---|
| zilver | 93.15 | 93.1 |
| zuurstof | 6.85 | 6.9 |
| | 100.— gew. d. | 100.— gew. d. |

Het zilveroxyde $Ag_2 O$ heeft gelijke kleur als het zilverperoxyde, te weten die van graphiet (terwijl de oorspronkelijke kristalvorm was bewaard gebleven, en de massa nog eenigen glans had behouden).

In dezelfde buis zijn bijgevolg aanvankelijk 2 $O$ ($OO$) van de zwarte verbinding uitgedreven; de massa is daarna bevrijd van het zilvernitraat $N O_3 Ag$, en gedroogd zijnde, werd het terugblijvende, wel waarschijnlijk zilverbioxyde $Ag_2 O_2$ (vermengd met eenig zilveroxyde $Ag_2 O$), dusdanig ontleed, dat er alleen zilveroxyde $Ag_2 O$ terugbleef (alle 5 $O$ waren dus uitgedreven). Ten slotte werd het zilveroxyde $Ag_2 O$ ontleed in dezelfde buis, en bleef *zilver* terug. In dezelfde buis werd dus het peroxy-salpeterzuur zilver ontleed op een wijze, dat men eindigde met zilver te hebben, en dat wel, met den oorspronkelijken kristalvorm, vrij wel behouden.

Uit de Tabel volgt (zie bijv. het laatste gedeelte hierboven), dat achtereenvolgens 86 maal werd verhit, hetgeen 86 dagen in beslag nam bij het doen dezer proef (en met hare vacanties medegerekend

ongeveer 200 dagen). Het is duidelijk, dat, zooveel mogelijk, de vereischte voorzorgsmaatregelen werden in acht genomen betreffende de verschillende manipulaties bij deze proef van langen adem; gelijk trouwens tevens geschiedde in de reeks der voorgaande proeven.

*Supplement tot de geschiedenis van het peroxy-salpeterzuur zilver.* In de Tweede Verhandeling [1]) werd in 't kort de geschiedenis en de litteratuur gegeven van het onderwerp, dat ons bezighoudt, en men wenschte dit aan te vullen naar aanleiding van een studie dataangaande van de zijde van Ot. Sûlc [2]), eenige maanden na onze Eerste Verhandeling aangeboden. Het verschil tusschen de uitkomsten van den schrijver en die in dit Recueil medegedeeld, heeft in de eerste plaats betrekking op de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (oxygène excédant), waarvan de bepaling zooveel bezwaren opleverde. Gemelde scheikundige geeft voor de zuurstof een gehalte, dat merkbaar verschilt van de analytische uitkomsten hier verkregen, daar het gemiddelde ongeveer bedraagt 7.7 p. c., in plaats van 8.46 (zijnde de theoretische hoeveelheid beantwoordende aan de aangenomen formule ter dezer plaatse, en, reeds in de Eerste Verhandeling, overeenstemmende met de analysen), dat noodwendig van invloed is op de keuze der formule door den schrijver. Om redenen, die hier niet zullen medegedeeld worden, helde deze scheikundige aanvankelijk over tot de moleculair-formule $Ag_7 N O_{11}$. Maar, ten einde uitdrukking te geven aan gezegde hoeveelheid van 7.7 p. c. „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (oxygène excédant), moet naar schrijver de $O_{11}$ aldus worden verdeeld: $O_{11} = O_{6\frac{1}{2}} + O_{4\frac{1}{2}}$, zoodat dan de formule zou worden: $Ag_7 N O_{6\frac{1}{2}}. O_{4\frac{1}{2}}$ $(= Ag_7 N O_{11})$. Met andere woorden, er moet met 2 worden vermenigvuldigd, zoodat men verkrijgt:

---

[1]) Zie: Verh. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Eerste Sectie. Deel V. No. 1, p. 34.

[2]) Onze Eerste Verhandeling werd den 28sten September 1895 (zie Verh. d. Kon. Akad. v. W. (Eerste Sectie) Deel III No 8, p. 3) aangeboden in de Kon. Akad. v. W. te Amsterdam. In kennis gekomen, dat een Verhandeling over hetzelfde onderwerp was ingezonden den 20sten Februari 1896 aan de Redactie van het „Zeitschr. f. Anorg. Ch., tot stand gebracht door Gerhard Krüss, zie: Bd. XI. Heft 4, door Ot. Sûlc, werd een exemplaar van gezegde Eerste Verhandeling gezonden aan den Hoofdredacteur Dr. Richard Lorenz te Göttingen, den 13den Maart 1896. De Verhandeling van Sûlc werd in gemeld Tijdschrift gedrukt den 9den Mei 1896, zie l. c. Bd XII, Heft 2 S. 89 (de Verhandeling werd ingezonden den 20sten Februari 1896; l. c. Bd. XIII Heft 2. S. 89 staat 18 Januuri 1896), zijnde den 6den December 1895 aangeboden in de „Société royale des sciences" van Bohemen te Praag (Zie l. c. Bd. XII. Heft 2. S. 89). Een Tweede Verhandeling werd gegeven door Sûlc in het „Zeitsch. f. Anorg. Ch. Bd. XII. Heft 3. S. 180 (6 Juni 1896), bij de Redactie ingekomen den 16den Maart 1896; zie hierover in deze Verhandeling p. 50.

2 ($Ag_7\ N\ O_{6\frac{1}{2}}.\ O_{4\frac{1}{2}}$) = $Ag_{14}\ N_2\ O_{22}$ = $Ag_{14}\ N_2\ O_{13}.\ O_9$ (zijnde $O_9$ dan de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (oxygène excédant). Later heeft de schrijver evenwel een andere formule aangenomen, namelijk $Ag_{14}\ N_2\ O_{21}$, (dus = $Ag_{14}\ N_2\ O_{22} - O$), en verdeelt deze aldus: 7 $Ag_2\ O_2.\ N_2\ O_7$., nog genoegzaam beantwoordende aan de analytische gegevens van den schrijver:

| | gevonden: | $Ag_{14}\ N_2\ O_{22}$ | vordert: | $Ag_{14}\ N_2\ O_{21}$ | eischt: |
|---|---|---|---|---|---|
| zilver | 79.9 | 79.9 | | 80.58 | |
| stikstof | 1.4 | 1.49 | | 1.5 | |
| vrijkomende zuurstof (bij 155°) | 7.69 | | 7.61 (voor $O_9$) | | 7.69 (voor $O_9$). |

De schrijver neemt aan, afwezigheid van water in het zwarte lichaam; maar er wordt niet medegedeeld, dat dit door een directe bepaling werd nagegaan. Ook maakt gemelde scheikundige (als andere onderzoekers) melding (in zijn eerste Mededeeling) van een soort uiteenvallen van het zwarte lichaam, na geruimen tijd te zijn bewaard geweest. De verbinding verviel wel niet tot poeder (zooals het geval was bij andere waarnemers), maar in ieder geval in kleine stukken, terwijl daarmede was verdwenen de glans, die zich oorspronkelijk voordeed. Gelijk reeds eenige malen werd medegedeeld, werd door ons niets van dien aard waargenomen; integendeel behielden de verschillende preparaten den glans, en de samenhang bleef volkomen bewaard. Ook het verlies in gewicht was in 't algemeen zeer gering. Zoo (om maar eens een voorbeeld te nemen onder vele), verloor een product in 5 maanden op 1 gr., in gewicht 0.0008 gr., en van eenige verandering overigens, van welken aard ook, was niets waar te nemen. De door ons gevolgde bereidingswijze verschilde overigens meer of min van die door andere waarnemers gevolgd, en was zóódanig ingericht, dat de kans zeer groot was, om een scheikundig zuiver product te bekomen [1]); en een dergelijk preparaat zal wel minder neiging vertoonen zelfontleding te ondergaan, en dat is het geval met ons lichaam (dikwerf gemaakt met oplossingen van verschillende concentratie). Maar dit punt nog daarlatende, schijnt het (in verband met de hoeveelheid zilver en stikstof gevonden), dat de bepaling van „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (oxygène excédant) te lage cijfers gaf. Ook had Sûlc zelf aanvankelijk geen groot vertrouwen in zijn uitkomsten dienaangaande. Bij het volgen der

[1]) Zie Verhand. d. Kon. Akad. v. W. (Eerste Sectie) Deel III. No 8. p. 5; l. c. D. V. No 1, p. 33.

methode, reeds aangegeven in de Eerste Verhandeling, en onder betere omstandigheden toegepast in de volgende Mededeeling [1]), verkreeg men weinig uiteenloopende uitkomsten, met betrekking tot de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof", dat niet anders dan vertrouwen kan inboezemen; terwijl de verkregen getallenwaarden in een zeer gewenschte harmonie zijn met waarden voor de andere samenstellende bestanddeelen gevonden, en de voorgestelde formule. En men is dan ook van meening, dat, tenminste voor het oogenblik, de formule $Ag_7\ N\ O_{11}$ (= 3 $Ag_2\ O_2$. $N\ O_5\ Ag$) is aan te nemen, als beantwoordende aan de uitkomsten van tal van analysen, daarenboven in vele gevallen op velerlei wijzen gewijzigd. Ook wil het voorkomen, dat een structuurformule als b. v. die van 7 $Ag_2\ O_2$. $N_2\ O_7$, theoretisch niet beantwoordt aan de uitkomsten van onderzoek, vooral in deze Verhandeling ontwikkeld.

---

Zoowel de proeven, die werden medegedeeld in deze Verhandeling, als de theoretische beschouwingen daarin opgenomen, schijnen te mogen leiden tot de volgende uitkomsten.

1. Het zwarte kristallijne lichaam ($N\ O_{11}\ Ag_7$) wordt merkbaar ontleed bij een betrekkelijk lage temperatuur. Twee reeksen van proeven zijn in dien zin verricht, en wel de eerste reeks [2]) onder elimineeren van 5 $O$, en de tweede reeks [3]) van 2 $O$, op één molecuul.

Het schijnt, dat *sporen* van water betrekkelijk veel invloed kunnen uitoefenen op de snelheid van ontleding. [4])

2. Het elimineeren van 2 $O$ had ten doel, om de structuur der zilververbinding ($N\ O_{11}\ Ag_7$) nader te leeren kennen, als uitgangspunt aannemende tot structuurformule: 3 $Ag_2\ O_2$. $N\ O_5\ Ag$ (met 't oog op een omzetting: $N\ O_5\ Ag = O\ O + N\ O_3\ Ag$).

De terugblijvende massa werd behandeld met water, waaraan zeer gemakkelijk zilvernitraat werd afgestaan ($N\ O_3\ Ag$), terwijl een lichaam terugbleef, dat is te beschouwen als te zijn *zilverbioxyde* $Ag_2\ O_2$, overigens bevattende eenig gewoon zilveroxyde [5]) $Ag_2\ O$, en wel als gevolg van een secundaire reactie. Dit peroxyde bezit niet meer de genoegzaam zwarte kleur van de oorspronkelijke verbinding, maar veeleer die van graphiet; en is betrekkelijk stabiel.

---

[1]) l. c. D. V No 1, p. 4, 33.
[2]) Zie deze Verhandeling p. 7.
[3]) l. c. p. 22.
[4]) l. c. p. 23, 24.
[5]) l. c. p. 35.

Uit het medegedeelde volgt genoegzaam, dat zilverbioxyde zich niet verbindt met zilvernitraat $N\,O_3\,Ag$, zooals dit wel het geval is met het dioxy-salpeterzuur zilver $N\,O_5\,Ag$ (wel te verstaan uitgaande van bovengemelde structuurformule).

3. De structuurformule [1]): $3\,Ag_2\,O_2.\,N\,O_5\,Ag$ heeft zonder twijfel in het verkregen resultaat meer beteekenis erlangd; maar nieuwe proeven, ook met betrekking tot het zilverbioxyde, zijn niet overtollig. Opmerking verdient, dat de zwarte zilverbinding eerst aangesproken als $Ag_2\,O_2$ (terwijl zij is te beschouwen als $N\,O_{11}\,Ag_7$), toch ten slotte een bron schijnt te zijn voor dit peroxyde $Ag_2\,O_2$ (zijnde: $N\,O_{11}\,Ag_7 - O\,O - N\,O_3\,Ag = 3\,Ag_2\,O_2$).

De peroxyden van zilver van Berthelot en Malvern Iles, zijn lichamen van een andere natuur. [2]).

4. Eenige theoretische beschouwingen [3]) gaven aanleiding, om het bestaan als mogelijk aan te nemen van een verbinding $N\,O_4\,Ag$ (*monoxy*-salpeterzuur zilver) in direct verband staande met $N\,O_5\,Ag$ (dioxy-salpeterzuur zilver).

De vrije zuren zouden zijn $N\,O_4\,H$ en $N\,O_5\,H$, en haar anhydriden $N_2\,O_7$ en $N_2\,O_9$. Wellicht is het anhydride $N_2\,O_6$ van Berthelot [4]): $N_2\,O_6 = (\frac{1}{2}\,N_2\,O_5.\,N_2\,O_7)$.

5. Het zilveroxyde $Ag_2\,O$ (eveneens met de kleur van graphiet) dat ten slotte terugblijft, schijnt meer stabiliteit [5]) te hebben, dan dit oxyde in den gewonen toestand; eerst boven 300° vangt het aan, in noemenswaardige hoeveelheid ontleed te worden.

6. Er werd een supplement gegeven, behoorende bij het geschiedkundig gedeelte vervat in de voorgaande Verhandeling. [6])

7. In 't kort werd de vraag behandeld, in hoeverre een gedeeltelijke of geheele omzetting zou kunnen geschieden van het peroxy-salpeterzuur zilver, b.v. in een natriumverbinding. [7])

8. Er werd tot nog toe vastgehouden aan de benaming van „peroxy-salpeterzuur zilver", maar het is wellicht wenschelijk er op te wijzen, dat deze benaming niet meer schijnt te passen aan de bestaande kennis dezer verbinding.

---

[1]) l. c. p. 24, 43.
[2]) l. c. p. 36.
[3]) l. c. p. 31.
[4]) l. c. p. 32, 43.
[5]) l. c. p. 48.
[6]) l. c. p. 50.
[7]) l. c. p. 44.

9. Naar aanleiding van proeven, in deze Verhandeling medegedeeld, werden eenige quantitatieve bepalingen verricht, [1]) die, als alle vorige, beantwoorden aan de formule $NAg_7O_{11} = 3\ Ag_2O_2.NO_5Ag$.

---

Bij het vervolgen der studie van de zwarte kristallijne zilververbinding, zal in de eerste plaats een poging worden gewaagd uit te maken, of de ontledingsvergelijking [2]): $3\ Ag_2O_2.NO_5Ag = 3\ Ag_2O_2 + NO_3Ag + O\ O$, of liever die van: $NO_5Ag = NO_3Ag + O\ O$, is een sommaire vergelijking of niet [3]) (ook met 't oog op de wellicht bestaande verbinding $NO_4Ag$); en wel door aan het molecuul slechts 1 $O$ te onttrekken (enz.). Eveneens zal men trachten, de kennis eenigermate te vermeerderen van gemeld zilverperoxyde, een lichaam, dat tevens belangrijk is in verband met het natriumperoxyde, en het (waarschijnlijk) isomorph zijn dezer metalen.

---

[1]) l. c. p. 9, 33.
[2]) l. c. p. 37.
[3]) l. c. p. 41.

*Utrecht,* 2 Januari 1897.

---

(23 Maart 1897).