

DE
NATROMETRIE VAN PESIER EN GAY-LUSSAC

PROEFONDERVINDELIJK ONDERZOCHT

EN

EENIGE BIJZONDERHEDEN BIJ HET ONDERZOEK
VAN POTASCH OPGEMERKT.

THE HISTORY OF THE

REIGN OF

CHARLES THE FIRST

BY

JOHN BURNET

OF

SCOTLAND

IN

SEVEN VOLUMES

THE SECOND

VOLUME

CONTAINING

THE

REIGN OF

CHARLES THE FIRST

FROM

THE

END OF

A.

DE
NATROMETRIE VAN PESIER EN GAY-LUSSAC

PROEFONDERVINDELIJK ONDERZOCHT

EN

EENIGE BIJZONDERHEDEN BIJ HET ONDERZOEK
VAN POTASCH OPGEMERKT.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN DE HOOGESCHOOL TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

DR. J. H. SCHOLTEN,

VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDIGE WETEN-
SCHAPPEN TE VERDEDIGEN,

DOOR

LOUIS CHARLES LEVOIR,

OP DONDERDAG DEN 8^{sten} MEI 1856,

DES NAMIDDAGS TEN 2 URE.

Leiden,
GEBROEDERS VAN DER HOEK.

1856.

ALPHABETIQUE VAN DE NEDERLANDSE
TALLEN EN TALEN

DE NEDERLANDSE TALEN EN TALEN

DE NEDERLANDSE TALEN EN TALEN

DE NEDERLANDSE TALEN EN TALEN

DE NEDERLANDSE TALEN EN TALEN

DE NEDERLANDSE TALEN EN TALEN

DE NEDERLANDSE TALEN EN TALEN

DE NEDERLANDSE TALEN EN TALEN

DE NEDERLANDSE TALEN EN TALEN

DE NEDERLANDSE TALEN EN TALEN

DE NEDERLANDSE TALEN EN TALEN

DE NEDERLANDSE TALEN EN TALEN

DE NEDERLANDSE TALEN EN TALEN

DE NEDERLANDSE TALEN EN TALEN

DE NEDERLANDSE TALEN EN TALEN

Aan mijne Ouders.

1870

THE HISTORY OF THE
CITY OF BOSTON
FROM THE FOUNDATION OF THE COLONY
TO THE PRESENT TIME
BY
JOHN H. COOPER
VOL. I
PUBLISHED BY
LITTLE, BROWN AND COMPANY
NEW YORK
1870

VOORREDE.

Deze proeve bevat inzonderheid bijzonderheden van tijd tot tijd gedurende mijne oefeningen in de practische scheikunde opgemerkt. Zij kwamen mij belangrijk genoeg voor, om na eenige bearbeiding tot onderwerp van het door de Wet geëischte proefschrift te dienen.

Het is echter niet dan met een zekeren schroom, dat ik er toe kom, om voor het eerst de uitkomsten van eigen onderzoek openlijk bekend te maken, ten volle overtuigd dat er, niettegenstaande al mijne pogingen, eene in vele opzigten groote onvolledigheid in gevonden zal worden. Ik verzoek dus eene billijke toegankelijkheid van mijne lezers, en hoop tevens dat mijne geringe ondervinding in eene zoo rijke en veel omvattende afdeeling der Natuurwetenschap eene geldige verontschuldiging zal bijbrengen.

Het is mij nu een waar genoegen de gelegenheid te hebben, om openlijk een woord van dankbetuiging te kunnen rigten tot de Hoogleeraren, wier lessen ik gedurende mijn verblijf aan deze Hoogeschool heb mogen bijwonen.

Bijzonder wend ik mij daartoe tot U, Hooggeachte Hoogleeraar A. H. VAN DER BOON MESCH, Hooggeschatte Promotor! Nimmer zal ik de welwillendheid en warme belangstelling, die ik steeds zoo ruimschoots bij mijne theoretische en practische oefeningen in de Scheikunde van U ontvangen mogt, vergeten.

Ook aan U, Hooggeleerde RIJKE! ben ik zeer veel verschuldigd. Uw onderwijs en de uitstekende raad mij in zoo vele gevallen gegeven, zal ik op mijnen verderen leeftijd steeds met dankbaarheid herdenken.

Ook aan U, geachte Hoogleeraren VAN DER HOEVEN, VERDAM, KAISER, DE VRIESE en HALBERTSMA betuig ik mijnen opregten dank voor het genoten onderrigt en de voorkomendheid, mij bij zoo menige gelegenheid betoond.

En gij, mijne Vrienden! wier omgang mij veel genoegen verschaft, gedenkt nu en dan mijner en onthoudt mij uwe vriendschap ook in het vervolg niet. Vaart wel!

Vroeger leverden Amerika, Rusland en Toscane nagenoeg de Potasch voor de geheele beschaafde wereld; thans echter zijn de uitgestrekte bosschen langzamerhand geveld en wordt de grond bebouwd, om er andere vruchten van te trekken, zoo dat men al spoedig heeft moeten omzien naar eene andere bron voor dat nuttige en onmisbare voortbrengsel.

De Soda, die na de voortreffelijke bereidingsmanier door LE BLANC ontdekt, niettegenstaande het vermeerderde gebruik steeds in prijs daalde, is in menig geval met goed gevolg in de plaats van potasch te gebruiken. In Frankrijk is het zelfs zóó ver gekomen, dat men om het volksvooordeel te overwinnen onder den naam van *Potasse rouge* ¹⁾ eene Soda in den handel bragt, die op het oog althans niet van de echte Amerikaansche Potasch kon onderscheiden worden, en die slechts eene zeer geringe hoeveelheid werkzaam alkali bevatte. De

¹⁾ PAYEN, *Chimie industrielle* 1855. pag. 237.

voornamelijk oorzaak, waarom vele bewerkingen, die vroeger met Potasch gedaan werden, met Soda mislukken, is daarin gelegen, dat men daarvan te veel aanwendt; terwijl men om het kleinere atomegewicht der Soda minder moest gebruiken. Vooral is dit waar voor de zoogenaamde gecalcineerde Soda.

Alhoewel nu de Potasch voor onderscheidene fabriekmatige bewerkingen, zoo niet geheel, dan toch gedeeltelijk, door Soda kan vervangen worden, zoo is het voor den fabrickant bij den inslag van groot belang te weten, hoeveel Soda eene aangeboden Potaschsoort bevat, vooral daar het groote verschil in prijs (ongeveer als één tot vier) den leverancier ligt in de verleiding brengt, de eene met de andere te vervalschen.

Er is in later tijd, door de uitbreiding van de beetwortel-suikerfabriekatie, eene nieuwe bron voor de Potasch ontstaan. Daarin is ze echter door Sodiumverbindingen vergezeld en kan daarvan nooit geheel gescheiden worden, volgens de thans in gebruik zijnde zuiveringsmanieren.

Van de verschillende manieren, die tot nu toe zijn voorgesteld, om in korten tijd en met eenvoudige hulpmiddelen de hoeveelheid natron in eene potaschsoort te bepalen, zullen er twee door mij worden nagegaan; namelijk:

De Natrometrie van PESIER en

De zoogenaamde verkoelingsmanier van GAY-LUSSAC.

Verder zullen er eenige bijzonderheden worden medegedeeld bij de toepassing van deze laatste manier op het onderzoek van vier verschillende soor-

ten van Potaschloog opgemerkt. Eenige uitbreiding aan dit laatste onderzoek gegeven, stelde mij in de gelegenheid in eene Potaschoort van den handel verbindingen aan te wijzen, die daarin tot nog toe niet gevonden zijn.

Onder de manieren om de natron in Potasch te bepalen, kan ook gerekend worden de door BOSSE, Assistent in het Laboratorium van Professor OTTO 1) te Brunswijk, aanbevolene wijze.

Bij de zoogenaamde indirecte bepaling van de alcaliën is door hem de volumetrische bepaling van het Chlore door middel van eene zilveroplossing van bekend gehalte gebruikt.

Eerst meende ik, dat de volumetrische bepaling van gebonden zwavelzuur volgens CARL MOHR 2) hiertoe geschikter zoude wezen, omdat deze door eene maat-analyse geschiedt, die op eene kleursverandering berust. De volumetrische bepaling van Chlore vereischt daarentegen bijzondere toestellen en veel oefening, omdat bij deze analyse moet waargenomen worden, wanneer een neêrslag ophoudt zich te vormen, welke waarneming nooit zóó gemakkelijk als eene kleursverandering kan geschieden.

Alhoewel ik echter bij deze volumetrische zwavelzuur-bepaling in alles naauwkeurig de voorschriften

1) GRAHAM OTTO'S *Lehrbuch der Chemie*, 3 Aufl. Band II, 2 abth. S. 928.

2) FRIEDRICH MOHR, *Lehrbuch der Chem. Analyt. Titrimethode*. I. S. 90.

van MOHR gevolgd heb, kon ik zodoende geene uitkomsten verkrijgen, die de vereischte naauwkeurigheid hadden; want in deze manier van onderzoek gaan de fouten van het gevondene zwavelzuur-gehalte ruim 3,7 maal vergroot op het daaruit berekende Natriumgehalte over. Bij de indirecte ontleding van een mengsel van Chlorkalium en Chlor-natrium volgens BOSSE, gaan de fouten van de Chlorbepaling slechts 1,7 maal vergroot op het daaruit berekende Natriumgehalte over. Deze is daartoe dus geschikter.

I.

DE NATROMETRIE VAN PESIER.

In 1844 heeft PESIER aan de *Ecole de Pharmacie* een werk ingezonden getiteld: *Recherches sur les Potasses du commerce*. Bussy heeft later daarvan verslag gegeven in het *Journal de Pharmacie et de Chimie*, waaruit het is overgenomen in DINGLER'S *Polyt. Journal* B. 123. S. 135 en in het *Pharmaceutisches Centralblatt*, 1846, S. 88.

Volgens die stukken berust de manier van PESIER, om het Sodagehalte in Potasch te bepalen, op het volgende beginsel: Zwavelzure natron in eene verzadigde oplossing van zwavelzure kali zich oplossende verhoogt daarvan het specifiek gewigt.

Wanneer een mengsel van zwavelzure kali en zwavelzure natron in eene verzadigde oplossing van zwavelzure kali gebragt wordt, verkrijgt men, volgens PESIER, eene vloeistof, die een hooger specifiek gewigt heeft dan zij zou bezitten, indien zij

dezelfde hoeveelheid zwavelzure natron in eene verzadigde oplossing van zwavelzure kali bevatte ¹⁾).

De hoeveelheid opgeloste zwavelzure kali is dus grooter geworden, hetgeen PESIER aan de vermeerdering van de oplosbaarheid van dit zout, door de aanwezigheid van de zwavelzure natron te weeg gebragt, toeschrijft.

ORTO, die deze manier in zijn veel gebruikt Leerboek vermeldt (B. II, 2 Abth. S. 155. 3 Aufl.), verklaart dat de vermeerderde oplosbaarheid van het kalizout, door PESIER gevonden, hem zeer vreemd voorkomt, daar zij eene uitzondering op den regel zou zijn, dat de oplosbaarheid van een zout niet vermeerderd wordt door een ander zout, wanneer dit er niet ontledend op werkt.

Ik heb eerst getracht de verklaring van PESIER met proeven te staven. Uit de proeven echter, die ik later zal opgeven, zal het, naar ik meen, genoegzaam blijken, waarom deze geene met de waarheid overeenstemmende uitkomsten geven konden.

De weg, dien PESIER gevolgd heeft, om het bovengemelde beginsel tot de bepaling van Soda in Potasch geschikt te maken, komt voornamelijk op het volgende neder: 50 grammen van het te onderzoeken mengsel van zwavelzure kali en zwavelzure natron worden tot een volume van 300 C. C. in eene op bepaalde temperatuur verzadigde oplossing

¹⁾ De door PAGENSTECHEE (*Jahresbericht über Chemie Physik u. s. w.* 1847 en 1848 S. 960) bekend gemaakte bepaling van Soda in Potasch kan dus noch volgens de vroegere opgave van PESIER, noch volgens de hierna volgende proeven naauwkeurige uitkomsten geven.

van zwavelzure kali gebragt. De vermeerdering in densiteit, die de oplossing van zwavelzure kali daardoor verkrijgt, wordt met eene bijzondere soort van areometer, door PESIER *Natromètre* genoemd, waargenomen. De Natrometer door mij gebruikt, uit *Valenciennes* afkomstig, had juist volgens de opgave van PESIER ¹⁾ twee schalen, waarvan de eene rood gekleurd was en voor elken graad volgens CELSIUS aangaf, tot welk punt ze indompelde in eene verzadigde oplossing van zwavelzure kali, de tweede daarnevens gaf de procenten Soda aan. Deze laatste verdeeling wordt er volgens PESIER op gebragt, door van verschillende mengsels, die een bekend procentgehalte van natron hebben, telkens 50 grammen af te wegen en deze dan op een volume van 300 C. C. te brengen met eene op bepaalde temperatuur verzadigde oplossing van zwavelzure kali.

Als deze mengsels onderling 5% in Natrongehalte verschillen, en elke keer op den Natrometer het punt aangeteekend wordt, tot welk ze op de oorspronkelijke temperatuur in de verkregene oplossingen indompelt, dan kan men door deze lengten, elk afzonderlijk, wederom in vijf gelijke deelen te verdeelen, deze soort van verdeeling verkrijgen.

Door de schalen van den Natrometer zoodanig in te rigten, kan men door eene eenvoudige aftrekking, zonder behulp van tabellen, de hoeveelheid

¹⁾ *Des Potasses. Moyen facile et commercial de reconnaître la quantité de soude quelles contiennent à l'aide du Natromètre, par EDMOND PESIER, Valenciennes 1845.*

Soda bepalen, die in het onderzochte mengsel aanwezig is. Had de oplossing b. v. de temperatuur van $+20\text{C}^{\circ}$. en dompelde de Natrometer in de bereide oplossing van 50 grammen in 300 C. C. verzadigde oplossing van zwavelzure kali tot 59 in, dan behoeft men slechts 20 van 59 af te trekken, en op de ongekleurde schaal het cijfer te zoeken, dat met het cijfer van het verschil 39 op de roode schaal overeenstemt, om het procentgehalte der oplossing van natron onmiddellijk te kennen.

De densiteit van eene verzadigde oplossing van zwavelzure kali neemt echter met de daling der temperatuur zóó sterk niet af, als men volgens de Natrometer wel veronderstellen zou (zie bladz. 16). De volgende tafels door proefneming gevonden toonen dit ten duidelijkste. Om deze waarnemingen te verkrijgen, bragt ik fijn gewrevene zwavelzure kali in een porselein schaalje, voegde er gedestilleerd water bij, verwarmde gedurende eenigen tijd tot 50° onder sterk roeren, en bragt dan de vloeistof met het onopgeloste zout in een hoog cilinderglas.

Omdat voorafgaande proeven mij geleerd hadden, dat de temperatuur onder en boven in zoodanig glas steeds één of meer graden verschilt, gebruikte ik nu en dan een rond schijfje koperblik in middellijn iets kleiner dan het cilinderglas, waarop vertikaal een koperdraad gesoldeerd was, als roerstaaf. Zoo doende had ik de zekerheid, dat de verschillende lagen na het roeren noch in temperatuur, noch in densiteit, konden verschillen. In deze op-

lossing werd dan van tijd tot tijd een thermometer en daarna de natrometer gebragt.

De uitkomsten der kolom I duiden de temperatuur in graden volgens CELSIUS aan. Kolom II duidt de warmtegraden aan, afgelezen op de roode schaal van den Natrometer.

I. II.

47	35	
39	39	
35	39,5	
21	37	
14	27	
12	15	De oplossing werd vóór de waarneming omgeroerd.
11	11	
10	11	De oplossing had 24 uren rustig gestaan.
7	11	
12	23	Van 30° af was de oplossing in dit geval langzaam bekoeld zonder roeren.

Eerst meende ik de verschillen aan de gebruikte zwavelzure kali te moeten toeschrijven. Bij het onderzoek, dat ik later vermelden zal, bleek, dat ze geen spoor Soda of eenige andere onzuiverheid bevatte. Daarom dacht ik, of misschien de aanwezigheid van eenig mechanisch ingesloten water in de vroeger door PESIER gebruikte zwavelzure kali daarvan de oorzaak kon zijn, maar alhoewel ik het zout, als eenigzins vochtig fijn poeder met den natrometer vroeger uit zijn Laboratorium te *Valenciennes* ontvangen gebruikte, waren de uitkomsten nog minder met zijne opgaven overeen te brengen,

zoo als uit de volgende waarnemingen op dezelfde wijze, als in de eerste tafel gedaan, blijkt.

I. II.

41	51	
27	47	
26	37	Omgeroerd vóór de waarneming.
23	29	"
17	23	"
10	19	"
10	17	"
10	15	Na 24 uren rustig staan.
10	11	" " " " "
12	11	" " " " "

Volgens de opgave van PESIER moesten de in beide tafels tegen over elkander staande getallen steeds onderling gelijk wezen. Het blijkt tevens uit de tafels, dat de densiteit, ook bij sterk roeren, van eene oplossing van zwavelzure kali niet regelmatig met de temperatuur veranderd wordt, dat een hoofdvereischte is, zal men met den Natrometer het ware procent-gehalte van Soda kunnen vinden. Het is mogelijk, dat de door mij gebruikte Natrometer niet juist volgens de opgave van PESIER vervaardigd was. Deze was misschien alleen op de gewone temperatuur in eene verzadigde oplossing van niet geheel zuivere zwavelzure kali beproefd, welke oplossing daarenboven nog met weinig voorzorgen gemaakt was.

Dit alles doet echter weinig ter zake, daar het uit de volgende proeven duidelijk blijken zal, dat

de Natrometer, zoo als hij door PESIER is in gebruik gebragt, al is het werktuig met de meeste zorg vervaardigd, toch nooit juiste uitkomsten geven kan.

Zoo als uit de tafels blijkt, veroorzaakte het roeren steeds eene sterke vermindering in densiteit en eene daarmede gepaard gaande afscheiding van zout in kleine kristalletjes uit de vloeistof.

Wij komen later op dat verschijnsel terug. Vooraf moet ik vermelden, dat de zwavelzure kali bij den Natrometer van PESIER ontvangen, niet zuiver bleek te zijn; zij bevatte eene kalk-verbinding en geringe sporen phosphorzuur en was dus waarschijnlijk uit wijnsteen of uit koolzure kali daaruit verkregen, bereid. Daaraan moet dus de hoogere densiteit van de geconcentreerde oplossing met dit laatste zout bereid, toegeschreven worden. Vreemd is het echter, dat op lagere temperatuur, b. v. op 10° C. de uitkomsten wederom minder verschillen. Men zoude ligtelijk genegen zijn daaruit op te maken, dat de onzuiverheden op 10° C. niet meer in de verzadigde oplossing van de zwavelzure kali oplosbaar waren; maar bij onderzoek bleek het, dat ze zoowel op 40° C. als op 10° C. in de vloeistof aanwezig waren.

Daar de wijnsteen, volgens de proeven van LOHMELJER ¹⁾, 1,61 percent Soda bevat, zoo heb ik getracht dit met zekerheid in de zwavelzure kali van PESIER aan te toonen.

Het zout op een platinadraadje in de gasvlam verhit, die anders zeer gevoelig voor kleurende grond-

1) FOGGENDORF's *Annalen*. B. LXI. S. 394.

stoffen is, deelde daaraan niet de minste gele kleur mede, doch de violette kalivlam was zeer duidelijk waar te nemen.

De oplossing werd toen met eene overmaat van baryt-oplossing en de overmaat hiervan met koolzuur neêrgeslagen. Na koken was de afscheiding der baryt volkomen, daar er met zwavelzuur geen spoor van baryt meer in de vloeistof te vinden was. De doorgezegen vloeistof werd daarop met zuiver chlorwaterstofzuur, (dat met alle mogelijke voorzorgen bereid was), zuur gemaakt, uitgedampt en het terug blijvende zout op platinadraad in de gasvlam gebragt. Er vertoonde zich wederom eene sterke kalivlam, alhoewel het zoutzuur (dat natuurlijk in een glazen stopfleschje bewaard werd) alleen op platinadraad eene vrij sterke sodavlam gaf; in dit geval werd dus de sodavlam door de kalivlam onmerkbaar gemaakt.

Bij de oplossing der Chlormetalen werd toen platinachloride in waterige oplossing gevoegd; deze werd uitgedampt; het overgeblevene werd in weinig water opgelost, doorgezegen en op nieuw verdampt. Het zout dat in naauwelijks zichtbare hoeveelheid terug bleef, werd weder op platinadraad in de gasvlam gebragt en gaf toen eene sterke sodavlam. Het gebruikte platinachloride, dat in een glazen kolfje bereid was, gaf echter alleen reeds eene sterke sodavlam, zoo dat het mij onmogelijk bleek te zijn, langs deze beide wegen de Soda in de zwavelzure kali van PESIER aan te toonen.

Antimoniumzure kali volgens FREMY bereid gaf

geene merkbare troebelwording in de oplossing, waaruit door platinachloride de kali gedeeltelijk verwijderd was.

Ik besloot toen de door ANDREWS ¹⁾ opgegevene manier, om kleine hoeveelheden Natron in de tegenwoordigheid van Kali te ontdekken, te beproeven, en nam daarbij de door L. SMITH ²⁾ aanbevolene voorzorgsmaatregelen in acht.

Van de oplossing der Chlormetalen met baryt en koolzuur op de boven beschrevene wijze uit de zwavelzure kali van PESIER bereid, werd een druppel met twee druppels verdund platinachloride op een glasplaatje gebracht en zeer langzaam uitgedampt. Dit werd onder een microscoop, dat van een polarisatie toestel voorzien was, beschouwd. Deze bestond uit twee Nicolsche prisma's, waarvan een tusschen den spiegel en de objecttafel, het ander tusschen het objectief en oculair, aangebracht was. Werkelijk zag ik toen eenige naaldjes, die als men den analyseur van den polarisatie-toestel zoodanig draaide, dat het veld donker werd, met prachtige prismatische kleuren te voorschijn kwamen. Eene oplossing van het platina-chloride afzonderlijk op dezelfde wijze op een glasplaatje uitgedampt zijnde gaf dit verschijnsel niet.

Koolzure kali bereid uit wijsteen, die geen kalk bevatte, met chlorwaterstofzuur zuur gemaakt en hiervan een druppel op dezelfde wijze behandeld

¹⁾ *Journ. für praktische Chemie von ERDMANN* 1852. B. 57, S. 376.

²⁾ *Journal für praktische Chemie von ERDMANN*, 1853. B. 60, S. 245.

zijde, gaf evenzeer naaldjes van natrium-platina-chloride, die in het donkere veld licht waren.

Men moet zich echter hoeden, met niet tot de aanwezigheid van natron te besluiten, dan nadat men duidelijk de naaldjes in het lichte veld erkend heeft; want vezeltjes van haar, zijde, katoen of linnen, afkomstig van de doeken, waarmede men de glasplaatjes afgeveegd heeft, depolariseren het licht schijnbaar even zoo, als kristalletjes van natrium-platinachloride en verschijnen dus ook verlicht in het donkere veld. Vreemd kwam het mij verder voor, bij deze manier om de natron op te sporen, dat wanneer keukenzout op dezelfde manier met platinachloride behandeld onder het microscoop beschouwd werd, het geheele veld zich niet met die lichtende naaldjes opgevuld vertoonde, maar dat deze slechts hier en daar op eenigen afstand van den rand van den ingedroogden druppel zichtbaar waren. Daarentegen bestond de massa hoofdzakelijk uit de cubische kristallen van keukenzout en uit schijnbaar amorphe gele korrels van platina-chloride. Op enkele plaatsen meende ik ook kleine octaeders te zien, waarschijnlijk van kalium-platina-chloride, daar keukenzout, zoo als in ons land geschiedt, voor een gedeelte uit zeewater gemaakt, waarschijnlijk ook wel sporen van Chlor-kalium bevat, daar dit in het zeewater voorkomt. In de zuivere zwavelzure kali, bij de proenemingen van de eerste tafel gebruikt, kon volgens de manier van ANDREWS geene natron aangetoond worden.

Om beter de verandering van het specifiek gewigt

eener verzadigde oplossing van zwavelzure kali op verschillende warmtegraden te kunnen overzien, en tevens het maximum van oplosbaarheid, dat volgens de eerste tafel tusschen 39° en 21° C. lag, juist te kunnen bepalen, heb ik door middel van eenen areometer voor zware vochten, volgens de Nederlandsche Apotheek ingerigt en met ingesoldeerden thermometer, daarvan het specifiek gewigt bepaald. De bereiding der oplossing geschiedde overigens op dezelfde manier, als voor de bepalingen met den Natrometer. Het nulpunt van den gebezigten areometer bleek op 15° C. juist te zijn; ook heb ik de verdeling nog eens geverifieerd voor een specifiek gewigt van 1,40 door vergelijking van het gewigt van den areometer met het gewigt van het water, dat verplaatst werd, wanneer zij tot 1,40 indompelde ¹⁾. Er werd gevonden, dat aan 1,40 beantwoordde een specifiek gewigt van 1,403, zoo dat men daaruit met waarschijnlijkheid de juiste verdeling van den gebruikten areometer afleiden mag.

De kolom I duidt wederom de temperatuur in graden van CELSIUS aan, afgelezen op den thermometer van den areometer; de kolom II het daaraan beantwoordende specifiek gewigt. In het schaalte was de vloeistof gedurende eenigen tijd tot 60° C. verwarmd, en voor elke aflezing werd de vloeistof omgeroerd.

1) Tot diergelijke bepalingen was de door mij gebruikte balans, door OERTLING te *Berlijn* door eene bijzondere inrigting zeer geschikt. Het juk kon, door draaijing van het steunpunt loodregt op zijne normale rigting geplaatst en de areometer aan een draadje onder aan het schaalte gehangen worden.

I.	II.	
57	1,075	De oplossing had 24 uren rustig ge- staan.
42	1,08	
34	1,085	
29	1,09	
24	1,085	
20	1,085	
16	1,085	
10	1,08	
7	1,075	

Tevens heb ik het fijne poeder van de zuivere zwavelzure kali met water van 15° C. overgoten, en zeer lang in het cylinderglas met het vroeger vermelde roerstaafje sterk omgeroerd, terwijl ik tevens zorg droeg, dat de temperatuur dezelfde bleef. Op deze wijze kon ik het specifiek gewigt niet hooger brengen dan tot 1,065, dat dus een verschil van 0,02 geeft met het telkens geroerde van 60° C. tot op 15° C. bekoelde vocht.

Uit al de opgegevene waarnemingen blijkt thans:

1°. Dat eene oplossing van zuivere zwavelzure kali op verschillende warmtegraden op verre na niet zulk een groot verschil in densiteit bezit, als waar naar de Natrometer verdeeld was. Van dit instrument werd namelijk, volgens de zoo even beschrevene wijze, door weging bepaald, dat het in eene vloeistof van 1,062 specifiek gewigt tot 0 indompelde, en tot 60° in eene vloeistof van 1,133 specifiek gewigt; of met andere woorden, dat volgens

PESIER eene op 0° verzadigde oplossing van zwavelzure kali een specifiek gewigt van 1,062, en eene op 60° verzadigde een specifiek gewigt van 1,133 zoude bezitten.

2°. Dat zwavelzure kali een maximum van oplosbaarheid heeft op ongeveer 29° C.; want tot nog toe althans is er geene uitzondering gevonden op den regel, dat het specifiek gewigt van eene zoutoplossing toeneemt in verhouding van de hoeveelheid opgelost zout ¹⁾; en de invloed van de coëfficiënt van dilatatie kan men bij deze manier van waarnemen toch wel als onmerkbaar veronderstellen.

Van andere zouten is zulk een maximum van oplosbaarheid ook reeds waargenomen, b. v. van zwavelzure natron op 33° C. en van koolzure natron op 38° C. Bij de zamenstelling van den Natrometer is hier geen acht op geslagen, en tot mijne bevreemding wordt dit verschijnsel niet waargenomen bij de oplossing van de onzuivere zwavelzure kali van PESIER, zoo als uit de tweede tafel blijkt.

Ook is het waargenomen verschijnsel geheel in strijd met de vroegere opgave van GAY-LUSSAC. Volgens dezen Scheikundige lost op 0° C. 1 deel water 8,36 zwavelzure kali op en voor elken graad boven nul 0,1741 deelen meer ²⁾. Ook verschillen de waargenomene specifieke gewigten met de opgaven van ANTHON en KARSTEN, die in het *Handbuch* van GMELIN gevonden worden.

¹⁾ GRAHAM OTTO's *Lehrbuch*. 3 Aufl. II, 2. S. 41.

²⁾ GMELIN's *Handbuch*. 5 Aufl. II. 37. Ook in het Leerboek van BERZELIUS, II. bladz. 277.

3°. Dat bij sterk roeren het specifiek gewigt van eene oplossing van zwavelzure kali van 60° C. af onregelmatig stijgt tot 29° C., en dan weder onregelmatig van die temperatuur af daalt.

4°. Dat eene op 30° C. verzadigde oplossing van zwavelzure kali in een open cylinderglas gedurende de langzame bekoeling zonder roeren oververzadigd wordt; niettegenstaande de beweging telkens door het inbrengen van den Natrometer of den areometer te weeg gebragt, en dat deze oververzadiging nog blijft bestaan, terwijl de oplossing in aanraking is met het natuurlijk vooraf niet verhitte glas van een dezer instrumenten ¹⁾. Zeer zelden vormden er zich kristallen op de vochtmeters zelve; in dit geval werden ze natuurlijk, vóór dat er afgelezen werd, zorgvuldig met eenen doek afgeveegd.

Deze oververzadiging blijkt voornamelijk uit de zesde en uit de laatste waarneming van de eerste tafel. Twee andere reeksen van waarnemingen, die ik echter niet vermelden zal, omdat zij op geringe afwijkingen na dezelfde uitkomsten gaven, alsmede opzettelijk hiertoe in het werk gestelde proeven, hebben mij overtuigd, dat deze bijzondere toestand, die tot nogtoe bij zwavelzure kali, naar ik meen, niet waargenomen is, zoo als uit de opgave van GAY-LUSSAC en OGDEN ²⁾ blijkt, werkelijk plaats heeft. Dit verschil is echter waarschijnlijk aan de manier van waarnemen van de oververzadiging te wijten.

¹⁾ LOEWEL in *Jahresbericht von LIEBIG und KOPP*. 1850. S. 295.

²⁾ GMELIN'S *Handbuch*. 5 Aufl. B. I. S. 11.

GAY-LUSSAC EN OGDEN namen alleen de zichtbare afscheiding van zout in kristallen waar, terwijl ik het speciefiek gewigt van de oplossing vóór en na het roeren waarnam, en als GAY-LUSSAC EN OGDEN bij voorbeeld het fijne zout met water van 57° C. overgoten hadden, de verzadigde zoutoplossing afgeschonken en dan rustig en bedekt tot 7° C. hadden laten bekoelen, dan blijkt het genoegzaam uit de laatste tafel, dat zij geene oververzadiging konden waarnemen, daar op 57° evenveel zout als op 7° opgelost wordt.

Over het algemeen wordt oververzadiging het sterkste waargenomen bij zouten, die met veel kristalwater kristalliseren, zoo als b. v. bij zwavelzure natron; de zwavelzure kali doet dat echter niet, maar ook bij zouten, die zonder kristalwater aanschietsen, is oververzadiging waargenomen, zoo als bij dubbel chromiumzure kali en salpeterzuur zilveroxyde door FISCHER EN OGDEN, zoo als GMELIN op de aangehaalde plaats vermeldt.

Wat den graad van oververzadiging aangaat, uit de proeven kan men afleiden, dat deze gering is, vooral het nooit waarnemen van temperatuursverhoging na hevig roeren toont dit aan; de oververzadiging blijft echter bij dit zout om zoo te zeggen hardnekkig bestaan, daar ze door schudden en roeren en inbrengen van kristallen of andere vaste lichamen niet spoedig weggenomen wordt.

In de verschillende proeven heb ik ook gelegenheid gehad op te merken, dat water van 29° C. af in hetzelfde glas op dezelfde luchttemperatuur iets

spoediger bekoelde dan de verzadigde oplossing van zwavelzure kali van diezelfde temperatuur af. ANDREWS ¹⁾ heeft echter de specifieke warmte van eene vloeistof, die 2,18 deelen zwavelzure kali op 100 deelen water bevatte, volgens eene zeer naauwkeurige manier gelijk aan 0,973 gevonden, het water als eenheid aangenomen. Ik meende dat bij eene verzadigde oplossing die uitkomst nog lager zou zijn, zoo dat ik mij moeijelijk rekenschap van het waargenomen verschijnsel geven kon. Toen dacht ik of soms de warmte telkens vrijgeworden, wanneer zich uit de oververzadigde oplossing kristallen afscheidden, dit langzamer afkoelen kon veroorzaken, en dat dit dus slechts schijnbaar was en niet aan eene hoogere specifieke warmte kon toegeschreven worden. De afkoeling, die water in hetzelfde glas onder gelijke omstandigheden in bepaalde tijden onderging, leverde slechts geringe verschillen op met die van de bovengenoemde oplossing, zoo dat mij daaruit de gegevene verklaring des te waarschijnlijker voorkomt.

Toen ik echter trachtte dit verschijnsel met gevoeliger thermometers zoo naauwkeurig mogelijk na te gaan, had ik niets meer overig van het poeder van de groote kristallen van zwavelzure kali bij de vorige proeven gebruikt. Die groote kristallen had ik in der tijd ontvangen, maar het was onbekend hoe ze verkregen waren.

Al de geconcentreerde oplossingen werden dus

¹⁾ ANDREWS in *Fortschritte der Physik*, 1845. S. 359.

vereenigd, uitgedampt en op eene rustige koele plaats gezet om te kristalliseren. Toen kreeg ik echter zeer kleine kristalletjes en uit vrees voor onzuiverheid durfde ik er geen chlorkalium bij te voegen, zoo als door ERDMANN opgegeven is om grootere kristallen te verkrijgen.

De kleine kristalletjes werden toen in een schaalje op dezelfde manier, als reeds opgegeven is, met op $+7^{\circ}$ C. verzadigde oplossing overgoten en tot 60° verwarmd; toen echter vond ik geheel tegen mijne verwachting, dat de zwavelzure kali onder dezen vorm eene oplossing gaf, die op 55° een specifiek gewigt van 1,09, op 31° van 1,095 en op 22° weder een specifiek gewigt had van 1,09, dat van dit punt af weer onregelmatig daalde.

Hierdoor verloor ik alle vertrouwen op de N-trometrie van PESIER, en zelfs scheen het mij onmogelijk toe op denzelfden grondslag eene voldoende manier te ontwerpen, volgens de hierboven vermelde uitkomsten eenigzins gewijzigd; want hieruit bleek, dat ook de vorm van de zwavelzure kali invloed op het specifiek gewigt had, hetgeen eene nieuwe onzekerheid aan de te verkrijgen uitkomsten meêdeelt. Ook deden sommige waarnemingen van het specifiek gewigt van de oplossing van deze zwavelzure kali mij vermoeden, dat er behalve de gewone oververzadiging, die door roeren verbroken wordt, nog eene andere is, die alleen door aanraking met kristallen van hetzelfde zout ophoudt. Want als de areometer eene nacht over rustig in het cylinderglas gestaan had, als de oplossing vooraf

tot 30° in het schaalteje verwarmd was, dan was soms de areometer den volgenden morgen tot boven toe met kristalletjes bedekt. Driemaal nam ik waar, dat de vloeistof met denzelfden areometer, nadat deze gereinigd was, een specifiek gewigt had, dat steeds 0,015 tot 0,02 kleiner was dan hetgeen volgens de vroeger opgegevene proeven aan die temperatuur beantwoordde.

Om het langzamer afkoelen echter proefondervindelijk te bewijzen, moest ik boven en beneden in het cylinderglas een thermometer brengen, om zoo doende de gemiddelde temperatuur van de vloeistof te kunnen bepalen; immers deze kan boven en onder in een cylinderglas bij rustig bekoelen nog al verschillen, zoo als vroeger reeds vermeld is. Deze proef zou dan tevens geschikt zijn, om ook het maximum van het specifiek gewigt op ongeveer 29° C. nog eens met zekerheid te bepalen, want van 57° af tot op 29° toe moest dan de temperatuur boven hooger wezen dan beneden, en van 29° tot den laagsten moest de temperatuur onder hooger wezen dan boven. Niets van dit alles kon echter waargenomen worden. Ook hier werkte dus de oververzadiging storend, welke stoornis niet weggenomen kon worden door roeren. Dit zou het verkoelen bespoedigd hebben, door de aanraking te vergrooten met het door de koude lucht verkoelde glas. De oververzadiging belette ook hier de densiteit om gelijkmatig met de temperatuur te veranderen.

Door den thermometer echter in elk bijzonder

geval op dezelfde hoogte in het cilinderglas te plaatsen vond ik, dat water van 56° op eene luchttemperatuur van 15° in een half uur tot 35° bekoelde; dat eene oplossing van zwavelzure kali van 56° af op dezelfde luchttemperatuur in denzelfden tijd tot 38° bekoelde; dat de oplossing van de onzuivere zwavelzure kali van PESIER op dezelfde luchttemperatuur in denzelfden tijd tot 41° bekoelde. In het eerste geval bedroeg dus de afkoeling in een half uur 21° , in het tweede 18° , in het derde 15° . Andere proeven echter vooral op lagere temperatuur gaven nog al merkbare verschillen, alhoewel de afkoeling onder juist dezelfde omstandigheden geschiedde, zoo dat ik in deze wijze van waarnemen in het geheel geen vertrouwen stel. Vooral boven 29° had en de kleinere specifieke warmte en de verkoeling door het overgaan van den vasten in den vloeibaren toestand, juist eene veel snellere bekoeling moeten veroorzaken. Nadat het mij gebleken was, dat geheel zuivere zwavelzure kali onder verschillende vormen op dezelfde temperatuur tot eene verzadigde oplossing in water gebragt een nog al merkbaar verschil in densiteit van de vloeistof gaf, achtte ik het verder onnoodig, den eigenlijken grondslag der Natrometrie van PESIER te onderzoeken, door het specifiek gewigt te bepalen van oplossingen van voorafgemaakte mengsels van zwavelzure kali en zwavelzure natron in bekende verhoudingen in eene verzadigde oplossing van zwavelzure kali.

Deze proeven konden niet anders dan onregel-

matige uitkomsten gegeven hebben door de onstandvastigheid van het specifiek gewigt van eene oplossing van zuivere zwavelzure kali. Door de tegenwoordigheid van de zwavelzure natron zou de oververzadiging waarschijnlijk versterkt worden en dus ook anomalïën geven. De oververzadiging toch is, volgens de onderzoekingen van LOEWEL, GOSTYNSKI, SELMI en anderen een bijzondere toestand, waarvan men voor alsnog niet kan aannemen, dat de wetten bekend zijn, volgens welke zij veranderd wordt.

Uit het bovenstaande volgt nu, dat de Natrometrie, zoo als die door PESIER is in gebruik gebragt, hoogst onzekere uitkomsten geven moet, en tot het bepalen van het sodagehalte van Potasch geheel af te keuren is.

II.

DE VERKOELINGSMANIER VAN GAY-LUSSAC.

De beschrijving van deze manier komt voor in SCHUBARTH's *Elemente der technischen Chemie* 1831, B. I Abth. 1, S. 355, en is in hare toepassing op het onderzoek van Potasch vermeld door Dr. H. SCHWARZ in zijn werk: *Ueber die Maassanalysen* 1853. Deze manier berust op de grootere temperatuursverlaging, die hetzelfde gewigt Chlor-kalium bij zijne oplossing in eene gelijke hoeveelheid water, in vergelijking met hetzelfde gewigt Chlor-natrium veroorzaakt.

50 Gram zuiver Chlor-kalium in 200 Gram water opgelost doen de temperatuur van het water 11.4° C. dalen.

50 Gram zuiver Chlor-natrium daarentegen slechts 1.9° C. volgens de opgave van SCHWARZ.

Om dit na te gaan heb ik Chlor-kalium bereid uit koolzure kali, die uit wijnsteen bereid was, maar geen kalk meer bevatte, en zuiver chlor-waterstofzuur. De oplossing hiervan werd tot

droogwordens uitgedampt, op nieuw in water opgelost, doorgezegen en op nieuws tot droogworden uitgedampt, daarna in een grooten porseleinen kroes boven een' Berzelius-lamp sterk verhit, en toen fijn-gewreven. Daarvan werden na eenigen tijd 50 Gram afgewogen, en in 200 Gram water van $14,1^{\circ}$ C. gebragt. Deze temperatuur werd waargenomen met eenen thermometer met cylindrisch reservoir van ongeveer 4 Ned. duim lengte, vervaardigd door GREINER te Berlijn en verdeeld in $0,2^{\circ}$ graden. Het zout veroorzaakte alzoo onder sterk roeren eene temperatuursverlaging van $11,2^{\circ}$ C.

Chlornatrium werd bereid uit keukenzout, dat gezuiverd was. Bij de oplossing, namelijk, werd eene overmaat van barytwater gevoegd, deze met zuivere koolzure natron weggenomen, doorgezegen, met zuiver chlorwaterstofzuur zuur gemaakt, tot droogworden uitgedampt en fijngestampt. Dit bevatte geen baryt meer.

50 Gram van dit Chlor-natrium gaf in hetzelfde bekerglas, waar de proef met het Chlor-kalium in genomen was, met 200 Gram water eene temperatuursverlaging van $1,8^{\circ}$ C.

Een mengsel van 25 Gram van hetzelfde Chlor-kalium, en 25 Gram van hetzelfde Chlor-natrium bewerkte eene verkoeling van $6,5^{\circ}$ C. Volgens de formule door SCHWARZ opgegeven, of de tabel door SCHUBARTH vermeld, vindt men dat aan deze verkoeling beantwoordt een gehalte van $48,4\%$ Chlor-kalium. Dit komt op een klein verschil na met het afgewogene overeen.

Eerst had ik gemeend de formule van SCHWARZ, volgens de door mij voor Chlor-kalium en Chlor-natrium gevondene verkoeling te moeten wijzigen. De overweging echter, dat geen van beide zouten absoluut zuiver kan genoemd worden, daar toch koolzure kali uit wijnsteen bereid, zoo als vroeger opgegeven is, ook natron bevat, en het keuzenzout evenzoo ook niet geheel vrij van kali is, heeft mij hiervan teruggehouden.

Daarenboven zal toch de temperatuur der lucht, de dikte van het bekersglas, de gebruikte roerstaaf, de hoogte van den bol van thermometer onder het oppervlak van de vloeistof enz, wel eenigen invloed op de waargenomene verkoeling kunnen hebben.

III.

ONDERZOEK VAN VIER POTASCHSOORTEN.

Vier verschillende soorten van Potaschloog, die ik aan de welwillendheid van een' Zeepfabriekant te dezer stede verschuldigd was, werden volgens deze manier onderzocht. De eerste was bereid uit Potasch, die uit *Toscane* afkomstig was. De drie overige soorten waren bereid uit Potasch hier aangevoerd uit de omstreken van *Valenciennes*, en deze bestonden dus uit beetwortel-potasch. Dit laatste is een mengsel van zouten van alkaliën, na eenige zuivering als bijproduct van de fabricatie van suiker uit beetwortelen verkregen.

Eenige uitbreiding aan het onderzoek gegeven stelde mij tevens in de gelegenheid, een overzicht te verkrijgen van de hoeveelheid en de soort van inmengselen, die de beetwortel- en Toskaansche Potasch bevat, zoo als later blijken zal.

Ik verkoos de Potaschloog te onderzoeken, liever dan de Potasch zelf, waaruit ze bereid was, omdat

de eerste als het ware de gemiddelde samenstelling heeft met betrekking tot de oplosbare verbindingen van eene zeer groote hoeveelheid van het laatste. Immers uit vroegere onderzoekingen van MOHR en anderen is gebleken, dat de samenstelling van verschillende gedeelten van dezelfde Potaschsoort nog al uit een loopt.

Het specifiek gewigt van de vier loogsoorten werd met den vroeger vermelden areometer op $+15^{\circ}$ C. bepaald.

I.	had een sp. gew. =	1,12.
II.	" " " " =	1,115.
III.	" " " " =	1,125.
IV.	" " " " =	1,13.

Door middel van zwavelzuur, dat volgens de opgave van SCHWARZ met zuivere koolzure natron getitreerd was, werd eene normale oplossing bereid, die bij een herhaald onderzoek met die zelfde koolzure natron juist bleek te zijn; zij bevatte 55 gram van het zwavelzuur op 1 liter water.

Met dit normale zuur werden de vier loogsoorten onder sterk verhitten en schudden verzadigd.

20 C. C. van	I.	verzadigden	39,3	C.C. normaal zuur.
" " "	II.	"	36,5	" "
" " "	III.	"	39,5	" "
" " "	IV.	"	41,0	" "

Deze uitkomsten werden tot beter overzicht op kaliumoxyde-hydraat berekend; dit komt echter met de werkelijke samenstelling van de loogsoorten niet overeen, zoo als later blijken zal.

In 1 liter	I.	92 gram	KaO,HO .
" "	II.	85	" "
" "	III.	93	" "
" "	IV.	96	" "

Bij de verzadiging bleken alle de loogsoorten koolzuur te bevatten; de tweede verspreidde ook den merkbaren reuk van zwavelwaterstofgas, en eenen flauwen reuk van bittere amandelen; later kom ik hierop terug.

Bij de verzadiging van de twee laatste soorten was het moeilijk de kleursverandering van het lakmoes waar te nemen, daar III. ligt bruin en IV iets donkerder was. Met lakmoespapier was echter de vloeistof na de verzadiging geheel neutraal.

Toen de vier loogsoorten op de gewone wijze kwalitatief onderzocht werden, bleken zij vrij van kalk te zijn, maar kieselzuur te bevatten; de eerste en de derde gaven na verzadiging met zuiver salpeterzuur en bijvoeging van ammonia een licht bruin nederslag, dat bleek aluinaarde en ijzeroxyde te bevatten. De tweede soort gaf zeer abnormale reactiën. Gedurende de verzadiging met zuiver chlorwaterstofzuur ontstond er een fijn wit nederslag, dat later bruin werd, waarschijnlijk door de aanraking met de lucht; bij onderzoek bleek het de kenmerken te bezitten van ferrocyankoper. Opmerkelijk was het ook, dat deze verbinding door het zuur nedergeslagen zeer gemakkelijk wederom in de loog I oploste, en er dan door nieuwe bijvoeging van zuur weder uit nedergeslagen werd; maar als de verbinding vooraf doorgezegen en op $100^{\circ}C$. gedroogd

was, loste ze bijna niet meer in de loog I op; ook door bijvoeging van zuur werd er dan slechts eene nauwelijks merkbare hoeveelheid uit neder-geslagen.

Na eenigen tijd werd de vloeistof geheel blaauw, ook het filtrum waarop het nederslag verzameld was, werd dit reeds na zeer korten tijd. Welke verbinding het witte nederslag is, dat door aanra-king met de lucht bruin wordt, en dan dezelfde eigenschappen heeft als ferrocyankoper, heb ik niet kunnen opsporen.

Het doorgeloopene vocht, dat later aan de lucht blaauw wordt, geeft met ijzerchloride eene donker-bruine kleuring; hieruit meende ik eerst te mogen besluiten dat de vloeistof Ferridcyankalium bevatte, maar deze bruine kleur was donkerder, dan in dit geval, en door eenigen tijd rust, bezonk er een donker blaauw nederslag, terwijl de vloeistof dan duidelijk donker rood gekleurd was.

Gewoon zwavelzuur ijzeroxyde, zoo lang met kool-poeder gekookt, tot dat het geen roode kleur met rhodankalium meer gaf, veroorzaakte in hetzelfde doorgezegen vocht, eene licht blaauwe kleuring. Eene oplossing van Ferrocyankalium met een ge-deelte der loog I vermengd, gaf na bijvoeging van eene overmaat van chlorwaterstofzuur, eene zeer licht blaauwe vloeistof, die een weinig wit nederslag afzette; dit witte nederslag is hoogst waarschijnlijk ferrocyanwaterstofzuur. Men moet dan echter aanne-men, dat dit nederslag in het kunstmatige mengsel, maar vooral in de loog, zóó fijn verdeeld, en

zóó onvolkomen afgescheiden is, dat het met de vloeistof door de poriën van het filtrum gaat, en de vloeistof later aan de lucht geheel blaauw kleurt. Het gelukte mij nooit de doorgeloopene vloeistor door doorzijging volkomen helder te verkrijgen; en steeds was het filtrum en de vloeistof den volgenden dag blaauw geworden.

Iets dergelijks is onlangs door PÉAN DE SAINT GILLES ¹⁾ gedurende zijne proeven over ijzerverbindingen, die door de werking van warmte gewijzigd zijn, waargenomen; hij verkreeg daarbij onder anderen eene soort van ijzeroxyde, dat zich niet met azijnzuur op de gewone wijze verbindt, maar er alleen in blijft zweven; want een sterker zuur, b. v. zwavelzuur, slaat er een onoplosbaar hydraat uit neder, dat geen spoor van zwavelzuur bevat. Hij zegt daaromtrent nog, dat de oplosbaarheid van Berlijnsch blaauw in zuringzuur-oplossing door verschillende Scheikundigen ook aan eene dergelijke werktuigelijke werking toegeschreven wordt, namelijk door eene hoogst fijne verdeeling der onoplosbare moleculen te bewerken, waardoor eene schijnbare oplossing verkregen wordt. Ferrocyanokoper schijnt door de werking der warmte bij drooging eene soortgelijke wijziging, als het ijzeroxyde, te ondergaan, zoo als uit de waarneming op bladz. 30 medegedeeld blijkt.

Bij onderzoek bleek het filtreerpapier sporen van ijzer, die in een zuur oplosbaar waren, te bevat-

¹⁾ *Annales de Chim. et de Phys.* Tom. XLVI. Janvier 1856. pag. 47.

ten, hetgeen evenwel in dit geval van geen invloed kan zijn, want zonder gebruik van filtreerpapier werd de vloeistof evenzeer blaauw in de lucht.

Volgens dit een ander meen ik met zekerheid te mogen besluiten, dat de met chlorwaterstofzuur zuur gemaakte en doorgezegen loog Ferrocyaan en Sulphocyaan (rhodan) gebonden aan kalium of natrium bevat, waarvan het tevens waarschijnlijk is, dat beiden reeds oorspronkelijk als zoodanig in de loog zijn opgelost. Want een stroom koolzuurgas door de loog geleid veroorzaakte wel den reuk van zwavelwaterstofgas, zoo als reeds vermeld is, maar niet van cyanwaterstofgas, dat het geval zou geweest zijn, indien de loog cyankalium bevatte; bij de calcinatie van de Potasch kan er, even als bij de bloedloogzout-fabriekatie volgens POSSOZ en BOISSIÈRE ligtelijk wat cyan gevormd worden. Maar ook de reactie met ijzerchloride bewees ten duidelijkste, dat deze verbinding niet meer als zoodanig in de loog aanwezig was.

De melasse van de beetwortelen bevat ijzer, dat zij opgenomen heeft uit de ijzeren ketels, waarin deze stof fabriekmatig bewerkt wordt; hierdoor is het waarschijnlijk dat het ferrocyaan-kalium of natrium geboren is gedurende de calcinatie, terwijl dit of het op andere plaatsen gevormde cyankalium onder den invloed van het alcalische zwavelmetaal (te gelijk ontstaan door de reducerende werking van de kool op de zwavelzure verbindingen) voor een gedeelte in rhodan-kalium of natrium overgegaan is, zoo wel gedurende de gloeiing, als later gedurende de koking van de loog.

Een mengsel van zwavelkalium met ferrocyan- kalium en loog I gekookt, overtuigde mij, dat deze laatste reactie zeer wel mogelijk was; want ijzer- chloride gaf na verzadiging met chlorwaterstof- zuur een blaauw nederslag en eene licht roode vloe- stof; er had zich dus sulphocyan gevormd. Door lang koken heeft J. LÖWE ¹⁾ uit ferrocyan- kalium en zwavelkalium ook sulphocyan verkregen, echter zonder de bijvoeging van kali.

Mogelijk zijn de omstandigheden bij de calci- natie opzettelijk zoodanig ingerigt, dat zich ferro- cyan- kalium vormde, of is er later afzonderlijk geel bloedloogzout bijgevoegd, om het hoog zwavelge- halte minder merkbaar te maken; hiervoor zijn echter thans doelmatigere middelen in gebruik.

Drie onderscheidene hoeveelheden van de potasch, waaruit de loog bereid was, op verschillende plaat- sen uit de vaten genomen, gaven na verzadiging met azijnzuur, na doorzijing en toevoeging van ijzerchloride eerst eene bruine kleur, later een blaauw nederslag in eene donker roode vloeistof.

Een mengsel van weinig ferrocyan- kalium met wat meer rhodan- kalium gaf met ijzerchloride juist de- zelfde verschijnselen. De potasch met warmen sterken alcohol uitgetrokken gaf met ijzerchloride eene don- ker roode kleur, omdat in dit vocht alleen het sul- phocyan- metaal oploste. De niet vooraf met water uitgetrokkene potasch dadelijk met chlorwaterstof- zuur overgoten, verkreeg eene vuil blaauwe kleur;

¹⁾ *Jahresbericht* 1853, S. 407.

deze werd waarschijnlijk veroorzaakt door eene in dit zuur oplosbare ijzer-verbinding, die Berlijnsch-blaauw gaf met het aanwezige ferrocyan-zout.

Het koper is waarschijnlijk reeds vroeger door de melasse uit de ketels en de gereedschappen opgenomen, maar schijnt echter niet overal in de Potasch verspreid te zijn; want in geene van de drie boven vermelde hoeveelheden kon ik, noch in het in kokend chlorwaterstofzuur oplosbare, noch in het onoplosbare gedeelte, door middel van zwavelwaterstof, ammonia, of een ijzeren staafje eene reactie op koper verkrijgen. Het is ook niet waarschijnlijk, dat het eerst bij de bereiding door de loog uit de koperen gereedschappen opgenomen is, want kopervijlsel lang met ferrocyankalium, rhodankalium en loog I gekookt werd niet aangetast. Ook liet zich daaruit geen ferrocyan koper door een zuur neêrslaan.

Eene groote hoeveelheid van diezelfde Potasch werd met water uitgetrokken, helder afgegoten, en een gedeelte van die oplossing werd uitgedampt; toen werd er weder water opgebracht, maar nu loste de Potasch niet wederom geheel op, maar een bruinachtig wit nederslag bleef terug, dat gegloeid en in salpeterzuur opgelost, met ammonia eene flauw blaauwe kleuring en een nederslag van ijzer-oxyde gaf. Het in water niet meer oplosbare gedeelte bevatte dus koper. De heldere oplossing van de Potasch daarop met chlorwaterstofzuur verzadigd zijnde, liet een licht bruin nederslag vallen, dat zeer duidelijk koper-reactie gaf. Opmerkelijk is

het, dat het kopergehalte ook in de heldere oplossing van het koolzure zout overgaat.

Het kopergehalte van Potasch is ook door otto ¹⁾ opgemerkt, door de graauwe kleur, die de *Sulphur praecipitatum* heeft, als het door middel van Potasch bereid is, maar in dat Leerboek wordt niet vermeld, in welke verbinding dat koper in de Potasch voorkomt, en evenmin hoe het daar in gekomen is.

Van elke loogsoort werd het chloorgehalte bepaald; daartoe werden 20 C. C. van elk afgemeten, en daarbij gevoegd 8 C. C. salpeterzuur van bekende sterkte, iets meer dan tot verzadiging noodig was; daarna werd de vloeistof van loog I, III, IV, doorgezegen, die van loog II echter vooraf voorzigtig tot droogworden toe verdampt, op nieuw in water opgelost en doorgezegen, zij bleek steeds nog zuur te zijn; daarna werd elke vloeistof tot koken toe verhit, en met eene geconcentreerde oplossing van salpeterzuur zilveroxyde vermengd, gekookt en geschud, om het aan het glas hangen van het nederslag tegen te gaan; het nederslag zette zich goed af, en de vier vloeistoffen bleken bij nieuwe toevoeging van salpeterzuur zilveroxyde dit reeds in overmaat te bevatten. Het nederslag werd toen op de gewone manier door doorzijing afgezonderd, uitgewasschen en gegloeid, en toen bleken de loogsoorten het volgende chloorgehalte te bezitten:

- I. bevatte 0,4067 Gram chlore in één liter.
 II. " 0,9703 " " " " "

¹⁾ GRAHAM-OTTO's *Lehrbuch*, 1852. B. II. Abth. 1. S. 340.

III. bevatte 0,7462 Gram chlore in één liter.

IV. " 0,8343 " " " " "

Het chloorgehalte van loog II is zeker wat te hoog, daar het tegen mijne verwachting bleek, dat bij het uitdampen der potaschloog met salpeterzuur, niettegenstaande er veel ondersalpeterzuur waargenomen werd, toch nog ferrocyan- of rhodan-metaal onontleed achter gebleven was; want het gesmolten chlorzilver met verdund zwavelzuur gekookt, en daarna met chlorwaterstofzuur vermengd, gaf een merkbaar neêrslag, terwijl het zuiver gegloeid chlorzilver van loog I dit niet deed.

Deze verontreiniging van het chlorzilver kan niet vermeden worden, door de behandeling van de loog met grootere hoeveelheden salpeterzuur te herhalen, om de ferrocyan- en rhodan-metalen volkomen te ontleden, tenzij tevens de chlor-bepaling onzeker wordt. Want bij die uitdamping kan chlore verloren gaan, en zonder die behandeling met salpeterzuur zou eenig chlorzilver door de vorming van oplosbare dubbelzouten waarschijnlijk in oplossing gebleven zijn.

Het zwavelzuurgehalte van de loog heb ik eerst volumetrisch, volgens GAY-LUSSAC, met eene oplossing van chlorbarium van bekende sterkte trachten te bepalen; hierop was echter weinig staat te maken, omdat, wanneer men nabij de grens komt, waarop door het chlorbarium niets meer nedergeslagen wordt, de vloeistof bij nieuwe toevoeging eerst helder blijft, en dan eerst na eenigen tijd troebel wordt; ook het gedurig doorzigen is eene uiterst tijdroovende

bewerking; daarom beproefde ik, of de door den Hertog von LEUCHTENBERG aanbevolen vorm van kolfjes in het boven vermelde werk van SCHWARZ beschreven, hiertoe geschikter was; maar alhoewel het zeker niet te ontkennen is, dat in het groot de vorm van het vat op de snelheid van bezinken van een nederslag een merkbaaren invloed heeft, zoo was die invloed in dit geval in het klein niet te bemerken.

Ik besloot dus het zwavelzuur op de gewone manier door weging als zwavelzure baryt te bepalen; hiertoe werd een halve liter van elke loogsoort met zuiver chlorwaterstofzuur zuur gemaakt, doorgezegen en dan met chlorbarium in overmaat nedergeslagen. Dit nederslag werd steeds op een door middel van gas verwarmd filtreertoestel met kokend gedestilleerd water afgewasschen, tot dat salpeterzuur zilveroxyde geene troebelwording meer in de doorgelooptene vloeistof veroorzaakte.

Zoo doende vond ik in dezelfde loogsoorten de volgende hoeveelheden:

In	I.	9,6244	gram	watervrij	zwavelzuur	in	1	liter.
	II.	2,4914	"	"	"	"	"	"
	III.	5,0430	"	"	"	"	"	"
	IV.	6,1450	"	"	"	"	"	"

In de boven vermelde werken van PESIER, PAYEN en anderen wordt het chlor- en het zwavelzuurgehalte van verschillende Potaschsoorten als chlorkalium en zwavelzure kali in rekening gebragt; de natron wordt in die opgaven geheel met koolzuur

verbonden voorgesteld. Daar nu uit mijne proeven gebleken was, dat de vier onderzochte loogsoorten ook merkbare hoeveelheden natron bevatten, zoo vond ik toch geene reden, dit voorbeeld te volgen; daar er, naar het mij voorkomt, geene enkele proef of theoretische beschouwing bekend is, waaruit men kan besluiten, dat er oorzaken zijn, die de natron of het natrium beletten zich ook met een gedeelte van het zwavelzuur of chlore te verbinden.

Loog I bleek eene verzadigde oplossing van zwavelzure kali en natron in bijtende loog te zijn; want als zij onder een droogklok boven bijtende kalk uitgedampt werd, schoten er binnen zeer korten tijd vrij groote kristallen aan, die bij onderzoek bleken zwavelzuur, kali, natron en een weinig chlor te bevatten.

Het lage zwavelzuur-gehalte van loog II bevestigt mijne reeds vroeger medegedeelde veronderstelling omtrent de reductie van het zwavelzure zout gedurende de calcinatie, en de daarop gevolgde vorming van het sulphocyan-metaal, dat deze potasch bleek te bevatten.

Uit de vier vloeistoffen, waaruit het zwavelzuur verwijderd was, werd de overmaat van chlorbarium door toevoeging van koolzure ammonia en ammonia weggenomen; toen hiervan eene overmaat bijgevoegd was, bewerkte een weinig verdund zwavelzuur toch nog eene flauwe troebeling; zoo dat het bleek, dat de tegenwoordigheid van chlor-alkalimetalen het volkomen neêrslaan van de baryt in dit geval verhinderen.

De vier vloeïstoffen werden daarna tot droogworden verdampt, daarop in eenen porseleinen kroes langdurig sterk verhit, om het kieselzuur onoplosbaar te maken, daar het mij gebleken was, dat het enkel uitdampen in eene porseleinen schaal hier toe niet toereikend was.

Bij het verhitten van het zout van loog III en IV werd een onaangename reuk waargenomen, waarschijnlijk veroorzaakt door eene stikstofhoudende organische verbinding, waaraan de donkere kleur van deze loogsoorten ook moet toegeschreven worden, en die waarschijnlijk in de Potasch achtergebleven is, door eene plaatselijke minder volkomen calcinatie; den aard daarvan heb ik niet kunnen opsporen. De vier verkregene zouten werden daarop wederom in water opgelost, doorgezegen, wederom verdampt, en op dezelfde wijze verhit, en toen tot zeer fijne poeders gewreven.

Deze mengsels werden volgens GAY-LUSSAC onderzocht op de op bladz. 26 beschrevene wijze.

Loog I. leverde 83,1 per cent chlorkalium.

II.	"	54,7	"	"	"
III.	"	72,6	"	"	"
IV.	"	70,5	"	"	"

Het Sodagehalte blijkt dus nog al aanmerkelijk te wezen, vooral in de loog II.

SCHWARZ raadt aan, om eerst het zwavelzuur in de Potasch te bepalen, hetzij volgens de boven vermelde manier van GAY-LUSSAC, of volgens de gewone door weging als zwavelzure baryt, en vervolgens bij

de met chlorwaterstofzuur verzadigde Potasch, een aan het gevondene zwavelzuurgehalte beantwoordend volumen van eene chlorbarium-oplossing, van bekende sterkte te voegen. Volgens de proeven van MOHR ¹⁾ is deze moeilijk te verkrijgen, en daarenboven is noch de eene, noch de andere zwavelzuurbepaling in dit geval nauwkeurig genoeg; daargelaten nog het verschil in samenstelling van verschillende hoeveelheden van dezelfde Potasch.

Wat de nauwkeurigheid van de zwavelzuur-bepaling door middel van wegen als zwavelzure baryt betreft, daarbij heb ik de volgende voorzorgen in acht genomen. Het nederslag werd met behulp van een heetwaterbad-trechter doorgezegen en zonder tusschenpoozen afgewasschen, waarbij telkens het filtrum tot aan den rand volgeschonken werd, tot dat salpeterzuur-zilveroxyde geene troebeling meer in de doorgeloopene vloeistof gaf. Na gloeiing en weging werd het nederslag met gedestilleerd water uitgetrokken en de doorgezegen vloeistof met salpeterzuur zilveroxyde onderzocht. Er ontstond een wit nederslag, dat zich gemakkelijk in ammonia oploste, zoo dat ondanks de genomene voorzorgen de zwavelzure baryt niet zuiver verkregen was; eerst meende ik dit chlore aan de asch van het filtreerpapier te moeten toeschrijven; ik herhaalde dus de geheele bewerking nog eens met eene andere hoeveelheid van loog I. Deze werd weder met chlorwaterstofzuur zuur gemaakt en met chlorbarium

¹⁾ *Lehrbuch der Chemisch-Analytischen Titrimethode*, I Abth. S. 75.

neergeslagen. Het nederslag werd op een filtrum gebragt en op dezelfde manier gewasschen, tot ik zeker was, dat salpeterzuur zilveroxyde geene troebeling meer in het afwaschwater gaf. Het filtrum werd daarna met het nederslag op 100° gedroogd, dit laatste er afgenomen, en afzonderlijk in eene platinakroes gegloeid, gaf evenzoo met salpeterzuur-zilveroxyde wederom een zeer merkbaar nederslag. Of dit aan mechanische opzuiging, zoo als GMELIN ¹⁾ veronderstelt, of aan eene door water niet ontleedbare verbinding van zwavelzure baryt met chlorbarium, kalium of natrium toe te schrijven is, durf ik niet te beslissen.

In alle geval, als men dikwijls potasch volgens de manier van GAY-LUSSAC op natron onderzoeken wil, is eene voorafgaande zwavelzuur-bepaling niet noodwendig, en is het zelfs te verkiezen hiertoe de volgende manier te gebruiken. Eene groote hoeveelheid van de potasch, b. v. 10 kilogrammen, wordt met weinig water gekookt, hiervan 0,5 liter afgemeten, met lakmoeswater blaauw gekleurd, en hierbij chlorwaterstofzuur, dat zoo weinig mogelijk zwavelzuur bevat, gevoegd, tot de blaauwe kleur ook na koken duidelijk rood blijft. Vervolgens wordt er eene oplossing van baryt in uitgekookt regenwater zoo lang toegevoegd, tot een klein gedeelte der oplossing, doorgezegen met zwavelzuur eene duidelijke troebelwording vertoont, en daarna wordt er een stroom koolzuurgas doorgeleid; de

¹⁾ GMELIN's, *Handbuch der Chemie*, 1853. B. II, S. 142.

oplossing wordt opgekookt en doorgezegen. Na het uitdampen wordt het zout in een' porseleinen kroes, waarom kopergeas gewikkeld is, sterk gedroogd, tot dat op een daarboven gehouden glazen plaatje geen waterdamp meer aanslaat. Het zout wordt tot fijn poeder gewreven; 50 gram worden daarvan afgewogen, en de verkoeling op de boven beschrevene wijze waargenomen. Deze manier is iets kostbaarder, maar loopt veel spoediger af, dan de boven gevolgde, want men behoeft geene ammonia-zouten te verdrijven, en de baryt wordt er zoo doende beter en nagenoeg volkomen uit neder-geslagen.

Verder heb ik nog eenige proeven genomen, om met de zoo zeer afwijkende zamenstelling van loog II beter bekend te geraken; voornamelijk kwam het er nu op aan het ferrocyan-, sulphocyan- en het kopergehalte te bepalen.

Daartoe werden eerst 40 C. C. loog afgemeten, in een porseleinen schaalte gebragt, en met 15 C. C. zuiver salpeterzuur sterk zuur gemaakt; toen werd de vloeistof voorzigtig uitgedampt; hierbij werd duidelijk de reuk van cyanwaterstofzuur waargenomen; de vloeistof werd bruin van kleur en er had eene aanhoudende zwakke gasontwikkeling plaats; later onder het uitdampen werd de vloeistof duidelijk geel, en op het einde ontwikkelden zich roode dampen van ondersalpeterzuur, en omdat, zoo als mij vroeger bij de chlor-bepaling gebleken was, niet al de cyan-verbindingen bij dit uitdampen ontleed werden, bragt ik er onder voortdurende verwar-

ming nog wat rookend salpeter- en zwavelzuur bij. De verkregene zoutmassa, die geen cyan of rhodan meer bevatte, werd daarop in water opgelost, en van het onoplosbaar geworden kieselzuur door doorzijing afgescheiden, en in deze oplossing werd het ijzergehalte door middel van ammonia bepaald. Het bedroeg 0,0300 grammen ijzeroxyde, waarin 0,021 ijzer zijn. Voor dat de hiervan door doorzijing afgezonderde vloeistof door het afwaschwater verdund was, had ze eene duidelijk blaauwe kleur, die aan het kopergehalte moet toegeschreven worden. Om dit te bepalen werd de vloeistof en al het afwaschwater in een groot bekerglas vermengd, en aan het koken gebracht, daarna met eene oplossing van gezuiverde bijtende kali vermengd, daardoor echter ontstond er in de vloeistof geene merkbare troebelwording, alleen eene eenigzins blaauwe tint. Welke de reden hiervan ook moge zijn, het gelukte niet deze zeer geringe hoeveelheid koperoxyde goed afgescheiden te verkrijgen.

Ik besloot dus liever eene andere manier tot de bepaling van het koper te beproeven; de vloeistof werd met salpeterzuur zuur gemaakt, en een stroom zwavelwaterstofgas er doorgeleid; dit veroorzaakte eerst slechts eene bruine kleuring, later echter scheidde zich ook een weinig bruin nederslag af. Na op filtrum verzameld en met zwavelwaterstofhoudend water te zijn afgewasschen, waarbij de vloeistof geheel kleurloos doorliep, werd het filtrum gedroogd in een platinakroes gebracht, eerst zwak gegloeid, daarop eerst met salpeterzure ammonia,

vervolgens met koolzure ammonia gegloeid, die beiden zonder eenig overschot verdampen, waarvan ik mij door weging overtuigde. De kroes werd daarna bedekt en wederom zwak gegloeid, na aftrek van de filtrum-asch, die ik ook voor de zekerheid later nog eens met een ander filtrum van dezelfde grootte, onder bijvoeging van salpeterzure ammonia bepaalde, bleef er echter maar 0,0021 voor het koperoxyde over. Volgens deze bepaling moet 1 liter loog II bevatten 0,034 grammen koper.

Om de stikstof van het ferrocyan en het sulphocyan te bepalen, werden 50 C. C. loog met koolzuur verzadigd, om op het einde van de uitdamping eene mogelijk gedeeltelijke ontleding onder den invloed van het alcali te voorkomen. Deze vloeistof werd daarop in een porseleinen schaalje op een waterbad verdampt; dit werd echter nimmer tot koken toe verhit. De teruggeblevene zoutmassa, die echter zelfs na langdurige verwarming niet droog te verkrijgen was, werd nu met natron-kalk vermengd, en met inachtneming van de gewone voorzorgsmaatregelen, bij eene stikstofbepaling volgens VARRENTAPP EN WIL in acht te nemen, op eenen gasoven volgens de constructie van den Hoogleeraar VON BAUMHAUER gegloeid. De zich ontwikkelende ammonia werd in 20 C. C. normaalsalpeterzuur, volgens MOHR bereid, opgevangen. Na de proef waren nog 11 C. C. normale natronoplossing noodig, om het zuur geheel te verzadigen. Daaruit werd berekend, dat 1 liter der loog 2,520 grammen stikstof bevatte. Volgens het boven gevondene ijzer-

gehalte, hetwelk alleen in den vorm van ferrocyanmetaal aanwezig was, moest 1 liter bevatten 1,0025 gram ferrocyan, waarin 0,2625 stikstof; deze hoeveelheid van het geheele stikstofgehalte afgetrokken zijnde, zoo blijven 2,2575 grammen voor de stikstof in het sulphocyan-metaal overig. Daaruit volgt, dat 1 liter 9,3525 sulphocyan bevatte. Dit groote sulphocyanengehalte liet zich niet in overeenstemming brengen met de intensiteit van de roode kleur, die te voorschijn kwam, als het koolzuur zout van de loog met alcohol uitgetrokken, met een weinig salpeterzuur en dan met ijzerchloride vermengd werd. Er was dus alle reden om te vermoeden, dat er behalve de ferrocyan- en sulphocyan-metalen nog eene andere stikstofhoudende verbinding in de loog aanwezig was

Bij het koken van de loog als zoodanig, en ook als ze vooraf met koolzuur verzadigd was, had het reeds vroeger mijne aandacht getrokken, dat steeds eene eigenaardige min of meer vischachtige reuk werd waargenomen. Eerst meende ik, dat deze aan eenige bijgemengde organische stof toe te schrijven was, die onder den invloed van de vloeistof ontleed werd, waardoor zich de eene of andere vluchtige organische basis vormde, die dien bijzonderen reuk bezat. Door geen enkel kenmerk echter onderscheidde zich het ontwikkelende gas van ammonia. Boven kalioplossing opgevangen was het gas onbrandbaar, maar gaf eenen digten nevel als er een staafje met verdund chlorwaterstofzuur bevochtigd, werd ingebracht; de bijzondere reuk van het gas zal

dus waarschijnlijk alleen veroorzaakt zijn, door eene zeer geringe bijmenging van eene vluchtige organische basis.

Bij het smelten van de ruwe Potasch in eene geslotene buis en opvangen van het zich ontwikkelende gas boven kwik, werd al het gas opgelost in het water, dat zich door de gloeihitte uit de potasch ontwikkelde; dit water had ook eene vischachtige reuk en reageerde sterk alcalisch.

Moeijelijk was het mij nu, die ontwikkeling van ammonia bij het koken van de loog te verklaren. Eene reactie van de ruwe potasch gaf mij daartoe het middel aan de hand. Deze met alcohol van 80% uitgetrokken zijnde, gaf met salpeterzuur eene merkbare opbruissing. Door toevoeging van kali-oplossing ontwikkelde zich daarop ammonia, die zeer duidelijk herkend werd aan den witten nevel dien een staafje met verdund chlorwaterstofzuur bevochtigd daarin veroorzaakte. Dezelfde kali-oplossing alleen gaf deze reactie niet, zelfs niet bij verwarming.

Volgens deze reactie had ik dus alle reden om te vermoeden, dat er in de ruwe potasch, behalve de bovengevondene stoffen, ook Cyanzure kali of natron aanwezig was.

Om dit echter met zekerheid uit te maken, heb ik getracht, om uit het alcoholische uittreksel van de ruwe Potasch Ureum te bereiden. Dit gelukte volkomen. Ongeveer 5 grammen fijn gestampte ruwe Potasch werden met kokenden alcohol van 60% uitgetrokken, met zwavelzure ammonia vermengd, en op eene zachte warmte een weinig geconcentreerd;

een druppel van deze vloeistof op een glasplaatje verdampt gaf lange naalden als van ureum; met een druppel zuringzuur-oplossing vermengd, scheidten zich dadelijk kleine kristallen af, die onder het microscoop gezien juist denzelfden vorm vertoonden, als ze voor deze stof door FUNKE ¹⁾ afgebeeld zijn. Ook de verbinding met salpeterzuur werd bereid; deze was echter in vorm eenigzins verschillend van de afbeelding van FUNKE, en kwam meer overeen met de afbeelding van ROBIN EN VERDEIL ²⁾. Even als de zuringzuur-verbinding verkregen deze kristallen prismatische kleuren, als zij met behulp van gepolariseerd licht onder het mikroscoop beschouwd werden. Ook dit kenmerk komt overeen met het volgens andere wijzen verkregen ureum. Ook met eene oplossing van kwikchloride en dubbel koolzure kali vermengd gaf het uit de Potasch verkregen ureum een volumineus, min of meer geelachtig nederslag.

Ook de loog bevatte nog cyanzuur zout, want als zij met koolzuur verzadigd zeer voorzigtig op een waterbad verdampt en de achtergeblevene zoutmassa met alcohol van 80% uitgetrokken werd, bruiste de oplossing met verdund salpeterzuur eenigzins op; met kalioplossing vermengd, en zacht verwarmd gaf zij door een staafje, dat met verdund chlorwaterstofzuur bevochtigd was, zeer duidelijk een witten nevel. Opmerkelijk is het dat dit cyanzuur-

¹⁾ *Atlas der Physiologischen Chemie*, 1853. Pl. 2, fig. 6.

²⁾ *Traité de chimie anatomique et physiologique*, 1853. Pl. 31, fig. 1.

zout bij de bereiding van de loog onder het koken niet geheel ontleed, en gedeeltelijk als ammonia uitgedreven was.

Het alcoholisch aftreksel van de ruwe Potasch, dat zoo als vroeger vermeld is, sulphocyan-alcalie-metaal en cyanzuur zout bevatte, gaf met een korreltje kalium in een porselein schaalte behandeld, met zwavelzuur ijzeroxydule-oxyde en chlorwaterstofzuur overgoten, duidelijk een blaauw nederslag in eene roode vloeistof. Zuiver sulphocyan kalium op dezelfde wijze behandeld gaf alleen eene roode vloeistof, terwijl in het alcoholisch aftreksel van de Potasch als zoodanig vóór die behandeling op dezelfde wijze geen cyan of ferrocyan te vinden was. Men mag dus hier eene reductie van het cyanzuur zout tot cyanmetaal langs den natten weg veronderstellen.

Na de vroeger vermelde smelting van de ruwe Potasch, bladz. 47, bleek het dat deze geen ferrocyan of sulphocyan meer bevatte, maar met chlorwaterstofzuur overgoten ontwikkelde er zich veel zwavelwaterstofgas. Cyanzuur bleek ze in merkbare hoeveelheid te bevatten, zoo dat het mij waarschijnlijk voorkomt, dat het zwavelzuur zout van de ruwe Potasch onder den invloed van het ferrocyan- en sulphocyan-metaal in zwavel-metaal is overgegaan, en dat deze beide radicalen daarbij geheel ontleed en gedeeltelijk in cyanzuur zijn veranderd.

Daar het mij, zoo als reeds opgegeven is, gebleken was, dat de ruwe Potasch eene niet in water, maar wel in chlorwaterstofzuur oplosbare ijzeroxyde-

verbinding bevatte, zoo heb ik nog eens beproefd, of deze welligt gedurende de latere smelting in de dicht gesloten buis tot ijzer gereduceerd was. Daartoe werd de Potasch buiten de toetreding van de lucht in eene glazen buis gesmolten, met kokend water uitgewasschen, en de achtergeblevene zwarte koolhoudende massa in een gasontwikkelingstoestelletje gebragt. Daarin werd het met verdund chlorwaterstofzuur overgoten en verhit, waarbij het vrij sterk opbruiste. Het zich ontwikkelende gas boven kali loog opgevangen, loste op weinige bellen na geheel op; deze bellen met wat lucht vermengd, en in aanraking met een vlamvend ligchaam gebragt gaven geene ontploffing, zoo dat het bleek geen waterstofgas, maar alleen lucht te bevatten.

Het zoude tot niets geleid hebben om te trachten eene zóó ligt veranderlijke stof als het cyanzuur in de loog te bepalen; het boven gevondene hooge stikstofgehalte kan er echter met groote waarschijnlijkheid aan toegeschreven worden; want de ontwikkeling van ammonia gedurende het koken van de met koolzuur verzadigde loog was nog al aanmerkelijk. Uit 50 C. C. loog ontwikkelde zich, als zij in dezen toestand gedurende 5 minuten gekookt werd, eene hoeveelheid ammonia, die iets meer dan 2 C. C. normaal salpeterzuur verzadigde; dat is dus 0,034 gram ammonia.

Om nu de stikstof van het ferrocyan en het sulphocyan, afgescheiden van die van het cyanzuur te bepalen, besloot ik door sterk koken van de met koolzuur verzadigde loog, eerst dit laatste te ver-

wijderen. Vooraf echter overtuigde ik mij, dat sulphocyankalium en ferrocyankalium met loog I gekookt geen ammonia ontwikkelde, ook niet in het geval, dat deze eerst met koolzuur verzadigd was.


Daar ik mij op dat oogenblik geene genoegzaam wijde verbrandingsbuis verschaffen kon, was ik genoodzaakt eene kleinere hoeveelheid dan 50 C. C. der loog in behandeling te nemen ter bepaling van de stikstof. Van de loog werden dus 15 C. C. met eene pipet afgemeten, met koolzuur verzadigd, en gedurende 20 minuten in een kolfje sterk gekookt, tot dat een daarboven gehouden staafje, met verdund chlorwaterstofzuur bevochtigd, geenen zichtbaren nevel meer gaf, als bewijs dat al het cyanzuur in koolzuur en ammonia veranderd was. De oplossing werd verdampt, en in het overgeblevene de stikstof geheel op dezelfde wijze bepaald.

Van het normale salpeterzuur bleken door de gevormde ammonia 1,3 C. C. verzadigd te zijn; 1 liter levert dus 1,2133 gram stikstof. Wordt hiervan de aan het vroeger gevondene ijzergehalte toekomende stikstof afgetrokken, zoo blijft 0,9508 grammen stikstof voor het sulphocyan-metaal overig; dus 1 liter bevat 3,939 grammen sulphocyan.

De stopflesch, waarin loog II bewaard werd, gaf bij het openen steeds eenen eigenaardigen reuk, en een staafje met verdund chlorwaterstofzuur werd daarin spoedig met eenen nevel omhuld: bij loog I liet zich dit verschijnsel niet waarnemen. De reuk van beiden was echter niet merkbaar verschillend, alleen was ze bij loog II steeds veel sterker. Zeker

komt het mij dus voor, dat er in beiden nog de eene of andere organische stof aanwezig is, echter in te kleine hoeveelheid om den aard er van te kunnen opsporen.

Ten slotte blijkt uit het bovenstaande, dat in eene soort van Beetwortelpotasch, koper, ferrocyan, sulphocyan en cyanzuur in nog al aanmerkelijke hoeveelheid aanwezig zijn, en dat de verkoelingsmanier volgens GAY-LUSSAC bij gebruik van de voorgestelde vereenvoudiging bij de bereiding der chlormetalen, in korten tijd en met eenvoudige hulpmiddelen vrij naauwkeurige uitkomsten geven, kan en dus tot bepaling van de soda in potasch stellig de verkieslijkste manier is.



STELLINGEN.

I.

De werking van stoom verdiende bij de verschillende bewerkingen, die de erts en metalen in het vuur ondergaan, meer algemeen beproefd te worden, daar zij volgens de theorie voordeelige uitkomsten geven moet.

II.

Turfmolm is een zeer geschikt middel om steenkolengas te zuiveren, in plaats van daartoe vrije zuren of metaaloplossingen te bezigen. De gebruikte turfmolm is dan voorzeker eene zeer werkzame meststof.

III.

Het gebruik van verdunde anorganische zuren tot de zuivering van steenkolengas gaat steeds met een verlies aan lichtgevend vermogen gepaard.

IV.

Bij het gebruik van steenkolengas tot verwarming van vloeistoffen is het ondoelmatig, dit op de gebruikelijke wijze met dampkringslucht gemengd boven metaalgaas te verbranden.

V.

Mengsels van verschillende soorten van brandstoffen moeten in het groot eene besparing van brandmateriaal te weeg brengen.

VI.

Bij de quantitative ontledingen door middel van colorimetrie kan geene groote naauwkeurigheid bereikt worden, zelfs niet met behulp van de in den laatsten tijd daartoe in gebruik gebragte toestellen.

VII.

Salpeterigzure kali is het geschikste middel niet, om iodium vrij te maken voor de herkenning van zeer kleine hoeveelheden van dat haloïde.

VIII.

De bepalingsmanier van koper door middel van kali moet met omzigtigheid gevolgd worden.

IX.

Bij verschillende bepalingen van de oplosbaarheid van een zout kunnen nooit gelijke uitkomsten verkregen worden.

X.

Sommige uit oplossingen nedergeslagene stoffen kunnen, zonder voorafgegane drooging en gloeiing, niet van de bestanddeelen van die oplossingen door afwasschen bevrijd worden.

XI.

De alkalimetrie op de manier van MOHR kan bij sommige potaschsoorten zeer onnaauwkeurige uitkomsten geven.

XII.

Het gebruik van baryt geeft bij de volumetrische bepaling van gebonden zwavelzuur naauwkeurigere uitkomsten, dan chlorbarium met bijvoeging van koolzure ammonia en ammonia. De baryt is tot het verwijderen van zwavelzuur in de analytische scheikunde boven alle baryt-verbindingen te verkiezen.

XIII.

De manier om cyan in sulphocyan te veranderen is bij de herkenning van dit radicaal niet aan te bevelen.

XIV.

De bepalingen van amyllum laten, wat de naauwkeurigheid betreft, tot nog toe veel te wenschen over.

XV.

Cadmium-zouten zijn niet zeer geschikt om kwalitatief ammonia van andere vlugge bases te onderscheiden.

XVI.

Onvoldoende is voor als nog de kennis van de verbindingen, die door de werking van anorganische zuren op ferrocyan-metalen ontstaan.

XVII.

Eene ontkleuring door middel van dierlijke kool, gaat bij suikerhoudende vloeistoffen dikwijls met een verlies aan suiker gepaard.

XVIII.

De aanwezigheid van eiwitachtige stoffen maakt de uitkomsten van de volumetrische suiker-bepaling volgens TROMMER en FEHLING onnaauwkeurig.

XIX.

Het roesten en het oplossen van ijzer in suikerwater wordt niet verhinderd door de aanraking met zink.

XX.

De kleuring van den lichtboog tusschen koolspitsen door HUMPHRY DAVY beschreven, hangt van de samenstelling van de asch der gebruikte kool af.

XXI.

Het gebruik van zoogenaamde wrijvingsrollen in plaats van getande raderen tot het overbrengen van beweging, kan slechts in zeer enkele gevallen voordeelige uitkomsten geven.

XXII.

De hardheid is geen kenmerk van veel waarde bij de onderkenning en bestemming van mineralen.

XXIII.

De zoogenaamde septariën en de basaltzuilen zijn waarschijnlijk op eene gelijksoortige wijze op onderscheidene warmtegraden ontstaan.

XXIV.

De kennis van het watergehalte van mineralen en rotssoorten is in zeer vele opzigten hoogst belangrijk.

XXV.

Het opstijgen van de sappen in de planten wordt waarschijnlijk door de verdamping van het water aan hare geheele oppervlakte veroorzaakt.

XXVI.

Tot nog toe is niets met zekerheid bekend omtrent de wijze, waarop ammonia of stikstof door de groene deelen der planten opgenomen wordt.

XXVII.

De sponsachtige aanhangsels der aderstammen bij de hoofdpootige weekdieren kunnen niet met nieren vergeleken worden.



