

# Over peroxy-zwavelzuur zilver

*(Vijfde Verhandeling),*

DOOR

**E. MULDER.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

**(EERSTE SECTIE).**

**DL. VI. N<sup>o</sup>. 5.**

---

AMSTERDAM,  
JOHANNES MÜLLER.  
1898.



# Over peroxy-zwavelzuur zilver.

DOOR

E. M U L D E R.

(Vijfde Verhandeling).

---

Zooals de studie van de verbinding verkregen door electrolyse van een waterige oplossing van salpeterzuur zilver, het bestaan waarschijnlijk maakte van een tot nog toe onbekend zuur der formule  $NO_5 H$  (dat meer of minder het bestaan insluit van een zuur  $NO_4 H$ , te plaatsen tusschen  $NO_5 H$  en  $NO_3 H$ ), zou zeer wel de studie van het product van electrolyse van zwavelzuur zilver, een tot heden onbekend zuur kunnen doen kennen van *zwavel*. Want men kon er zich gemakkelijk van overtuigen, zelfs met eenige weinige centigr., dat de structuur dezer laatste stof analoog zal zijn met die van eerstgenoemd lichaam, dus ook zeer waarschijnlijk is een moleculaire verbinding van zilverbioxyde ( $Ag_2 O_2$ ) met een oxy-zwavelzuur zilver ( $S O_4 . z O . Ag_2$ ). Als zoodanig zou dit van belang zijn, en tevens, lettende op de voorname plaats, die de zwavel inneemt als technisch lichaam, en vooral niet te vergeten in het organische rijk (al is die rol betrekkelijk van minder ingrijpenden aard dan van de stikstof). Overigens is er sprake van een geheele *reeks* van verbindingen van zilverbioxyde met het zilverzout van oxy-zuren, dat het te behandelen onderwerp niet minder belangrijk maakt. Ook om die redenen is de studie dezer verbinding met veel zorg gèschied.

Zoo zal onder anderen blijken, dat een geheel speciale inrichting is getroffen, ten einde het doel te kunnen bereiken, dat men zich voorstelde (en tevens in andere dergelijke gevallen). Maar alvorens over te gaan tot mededeeling van de uitkomsten, waartoe het onderzoek heeft geleid, wilde men aanvankelijk geven het weinige bekende omtrent dit lichaam verkregen bij een zeer voorloopige studie, welke blijkbaar niet toeliet deze te vervolgen, door de groote bezwaren, die zich voordeden bij de bereiding er van, te weten in een toestand van voldoende zuiverheid ter analyse. Deze bezwaren hebben als eerste oorzaak de betrekkelijk *geringe* oplosbaarheid van *zwavelzuur zilver* in water. Dit heeft al dadelijk ten gevolge een betrekkelijk gering geleidingsvermogen, en daardoor een mindere opbrengst van het lichaam waarvan sprake is; en nog andere zeer storende gevolgen (zie later in deze Verhandeling).

Na het geschiedkundig gedeelte te hebben behandeld, dat zeer arm is aan materie, zooals weldra zal blijken, wenschte men eerst een overzicht te geven der uitkomsten van de *voorloopige* studie, gevorderd voor de meer ernstige studie, die het voornaamste gedeelte uitmaakt dezer Verhandeling.

*Geschiedkundig gedeelte der electrolyse eener waterige oplossing van zwavelzuur zilver ( $S O_4 Ag_2$ ).* De electrolyse van zilvernitraat gaf als van zelf aanleiding tot die van zilversulfaat; en FISCHER <sup>1)</sup> was de eerste, die een proef deed in deze richting. Maar deze was in ieder opzicht een voorloopige proef, en op die wijze verricht, dat zij geen uitkomst van waarde zou kunnen opleveren (zie later). Salpeterzuur zilver ( $NO_3 Ag$ ) leverde reeds zóóveel bezwaar op (zie vroeger het geschiedkundig gedeelte dienaangaande), en dat, niet-tegenstaande zijn zeer groote oplosbaarheid in water te stade komt bij de electrolyse; en het is duidelijk, dat het zwavelzuur zilver ( $S O_4 Ag_2$ ) met zijn zeer begrensde oplosbaarheid, veel meer bezwaren aanbiedt. Gaan we maar eens na, met salpeterzuur zilver laat zich gemakkelijk vele grammen van het zwarte kristallijne lichaam bereiden door electrolyse; maar met zwavelzuur zilver is men al tevreden, bij den aanvang der studie, als men eenige centigr. van het product van electrolyse is machtig kunnen worden. Ook verkrijgt men in 't begin den indruk, dat een ernstige en doorgezette studie bijkans onuitvoerbaar zal zijn. FISCHER werd, naar 't schijnt, door deze eerste vluchtige proef dan ook afgeschrikt, omdat zij

<sup>1)</sup> J. f. pr. Ch. Bd. 32, S. 108 (1844); 1. c. 33, S. 240, 242, 245 (1844).



weinig goeds beloofde; en dat mag tevens de oorzaak geweest zijn, dat dit onderwerp, van betrekkelijk veel gewicht, tot nog toe geen onderzoekers mocht vinden. Wat FISCHER toch met betrekking tot deze stof mededeelt, is van ondergeschikt belang, en weinig tevens, dat ons aanleiding geeft alles te zeggen, ook om hem alle recht te doen weêrvaren. Want, zooals later zal blijken, is hier sprake van een belangrijk onderwerp, daar een nieuw zuurstofhoudend zuur van zwavel een der uitkomsten kan uitmaken van het onderzoek, in ieder geval van groote waarde. FISCHER <sup>1)</sup> dan zegt (de uitkomst der zuiver voorbereidende proef gevende): „Sehr gering hingegen (te weten, vergelijkenderwijze met de electrolyse van zilvernitraat) war die Ausbeute beim Schwefelsauren Silberoxyd, da die gesättigte Auflösung nur  $\frac{1}{150}$  des Salzes auflöst und das ausgeschiedene Superoxyd (zie een weinig later) sehr leicht in der freien Schwefelsäure auflöslich ist”. Blijkbaar wil FISCHER zeggen, dat het lichaam in kwestie ontleed wordt door verdund zwavelzuur. Gelijk later zal worden medegedeeld, moet men een verzadigde oplossing van zwavelzuur zilver ontgaan, en zich tevreden stellen met een meer verdunde oplossing (ten minste bij een werken onder zekere omstandigheden), en hiervan is het gevolg, dat de bezwaren nog grooter worden.

Men zou, uit hetgeen door FISCHER wordt gezegd (zie boven), kunnen besluiten, dat naar hem het zwarte lichaam (aan de anode afgezet) een superoxyde is van zilver, en toch is dit zoo niet; want in dezelfde Verhandeling doet de schrijver opmerken: „Analog diesem (er was gehandeld over het zwarte product door electrolyse van zilvernitraat, volgens hem  $Ag O. N O_3 + 4 Ag O_2 + Ag_2$ , of in de thans gebruikelijke waarden:  $N O_3 Ag + 2 Ag_2 O_2 + Ag$ ) ist wohl das Schwefelsaure Superoxyd zusammengesetzt, nämlich aus 1 Mgn. Schwefelsaurem Silberoxyd und 4 Mgn. superoxyd, was ich jedoch noch nicht untersucht habe, theils des geringen Quantität wegen, welche ich mich bis jetzt davon habe bereiten können, besonders aber der Wirkung des Wassers wegen, die es hier noch unsicherer als beim sulphetersauren macht, den Punct zu bestimmen, bis zu welchem das Aussüssen fortgesetzt werden muss”.

Evenals bij de studie van het product van electrolyse met zilvernitraat, is FISCHER hier onder den invloed van een louter opgevatte meening, die niet door het experiment was gegeven. Het geldt hier de aanwezigheid van *vrij zwavelzuur*, dat het zwarte lichaam

---

<sup>1)</sup> l. c. S. 240.

(en dan nog onder zekere omstandigheden) doet ontleed worden; en water als zoodanig vervult hierbij wellicht een zeer ondergeschikte rol (zie de Verhandelingen over het electrolytisch product met zilvernitraat). Het wasschen van het product der electrolyse (met zwavelzuur zilver), levert volstrekt geen bezwaar op, naar 't schijnt; en is het lichaam gemaakt onder gunstige omstandigheden, dan blijkt niets van kleine gasbellen (zooals dit meer of minder het geval is met het product van electrolyse van zilvernitraat). Een product aldus gevormd, valt dadelijk op den bodem van het vat om daar te blijven, verondersteld altijd bij gewone temperatuur. Is verhit bijv. bij  $60^{\circ}$ — $70^{\circ}$  en daarna afgekoeld, ook dan doen zich geen gasbellen voor, wanneer het lichaam aanvankelijk ten deele was ontleed (wat betreft „de gemakkelijk vrijkomende zuurstof” van het oxy-zwavelzuur zilver).

#### *Voorloopige studie.*

Een voorbereidende studie werd bepaald vereischt, zoo vele waren de bezwaren, te overwinnen met betrekking tot de bereiding, vooral van een genoegzaam zuiver product. In de eerste plaats gold het de vraag, waarvan uit te gaan, namelijk wat de concentratie betreft. Een verzadigde oplossing van zwavelzuur zilver zou zeer wel hare schaduwzijde kunnen hebben; want stel, dat een deel van het (electrolytisch) gevormde lichaam wordt ontleed onder den invloed van het zwavelzuur (door electrolyse vrij gekomen), dan zou er veel kans wezen, aan het einde der bereiding te doen te hebben met een *mengsel* van het lichaam in kwestie en zwavelzuur zilver als zoodanig. Maar daartegenover staat, dat de oplosbaarheid van zwavelzuur zilver reeds zóó beperkt is (zie daaromtrent vroeger en ook later), dat men er zich toch eerst van wilde overtuigen, wat een verzadigde oplossing oplevert, inplaats van reeds dadelijk een stap te doen in de verkeerde richting, die misschien de bereiding er van onmogelijk zou maken in een hoeveelheid, noodig voor een nauwkeurige en uitgewerkte analyse. Daarom werd uitgegaan van een verzadigde oplossing van zwavelzuur zilver, gemaakt met koolzuur zilver en verdund zwavelzuur.

*Toestel.* Er werd gebruik gemaakt van dezelfde platinaschaal, en dezelfde elektrische batterij, als bij de studie van het product

van electrolyse met zilvernitraat. <sup>1)</sup> Bijgevolg werd uitgegaan van een groote hoeveelheid der oplossing van zwavelzuur zilver ter electrolyse en wel ongeveer van één liter; daarentegen was de stroom van zelf betrekkelijk zwakker (zie vroeger over de concentratie). Als *anode* werd evenzoo een platinadraad genomen (niet te dun), en geplaatst op den bodem van het kleine glazen schaalje (ongeveer in 't midden; op zijn beurt ongeveer geplaatst in 't midden der groote platina-schaal (zie boven, eener capaciteit van ongeveer één liter), en als *kathode* diende de platinaschaal (in contact gebracht met de negatieve electrode door een stuk platinablik (betrekkelijk groot), en een platinadraad. In de voorloopige studie was 't geheel bijkans zóó ingericht als het geval was bij vorige proeven; nader evenwel zal een beschrijving worden gegeven van later aangebrachte veranderingen, gedaan om het voorgestelde doel te kunnen bereiken.

*Eenige Tabellen, betrekking hebbende op de zelfontleding van peroxy-zwavelzuur zilver; voorloopige uitkomsten.* Het zwarte product door electrolyse van zwavelzuur zilver verkregen, zal genoemd worden *peroxy-zwavelzuur zilver*, gelijk dat met salpeterzuur zilver werd geheeten (ook voorloopig) *peroxy-salpeterzuur zilver*. De gegevens in de volgende Tabellen, zijn in eenzelfden zin als die met betrekking tot het product van electrolyse van salpeterzuur zilver, vroeger medegedeeld. De producten evenwel, waarmede in den aanvang der studie werd gewerkt, zijn niet scheikundig zuiver.

In de Tabellen is in de eerste plaats opgegeven, of de bereiding geschiedde zonder of met neutralisatie (te weten met koolzuur zilver); tevens, of de oplossing van tijd tot tijd werd ververscht (dit wil zeggen, dat de oplossing, die werd gebruikt, uit de platina-schaal met een pipette werd verwijderd, terwijl vervolgens de oplossing uit het kleine glazen reservoir werd afgeschonken, en ten slotte het geheel met een versche oplossing gevuld). De thermo-electrische batterij bleef veelal achtereenvolgens in functie, dat wil zeggen dag en nacht. Bij een der bereidingen werd uitgegaan van een *grootere* hoeveelheid oplossing, en zulks, door het platina-reservoir te plaatsen in een porceleinen vat van grootere afmetingen, evenzoo gevuld met de oplossing van zwavelzuur zilver (met 't oog op het vrijkomen van zwavelzuur).

Aanvankelijk werd gewerkt met verzadigde oplossingen, maar later met een *halfverzadigde* oplossing van zwavelzuur zilver (dat

---

<sup>1)</sup> Zie Verh. d. Kon. Akad. v. W. (Eerste Sectie). Deel III N° 8, pag. 5; 1. c. Dl. V. N° 1, pag. 31.

wil zeggen, dat bij een oplossing, verzadigd bij gewone temperatuur, ongeveer een gelijke maat water werd gedaan). Onder *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, *i* en *j* worden overeenkomstige gegevens medegedeeld, als het geval was b.v. in de tweede Verhandeling <sup>1)</sup>. De stof werd eerst op een horlogeglas gedaan, en daarna in een reageerbuis, zooals dit tevens geschiedde met het peroxy-salpeterzuur zilver.

De neutralisatie, waarvan in dit geval (N<sup>o</sup> 1) sprake is, had plaats door een weinig koolzuur zilver te doen in het kleine glazen vat, en later de zwarte stof gescheiden door wasschen met water.

Product door electrolyse van zwavelzuur zilver in waterige oplossing, met neutralisatie, zonder verversching. Gemaakt in twee dagen (dag en nacht).

<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N <sup>o</sup> 1.	verzadigde oplossing.	van 26 tot 28 Jan. 1897.	29 Jan. 30 " 1 Febr. 2 " 3 " 4 " 5 " 8 " 10 " 24 " 11 Maart 25 " 8 April	0.8123 gr. — — — — — — — 0.8066 " — — — —	— + 0.0003 gr. — 0.0001 " — 0.0001 " — 0.0001 " — 0.0003 " + 0.0001 " 0 0 — — — — —	— — — — — — — — — — 0.0011 gr. — 0.0006 " — 0.0003 " — 0.0003 " —	— — — — — — — — — — 0.00066 gr. — 0.00037 " — 0.00018 " — 0.00018 " —

Overeenkomstig product, zonder neutralisatie, met verversching iederen dag der oplossing. Gemaakt in vier dagen (dag en nacht).

<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N <sup>o</sup> 2.	verzadigde oplossing.	van 15–19 Febr. 1897	20 Febr. 22 " 23 " 24 " 25 " 25 " 11 Maart 25 " 8 April	1.0362 gr. — — — — 1.024 " — — —	— — 0.0002 gr. — 0.0002 " + 0.0001 " + 0.0003 " — — — —	— — — — — — — 0.0008 gr. 0 — 0.0002 "	— — — — — — — 0.00039 gr. 0 — 0.00009 gr.

<sup>1)</sup> Zie Verhand. d. Kon. Akad. v. W. (Eerste Sectie). Dl. V, No. 1, pag. 14 (1896).

Overeenkomstig product, zonder neutralisatie, met een grootere hoeveelheid oplossing. Gemaakt in één dag (dag en nacht).

<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N° 3.	verzadigde oplossing.	van 22—23 Febr. 1897	24 Febr. 25 " 25 " 11 Maart 25 " 8 April	1.273 gr. — 1.2636 " — " — " —	— + 0.0003 gr. (bij gevolg niet geheel constant) — " — " —	— — 0.0064 gr. " — 0.0067 " " — 0.0026 " " — 0.001 " "	— — — — —

Overeenkomstig product, zonder neutralisatie, met verversching der oplossing. Gemaakt in vier dagen (dag en nacht).

<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N° 4.	verzadigde oplossing.	van 15—19 Mrt. 1897	24 Maart 22 " 23 " 23 "	1.2405 gr. — — 1.2341 "	— — 0.0002 gr. + 0.0001 " —	— — — —	— — — —

Overeenkomstig product, zonder neutralisatie, maar met verversching iederen dag van de oplossing. Gemaakt in vier dagen.

<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N° 5.	verzadigde oplossing.	van 22—26 Maart.	27 Maart 29 " 30 " 30 "	0.8787 gr. — — 0.8668 "	— — 0.0001 gr. 0 —	— — — —	— — — —

Overeenkomstig product, zonder neutralisatie (in vier dagen).

<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N° 6.	verzadigde oplossing.	van 29 Mrt tot 2 April	3 April 5 " 6 " 7 " 7 " 14 "	1.1528 gr. — — — 1.1436 " 1.1405 "	— — 0.0002 gr. — 0.0001 " 0 — —	— — — — 0.0031 gr.	— — — — 0.0027 gr.

*Analyse van Bereiding N<sup>o</sup>. 4 (zonder neutralisatie).* Het product werd gemaakt onder verversching der oplossing iederen dag, en gedurende vier opvolgende dagen (dag en nacht), terwijl de oplossing ongeveer was verzadigd. Na wasschen met water, werd de stof (gedaan in een reageerbuisje), gedroogd in een vacuum-exsiccator (met zwavelzuur) op een horlogeglas, en daarna overgebracht in een stofbuisje. Ter analyse werd uitgegaan van 1.2291 gr. stof. Hierbij werd water gevoegd, en onder verwarming van tijd tot tijd eenig salpeterzuur gedaan, tot de stof was opgelost, waarbij zuurstof vrijkwam. De oplossing werd neêrgeslagen met zoutzuur in geringe overmaat, en in het filtraat het zwavelzuur bepaald als zwavelzuur baryum. Dit gaf 1.141 gr. chloorzilver, overeenkomende met 0.8588 gr. zilver, en 0.861 gr. zwavelzuur baryum beantwoordende aan 0.1173 gr. zwavel. Dat maakt op 100 gew.-d. stof:

zilver 69.87  
zwavel 9.54.

Veronderstelt men, dat het lichaam, waarvan sprake is, geen water bevat, dus geen waterstof, dan wordt voor de zuurstof gevonden:  $100 - 69.87 - 9.54 = 100 - 79.41 = 20.59$  gew.-d. En de samenstelling van Bereiding N<sup>o</sup>. 4 zou bijgevolg zijn op 100 gew.-d.:

zilver 69.87  
zwavel 9.54  
zuurstof 20.59  

---

100.  

---

Maar daaraan beantwoordt bijkans de samenstelling van zwavelzuur zilver  $SO_4 Ag_2$  (zij  $Ag = 107.66$ ;  $S = 31.98$ ;  $O = 14.96$ ),

zilver 69.2  
zwavel 10.2  
zuurstof 20.6  

---

100.  

---

Hieruit volgt derhalve met een groote mate van waarschijnlijkheid, dat het product verre verwijderd is van zuiver te zijn, en in hoofdzaak bestaat uit zwavelzuur zilver ( $SO_4 Ag_2$ ) als zoodanig (dus

niet als deel uitmakende der zwarte stof). En het is zeer wel mogelijk, dat de geringe hoeveelheid stof, die FISCHER vermocht machtig te worden, grotendeels bestond uit zwavelzuur zilver, slechts, om zoo te zeggen, zwart gekleurd door de oorspronkelijke stof (zie overigens later over de wijze van ontleding).

*Analyse van Bereiding N<sup>o</sup>. 6 zonder neutralisatie, door te verhitten met water.* Er werd uitgegaan van 1.14 gr. stof (zie de Tabel voor N<sup>o</sup>. 6); maar daar het product had gestaan eenigen tijd en in gewicht was afgenomen, wordt dit 1.14 gr. + 0.0031 gr. — 1.1431 gr.. De electrolyse was verricht met een verzadigde oplossing van zwavelzuur zilver, en wel in vier dagen (dag en nacht). Er werd boven de open vlam verhit, terwijl de stof zich bevond met het water in een reageerbuisje; daarna werd afgeschonken, gefiltreerd door een klein filtrum (vooraf gewogen), en het filtraat ingedampt. Door deze bewerkingen te herhalen, werd achtereenvolgens gevonden:

		Te zamen.
1 <sup>ste</sup> maal	0.3599 gr.	0.3599 gr.
2	0.4593	0.8192
3	0.1969	1.0161
4	0.0152	1.0313
5	0.002	1.0333
6	0.0018	1.0351
7	0.0018	1.0369
8	0.0019	1.0388
9	0.0018	1.0406.

Wat het filtrum betreft, dit werd met warm water gewasschen, de gefiltreerde vloeistof ingedampt in hetzelfde vat als boven, achtereenvolgens een vermeerdering gevende van:

		Te zamen.
1 <sup>ste</sup> maal	0.0016 gr.	1.0422 gr.
2	0.0023	1.0445
3	0.001	1.0455
4	0.0009	1.0464
5	0.0015	1.0479
6	0.0011	1.049
7	0.0021	1.0511

		Te zamen.
8 <sup>ste</sup> maal	0.0011 gr.	1.0522 gr.
9	0.0013	1.0535
10	0.001	1.0545

In de reageerbuis bleef 0.0639 gr. en op het filtrum 0.0201 gr., dus te zamen: 0.0639 gr. + 0.0201 gr. = 0.084 gr., namelijk zilverbioxyde ( $Ag_2 O_2$ ). Dit maakt met 1.0545 gr. zwavelzuur zilver ( $S O_4 Ag_2$ ) de som van 1.1385 gr. bioxyde en zwavelzuur zilver, derhalve gevende een verschil in gewicht met de oorspronkelijke hoeveelheid stof van:

1.1431 gr. stof	
1.1385	zie boven
<hr/>	
0.0046 gr.	
<hr/>	

Dit verschil van 0.0046 gr. zou kunnen beantwoorden aan de zuurstof vrijgekomen uit  $S O_4 . z O . Ag_2$ , namelijk van oxy-zwavelzuur zilver. Overigens zal later blijken, dat het lichaam, waarvan sprake is, verre verwijderd is van zuiver te zijn.

Hetgeen terugbleef in het reageerbuisje werd behandeld met salpeterzuur, na aanvankelijk toevoeging van water, en verwarmd (de buis was geplaatst in een waterbad). Hierbij komt zuurstof vrij, en salpeterzuur zilver treedt in oplossing. Bij neêrslaan met verdund zoutzuur werd verkregen 0.0739 gr. chloorzilver ( $Cl Ag$ ), en zulks van 0.0639 gr. superoxyde (zie boven), beantwoordende aan 0.05562 gr. zilver of 87.04 proc.. Bijgevolg is de uitkomst deze:

	gevonden:	$Ag_2 O_2$ vordert:
zilver	87.04	87.09
zuurstof	12.96	12.91
(indirect bepaald).		
	<hr/>	<hr/>
	100.	100.
	<hr/>	<hr/>

Zooals blijkt, is dit lichaam zilverbioxyde ( $Ag_2 O_2$ ). Het filtraat van chloorzilver (zie boven), gaf geen neêrslag met baryumchloride, waaruit de afwezigheid volgt van zwavelzuur, of anders gezegd, heeft men hierin een contrôle voor de zuiverheid van het zilverbioxyde ( $Ag_2 O_2$ ).



*Gedeeltelijke analyse van Bereiding N° 7 (gemaakt zonder neutralisatie), door verhitting in de V-buis van den toestel (zie de vorige Verhandelingen). De hoeveelheid stof bedroeg 0.6091 gr. (gedroogd in de V-buis, onder een vacuum-exsiccator), gemaakt door één dag van electrolyse (dag en nacht). In de volgende Tabel is gegeven onder:*

- a* het aantal dagen;  
*b* de temperatuur tot welke werd verhit;  
*c* de vermindering in gewicht der V-buis;  
*d* de toename in gewicht der twee buizen met calciumchloride, rechts (*d*) en links (*c*) van de V-buis geplaatst.

Een zeer langzame stroom van droge lucht ging door den toestel, zijnde van links naar rechts (zich plaatsende vóór den toestel, terwijl de gashouder links is geplaatst).

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
1	100°	0.01 gr.	0.0005 gr.	0.0005 gr.
2	200	0.0094	0.0014	0.0006
3	210	0.0005	0.0005	0
4	220	0.0009	0.001	0.0006
5	230	—0.0002	0.0014	0.0003

*Analyse van Bereiding N° 8, met neutralisatie.* Van de oplossing nabij de *anode* werd gedurende de electrolyse van tijd tot tijd (ongeveer met dezelfde snelheid wat de hoeveelheid betreft), gebracht op een filtrum, bevattende koolzuur zilver, en de geneutraliseerde en gefiltreerde vloeistof in het reservoir gedaan bij de *kathode*, en dat twee uur achtereenvolgens. Het product van electrolyse werd gebracht in een reageerbuisje, daarin gewasschen met water, totdat geen zilverzout meer aanwezig was, en vervolgens de buis geplaatst in een vacuum-exsiccator. De hoeveelheid stof bedroeg 0.0332 gr. (er was uitgegaan van een half verzadigde oplossing). Er werd water toegevoegd, verhit boven de open vlam, men liet afzetten (onge-

veer een uur); er werd gefiltreerd op een klein filtrum (vooraf gewogen), en tweemaal gewasschen met warm water (telken male). Het filtraat werd ingedampt, en het terugblijvende gewogen. Deze bewerkingen werden herhaald, totdat het gewicht nagenoeg niet meer veranderde, zijnde dit achtereenvolgens:

		te zamen
1 <sup>ste</sup> dag	0.0113 gr.	0.0113 gr.
2	0.0011	0.0124
3	0.0012	0.0136
4	0.0004	0.014
5	0	0.014
6	0.0002	0.0142.

De massa was gekleurd; zie later. Hetgeen op het kleine filtrum terugbleef, liet zich niet quantitief bepalen, zóó gering als dit was. In de reageerbuis bleef 0.0179 gr. terug, namelijk aan zilverbioxyde ( $Ag_2 O_2$ ). Bij het gekleurde zwavelzuur zilver (zij dit 0.0142 gr., zie boven), werd water gedaan, verhit, een weinig salpeterzuur toegevoegd en ingedampt. Aangezien de massa nog een weinig gekleurd was, werden deze bewerkingen herhaald, tot de ontkleuring volkomen was. De waterige oplossing werd neêr-geslagen met zoutzuur, en zwavelzuur bepaald in het filtraat met baryumchloride. Er werd 0.0101 gr. gevonden aan baryumsulfaat (beantwoordende aan 0.0001376 gr. zwavel), overeenkomende met 0.0134 gr. zwavelzuur zilver ( $SO_4 Ag_2$ ). Langs directen weg was voor zwavelzuur zilver gevonden 0.0142 gr. (zie boven), hetwelk dus een verschil geeft van 0.0142 gr. — 0.0134 gr. = 0.0008 gr., dat de kleine hoeveelheid zilverbioxyde wellicht zou kunnen vertegenwoordigen in oplossing getreden. De zilverbepaling leidde tot 0.0123 gr. chloorzilver, bevattende 0.00925 gr. zilver (in deze bepaling is misschien een fout gekomen; zie later). Het is overigens duidelijk, dat deze voorloopige gegevens ons den te volgen weg moeten doen kennen, en slechts ten deele ten doel hebben den weg te leeren kennen, die is gevolgd. Neemt men 0.0134 gr. zwavelzuur zilver als uitdrukkende de hoeveelheid van dit zout, dan geeft dit een verschil met de oorspronkelijke hoeveelheid stof van:

stof	0.0332 gr.
zwavelzuur zilver	0.0142
	<hr/>
	0.019 gr.



dat zou kunnen doen denken aan de formule voor het product van electrolyse, zijnde deze:  $2 Ag_2 O_2 \cdot S O_4 \cdot 2 O \cdot Ag_2$ . De zuurstof is evenwel te laag voor  $2 O$ , als deze te hoog is voor  $1 O$  ( $0.0142 : 311.14 = 0.0011 : x$ ;  $x = 25.43$ ; en  $2 O = 31.92$ ). Maar de hoeveelheid stof laat niet toe, in gemelde uitkomsten het noodige vertrouwen te stellen. Daarbij komt, dat de kans al zeer gering is, van een zuiver product in handen te hebben (zie later). De verkregen uitkomsten zijn evenwel niet zonder beteekenis, zooals later zal blijken; het beoogde doel kan ook alleen „langzamerhand” worden bereikt. Laat nog worden opgemerkt, dat werd verondersteld aanwezig te zijn  $S O_4 Ag_2$  (en  $Ag_2 O_2$ ); dit zou b. v. kunnen zijn  $S O_5 Ag_2$ .

*Over een toestel ingericht met het doel, de oplossing te neutraliseeren (dag en nacht) gedurende de electrolyse.* Zooals meer of min uit het medegedeelde volgt, is het genoegzaam onmogelijk of eenvoudig onmogelijk, om zich een voldoende zuiver product te verschaffen, tenzij de oplossing gedurende de electrolyse worde geneutraliseerd, ten minste van tijd tot tijd. Maar het is duidelijk, dat een permanent neutraliseeren is te verkiezen. En dat te meer, omdat de opbrengst zeer beperkt is, zijnde ongeveer 0.03 gr. in twee uur (met een halfverzadigde oplossing), terwijl de thermo-electrische batterij dag en nacht kan werken. Wilde men de oplossing neutraliseeren zonder een toestel tot dit doel ingericht, dan zou men b. v. een deel der oplossing moeten pipetteeren gedurende de electrolyse, vervolgens filtreeren door zilvercarbonaat ( $C O_3 Ag_2$ ), en dat bij herhaling, b. v. ieder uur. Nu heeft men minstens noodig een electrolyse van 24 uur of één dag (dag en nacht) of zelfs van vijf dagen en meer, zal men over een voldoende hoeveelheid stof kunnen beschikken, die tevens genoegzaam zuiver is. De electrolyse moet dus dag en nacht aanhouden, en zoo ook het neutraliseeren der zuur geworden oplossing. En daartoe is een toestel ingericht, beantwoordende aan het volgende, dat:

1°. de oplossing, die zuur is geworden door electrolyse, kan worden geneutraliseerd door namelijk te gaan door een filtrum met *koolzuur zilver*, om

2°. terug te keeren in de groote platinaschaal.

---

Maar de oplossing zou dezen kringloop niet kunnen volbrengen zonder arbeid te verrichten, en een motor brengt een kleine pomp in beweging, die voortdurend een deel der oplossing opvoert (zie hieronder alles meer uitvoerig beschreven).

*Beschrijving van den toestel.* De twee hoofddeelen zijn: een schroef van Archimedes en een motor.

*a. Schroef van Archimedes.* In plaats van een gewone pomp, vond men het beter, om zich te bedienen van een kleine schroef van Archimedes, ten einde zoo weinig wrijving mogelijk te hebben, dat in het onderhavige geval een zaak is van belang. Nu moet nagenoeg alles van glas zijn, en daarom is aan de schroef de vorm gegeven van een spiraalvormig omgebogen buis (aldus ingericht door den Heer J. A. HARTING, instrumentmaker te Utrecht). De schroef is zóó geplaatst, dat de hoek van helling (binnen zekere grenzen) kan worden geregeld, om den arbeid (in de tijdseenheid) tot een minimum te herleiden. De schroef bevindt zich aan het eene einde nabij de anode, dus vooral dáár, waar zich zwavelzuur ophoopt; en betrekkelijk dicht bij den bodem van het kleine glazen vat (waarin de zwarte stof wordt afgezet), terwijl dit is geplaatst nagenoeg in 't midden van de groote platinaschaal (zijnde beiden gevuld met de oplossing ter electrolyse).

*b. De motor.* Aangezien deze motor dag en nacht moet werken, en men zooveel mogelijk eenig ongeval wenschte te vermijden, dat zich zou kunnen voordoen door zich te bedienen van een gasmotor, of een motor door water of electriciteit enz. in werking gesteld, als bronnen tot levende kracht, werd hiervoor genomen een *uurwerk*. De inrichting tot dit doeleinde was overigens niet zoo eenvoudig als men wellicht veronderstelt, en vorderde overwegingen van verschillenden aard en langen duur. De uitslag was, dat het uurwerk in beweging wordt gebracht door een gewicht van 50 Kilogr., langs een weg van ongeveer 5 Meter (bestaande uit een houten koker, gaande van de werkzaal naar den kelder van het Laboratorium). De motor kan zonder afbreking langer dan 24 uur werken, terwijl in 2 uur ongeveer 1 liter oplossing wordt opgevoerd (voor een deel overigens afhankelijk van den hoek van helling der schroef van Archimedes). Het gewicht moet dus b. v. iederen dag worden opgewonden, daar de bereiding eenige dagen vereischt, terwijl een stalen draad wordt gerold op den cylinder van het uurwerk. De snelheid is overigens te regelen met windvleugels, zóódanig, dat deze ongeveer het dubbele kan bedragen, wat betreft minimum en maximum.

*c. Het filtreren door koolzuur zilver.* De vloeistof, door electrolyse zuur geworden, wordt dan, zooals gezegd, met de schroef van Archimedes opgepompt, waarna zij komt te vallen in een filtrum, bevattende koolzuur zilver, over het filtrum goed verdeeld. Ook worden aanvankelijk drie dunne glazen staafjes geplaatst op den trechter, met het doel, den weêrstand bij het filtreren voor een deel op te heffen, daar het filtrum dan rust op die glazen staafjes, dus niet geplakt zit op den trechter. Het is duidelijk, dat de snelheid van filtreren iets grooter moet zijn dan die, waarmede de oplossing op het filtrum wordt gebracht door de schroef van Archimedes.

Het filtraat wordt geleid door een glazen buis (gesmolten aan den trechter) in de platinaschaal, en wel nabij den wand of de kathode (zie over dit punt later).

*d.* De oorspronkelijke oplossing is ongeveer half verzadigd, en wel, om zooveel mogelijk te ontgaan de aanwezigheid als zoodanig van zwavelzuur zilver ( $S O_4 A g_2$ ) in het product, waarvan sprake is.

---

Als *kathode* doet dienst de platinaschaal, en als *anode* een platina-draad, die betrekkelijk dun is, gelijk in de proeven der electrolyse van zilvernitraat. Ook werd van dezelfde thermo-electrische batterij gebruik gemaakt.

*Analysen van Bereidingen met den neutralisatie-toestel, zoo even beschreven. Over Bereiding N°. 9 (de eerste dezer categorie).* De toestel werkte ongeveer 24 uur (achtereenvolgens, als gezegd). De zwarte stof werd driemaal gewasschen in het kleine glazen schaalje (bij de bereiding geplaatst nabij de anode), daarna met water overgebracht in een reageerbuis, en daarin verder gewasschen, tot zilvernitraat in de oplossing niet meer werd aangetroffen. De reageerbuis werd vervolgens geplaatst onder een vacuum-exsiccator (met zwavelzuur). Daarna werd gewogen, en de bewerking herhaald tot het gewicht constant was, terwijl telkenmale in den exsiccator droge lucht werd toegelaten. Er was in de reageerbuis een hoeveelheid zwarte stof, bedragende 0.2342 gr. (een deel gaat, vooral bij waschen, verloren). Er werd eenig *water* toegevoegd, daarna geplaatst in een glazen vat met water (en thermometer), terwijl de temperatuur gedurende ongeveer twee uur werd gehouden op 55°—65°. Zuurstof kwam vrij, en wel vooral het eerste uur van verwarming, om

na die twee uur bijkans geheel te eindigen. Men liet vervolgens de buis afkoelen in hetzelfde bad, waarin zij was geplaatst, filtreerde den volgenden dag door een klein filtrum (vooraf gewogen), om dit daarna te wasschen, en vervolgens het filtraat in een gewogen vat op een waterbad te doen indampen. Er werd opnieuw water gedaan in de reageerbuis en aanvankelijk verhit bij  $70^{\circ}$ — $80^{\circ}$ , maar zonder dat er gas vrijkwam. Men zou er uit kunnen besluiten, dat peroxy-zwavelzuur zilver zijn „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” wat spoediger verliest dan het geval is met peroxy-salpeterzuur zilver (zie de voorgaande Verhandeling), maar dit besluit zou voorbarig zijn (zie later). Men liet de massa bekoelen, zooals de eerste maal, om daarna te filtreren en het filtraat te doen verdampen, en zoo vervolgens, totdat de hoeveelheid zwavelzuur zilver niet noemenswaardig meer veranderde. De hoeveelheid bedroeg achtereenvolgens:

	zwavelzuur zilver.	te zamen.
1 <sup>ste</sup> maal	0.0427 gr.	0.0427 gr.
2	0.0259	0.0686
3	0.01	0.0786
4	0.0015	0.0801
5	0.0011	0.0812
6	0.0008	0.082
7	0.0005	0.0825
8	0.0014	0.0839
9	0.0015	0.0854
10	0.001	0.0864
11	0.0006	0.087
12	0.0011	0.0881
13	0.001	0.0891

Het terugblijvende was de eerste dagen genoegzaam kleurloos (bij behandeling der massa met water en indamping), maar later werd de massa meer en meer gekleurd. Men veronderstelt, dat een weinig zilverbioxyde ( $Ag_2 O_2$ ) wordt opgelost (zie de vorige Verhandeling over dit onderwerp), ingeval namelijk geen dissociatie intreedt van dit oxyde en niet ontstaat zilveroxyde ( $Ag_2 O$ ).

In de reageerbuis bleef terug (na staan onder een vacuum-exsiccator) 0.1354 gr. zilverbioxyde ( $Ag_2 O_2$ ), en op het kleine filtrum bevond zich 0.0007 gr., dat te zamen maakt 0.1354 gr. + 0.0007 = 0.1361 gr. zilverbioxyde. Bij gevolg bedraagt de som aan bioxyde en zwavelzuur zilver:

zilverbioxyde	0.1361 gr.
zwavelzuur zilver	0.0891
	<hr/>
	0.2252 gr.

zijnde de som van  $x Ag_2 O_2 + y S O_4 Ag_2$  van het product van electrolyse, dat is voor te stellen door de formule:  $x Ag_2 O_2$ ,  $y (S O_4. z O. Ag_2)$ . En door het verschil te nemen van deze hoeveelheid en die der oorspronkelijke stof:

0.2342 gr.	der stof aanvankelijk
0.2252	zilverbioxyde + zwavelzuur zilver
<hr/>	
0.009	gr.

moet dit naar de gegeven formule de hoeveelheid „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” voorstellen (zij dit 3.84 p.c.) van het oxy-zwavelzuur zilver:  $S O_4. z O. Ag_2$ , verondersteld altijd, dat water geen bestanddeel uitmaakt van de oorspronkelijke stof (namelijk van het peroxy-zwavelzuur zilver); zie later.

Het is duidelijk, dat de som van zilverbioxyde en zwavelzuur zilver met genoemde zuurstof zamen uitmaken de oorspronkelijke stof, namelijk:  $x Ag_2 O_2. y (S O_4. z O. Ag_2)$ . Alleen zou de aanwezigheid van water leiden tot een ander besluit, en wel in de eerste plaats met betrekking tot de waarde van den coëfficiënt  $z$ , van  $z O$ . Om de ontstane produkten zooveel mogelijk te volgen, werd de hoeveelheid van 0.0891 gr. (zie vroeger) met *water* behandeld *bij gewone temperatuur*, ten einde zoo weinig mogelijk zilverbioxyde op te lossen, en dientengevolge de bepaling van zwavelzuur zilver nauwkeuriger te doen zijn. Achtereenvolgens werd thans gevonden:

	zwavelzuur zilver.	te zamen.
1 <sup>ste</sup> maal	0.0854 gr.	0.0854 gr.
2	0.003	0.0884
3	0.0004	0.0888
4	0	0.0888

De massa vertoonde hier en daar zwarte stippen, maar meer niet, wel als gevolg der aanwezigheid van zilverbioxyde, in oplossing getreden, en dat vooral, toen er weinig zwavelzuur zilver in oplossing kwam; daardoor was de massa aanvankelijk om zoo te zeggen, kleur-



loos. Er is verondersteld, dat het zilverbioxyde niet ten deele was omgezet in monoxyde  $Ag_2 O$ , dat trouwens eerst zou kunnen blijken door een bijzondere studie in dien zin. Maar, zooals men ziet, is het verschil zeer gering, namelijk bedraagt dit 0.0891 gr. — 0.0888 gr. = 0.0003 gr. en dit verschil zou ten deele een verklaring kunnen vinden in de geringe hoeveelheid aan een zwarte stof (zij deze 0.0006 gr.), die hechtte aan den wand van het vat, en door water bij gewone temperatuur niet was te verwijderen (zie een weinig vroeger).

Ten einde de ontledingsprodukten nog meer te volgen, werd gezegde massa van zwavelzuur zilver behandeld met zeer verdund salpeterzuur (aanvankelijk werd water bijgedaan, en vervolgens een weinig van dit zuur), en op een waterbad ingedampt. Er bleef thans terug 0.0897 gr., dus een verschil gevende van 0.0009 gr. en de bewerking herhalende, werd gevonden 0.0898 gr., of een verschil van slechts 0.0001 gr..

Na oxydatie van de geringe hoeveelheid zwarte stof die aan den wand hechtte, namelijk die van 0.0006 gr., met verdund salpeterzuur, bleef na verdampen terug 0.0009 gr. en de bewerking herhalende 0.001 gr., dat noodwendig salpeterzuur zilver was. Het eerste verschil boven gegeven, zij dit van 0.0009 gr. + 0.0001 gr. = 0.001 gr., heeft betrekking op de omzetting van zilver-bioxyde (mogelijk is het lichaam  $Ag_2 O$ ) in zilvernitraat ( $2 NO_3 Ag$ ). De natuur der zwarte stof die hechtte aan den wand, namelijk in hoeveelheid bedragende 0.0006 gr., is onbekend.

Om zich eenig denkbeeld te vormen met betrekking tot de samenstelling van het zwarte product van electrolyse, namelijk van het peroxy-zwavelzuur zilver, kan men beginnen met aan te nemen, dat:

0.2342 gr.	oorspronkelijke stof
0.009	„gemakkelijk vrijkomende zuurstof” van het $SO_4. zO Ag_2$ .
0.2252 gr.	zilverbioxyde + zwavelzuur zilver (verondersteld afwezigheid van $SO_5 Ag_2$ , enz.).

Neemt men 0.0888 gr. voor het *zwavelzuur zilver* (dat, alhoewel zeer weinig, iets te hoog zal zijn), dan wordt verkregen voor *zilverbioxyde* 0.2252 gr. — 0.0888 gr. = 0.1364 gr. (dat dus een weinig te laag zal zijn). Bij berekening der verhouding van zwavelzuur zilver en de  $zO$  van  $SO_4. zO. Ag_2$ , wordt gevonden ( $SO_4 Ag_2 = 311.14$ ):

0.0888 : 311.14 = 0.009 :  $x$ ; voor  $x = 31.53$ , terwijl  $15.96 \times 2 = 31.92$  ( $O = 15.96$ ). Of hetzelfde verrichtende met betrekking tot zilverbioxyde ( $Ag_2 O_2 = 247.24$ ) heeft men  $0.1364 : 247.24 = 0.009 : x$ ; zijnde  $x = 16.31$  (inplaats van 15.96). Dus zouden er zijn 2  $O$  op  $SO_4 Ag_2$ , en derhalve het oxy-zwavelzuur zilver zijn  $SO_4 \cdot 2 O \cdot Ag_2$ ; en er zou wezen 1  $O$  op  $Ag_2 O_2$ , namelijk gemakkelijk vrijkomende zuurstof van oxy-zwavelzuur zilver ( $SO_4 \cdot 2 O \cdot Ag_2$ ), zoodat de formule van peroxy-zwavelzuur zilver ( $x Ag_2 O_2, y (SO_4 z O \cdot Ag_2)$ ) zou zijn  $2 Ag_2 O_2 \cdot SO_4 \cdot 2 O \cdot Ag_2$  (want 1  $O$  op  $Ag_2 O_2$  maakt  $2 Ag_2 O_2$  voor 2  $O$ ). Dit komt overeen met het quotient, dat ontstaat bij deeling van de hoeveelheid zilverbioxyde door die van zwavelzuur zilver zij dit:

$$\frac{0.1364}{0.0888} = 1.55, \text{ terwijl de verhouding:}$$

$$\frac{2 \times 247.24}{311.14} = 1.59 \text{ is } (SO_4 Ag_2 = 311.14; Ag_2 O_2 = 247.24).$$

Overigens zal later blijken, dat de hoeveelheid „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” grooter is dan in het geval, hetwelk ons bezighoudt.

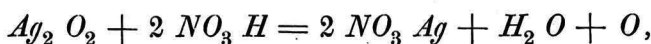
Tevens zullen de uitkomsten worden gegeven der analyse van *Bereiding N° 10*, alhoewel van minder beteekenis, en dat wel, ten einde den weg te leeren kennen, die moet worden gevolgd, zal men een meer zuiver product bekomen. En toch werd onder genoegzaam dezelfde omstandigheden gewerkt. Zoo werd uitgegaan van een half-verzadigde oplossing; de oplossing werd op dezelfde manier geneutraliseerd, enz. De duur der bereiding was die van één dag (dag en nacht), en achtereenvolgens; maar dat nam niet weg, dat de neutralisatie te wenschen overliet, zoodat men dit in een volgende bereiding trachtte te verbeteren. Het product werd overigens op dezelfde wijze gewasschen enz. De hoeveelheid bedroeg die van 0.2186 gr., zich bevindende in een reageerbuisje. Water werd toegevoegd, aanvankelijk verhit bij  $45^\circ$ , daarna bij  $55^\circ$ — $65^\circ$ , en eindelijk bij  $70^\circ$ — $80^\circ$ , bij welke temperatuur geen zuurstof meer vrijkwam, zijnde alles te zamen ongeveer twee uur. Er bleef terug 0.2124 gr. aan stof (mengsel), dit geeft voor de zuurstof van het  $SO_4 \cdot z O \cdot Ag_2 : 0.2186 \text{ gr.} - 0.2124 \text{ gr.} = 0.0062 \text{ gr.}$  (altijd verondersteld, dat de oorspronkelijke stof geen water bevat), dus minder dan in *Bereiding N° 9*.

De hoeveelheid van 0.2124 gr., te beschouwen als een mengsel van zilverbioxyde en zwavelzuur zilver (zie vroeger), werd behandeld met water, verhit op een waterbad, en eenig salpeterzuur toege-

voegd (de reageerbuis is, als naar gewoonte voorzien van een trechtertje aan het einde toegesmolten). Er komt zuurstof vrij, en ten slotte wordt de buis geplaatst in een vacuum-exsiccator (met zwavelzuur en ongebluschte kalk); bleef terug 0.2666 gr., namelijk van een mengsel van *zilvernitraat* en *zwavelzuur zilver*. Het is duidelijk, dat de hoeveelheid zwavelzuur zilver dezelfde moet wezen in 0.2666 gr. als in 0.2124 gr. (zie vroeger), omdat aanvankelijk alleen zuurstof was vrij gemaakt van  $SO_4 \cdot zO \cdot Ag_2$  (er wordt verondersteld, dat  $SO_4 \cdot zO \cdot Ag_2$  wordt ontleed tot  $SO_4 Ag_2$ ), dus heeft men:

$$\begin{array}{r} 0.2666 \text{ gr. zwavelzuur zilver} + \text{salpeterzuur zilver} \\ 0.2124 \quad \text{zwavelzuur zilver} + \text{zilverbioxyde} \end{array}$$

0.0542 gr. als verschil ten gevolge der omzetting van *zilverbioxyde* in *salpeterzuur zilver*. Hieruit nu laat zich berekenen de hoeveelheid *zilverbioxyde*, want men heeft de vergelijking:



en bij gevolg:

$$\begin{aligned} 2 NO_3 Ag - Ag_2 O_2 &= 2 \times 169.55 - 247.24 = \\ &339.1 - 247.24 = 91.86 \end{aligned}$$

en in ons geval:

$$\begin{array}{r} \text{verschil} \quad \text{zilverbioxyde} \\ 91.86 : 0.0542 = 247.24 : x, \end{array}$$

dat geeft  $x = 0.1458$  gr. voor het *zilverbioxyde* aanwezig in het mengsel van 0.2124 gr., zoodat de hoeveelheid *zwavelzuur zilver* bedraagt  $0.2124 \text{ gr.} - 0.1458 \text{ gr.} = 0.0666 \text{ gr.}$  of:

$$\begin{array}{r} 0.1458 \text{ gr. zilverbioxyde} \\ 0.0666 \quad \text{zwavelzuur zilver} \\ \hline 0.2124 \text{ gr.} \end{array}$$

En de samenstelling in haar geheel zou dan zijn:

$$\begin{array}{r} 0.1458 \text{ gr. zilverbioxyde} \\ 0.0666 \quad \text{zwavelzuur zilver} \\ 0.0062 \quad \text{„gemakkelijk vrijkomende zuurstof”} \\ \hline 0.2186 \text{ gr. der oorspronkelijke stof.} \end{array}$$

Maar het gehalte aan zilverbioxyde is tevens langs een meer directen weg bepaald, door bepaling van zilvernitraat (en van het zwavelzuur zilver) van gezegd mengsel, het behandelende met abs. alcohol, dat achtereenvolgens gaf:

	salpeterzuur zilver.	te zamen.
1 <sup>ste</sup> maal	0.089 gr.	0.089 gr.
2	0.0597	0.1487
3	0.0401	0.1888
4	0.0041	0.1929
5	0.0002	0.1931
6	0.0002	0.1933

en zulks van 0.2666 gr. van het mengsel; dus blijft 0.2666 gr. — 0.1933 gr. = 0.0733 gr. in de reageerbuis (zooals bleek het geval te zijn) aan *zwavelzuur zilver*.

Berekent men uit het *gevonden* salpeterzuur zilver (zie boven) het zilverbioxyde, daarmede overeenkomende, dan wordt gevonden ( $2 N O_3 Ag = 2 \times 169.55 = 339.1$ ;  $Ag_2 O_2 = 247.24$ ):

$$\begin{array}{l} \text{salpeterzuur zilver.} \quad \text{zilverbioxyde.} \\ 339.1 : 0.1933 = 247.24 : x \end{array}$$

voor  $x = 0.1409$  gr. bioxyde, dat dus een verschil oplevert van 0.1458 gr. — 0.1409 gr. = 0.0049 gr. met de eerst medegedeelde berekening, uitgaande namelijk van het verschil in gewicht vóór en na behandeling met salpeterzuur (zie vroeger). Men kan niet veronderstellen, dat eenig bioxyde is herleid tot oxyde ( $Ag_2 O$ ), en daardoor dit verschil betrekkelijk zoo groot is, want dit zou te weinig bioxyde geven in plaats van te veel. In ieder geval kan voor 0.1409 gr. een wijziging gebracht worden in de zuurstof, die dientengevolge wordt 0.0044 gr.. En de samenstelling zou derhalve zijn:

0.1409 gr.	zilverbioxyde
0.0733	zwavelzuur zilver
0.0044	„gemakkelijk vrijkomende zuurstof” van het $S O_4$ .
	$z O. Ag_2$
<hr/>	
0.2186 gr..	

Men kan zich nog niet uitlaten op dit oogenblik wat betreft de scheiding met alcohol, daar tot nog toe alleen de bepaling van

zilvernitraat als zoodanig met alcohol is nagegaan. De bepaling van gezegd verschil vóór en na behandeling met salpeterzuur is trouwens hoogst waarschijnlijk zeer nauwkeurig, en een gedeeltelijke ontleding van zilverbioxyde in oxyde ook in strijd met hetgeen het peroxy-salpeterzuur zilver leerde. Voor 't oogenblik ten minste heeft men meer vertrouwen in gezegd verschil in gewicht, ook omdat de hoeveelheid stof betrekkelijk te gering was, en om andere redenen, thans niet te behandelen. En in dat geval wordt gevonden voor de verhouding van  $SO_4 Ag_2$  en  $O$  van  $SO_4 \cdot zO \cdot Ag_2$  ( $SO_4 Ag_2 = 311.14$ ):

$$0.0666 : 0.0062 = 311.14 : x,$$

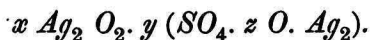
dus  $x = 28.96$ . De hoeveelheid zuurstof verschilt dan van  $2 O$ , zij dit  $31.92 (2 O) - 28.96 = 2.96$ . Bijzonderheden betreffende de analyse der stof zullen overigens later uitvoerig worden behandeld. De uitkomst is bijgevolg, dat de verhouding van  $O$  en  $SO_4 Ag_2$  veeleer die is van  $2 O$  en  $SO_4 Ag_2$  dan van  $1 O$  en  $SO_4 Ag_2$ , zooals dit zelfs het geval is met Bereiding N°. 8, terwijl die van N°. 9 genoegzaam daaraan beantwoordt. Overigens zal later blijken, dat daarmee nog niet het maximum is bereikt, hetwelk de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” van het  $SO_4 \cdot zO \cdot Ag_2$  kan hebben.

Uit de analyse der laatste produkten volgt vrij duidelijk, dat de zuiverheid te wenschen overlaat, en de oorzaak daarvan is blijkbaar te zoeken in het feit, dat de oplossing bij electrolyse te veel vrij zuur bevat, en daarop vooral dient gelet te worden. Het groote bezwaar is gelegen, zooals reeds gezegd, in de betrekkelijke geringe oplosbaarheid van zwavelzuur zilver, en dan is men nog genoodzaakt, de verzadigde oplossing te verdunnen met een gelijke maat water, ten einde het afzetten van zwavelzuur zilver als zoodanig te voorkomen in het product van electrolyse. En in de produkten tot nog toe onderzocht, is dit desnietteenstaande toch nog wellicht het geval, en het zal bezwaarlijk gaan, dit geheel te ontgaan, aangezien een half verzadigde oplossing betrekkelijk meer vrij zuur kan doen ontstaan, dat juist aanleiding geeft tot de vorming van zwavelzuur zilver uit het product van electrolyse (om niet te gewagen van de zelfontleding, waaraan het product onderhevig is).

*Meer afdoende uitkomsten.*

Uit het medegedeelde blijkt met eenige waarschijnlijkheid, dat

*peroxy-zwavelzuur zilver* is samengesteld uit zilverbioxyde ( $Ag_2 O_2$ ) met een oxy-zwavelzuur zilver, zij dit  $SO_4 \cdot z O, Ag_2$ , bijgevolg terug te geven door de formule:



Laat men voor 't oogenblik ter zijde de waarden van  $x$  en van  $y$  (volgens de analyse van Bereiding N°. 8, maar vooral die van N°. 9, zou de verhouding van  $x : y$  die zijn van 2 : 1; naar de analyse van N°. 10 veeleer die van 5 : 2), zoo schijnt het *oxy-zwavelzuur zilver* als waarde voor  $z$  te hebben als *minimum* 2, en in dat geval derhalve terug te geven door:  $SO_4 \cdot 2 O \cdot Ag_2$ , en dientengevolge aan te nemen het bestaan van een zuur  $SO_2 \cdot 2 O \cdot 2 OH$  (=  $SO_4 \cdot 2 O H$ ), zij dit een *dioxy-zwavelzuur*. Later zal blijken, dat de waarde 2 voor  $z$  *niet* is te beschouwen als het maximum uit te drukken, zooals reeds gezegd.

Uit het medegedeelde volgt daarenboven, dat een meer afdoende neutralisatie zeer waarschijnlijk aanleiding zou geven tot een zuiverder electrolytisch product. Ook wordt een grootere hoeveelheid stof vereischt ter analyse, dat meer tijd vordert voor iedere bereiding. En eindelijk moet gewerkt worden onder meer of min verschillende omstandigheden, vooral wat de *concentratie* der oplossing aangaat, ten einde eenige contrôle te hebben betreffende de samenstelling van het product als chemisch individu. Daarom heeft men de bereiding één dag (dag en nacht) langer laten duren dan de vorige, tot een zekere grens, dat een verschil te weegbrengt in de concentratie, hetwelk evenwel betrekkelijk niet zeer groot is (in zoverre, als de grootste hoeveelheid stof zich in de twee eerste dagen heeft afgezet).

Voegen we er nog bij, dat men zich heeft laten leiden door de gedachte, die zich als van zelve voordoet, dat een *maximum* van „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” van oxy-zwavelzuur zilver  $SO_4 \cdot z O \cdot Ag_2$  beantwoordt aan een *maximum* van zuiverheid. Het lichaam toch in kwestie, namelijk het peroxy-zwavelzuur zilver, is onderhevig aan *zelfontleding*; en aangezien er nog al kans is, dat het electrolytisch product een weinig zwavelzuur zilver bevat (als onzuiverheid), is er dus tweevoudige aanleiding, om de genoemde „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” tot een *minimum* te herleiden.

*Over een wijziging gebracht in de bereiding van het electrolytische lichaam.* Deze is van hoogst eenvoudige natuur, maar toch van betrekkelijk veel invloed op de samenstelling van het

product, wat betreft de scheikundige zuiverheid (zie de analyses). Zij bestaat slechts daarin, dat *een kleine trechter* wordt geplaatst in den grooten trechter op een *glazen driehoek*, gezet op het filtrum van den grooten trechter (ten deele gevuld met koolzuur zilver). Het doel er van kan duidelijk wezen, en bestaat daarin, de oplossing (die zuur is geworden door electrolyse) te noodzaken zooveel mogelijk, in aanraking te komen met koolzuur zilver ten einde *geneutraliseerd te worden*, welk zilverzout vooral het onderste gedeelte vult van het filtrum van den grooten trechter; en de kleine trechter staat van onderen geheel in het koolzuur zilver (terwijl de zure oplossing uit de kleine schroef van Archimedes komt te vallen in den kleinen trechter). Maar in den regel is de weêrstand in 't begin te groot voor de zure oplossing (die in de groote platinaschaal moet terugvloeien), en dientengevolge zou de kleine trechter overloopen en vervolgens de groote trechter; door evenwel den kleinen trechter bij den aanvang nu en dan een weinig op te ligten, wordt dit bezwaar ontgaan (zekerheidshalve wordt onder den grooten trechter een reservoir geplaatst). Het is overigens duidelijk, dat de snelheid van het uurwerk binnen zekere grenzen is te regelen met de windvleugels (zie pag. 17).

Een tweede wijziging, die meer betrekking heeft op de methode van analyseeren, is deze, dat het product van electrolyse na wasschen (in het glazen schaalje, waarin het was afgezet), wordt overgebracht op een *horologeglas*, om daarna geplaatst te worden onder een vacuum-exsiccator (met zwavelzuur en natrium), en ten slotte gewogen onder bekende omstandigheden (met een ander horologeglas er op, gebruik makende van een koperen klem); en eindelijk onder een gewonen exsiccator wordt gezet (met zwavelzuur en natrium). Als het gewicht onveranderd is, wordt de stof overgedaan in een reageerbuis. In 't begin werd gebruik gemaakt van een gewone reageerbuis, later van een dergelijke buis van groote afmetingen, in alle gevallen voorzien van een kleinen trechter bij den hals toegesmolten, en vóór de weging geruimen tijd te plaatsen in de gewone atmosferische omgeving (daarenboven omgeven met filtreerpapier, ten einde het geheel te vrijwaren voor stof).

*Uitkomsten der analyses van de Bereidingen N° 11, N° 12, N° 13, N° 14, N° 15, N° 16, N° 17 en N° 18. Analyse van Bereiding N° 11.* Nadat het gewicht der stof op het horologeglas was gebleken constant te zijn, bedroeg dit 0.8884 gr., zijnde een product van *twee* dagen electrolyse (dag en nacht), dus betrekkelijk veel meer dan dit bedraagt voor één dag (dag en nacht);



te verklaren door het feit, dat het lichaam aan de anode afgezet, zelf de rol vervult van anode, die dus in grootte toeneemt, naarmate het afzetsel vermeerderd, aangezien dit een vrij goede geleider is van electriciteit.

De stof werd overgebracht in een kleine reageerbuis, deze geplaatst in een vacuum-exsiccator (met zwavelzuur en natrium), en gewogen, terwijl deze bewerkingen werden herhaald, tot het gewicht constant was, dat der stof bedragende 0.8398 gr.. Vervolgens werd water toegevoegd, verhit in een waterbad, eerst bij 60°—70° (en wel zoolang als nog zuurstof vrijkwam), daarna bij 70°—80°, ten einde zeker te kunnen zijn van een volkomen ontleding, te weten van het oxy-zwavelzuur zilver  $SO_4 \cdot zO \cdot Ag_2$ , dat eenige dagen vordert. Na geplaatst te zijn geweest in een vacuum-exsiccator, bedroeg het terugblijvende 0.8006 gr., bij gevolg een verlies gevende met de oorspronkelijke stof van 0.8398 gr. — 0.8006 gr. = 0.0392 gr. of 4.67 proc. (eigentlich 4.667 p. c.). Behandeld met water en een weinig salpeterzuur (dit laatste van tijd tot tijd bijgevoegd), eerst verhit bij 60°—70°, daarna bij 70°—80° en 80°—90° (en dat gedurende vele dagen), werd de buis geplaatst in een vacuum-exsiccator (met zwavelzuur en kalk). Er bleef terug 0.9941 gr., bij gevolg is het verschil in gewicht vóór en na behandeling met salpeterzuur: 0.9941 gr. — 0.8006 gr. = 0.1935 gr.. Het gehalte van zilverbioxyde ( $Ag_2 O_2$ ) naar dit verschil berekend (zie pag. 23), beantwoordt aan:

$$\begin{array}{r} \text{verschil} \qquad \qquad \text{bioxyde} \\ 91.86 : 0.1955 = 247.24 : x, \end{array}$$

zij  $x = 0.5208$  gr. zilverbioxyde ( $Ag_2 O_2$ ). Nu bestaat de hoeveelheid van 0.8006 gr. (zie boven) uit een mengsel van zilverbioxyde en zwavelzuur zilver (altijd verondersteld, dat alle „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” van het oxy-zwavelzuur zilver  $SO_4 \cdot zO \cdot Ag_2$  is uitgedreven), dus zou het gehalte wezen aan *zwavelzuur zilver*: 0.8006 gr. — 0.5208 gr. = 0.2798 gr.. En de samenstelling zou dan naar deze gegevens zijn:

0.0392 gr.	„gemakkelijk vrijkomende zuurstof”
0.5208	zilverbioxyde
0.2798	zwavelzuur zilver
0.8398 gr.	oorspronkelijke stof.

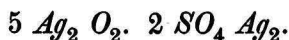
Voor de verhouding van zilverbioxyde en zwavelzuur zilver, vindt men bij gevolg:



$$\frac{0.5208}{0.2798} = 1.86, \text{ dat dus doet denken aan de verhouding:}$$

$$\frac{5 \text{ Ag}_2 \text{ O}_2}{2 \text{ SO}_4 \text{ Ag}_2} = \frac{5 \times 247.24}{2 \times 311.14} = 1.98. \text{ Het product van}$$

electrolyse kan zeer wel een weinig vrij zwavelzuur zilver bevatten (en dat zonder vrij zilverbioxyde), in welk geval het quotient kleiner wordt dan met de theorie overeenkomt. Wat betreft de aanwezigheid van vrij zilverbioxyde, de kans daartoe is betrekkelijk gering, in aanmerking genomen, dat het zeer gemakkelijk wordt ontleed in een oplossing, die betrekkelijk arm is aan vrij zwavelzuur, daarentegen wordt het zwavelzuur zilver moeielijk geëlimineerd, als gevolg der geringe oplosbaarheid. De verhouding zou derhalve die zijn van:



En er blijft dan over, de verhouding te bepalen tusschen  $\text{SO}_4 \text{ Ag}_2$  en  $z\text{O}$  van het oxy-zwavelzuur zilver:  $\text{SO}_4 \cdot z\text{O} \cdot \text{Ag}_2$ . Nu heeft men ( $\text{SO}_4 \text{ Ag}_2 = 311.14$ ):

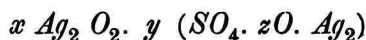
zwavelzuur zilver	„gemakkelijk vrijkomende zuurstof”
0.2798 : 311.14	= 0.0392 : $x$

$x = 43.08$  zuurstof op 1  $\text{SO}_4 \text{ Ag}_2 = 311.14$ . En men heeft  $15.96 \times 2 = 31.92 = 2 \text{ O}$ , en  $15.96 \times 3 = 47.88 = 3 \text{ O}$ , terwijl  $43.58 - 31.92 = 10.66$ , en  $47.88 - 43.58 = 4.3$ , derhalve nadert de waarde meer tot  $z = 3$  dan tot  $z = 2$ ; of anders gezegd, is de formule veel meer  $\text{SO}_4 \cdot 3 \text{ O} \cdot \text{Ag}_2$  dan  $\text{SO}_4 \cdot 2 \text{ O} \cdot \text{Ag}_2$ . En de geheele formule zou kunnen zijn:  $5 \text{ Ag}_2 \text{ O}_2 \cdot 2 (\text{SO}_4 \cdot 3 \text{ O} \cdot \text{Ag}_2)$ , of wat hetzelfde is:  $5 \text{ Ag}_2 \text{ O}_2 \cdot 2 \text{ SO}_7 \text{ Ag}_2$ . Maar, zooals reeds gezegd, is het gehalte aan zwavelzuur zilver waarschijnlijk wat te hoog aangeslagen, dat van invloed zal zijn op de verhouding tusschen zwavelzuur zilver en „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (van  $\text{SO}_4 \cdot z\text{O} \cdot \text{Ag}_2$ ). En om dien invloed te leeren kennen, is de waarde berekend van  $x$  in:  $\frac{0.5208}{x} = 1.98$  (zie hierboven), gevende  $x = 0.263$ , terwijl men heeft:

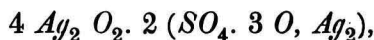
zwavelzuur zilver	„gemakkelijk vrijkomende zuurstof”
0.263 : 311.14	= 0.0392 : $x$

$x = 47.13$  zuurstof, inplaats van 47.88, gelijk de theorie verlangt voor 3  $O$ . Of anders uitgedrukt, berekent men het zwavelzuur zilver op het *zilverbioxyde* voor de verhouding  $5 Ag_2 O_2 \cdot 2 SO_4 Ag_2$ , dan stemt de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” genoegzaam overeen met de formule:  $SO_4 \cdot 3 O \cdot Ag_2$ .

Mogelijk bevat het electrolytische produkt zwavelzuur zilver en zilverbioxyde, hetzij het eerste of het laatste, hetzij beiden te gelijk. En in geval van vrij zilverbioxyde, zou daarvan het gevolg geen ander kunnen zijn, dan den coëfficiënt  $x$  van het bioxyde grooter te maken, het zij van:



en dan is tevens het verschil grooter in gewicht vóór en na behandeling met salpeterzuur (zie vroeger). In ieder geval is het mogelijk, dat  $x$  is bijv. 4 in plaats van 5, zoodat de formule wordt:



dat hetzelfde is als:



dat zeer veel eenvoudiger zou wezen; maar de verkregen numerieke waarden beantwoorden daaraan nu eenmaal niet, en daarom is alles gezegd.

Ter contrôle der berekening zou de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” van het  $SO_4 \cdot z O \cdot Ag_2$  kunnen bepaald worden (zij dit langs indirecten weg) met betrekking tot zilverbioxyde ( $Ag_2 O_2$ ); ook, om te weten, of er vrij zilverbioxyde voorhanden is (dus als verontreiniging), ten minste met meer of minder waarschijnlijkheid. Schrijven we daartoe de verhouding:

zilverbioxyde	„gemakkelijk vrijkomende zuurstof”
$0.5208 : 247.24$	$= 0.0392 : x$

dat geeft  $x = 18.6$  ( $O = 15.96$ ), dus is er te veel zuurstof voor de formule:



en te weinig zuurstof voor de formule:



dat leidt tot de formule (op pag. 30 is in hoofdzaak hetzelfde gezegd):



want er is gevonden:

„gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (van $SO_4 \cdot z O \cdot Ag_2$ )	theoret. samenstelling
zilverbioxyde	4.67
zwavelzuur zilver	4.90
	62.01
	63.26
	33.32
	31.84
	<hr/>
	100
	<hr/>
	100
	<hr/>

Voegen we er aan toe ter vergelijking de samenstelling, die overeenkomt met de formule  $5 Ag_2 O_2 \cdot 2 (SO_4 \cdot 2 O \cdot Ag_2)$ :

„gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (van $SO_4 \cdot z O \cdot Ag_2$ )	
zilverbioxyde	3.32
zwavelzuur zilver	64.30
	32.38
	<hr/>
	100.
	<hr/>

Er wordt aangenomen, als overeenkomende met de werkelijkheid, dat het *maximum* aan „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” beantwoordt aan een *maximum van zuiverheid* van het peroxy-zwavelzuur-zilver (zij dit  $x Ag_2 O_2 \cdot y (SO_4 \cdot z O \cdot Ag_2)$ ). In de eerste plaats toch, is dit lichaam onderhevig aan zelfontleding, en de aanwezigheid zoowel van zwavelzuur zilver als van zilverbioxyde, als bijkomende bestanddeelen van het electrolytische product, doet dit verminderen. En uit de numerique uitkomsten volgt meer of min (zij deze verkregen langs indirecten of directen weg), dat het product van Bereiding N° 11 een weinig zwavelzuur zilver bevat als verontreiniging, zonder zilverbioxyde (zie overigens later). Maar men wil nog andere gegevens doen kennen van Bereiding N° 11. Vooraf evenwel, wenschte men nog even te doen opmerken, dat is aangenomen, dat de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” van oxy-zwavelzuur zilver ( $SO_4 \cdot z O \cdot Ag_2$ ), niet reageert op de zuurstof van het zilverbioxyde, namelijk bij verhitting met *water*. Men steunt dienaangaande op

de analyse <sup>1)</sup> van zilverbioxyde (afgeleid van paroxy-zwavelzuur zilver), en op de ervaring opgedaan met betrekking tot de zuiverheid van het zilverbioxyde afgeleid van peroxy-salpeterzuur zilver (zij dit:  $3 Ag_2 O_2 \cdot NO_5 Ag_2$ ).

De analytische gegevens van Bereiding N<sup>o</sup>. 11 werden thans vermeerderd, door het mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur zilver (zie hierboven, de hoeveelheid van 0.8006 gr.) te behandelen met abs. alcohol (bij gewone temperatuur), dat achtereenvolgens gaf:

	salpeterzuur zilver.	te zamen :
1 <sup>ste</sup> maal	0.1213 gr.	0.1213 gr.
2	0.0789	0.2002
3	0.0875	0.2877
4	0.0876	0.3753
5	0.0713	0.4466
6	0.089	0.5356
7	0.084	0.6196
8	0.0566	0.6762
9	0.0365	0.7127
10	0.0035	0.7162
11	— 0.0001	0.7161

Na geplaatst te zijn geweest in een vacuum-exsiccator, werd dit herleid tot 0.7155 gr. (in plaats van 0.7161 gr.), zoodat het gehalte aan *zwavelzuur zilver* dan wordt:  $0.9941 \text{ gr.} - 0.7155 \text{ gr.} = 0.2786 \text{ gr.}$  zwavelzuur zilver, in plaats van 0.2798 gr. (vroeger gevonden door uit te gaan van het verschil in gewicht, voor en na behandeling met verdund salpeterzuur), dus een verschil gevende van  $0.2798 \text{ gr.} - 0.2786 \text{ gr.} = 0.0012 \text{ gr.}$ . Uit deze overeenstemming volgt wel met genoegzame zekerheid, dat gezegd mengsel van zilverbioxyde en zwavelzuur zilver geen noemenswaardige hoeveelheid zilveroxyde ( $Ag_2 O$ ) zal bevatten; dit toch zou een *te laag* gehalte aan zilverbioxyde hebben opgeleverd, en bij gevolg een *te hoog* gehalte aan *zwavelzuur zilver* (zie de berekening vroeger, uitgaande van het verschil in gewicht, vóór en na behandeling met salpeterzuur).

Het terugblijvende (zie boven, na behandeling met alcohol) bedroeg 0.282 gr., zij dit *zwavelzuur zilver*, dus thans bepaald op

<sup>1)</sup> Zie deze Verhandeling pag. 12.

*directen* weg, dat 33.57 proc. geeft in plaats van 33.22 proc. (langs *indirecten* weg).

Men heeft daarenboven:

	gevonden langs <i>directen</i> weg:
salpeterzuur zilver	0.7155 gr.
zwavelzuur zilver	0.282
	som 0.9975 gr.

in plaats van 0.9941 gr. (zie boven). Het geringe surplus toont voldoende aan, dat van het een of ander moet zijn teruggehouden, aangezien de som een verschil aangeeft, dat veeleer in omgekeerden zin had moeten uitvallen (te weten, dat de som wat minder bedroeg). Het salpeterzuur zilver, namelijk de hoeveelheid van 0.7155 gr., werd, gekleurd zijnde, behandeld met verdund salpeterzuur, waarbij evenwel het gewicht onveranderd bleef (derhalve 0.7155 gr.).

De uitkomst der bepalingen, en tevens van beschouwingen van verschillenden aard, is bijgevolg in 't belang der *indirecte* methode van analyse (door de stof namelijk eerst te verhitten met water, en daarna met verdund salpeterzuur), die bij uitnemendheid eenvoudig is, en waarschijnlijk in dezelfde mate nauwkeurig.

Voegen we hieraan ten slotte toe, dat in de bepalingen gebruik werd gemaakt van vacuum-exsiccatoren (hetzij met zwavelzuur, of ook met kalk, of natrium, al naar het geval, dat zich voordeed).

*Bereiding N° 12.* De hoeveelheid stof bedroeg 0.97 gr., zijnde de opbrengst van drie dagen electrolyse (dag en nacht), niet mederekend de hoeveelheid, die bij wasschen met water verloren gaat. Dezelfde weg werd ongeveer gevolgd, als zulks het geval was met *Bereiding N° 11* (zie pag. 27). Na behandeling met *water* onder verwarming, en verwijdering van het water door verdampen, bleef terug 0.9247 gr., zij dus 0.97 gr. — 0.9247 gr. = 0.0453 gr. aan „gemakkelijk vrijkomende zuurstof”. Vervolgens behandeld met verdund *salpeterzuur* bleef na verdampen terug 1.1495 gr., dat derhalve een vermeerdering in gewicht doet kennen van 1.1495 gr. — 0.9247 gr. = 0.2248 gr.: En hieruit berekenende het gehalte aan zilverbioxyde, leidt dit tot 0.6049 gr. zilverbioxyde, waaruit dan volgt 0.9247 gr. — 0.6049 gr. = 0.3198 gr. voor het gehalte aan *zwavelzuur zilver*. Op 100 gew.-d. der zwarte stof geeft dit derhalve:

	5 $Ag_2 O_2$ , 2 ( $SO_4 \cdot 3 O Ag_2$ )	
„gemakkelijk vrijkomende zuurstof”	4.67	4.90
zilverbioxyde	62.36	63.26
zwavelzuur zilver	32.97	31.84
	100.	100.

Voor de verhouding van zilverbioxyde en zwavelzuur zilver wordt gevonden :

$$\frac{0.6049}{0.3198} = 1.89 \text{ (zie Bereiding No. 11).}$$

Het mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur zilver werd behandeld met abs. alcohol, en achtereenvolgens gevonden :

	salpeterzuur zilver.	te zamen :
1 <sup>ste</sup> maal	0.1325 gr.	0.1325 gr.
2	0.1127	0.2452
3	0.0876	0.3328
4	0.0887	0.4215
5	0.1086	0.5301
6	0.0911	0.6212
7	0.086	0.7072
8	0.0686	0.7758
9	0.0383	0.8141
10	0.012	0.8261
11	0.0012	0.8273
12	0	0.8273

Na geplaatst te zijn geweest onder een vacuum-exsiccator werd dit 0.8272 gr. (in plaats van 0.8273 gr.), dat, gekleurd zijnde, ter ontcleuring met salpeterzuur behandeld, werd herleid tot 0.8259 gr. (zijnde 0.8272 gr. — 0.8259 gr. = 0.0013 gr). Er bleef aan *zwavelzuur zilver* terug 0.3256 gr. (dus langs *directen* weg gevonden). Bij gevolg is gevonden :

	gevonden.
salpeterzuur zilver	0.8259 gr.
zwavelzuur zilver	0.3256
som	1.1515 gr.

dat een te veel oplevert (zie Bereiding N<sup>o</sup>. 11, pag. 27) van:

$$\begin{array}{r} 1.1515 \text{ gr. (som)} \\ 1.1495 \quad \text{(zie vroeger)} \\ \hline 0.002 \text{ gr..} \\ \hline \end{array}$$

Genoemde hoeveelheid van 0.3256 gr. *zwavelzuur zilver* (langs directen weg bepaald) komt overeen met 33.56 p.c. (zie vroeger 32.97 p.c. langs indirecten weg, zoowel gevonden als tevens berekend).

Uitgaande van het verschil in gewicht vóór en na behandeling met salpeterzuur, en hieruit berekenende het gehalte aan *zilverbioxyde*, laat zich *zwavelzuur zilver* indirect bepalen, zij dit 0.3198 gr. (zie pag. 33), dat op zijn beurt kan geven voor het salpeterzuur zilver (zie vroeger over het mengsel): 1.1495 gr. — 0.3198 gr. = 0.8297 gr. (zij dit gevonden en tevens berekend), hetgeen bij gevolg een verschil oplevert met het langs directen weg gevondene van: 0.8297 gr. — 0.8259 gr. (langs directen weg) = 0.0038 gr..

Het meeste vertrouwen blijft men nog schenken aan de uitkomsten langs indirecten weg gevonden, gecontroleerd, als vroeger, door uitkomsten langs directen weg verkregen, ten einde genoegzaam zeker te zijn van de beginselen, waarvan werd uitgegaan.

*Bereiding N<sup>o</sup> 13.* Dezelfde weg werd gevolgd, alleen verschilde de duur der electrolyse, die aanvankelijk vier dagen zou bedragen, maar ten slotte ongeveer vijf dagen innam (dag en nacht). Er had namelijk een interruptie plaats van ongeveer 8—10 uur, in den nacht tusschen den tweeden en derden dag, doordien het uurwerk ditmaal in gebreke was (uit het aantal windingen aan staal draad op den cylinder teruggebleven, laat zich ongeveer die tijd opmaken). Maar toch zou deze Bereiding, te beschouwen als te zijn mislukt, een leerzaam voorbeeld kunnen wezen, om den invloed te leeren kennen van een onvoldoende neutralisatie op de samenstelling van het product van electrolyse (de reactie als zoodanig doet vrij zwavelzuur optreden). Daarom werd op de gewone wijze (zie analyse van N<sup>o</sup> 11 en N<sup>o</sup> 12) te werk gegaan, en de zwarte stof met water verhit, om daarna het water te laten verdampen, dat een verschil opleverde met de oorspronkelijke hoeveelheid stof, zij deze 1.2087 gr., van 0.0473 gr. of 3.91 proc. aan „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” van het oxy-zwavelzuur zilver ( $SO_4. zO. Ag_2$ ), dat dan verschilt met N<sup>o</sup> 11 en N<sup>o</sup> 12 : 4.67 — 3.91 = 0.76 proc. aan deze zuurstof. Maar desniettemin staande

overtreft deze hoeveelheid zuurstof nog verre diegene, welke beantwoordt aan de formule:  $5 Ag_2 O_2 \cdot 2 (SO_4 \cdot 2 O \cdot Ag_2)$  die slechts 3.32 proc. bedraagt.

*Bereiding N° 14.* De wijze van bereiding was nog steeds dezelfde, terwijl de electrolyse vijf dagen achtereenvolgens (dag en nacht) aanhield. De hoeveelheid stof, na in een reageerbuisje te zijn gebracht, bedroeg 1.7048 gr.. Water werd toegevoegd, verhit, en het water verdampt (als altijd in een vacuum-exsiccator), waarna terugbleef 1.6271 gr. (van het mengsel van zilverbioxyde en zwavelzuur zilver) en bijgevolg werd uitgedreven 0.0777 gr. of 4.55 proc. aan „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (van het oxy-zwavelzuur zilver  $SO_4 \cdot 2 O \cdot Ag_2$ ). Deze massa nu werd met water behandeld bij gewone temperatuur, terwijl de oplossing (telkens werd ongeveer 10 c. c. water toegevoegd) werd ingedampt onder een vacuum-exsiccator, en achtereenvolgens gevonden:

	zwavelzuur zilver	te zamen	
1 <sup>ste</sup> maal	2	0.1173 gr.	0.1173 gr.
	3		
	4		
	5	0.1207	0.238
	6		
	7		
	8		
	9		
	10	0.2093	0.4473
	11		
	12		
	13		
	14	0.0867	0.534
	15		
	16		
	17	0.0627	0.5967
	18		

Te vervolgen.

*Bereiding N° 15.* De electrolyse hield zes dagen aan (dag en nacht), en bij gevolg ook ditmaal één dag langer dan de voorgaande Bereiding (zie Bereiding N° 11, N° 12 en N° 14), en dat met opzet (zie pag. 26). Er werd een kleine wijziging aangebracht,



daarin bestaande, dat de te onderzoeken stof werd gedaan in een *grootte* reageerbuis (met het doel, de stof met meer water te behandelen bij het verhitten, dat invloed zou kunnen uitoefenen op de wijze van ontleding. Het gewicht der stof bedroeg 1.8807 gr.. De *concentratie* <sup>1)</sup> der oplossing vóór en na electrolyse werd bepaald, ten einde zich een juist denkbeeld te kunnen vormen met betrekking tot de vermindering in concentratie als gevolg der electrolyse, ook met 't oog op andere Bereidingen. Die concentratie bedroeg 3.26 gr. op één liter der oplossing vóór de electrolyse en 2.34 gr. na electrolyse, namelijk aan zwavelzuur zilver. Na toevoeging van water bij de stof (in de grootte buis), verwarming en vervolgens indamping (in een vacuum-exsiccator), bleef terug 1.7997 gr. van het mengsel (zie bijv. N<sup>o</sup>. 14), dus bedraagt de vermindering in gewicht 0.081 gr. of 4.3 proc. „gemakkelijk vrijkomende zuurstof”. Men veronderstelt, dat de langere duur der electrolyse zich in omgekeerden zin begint te doen gelden (zie N<sup>o</sup> 11, N<sup>o</sup> 12 en N<sup>o</sup> 14).

Het terugblijvende werd met water behandeld bij gewone temperatuur (iedere maal met ongeveer 25 c. c.), terwijl na verdampen achtereenvolgens terug bleef aan zwavelzuur zilver:

	zwavelzuur zilver	te zamen
1 <sup>ste</sup>	maal 0.1097 gr.	0.1097 gr.
2		
3	0.4009	0.5106
4		
5		
6	0.1718	0.6924
7		
8	0.0321	0.7245
9	0.0034	0.7279
10	0.0024	0.7303
11	0.0017	0.732
12	0.0028	0.7348
13	0.002	0.7368
14	0.0017	0.7385
15	0.0024	0.7409
16	0.0027	0.7436
17	0.0021	0.7457
18	0.0031	0.7488

Te vervolgen.

<sup>1)</sup> Zie de „Dict. Chim., Wurtz,” art. „Argent” p. 371.

Zie Bereiding N° 14 (pag. 36), N° 9 (pag. 18) en N° 6 (pag. 11).

Gaat men uit van de formule  $5 Ag_2 O_2 \cdot 2 (SO_4 \cdot 3 O \cdot Ag_2)$  voor 't oogenblik, dan kan berekend worden, indien is gegeven het gehalte aan „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (zij dit 4.3 proc. voor het  $S O_4 \cdot 3 O \cdot Ag_2$ ), het betrekkelijk gehalte aan zilverbioxyde en *zwavelzuur zilver*, in dit geval dan bedragende:

„gemakkelijk vrijkomende zuurstof”	4.3 (zie pag. 37)
zilverbioxyde	55.51
zwavelzuur zilver	27.98
	<hr/>
	87.79
	<hr/>

Dit afgetrokken van 100 geeft  $100 - 87.79 = 12.21$  proc.. En veronderstellende, dat de oorspronkelijke stof *geen* vrij zilverbioxyde bevat, maar alleen vrij *zwavelzuur zilver* (zij dit 12.21 proc.), zou dit voor het totale gehalte aan zwavelzuur zilver bedragen:  $27.98 + 12.21 = 40.19$  proc., dat, in geval de formule juist is, dan moet beantwoorden aan het zwavelzuur zilver langs directen weg gevonden (zie pag. 37). Zooals blijkt, en trouwens duidelijk is, heeft een betrekkelijk klein verschil in gehalte aan „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” een betrekkelijk grooten invloed op het gehalte aan zilverbioxyde en *zwavelzuur zilver* tevens.

*Over eenige wijzigingen gebracht in den toestel* <sup>1)</sup>. Aangezien het was gebleken, dat de cylinder niet volkomen loodrecht geplaatst was op het uurwerk, werd deze opnieuw geplaatst en wel op een meer correcte wijze; vandaar een meer regelmatige beweging van den toestel, zoodat deze met een minimum van snelheid kon werken (namelijk met opstaande windvleugels). Onder die omstandigheden kan in 3 uur ongeveer 1 liter aan oplossing worden opgeheven, terwijl de toestel nagenoeg drie dagen achtereen (dag en nacht) vermag te werken.

Een andere wijziging van den toestel bestond daarin, om dezen voor het grootste gedeelte te omgeven met een kast (in hoofdzaak van glas, voor een klein deel van hout), waardoor de electroden konden gebracht worden; en dat, onder anderen, om stof te ontgaan van buiten (aangezien de proef vele dagen achtereenvolgens werd voortgezet).

<sup>1)</sup> Zie deze Verhandeling, pag. 17.

*Wijziging in de bereiding.* Bij wijze van proefneming, liet men de geneutraliseerde oplossing terugvloeien dicht bij de anode (in plaats van bij de kathode), met het doel, de grootste hoeveelheid van het zwavelzuur te neutraliseeren, vrijgemaakt (door electrolyse) bij de anode (waar het lichaam in kwestie wordt afgezet, en, als zijnde een goede geleider voor electriciteit de rol mede vervult van anode).

*Bereiding N° 16.* Deze geschiedde in den zoo even aangeduiden zin (zie boven), terwijl de electrolyse *vier* dagen werd aangehouden (dag en nacht), met een minimum van snelheid van den toestel. De bewerkingen waren overigens dezelfde (zie b. v. N° 15). De hoeveelheid stof ter analyse (gedaan in een groote reageerbuis), bedroeg 1.3153 gr.. Na verhitten met water en vervolgens verdampen van het water, bleef terug 1.2558 gr., dus een verschil gevende van 0.0595 gr., beantwoordende aan 4.52 proc. „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” van het oxy-zwavelzure zilver ( $SO_4. zO. Ag_2$ ).

*Bereiding N° 17.* Opnieuw werd bij de electrolyse de vroegere weg ingeslagen (zie b.v. N° 11), te weten, die, waarbij de geneutraliseerde oplossing terugkomt bij de kathode (in plaats van nabij de anode als in Bereiding N° 15) en dat met een snelheid van neutralisatie als het minimum beschouwd. Het product van electrolyse (van vier dagen) werd op de gewone wijze gewasschen, alleen werd betrekkelijk meer fijne stof daarbij verwijderd, zoodat het ter analyse terugblijvende bestond uit beter gevormde kristallen, en met schooner glans.

Na te zijn gedroogd, werd de stof gedaan in een V-buis, vooraf gewogen, terwijl de hoeveelheid stof bedroeg 1.3888 gr.. Gezegde buis maakt deel uit van den toestel, waarvan in vroegere Verhandelingen uitvoerig sprake was, met betrekking tot het product van electrolyse met zilvernitraat, b.v. met 't oog op de aanwezigheid of afwezigheid van *water*. Het was volstrekt noodig, hetzelfde te doen met het product van electrolyse van zwavelzuur zilver; want zonder die kennis, zou men bijkans altijd aarzelen met eenige formule aan te nemen. De uitkomsten zijn gegeven in denzelfden vorm als zulks vroeger <sup>1)</sup> geschiedde.

---

<sup>1)</sup> Zie de tweede Verh. Kon. Akad. v. W. (Eerste Sectie). Dl. V. N° 1, pag. 4.

Opgave der getalwaarden van de proef met Bereiding N°. 17, betrekkelijk de aanwezigheid of afwezigheid van water, en het totale gehalte aan „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (namelijk van oxy-zwavelzuur zilver  $SO_4 \cdot z O \cdot Ag_2$ , en zilverbioxyde  $Ag_2 O_2$ ). Hoeveelheid stof 1.3888 gr..

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
1 <sup>ste</sup> dag	0	0.0004 gr.	0	verhit tot 42°
2	0	0.0009	0.0036 gr.	47°
3	0.0003	0.0008	0.0058	63°
4	0.0004	0.0015	0.0965	100°
				Snelle ontleding, een weinig stof medegevoerd.
5	0.0002	0.0008	0.0026	130°
6	—	—	0.0008	150°
7	—	—	0.0007	200°
8	—	—	0.0013	210°
9	—	—	0.0026	220°
10	—	—	0.0005	230°
11	—	—	0.0015	240°
12	—	—	0.0008	250°
13	—	—	0.0003	bij 250° $\frac{1}{2}$ uur
14	—	—	0.0006	bij 250° 1 uur
15	—	—	0	bij 250° 1 uur
16	—	—	0	bij 260° 1 uur
			0.1176 gr.	„gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (alles te zamen).

Zooals blijkt onder *b* en *a*, is de hoeveelheid *water* niet noemenswaardig (al had de toename van het buisje met chloorcalcium, vooral onder *b*, kleiner kunnen zijn). Want, zooals reeds werd opgemerkt, was de ontleding bij ongeveer 100° meer die, naderende tot een ontploffing, en werd een weinig stof medegevoerd, zij dit ongeveer 0.001 gr. (zie den 4<sup>den</sup> dag). Maar zelfs met die hoeveelheid medegerekend, is het besluit, *afwezigheid van water* als werkelijk bestanddeel van het zwarte lichaam. De formule toch:  $5 Ag_2 O_2, 2 (SO_4 \cdot 2 O \cdot Ag_2) + 2 H_2 O$  (dus 2 *O* genomen in den vorm van water: 2  $H_2 O$ ), in plaats van  $5 Ag_2 O_2, 2 (SO_4, 3 O, Ag_2)$ , eischt 1.84 proc. water, of voor 1 gr. stof 0.0184 gr., dus voor 1.3888 gr. bedragende 0.025 gr.. Dit zou dus zijn voor 1 mol. water

0.0125 gr., veel meer bedragende dan de proef geeft onder *b*. Want men heeft alleen de vermeerdering onder *b* te nemen, en daarvan af te trekken de hoeveelheid medegevoerde stof, en de waarschijnlijke fout der proef, beiden evenwel onbekend; maar alles bij elkander genomen, zou dit naar 't schijnt zoo ongeveer 0.003 gr. geven op rekening van water der stof.

Het geheel aan „gemakkelijk vrijkomende zuurstof”, namelijk der som dienaangaande van  $SO_4 \cdot z O \cdot Ag_2$  en  $Ag_2 O_2$  is 0.1176 gr. of 8.53 proc.. De formule  $5 Ag_2 O_2 \cdot 2 (SO_4 \cdot 3 O \cdot Ag_2)$  eischt 8.98 proc., dus maakt dit uit een verschil van  $8.98 - 8.53 = 0.45$  proc., dat te veel is; maar in aanmerking genomen de bezwaren, die te overwinnen waren, bestaat er waarlijk reden, voor het oogenblik tevreden te zijn.

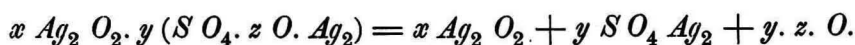
*Bereiding* N°. 18. Wat de wijze betreft van bereiding, werd dezelfde weg gevolgd als met N°, 17, en tevens wat de methode aangaat ter analyse. In de groote reageerbuis bevond zich 1.2748 gr. stof, die, na verhitten met water in een waterbad, en indampen onder een vacuum-exsiccator, terugliet 1.2145 gr., overeenkomende met 4.73 proc. aan „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” van oxy-zwavelzuur zilver ( $SO_4 \cdot z O \cdot Ag_2$ ).

---

*Korte mededeeling van de methoden gevolgd ter quantitatieve bepaling, met 't oog op de samenstelling van het peroxy-zwavelzuur zilver  $x Ag_2 O_2 \cdot y (SO_4 \cdot z O \cdot Ag_2)$ , en van de verkregen uitkomsten, ook van theoretischen aard.*

De leidende gedachte hierbij was deze, dat het wenschelijk voorkwam (vooral bij een lichaam, waarvan de zuiverheid waarschijnlijk wat te wenschen overlaat), zooveel mogelijk samengestelde resten te bepalen, die het geheel uitmaken; tevens, om des te beter de structuur van het te onderzoeken lichaam te leeren kennen. Een bepaling b. v. van zilverbioxyde  $Ag_2 O_2$  en zwavelzuur zilver  $SO_4 Ag_2$  werd in de eerste plaats als van zelve aan de hand gedaan.

*Directe bepaling van zilverbioxyde ( $Ag_2 O_2$ ) en van zwavelzuur zilver ( $SO_4 Ag_2$ ).* Laat de ontleding van het zwarte lichaam bij verhitten met water, aldus worden teruggegeven:



Na ontleding wordt het geheel geplaatst onder een vacuum-exsiccator (zij het verschil in gewicht voor en na behandeling met water, uitgedrukt door *A*); er blijft dan een mengsel terug van *zilverbioxyde* en *zwavelzuur zilver*, door water bij gewone temperatuur te scheiden.

*Indirecte bepaling van zilverbioxyde en zwavelzuur zilver door berekening.* Wordt gezegd mengsel behandeld met verdund *salpeterzuur*, en na ontleding het geheel geplaatst onder een vacuum-exsiccator (met zwavelzuur en kalk), dan blijft een mengsel terug van *salpeterzuur zilver* en *zwavelzuur zilver*. Laat het verschil in gewicht voor en na deze reactie zijn *B*, dan laat zich het gehalte aan *zilverbioxyde* berekenen (zie b. v. pag. 28). En kennende de hoeveelheid van het mengsel van *zilverbioxyde* en *zwavelzuur zilver* (namelijk van dat vóór de behandeling met *salpeterzuur*), zoo volgt er uit, de kennis aangaande het gehalte aan *zwavelzuur zilver*.

*Directe bepaling van zwavelzuur zilver (andere methode, zie boven), en directe bepaling, door berekening, van zilverbioxyde.* Bij behandeling van het laatste mengsel met abs. alcohol, blijft het *zwavelzuur zilver* terug, en wordt het *salpeterzuur zilver* opgelost, dat dus langs *directen* weg is te bepalen; en daaruit laat zich het *zilverbioxyde* berekenen (om die reden wordt dit genoemd, *directe bepaling door berekening*).

*Indirecte bepaling van „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” van oxy-zwavelzuur zilver ( $S O_4. z O. Ag_2$ ).* Dit geschiedt door de hoeveelheid boven aangeduid met *A*. Deze zuurstof kan ook langs *directen* weg worden bepaald (zie de vorige Verhandeling, wat dit onderwerp aangaat, betrekking hebbende op  $N O_3. 2 O. Ag$ ), maar deze methode is, zoo goed als zeker, veel minder nauwkeurig.

*Directe bepaling van water.* De afwezigheid van water werd bewezen door gebruik te maken van denzelfden toestel als vroeger bij een dergelijke bepaling met betrekking tot peroxy-salpeterzuur zilver (zie de vorige Verhandelingen).

*Bepaling van alle „gemakkelijk vrijkomende zuurstof”.* Gebruik makende van denzelfden toestel.

*Andere methoden ter bepaling aangewend.* Zie daaromtrent bij de analyses.

Het schijnt niet gewaagd aan te nemen, dat zoowel de hoeveelheid *A* als die van *B*, met de grootste nauwkeurigheid zijn te bepalen, b. v. met 't oog daarop, dat het geheel plaats heeft in een reageerbuis (en dan nog met de noodige voorzorgen). Aangezien de hoeveelheid *B* leert kennen het gehalte aan *zilverbioxyde*, en dientengevolge dat aan *zwavelzuur zilver*, en de hoeveelheid *A* doet kennen het gehalte aan „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” van het oxy-zwavelzuur zilver (*niet* van het *zilverbioxyde*), en *deze drie resten te zamen het geheel uitmaken*; zoo volgt er uit, dat vooral deze weg zal moeten worden ingeslagen, om genoegzaam zeker te zijn van zeer nauwkeurige numerique uitkomsten. Maar het is duidelijk, dat zelfs de meest nauwgezette methode niet tegemoet kan komen aan eenige onzuiverheden van het product, en dat schijnt tot nog toe waarschijnlijk zich voor te doen in het geval, dat ons bezighoudt.

*Analytische gegevens (zie vroeger over nadere bijzonderheden)*. Er zal hier alleen sprake wezen van producten, waarvan de bereiding genoegzaam vertrouwen verdient, wat betreft den graad van zuiverheid; dit wil in de eerste plaats zeggen, dat deze zijn gemaakt onder gewone omstandigheden (namelijk verondersteld, dat in de wijze van bereiding de voornaamste verbeteringen zijn aangebracht, in deze Verhandeling beschreven). Overigens werd daarvan uitgegaan, dat een *maximum aan „gemakkelijk vrijkomende zuurstof”* (hetzij de totale hoeveelheid, maar vooral die van het oxy-zwavelzuur zilver  $S O_4 . z O . Ag_2$ ) overeenstemt met *een maximum aan zuiverheid van het product*, dat trouwens eigenlijk van zelf spreekt. In dien zin uitgekozen, gaven analyses <sup>1)</sup> de volgende uitkomsten:

	N° 11	N° 12	N° 14	N° 16	N° 17	N° 18
„gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (van oxy-zwavelzuur zilver)	4.67 (veeleer 4.667)	4.67	4.55	4.52	4.73	—
zilverbioxyde	62.01	62.36	—	—	—	—
zwavelzuur zilver	33.32	32.97	—	—	—	—
	<u>100.</u>	<u>100.</u>				
Totaal gehalte van „gemakkelijk vrijkomende zuurstof”						8.53.

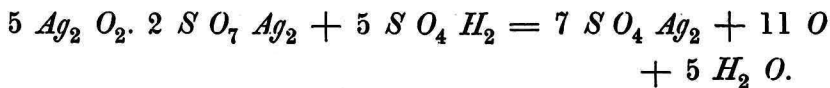
<sup>1)</sup> Zie deze Verhandeling pag. 27, 33, 36, 39, 41.

De formule  $5 Ag_2 O_2 \cdot 2 (S O_4 \cdot 3 O \cdot Ag_2) = 5 Ag_2 O_2 \cdot 2 S O_7 Ag_2$   
vordert:

„gemakkelijk vrijkomende zuurstof”	4.90
(van oxy-zwavelzuur zilver)	
zilverbioxyde	63.26
zwavelzuur zilver	31.84
	<hr/>
	100.
	<hr/>

Totaal gehalte aan „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” 8.98.

*Over de formule.* Volgens deze gegevens en genoemde formule, die daaraan betrekkelijk voldoende beantwoordt, bevat het product van electrolyse wat te weinig aan „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” maar daarentegen wat te veel zwavelzuur zilver (zie iets verder over zilverbioxyde in dit opzicht). De zaak komt hierop neder, dat de electrolyse wel vrij zwavelzuur doet ontstaan, maar dat boven een zekere grens, het vrije zwavelzuur het zwarte lichaam ontleedt, en de reactie in tegengestelden zin verloopt:



Het is duidelijk, dat de kans nog al groot is, dat het product van electrolyse meer of minder vrij zwavelzuur zilver bevat, in aanmerking genomen, dat dit zout in water betrekkelijk weinig oplosbaar is. En alleen door een voortdurend neutraliseeren, is dit bezwaar meer of minder te ontgaan.

De analyses duiden, naar 't schijnt, op een te laag gehalte aan zilverbioxyde, maar berekent men zilverbioxyde en zwavelzuur zilver volgens de (ten minste voor 't oogenblik) aangenomen formule op 4.67 proc. „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (van het oxy-zwavelzuur zilver:  $S O_4 \cdot 3 O \cdot Ag_2$ ), dan vindt men de verhouding:

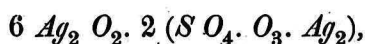
„gemakkelijk vrijkomende zuurstof”	4.67	} theoretische ver-	
zilverbioxyde	60.29		} houding,
zwavelzuur zilver	30.34		

waaruit zou kunnen worden besloten, dat Bereiding N° 11 en N° 12 niet alleen eenig vrij zwavelzuur zilver maar tevens wat vrij zilverbioxyde bevatten. Maar men zal hierbij niet langer blijven

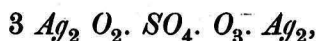


stilstaan, vooral wat betreft de aanwezigheid van vrij zilverbioxyde, om dit punt later onder handen te nemen. Alleen zij nog opgemerkt, dat *zelfontleding* aanleiding geeft tot de aanwezigheid dezer twee stoffen, waarvan het zilverbioxyde door vrij zwavelzuur slechts ten deele zou kunnen ontleed zijn.

Door de som te nemen van  $4.67 + 60.29 + 30.34 = 94.3$ , en dit af te trekken van 100, geeft dit:  $100 - 94.3 = 5.7$  proc. voor het zwavelzuur zilver en het zilverbioxyde. Een betrekkelijk gering verschil in gehalte aan „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” heeft dus grooten invloed op het gehalte van het zwarte lichaam aan zwavelzuur zilver en zilverbioxyde. In geval vrij zwavelzuur niet tusschenbeiden treedt of in geringe mate, kan de formule zeer wel worden bepaald; maar dit punt is nog nader te onderzoeken. Inderdaad bestaat er aanleiding te veronderstellen, dat de grootste hoeveelheid zwavelzuur zilver en tevens het zilverbioxyde (beiden „vrij” te nemen), ingeval aanwezig, het resultaat zijn van zelfontleding, aangezien de neutralisatie *bij voortduring geschiedde* (evenwel nog vatbaar voor verbetering), en de reactie per se toelaat de aanwezigheid van een zekere hoeveelheid vrij zwavelzuur. Dit zoo zijnde; zal de gevonden verhouding van zilverbioxyde en zwavelzuur zilver wel zoo ongeveer kunnen beschouwd worden de werkelijke verhouding uit te drukken; in ieder geval kan men niet anders dan zich houden aan de gegevens der quantitatieve analyses. En die uitkomsten beantwoorden betrekkelijk voldoende aan de formule:  $5 Ag_2 O_2 \cdot 2 (S O_4 \cdot 3 O \cdot Ag_2)$ , dat niet het geval is b.v. met de formule:



of wat hetzelfde is:



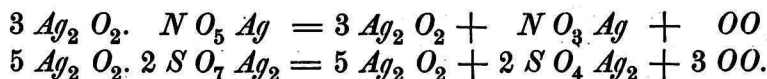
in welk geval de verhouding voor zilverbioxyde en zwavelzuur zilver is:

$\frac{3 Ag_2 O_2}{S O_4 Ag_2} = 2.38$ , dat te veel verschilt van  $\frac{5 Ag_2 O_2}{2 S O_4 Ag_2} = 1.98$  (gevonden werd b.v. voor N° 11 de waarde van 1.86); terwijl het quotiënt voor  $4 Ag_2 O_2$  en  $2 S O_4 Ag_2$  of  $\frac{2 Ag_2 O_2}{S O_4 Ag_2} = 1.59$ ,

tevens van 1.98 te veel afwijkt.

*Over de formule nader in bijzonderheden.* Voor peroxy-salpeterzuur zilver was aangenomen de formule  $3 Ag_2 O_2 \cdot N O_5 Ag$  (zie de vorige Verhandelingen), en dezelfde argumenten kunnen gelden wat

betreft de formule  $5 Ag_2 O_2, 2 (S O_4. 3 O. Ag_2)$  van peroxy-zwavelzuur zilver, namelijk in zóóverre, als beide lichamen worden beschouwd te zijn *moleculaire* verbindingen van zilverbioxyde en van oxy-zwavelzuur zilver en oxy-salpeterzuur zilver. De overeenkomst dezer twee lichamen, wat betreft vorming en ontleding, is merkwaardig groot. Zoo geven deze twee lichamen bij verhitten met water zilverbioxyde, dat terug blijft, terwijl salpeterzuur zilver of zwavelzuur zilver in oplossing treden, en zuurstof vrijkomt van het oxy-salpeterzuur of oxy-zwavelzuur zilver:



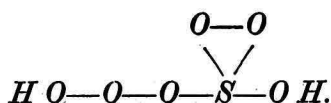
De verhouding van 5 : 2 zou bevreemding kunnen verwekken in verband met die van het andere lichaam, zijnde deze 3 : 1; maar, zooals reeds gezegd, de analytische gegevens laten geen andere verhouding toe. Om zich een meer eenvoudig denkbeeld te vormen van de structuur, zou men zich kunnen voorstellen van te doen te hebben met:

$5 Ag_2 O_2. 2 (S O_4. 3 O. Ag_2) = 5 Ag_2 O_2. 2 S O_7 Ag_2 = 3 Ag_2 O_2. S O_7 Ag_2 + 2 Ag_2 O_2. S O_7 Ag_2$ , een verbinding dezer twee moleculaire verbindingen. Maar deze wijze van de zaak op te vatten, bezit niet veel waarde, daar zij willekeurig is. Dan is beter aan te nemen, dat de  $2 (S O_4. 3 O. Ag_2) = 2 S O_7 Ag_2$  uitmaken één rest, zij deze b. v.  $S_2 O_{12} Ag_4 = 2 S O_6 Ag_2$ , vereenigd met twee atomen zuurstof (2 O), aldus:

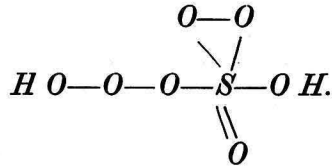


Het is duidelijk, wanneer de formule in werkelijkheid die is van  $5 Ag_2 O_2. 2 S O_7 Ag_2$ , de kans betrekkelijk groot is, dat de 2 S met elkander zijn vereenigd.

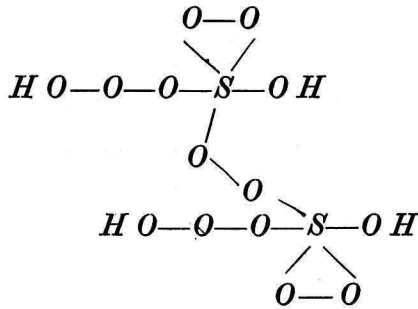
Wat de structuur betreft van den rest  $S O_6. H_2$  (zie  $2 S O_6 Ag_2$  daaraan beantwoordende), zoo zou kunnen worden aangenomen b. v. de volgende:



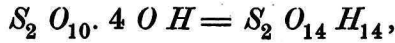
De structuur van  $S O_7 H_2$  (zie  $S O_7 Ag_2$ ) als zoodanig zou dan zijn :



Maar uit een theoretisch oogpunt zal veel meer de structuur zijn (zie  $S_2 O_{14} Ag_4$ ):

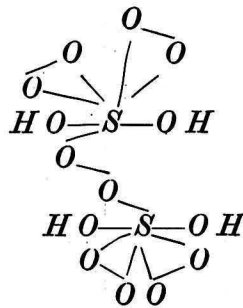


zij dit zuur :



of zwavelzuur beschouwende als symmetrisch te zijn opgebouwd,

(b. v. als  $H O-\begin{array}{c} O-O \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \\ \diagup \quad \diagdown \\ O H \end{array}$ ):



De studie der electrolyse eener waterige oplossing van *zwavelzuur zilver* heeft gegevens verschaft van analytischen aard, en gaf aanleiding tot theoretische beschouwingen, dat alles schijnt te kunnen zamen gevat worden in hetgeen hieronder volgt.

1°. De electrolyse eener waterige oplossing van zwavelzuur zilver biedt vele bezwaren aan, als gevolg der geringe oplosbaarheid van dit zout. En dan meende men nog de concentratie eener verzadigde oplossing tot de helft <sup>1)</sup> te moeten terug brengen (ten einde de aanwezigheid van vrij zwavelzuur zilver in het product van electrolyse zooveel mogelijk te ontgaan). Het resultaat is, dat de concentratie zoo ongeveer *honderd* maal geringer is dan die der oplossing van zilvernitraat (waarmede vroeger werd gewerkt); en men kan begrijpen, met welke bezwaren hier valt te strijden. Vooral is het vrije *zwavelzuur*, bij electrolyse ontstaan, te verwijderen, want boven zekere grens tracht dit de reactie ten deele te doen omkeeren, zóódanig, dat het zwarte product opnieuw wordt omgezet in zwavelzuur zilver.

2°. Zal men dit bezwaar meer of min ontgaan, dan moet de oplossing b.v. tijdens de electrolyse bij voortdoring worden geneutraliseerd, terwijl de electrolyse eenige dagen vordert (dag en nacht) zal men een hoeveelheid stof hebben, voldoende voor een goede analyse. En daartoe werd een toestel ingericht, die toelaat de oplossing te doen filtreren door *koolzuur zilver*, en dat door middel van een schroef van Archimedes, in beweging gebracht door een uurwerk (op zijn beurt in beweging gebracht door een gewicht van 50 kilogr.), welke schroef zich meester maakt van een deel der oplossing (door electrolyse zuur geworden), en wel nabij de *anode*, om haar te werpen op een filtrum met koolzuur zilver, en, meer of min geneutraliseerd, *terug te doen keeren* nabij de *kathode*; en zoo steeds voortgaande. Een reeks van opeenvolgende wijzigingen <sup>2)</sup> was noodig, ten einde het doel te bereiken, dat men nastreefde, en is nog niet afgesloten.

3°. Het lichaam in kwestie is *kristallijn*, als het geval is met peroxy-salpeterzuur zilver, maar de kleur van het eerste is minder zwart dan die van het andere product. De kristallen (welke oogen-schijnlijk denzelfden vorm hebben als die met salpeterzuur zilver) zijn eveneens slechts met een microscoop waar te nemen en vereenigd tot een soort naalden (en deze meer of min vertakt), terwijl ook dit lichaam

---

<sup>1)</sup> Zie deze Verhandeling, pag. 18, 37.

<sup>2)</sup> l. c. 17, 26, 28, 37 en 38.

een vrij goede geleider is voor electriciteit (en als gevolg daarvan bij electrolyse de rol vervullende van anode).

Bij verhitten met water, blijft terug *zilverbioxyde* <sup>1)</sup>  $Ag_2 O_2$  (gelijk dit het geval is met het peroxy-salpeterzuur zilver).

4°. De verbinding, voorloepig genoemd *peroxy-zwavelzuur zilver*, heeft veel analogie met *peroxy-salpeterzuur zilver*. Zoo is de formule van de laatste terug te geven door:  $x Ag_2 O_2 \cdot y (N O_3 \cdot z O \cdot Ag)$  en die der eerste door:  $x Ag_2 O_2 \cdot y (S O_4 \cdot z O \cdot Ag_2)$ , zich vooral baseerende op het feit, dat bij verhitten met *water* zilverbioxyde terugblijft, zuurstof vrijkomt, terwijl salpeterzuur of zwavelzuur zilver in oplossing treden. Wat betreft de waarden der coëfficiënten  $x, y$  en  $z$ , zoo schijnen de analyses <sup>2)</sup> te leiden tot de formule  $5 Ag_2 O_2, 2 (S O_4 \cdot 3 O \cdot Ag_2)$ , of  $x = 5, y = 2$  en  $z = 3$ , dus  $5 Ag_2 O_2, 2 S O_7 Ag_2$ . Maar het is mogelijk, dat latere analyses er toe leiden, in deze formule eenige verandering te brengen, daar het product van electrolyse nog niet voldoende zuiver is verkregen (wellicht kan die graad van zuiverheid niet worden bereikt). Voor 't oogenblik moet men zich in ieder geval aan deze formule houden, en dan bestaat er aanleiding het bestaan aan te nemen van een zuur <sup>3)</sup>  $S_2 O_{14} H_4 = S_2 O_{10} \cdot 4 O H$ , en dat wel eerder dan die van  $S O_7 H_2 = S O_5 \cdot 2 O H$ . Het lichaam is overigens vrij van water <sup>4)</sup>, zooals werd aangetoond met denzelfden toestel van vroeger.

Het bezwaar, waarmede men te kampen heeft, is gelegen in den aard van 't lichaam, van onderhevig te zijn aan *zelfontleding*; en tevens ontleed te kunnen worden door vrij zwavelzuur, als gevolg der electrolyse ontstaan. En het is juist de combinatie dezer twee bronnen van afwijking, gepaard met de beperkte oplosbaarheid, die iedere redeneering zou kunnen doen falen, gegrondvest op gegevens van analytischen aard. Waarschijnlijk zou het geheel ook te kort schieten, indien het product in kwestie niet een vrij goede geleider was voor electriciteit, als gevolg van welke eigenschap het electrolytische afzetsel de rol vervult van *anode*; en er bestaat grond voor het vermoeden, dat wat ontleed wordt zich herstelt, ten minste ten deele, aangezien met reden wordt verondersteld, dat zich overal electrolytische vrije zuurstof bevindt, waar zich bevindt genoemd afzetsel als electrolytisch product.

Overigens is aangenomen, dat een maximum aan „gemakkelijk

<sup>1)</sup> l. c. pag. 12.

<sup>2)</sup> l. c. pag. 43.

<sup>3)</sup> l. c. pag. 47.

<sup>4)</sup> l. c. pag. 40.

vrijkomende zuurstof" (van het oxy-zwavelzuur zilver, zij dit  $SO_4 \cdot z O \cdot Ag_2$ ) beantwoordt aan een maximum van zuiverheid; terwijl analyses met betrekking weinig „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" zijn ter zijde gelaten.

Volgens genoemde formule zou 1 molecuul van het lichaam 11 O „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" geven, alles te zamen genomen. Berekend op 100 gew. d. verschilt deze hoeveelheid betrekkelijk weinig van die geleverd door peroxy-salpeterzuur zilver (8.98 en 8.46). De verhouding der „gemakkelijk vrijkomende zuurstof" van oxy-zwavelzuur zilver en zilverbioxyde in het peroxy-zwavelzuur zilver en peroxy-salpeterzuur zilver, zou zijn die van 6 : 5 en 2 : 3 (of 6 : 9).

5. De wijze van analyse van het product is gegeven <sup>1)</sup>. De in 't algemeen gevolgde weg is in hooge mate eenvoudig, en ook daardoor aangewezen, van zeer nauwkeurige analytische uitkomsten te kunnen geven, namelijk uit het oogpunt van analyse. Nadat de stof eerst is behandeld met water, en daarna met salpeterzuur, terwijl in beide gevallen wordt verwarmd (in een reageerbuis), om later het vloeibaar gedeelte te doen verdampen (in een vacuum-exsiccator), verkrijgt men twee getalwaarden, zij deze A en B, waarvan A voorstelt „de gemakkelijk vrijkomende zuurstof" van het oxy-zwavelzuur zilver ( $SO_4 \cdot z O \cdot Ag_2$ ), terwijl door middel van B kan berekend worden het gehalte aan *zilverbioxyde*, dat op zijn beurt leert kennen het gehalte aan *zwavelzuur zilver* (want het terugblijvende, na verhitten met water en indampen, is een mengsel dezer twee stoffen), terwijl deze drie lichamen zamen de oorspronkelijke stof vormen. Directe bepalingen, vooral van zwavelzuur zilver, strekken ter contrôle van de gevolgde methode.

---

Terwijl men de studie van het peroxy-zwavelzuur zilver hoopt te vervolgen, is het voornemen in de eerste plaats, daarvan nog verscheiden analyses te doen; terwijl de omstandigheden, waaronder het wordt gemaakt, zooveel mogelijk zullen gewijzigd worden, en dat ter contrôle, voor zooverre betreft de samenstelling van dit product. Het bestaan toch van een zuur der formule  $SO_7 H_2$  of

---

<sup>1)</sup> l. c. pag. 41.

$S_2 O_{14} H_4 = 2 S O_7 H_2$  (het overzwavelzuur <sup>1)</sup>) zou tot formule hebben  $S_2 O_8 H_2$ ) verdient wel een genoegzaam strenge studie. Ook handelt het hier om een *reeks* van verbindingen van zilverbioxyde met een zilverzout van oxy-zuren (belangrijk in tweeërlei opzicht, en als zóódanig, maar vooral met 't oog op de oxy-zuren), wier gebied (namelijk van gemelde reeks) zich zonder twijfel tevens uitstrekt tot de scheikunde der koolstofverbindingen, en ook in die richting zal gearbeid worden.

*Utrecht*, 25 Juni 1898.

---

(6 Augustus 1898).

---

<sup>1)</sup> Zie de volgende Verhandeling.

