

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REIGHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Helder).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Agent voor Ned. Indië: H. VAN INGEN, Soerabaia.

*Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens
de Wet van 25 Juni 1881, Staatsblad No. 124.*

N^o. 17. Amsterdam, 29 April 1905. 2^e Jaargang.

INHOUD: Prof. J. F. EYKMAN, Iets over de peroxyden van Zink en Kadmium. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, Vacatures, Industrieele mededeelingen, enz. — Ingekomen boeken, brochures, separatafdrukken, enz. — Erratum. — Correspondentie.

Iets over de peroxyden van Zink en Kadmium.

DOOR

J. F. EYKMAN.

Ofschoon in de literatuur verschillende mededeelingen voorkomen over het bestaan van peroxyden van zink en kadmium, vindt men algemeen in de chemische leer- en woordenboeken aangegeven, dat beide metalen slechts een enkel oxyde, ZnO en CdO, vormen. De reden hiervan is ongetwijfeld daarin te zoeken, dat deze peroxyden slechts als basische peroxydhydraten zijn verkregen en als eenvoudige additieverbindingen van zinkoxyde met H₂O₂ (zie hieronder) kunnen worden opgevat.

Het eerst zijn deze verbindingen bereid door THÉNARD ¹⁾, die door oplossing van Zn(OH)₂ in zoutzuurhoudende H₂O₂ oplossing en opvolgende praecipitatie met geringe overmaat van KOH of NaOH, alsook door direkte behandeling van Zn(OH)₂ met waterige H₂O₂ oplossing en onder zorgvuldige afkoeling, een witte, neutraal reagerende, gelatineuze massa verkreeg, die ruim de helft meer aan zuurstof bevatte, dan met het gehalte aan ZnO overeenkomt.

Latere mededeelingen zijn van R. HAAS ²⁾, die voor de bereiding de methoden van THÉNARD volgde, doch in plaats van KOH en NaOH, ammoniak ter praecipitatie bezigde. Uitgaande van zuiver ZnCl₂ en

¹⁾ Ann. d. chim. et phys. Ao 1818. p. 55.

²⁾ Berl. Ber. 17 (1884) p. 2249.

zorgende voor »möglichste Abkühlung» verkreeg hij praeparaten, die evenals bij THÉNARD 1.58—1.67 maal het op zinkoxyde berekende zuurstofgehalte bezaten. Op grond van talrijke bereidingen komt hij tot het besluit, dat de vorming van zinkperoxyde als sekundair produkt afhankelijk schijnt te zijn van tegelijk neerslaand zinkhydroxyde, daar bij verschillende proeven, waarin de praecipitatie van $Zn(OH)_2$ voldoende werd vermeden, nimmer peroxyde-afscheiding plaats vond, noch direkt, noch na toevoeging van alkohol, noch bij verdamping in vakuo. Ook acht H. het zeer onwaarschijnlijk, dat deze verbindingen eenvoudige molekulairverbindingen van zinkoxyde met H_2O_2 zouden zijn, daar zij na meerdere uren verwarmen op 110° — 120° nog duidelijk peroxyde-reakties gaven.

Op het 8e Congres van natuur- en geneeskundigen te Petersburg heeft verder ook W. KURILOFF mededeelingen gedaan over de inwerking van H_2O_2 op de hydroxyden van zink, cadmium en magnesium. Het is mij niet mogen gelukken deze verhandeling machtig te worden, doch uit een referaat daarvan, voorkomende in de Chem. Zeitung, 14. 114. (1890), blijkt, dat ook KURILOFF analoge resultaten verkreeg als THÉNARD en HAAS. Volgens K. moet de samenstelling dezer hoogere oxyden van Zn. Cd. en Mg. door de formule $MO_2 \cdot M(OH)_2$, derhalve met ca 50 % peroxyde-gehalte, worden uitgedrukt.

Hiermede in strijd zijn nu echter weder latere opgaven van DE FORCRAND ¹⁾, die eveneens de werking van H_2O_2 op zinkhydroxyde onderzocht. Volgens DE F. bestaan er 4 zinkperoxyden, alle wit, amorph en in vochtigen staat gelatineus nl.:

1. $Zn_3O_5 \cdot 2H_2O$ en
2. $Zn_3O_5 \cdot 3H_2O$, beide aan droge lucht en ook bij 100° bestendig,
3. $Zn_4O_7 \cdot 4H_2O$, aan de lucht bestendig, doch bij 100° , *zonder waterverlies* in $Zn_3O_5 \cdot 3H_2O$ overgaande,
4. $ZnO_2 \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$, aan droge lucht reeds „extrêmement instable” en allengs onder O_2 en H_2O verlies overgaande in $Zn_3O_5 \cdot 2H_2O$.

Tusschen de hydraten van ZnO en Zn_3O_5 bestaat volgens DE F. geen tussenprodukt en zijn daarom de door THÉNARD, HAAS en KURILOFF verkregen praeparaten als mengsels te beschouwen.

Verder legt DE F. er bizonderen nadruk op, dat al de tot nog toe verkregen verbindingen minstens evenveel mol. H_2O bevatten als mol. ZnO_2 , zoodat hij, ook in verband met bepalingen der oplossingswarmten in de berekende hoeveelheid verdund zwavelzuur, de meening is

¹⁾ C. R. 134, 601, (1902); 135, 108, (1902).

toegedaan, dat deze zinkperoxyden als eenvoudige additieverbindingen van H_2O_2 met ZnO of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en niet als vergelijkbaar met de peroxyden van Ba, Li, Na etc. zijn te beschouwen.

In de *Compt. rend.* **137**, 618, (1903), wijst KURILOFF er dan op, dat hij reeds vroeger vond, dat bij trapsgewijze behandeling van zinkhydroxyde met H_2O_2 verschillende oxyden ontstaan en meent, dat de praeparaten van DE F. intermediaire oxydatieprodukten zijn, wier samenstelling geheel van de bereidingswijze afhankelijk is; verder, dat de samenstelling van zink- en kadmiumperoxyden door de formule $\text{MO}_2 \cdot \text{M}(\text{OH})_2$ wordt weergegeven en alléén voor dit oxyde de individualiteit als vastgesteld mag worden beschouwd.

Resumeerende blijkt dus ^{1o}, dat, voor zooverre de bij 100° eenigermate bestendige praeparaten betreft, alle auteurs daarin overeenstemmen, dat het gehalte aan peroxyde ongeveer 50 proc. bedraagt; terwijl echter KURILOFF daarvoor de formule $\text{Zn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (met ber. 49.5% ZnO_2) opstelt, is die volgens DE F. $\text{Zn}_3\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ of $\text{Zn}_3\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (met ber. 49.3 resp. 52.1% ZnO_2), waarmede ook de formules van HAAS meer overeenstemmen en ^{2o}, dat, voor zooverre tot nog toe praeparaten met hooger percentgehalte werden verkregen, $\text{Zn}_4\text{O}_7 + 4.3 \text{H}_2\text{O}$ en $\text{ZnO}^{1.98} + 2.58 \text{H}_2\text{O}$ met 64.8 resp. 67.9 % ZnO_2 , deze bij 100° of reeds bij gewone temperatuur zeer onbestendig zijn.

Ik vond nu dat men gemakkelijk praeparaten van zinkperoxyde kan verkrijgen, die zelfs na droging bij 130° een nog hooger gehalte aan ZnO_2 bezitten dan de sterkste, hoewel »extrêmement instable» praeparaten van DE F. en wel door ammoniakale oplossingen van zink in de kookhitte met H_2O_2 te behandelen. Het grootste gedeelte van het in oplossing voorhanden zink kan dan als een lichtgeelachtig, zwaar, zandig neerslag worden verkregen, tenzij al te groote overmaat van ammoniak en ammoniakzouten voorhanden is. Voor de bereiding werd 1 p. zuiver $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{aq.}$ in de warmte in 0.5 p. water opgelost en zooveel ammoniak (= 0.25—0.35 p. NH_3) toegevoegd tot het eerst zich vormende neerslag van $\text{Zn}(\text{OH})_2$ weder geheel is opgelost en dan kokend met overmaat H_2O_2 (0.7 — 1 p. van het 30 % praeparaat MERCK) behandeld. Na afzuiging en afwassching met ammoniak werd het dan bij 100° gedroogd. Op die wijze werd bijv. uit 10 g. zinksulfaat en 10 cc. H_2O_2 verkregen: 2.78 g. of 82.3 %, een andermaal 2.813 g. = 83.2 %.

De bepaling van het gehalte aan ZnO_2 geschiedde door oplossing in zwavelzuurhoudend water en titreering met KMnO_4 ; de gehalten van de in exsiccator gedroogde praeparaten varieerden tusschen 72 en

80 %, terwijl de gedurende eenige uren bij 100° gedroogde praeparaten gewoonlijk een om eenige percenten lager gehalte vertoonden en gemiddeld 69—74.5 % bedroeg. Dat echter het hoofbestanddeel vrij bestendig is, bleek o. a. daaruit, dat een meerdere uren op 130°—140° verhit praeparaat nog 71.2 % ZnO₂ bevatte.

Het gezamentlijke ZnO gehalte werd bepaald door verhitting in een gewogen, aan beide zijden uitgetrokken stuk verbrandingsbuis, waarin het poeder, in dunne laag uitgespreid, zich bevond tusschen twee asbestproppen, ten einde verstuiwing bij de plaats vindende verpoffing te voorkomen; tevens werd een droge en CO₂ vrije luchtstroom doorgeleid en het bij de gloeiing ontwijkende H₂O en CO₂ in absorptie-apparaatjes opgevangen.

Van een op bovenvermelde wijze bereid praeparaat, dat volgens titratie met KMnO₄ 74.1 proc. ZnO₂ bevatte, werd uit 0.6385 gr. verkregen :

0.5284 g. ZnO, 0.0280 g. H₂O en 0.0040 g. CO₂.

Brengen wij het CO₂ als ZnCO₃ in rekening, dan volgt daaruit de samenstelling :

0.6385 × 74.1 %	=	0.4731 g.	=	74.1 %	ZnO ₂
0.004 g. CO ₂	=	0.0118 »	=	1.8 %	ZnCO ₃
verschil	=	0.1536 »	=	24.1 %	Zn(OH) ₂

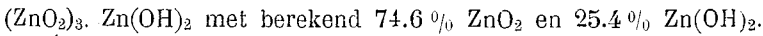
hieruit berekend : gezamentlijk ZnO = 0.5280 g. gevonden 0.5284 g.
water = 0.0278 » » 0.0280 »

Voor een ander praeparaat op dezelfde wijze bereid, terwijl de droging bij 100° in CO₂ vrije atmosfeer plaats vond, werd gevonden 74.4 % ZnO₂ en 25 % Zn(OH)₂. Ten einde de ontledende werking van CO₂ na te gaan werd over een praeparaat, dat 73.1 % ZnO₂ bevatte, eenige uren een stroom droog CO₂ geleid en daarna nog 12 uur in CO₂ atmosfeer bewaard. Voor de samenstelling werd daarna gevonden :

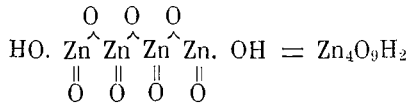
72.5 % ZnO₂, 22,6 % Zn(OH)₂ 4 % ZnCO₃ en 0.9 % H₂O:

Uit de geringe ontledende werking en opname van CO₂ kon reeds worden afgeleid dat het Zn(OH)₂ niet als bijgemengd, doch als integreerend bestanddeel van het peroxyde moest worden aangemerkt. Om dit nog nader te bevestigen, werd 1 gram van een 73.2 procentig praeparaat met iets meer dan de voor de binding van het Zn(OH)₂

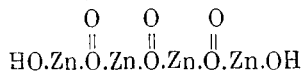
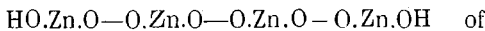
berekende hoeveelheid verdund HNO_3 behandeld. Na een dag mace-ratie, waarbij in den beginne eenige opbruising wegens carbonaat-gehalte intrad, bleek het onopgelost gebleven gedeelte (0.727 gr.) na droging bij 100° 74.7 % ZnO_2 te bevatten, terwijl het filtraat een hoeveelheid KMnO_4 ontkleurde, die vrij nauwkeurig met de in oplossing gegane 0.273 g. overeenkwam. Hieruit bleek derhalve, dat het praeparaat onveranderd in oplossing was gegaan en door het tevens opgeloste en bijgemengde carbonaat het terugblijvende poeder een nog iets hooger gehalte aanwees, dan het oorspronkelijk bezat. Dit gehalte van 74.7 % ZnO_2 , dat ook vrij nauwkeurig in de andere geanalyseerde praeparaten aanwezig is, wanneer wij het CO_2 als accessoir bestand-deel buiten rekening laten, komt nu geheel overeen met de formule:



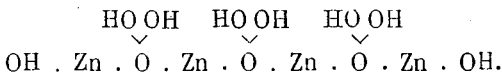
In tegenstelling met de proeven van DE F. laten zich dus wel dege-lijk peroxyden van zink bereiden, die minder H_2O mol. bevatten, dan met het aantal mol. ZnO_2 overeenkomen, en die dus niet als additie-verbindingen van ZnO of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ met H_2O_2 kunnen worden opgevat. Het spreekt van zelf, dat omtrent de konstitutie van deze verbinding weinig met zekerheid is te zeggen, doch komt het mij niet waar-schijnlijk voor, dat het zink hierin 4 waardig optreedt. In dat geval toch zoude men de samenstelling:



mogen verwachten, waarin niet drie, doch alle 4 zinkatomen vier-waardig zijn; de gevonden samenstelling is nu echter niet $\text{Zn}_4\text{O}_9\text{H}_2$ doch $\text{Zn}_4\text{O}_8\text{H}_2$ en schijnt mij daarom de volgende konstitutie aanneme-lijker:



De laatste formule heeft dit voor, dat daarvan kan worden afgeleid het door DE F. verkregen hydraat $\text{Zn}_4\text{O}_7.4\text{H}_2\text{O}$ nl.:



Met het oog op dusdanige konstituties is het verder zeer waarschijnlijk, dat verschillende andere basische peroxyden, bijv. met 2, 3, 5 etc mol. ZnO_2 op 1 mol. $\text{Zn}(\text{OH})_2$, bestaanbaar zijn, ook als hydraten, en dat al naar de bereidingswijze het gehalte aan ZnO_2 kan varieeren.

Ten opzichte van de eigenschappen van de verbinding $3\text{ZnO}_2 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$ zij nog vermeld, dat zij in natronloog bij verwarming oplosbaar is onder O_2 ontwikkeling. Bij verhitting in een buisje ontleedt zij onder verpoffing; de ontledingstemperatuur laat zich vrij scherp bepalen. Daartoe werd een weinig van het poeder in een klein langhalzig kolfje met ingeplaatsten thermometer in oliebad verwarmd, terwijl het kolfje door een zijbuis verbonden was met het bovenende van een gegradeerde buis, die in een cilinderglas met water was gedompeld. De optredende ontleding is dan aan het vrij plotseling dalen van het water-niveau en bij eenigszins snelle verhitting ook aan de verpoffing waar te nemen. Daar de ontleding exothermisch is, stijgt dan de thermometer nog plotseling meerdere graden; gevonden werd voor de ontledingstemperatuur ca 212° .

Met poeder van zink of aluminium gemengd, laat het zich door een brandenden lucifer ontsteken, onder verspreiding van een verblindend licht ¹⁾.

Op dezelfde wijze als uit zinksulfaat werd ook uit kadmiumsulfaat een peroxyde verkregen, welks gehalte aan CdO_2 nog hooger bleek te zijn dan bij het zink, en meer overeenstemde met de samenstelling $4\text{CdO}_2 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ met ber. 79.8 % CdO_2 , terwijl in twee verschillend bereide praeparaten gevonden werd 78.9 en 79.3 % CdO_2 . Het is iets meer geelachtig gekleurd dan het zinkperoxyde; evenals bij het zinkperoxyde bleek het gehalte na een paar maanden bewaring niet noemenswaard veranderd; het is eenigszins lichtgevoelig, daar de aan het licht blootgestelde oppervlakte zich allengs (door vorming van CdO) donkerder kleurt. Het is in natronloog onoplosbaar; in een buisje verhit ontleedt het onder verpoffing; voor de ontledingstemperatuur werd ca 190° gevonden.

Pharmac. labor. 8 April 1905.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als lid: W. F. VAN ESSEN, mil. Ap., te Arnhem.

¹⁾ Dit gelukte mij niet met een praeparaat van den handel (Dr. König Leipzig), waarin ca 47% ZnO_2 werd gevonden.

CANDIDAAT-LEDEN.

H. TERVOOREN, Scheik. a/h Proefstation „Kagok” te Pekalongan.

A. C. L. ULJÉE, Landbouwkundige, fabricatiechef der suikerfabriek Remboen, Halte Remboen, W. L. S. S., residentie Kedoe, Java.

C. G. TU. KROEMER, Scheikundige te Malang-Djiwan, residentie Solo.

Allen voorgesteld door H. C. PRINSEN GEERLIGS te Pekalongan en en Dr. D. J. HISSINK te Goes.

Dr. P. A. Á. F. ELJEN te Semarang, voorgesteld door Dr. W. REINDERS te Breda en Dr. D. J. HISSINK te Goes.

ADRESVERANDERING.

Dr. W. P. JORISSEN, Zuidstraat 10, Helder.

De Secretaris,
D. J. HISSINK, Goes,

Personalialia, Vacatures, Industriele mededeelingen, enz.

Aan de Universiteit van Amsterdam is met gunstig gevolg afgelegd het cand. examen in de chemie door den heer G. P. BROUWER.

* *

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het doct.-examen in de pharmacie de heer W. A. M. KALKMAN Jr.

* *

Aan de H.B.S. met 5 j. c. te Delft is met 1 Sept. a.s. te vervullen de betrekking van *leeraar in de scheikunde*; aantal lesuren per week 10; jaarwedde f1000. Sollicitatiën worden franco ingewacht bij den Burgemeester van Delft vóór 1 Mei e.k.

* *

De samenstelling van het personeel, verbonden aan het *Proefstation voor Deli-tabak* ('s Lands Plantentuin, VIIIe Afdeeling, Buitenzorg) is als volgt:

Chef: Dr. J. G. C. VRIENS, (Chemicus).

Zoöloog-botanicus: Dr. L. P. DE BUSSY.

Chemicus: Dr. (Vacature Dr. E. C. J. MOHR).

Chemisch-Assistent: Dr. E. W. REMMERT.

» » Dr. J. POTTER VAN LOON.

De Afdeeling heeft een laboratorium te Buitenzorg en te Medan (Deli, Sumatra's Oostkust).

* *

De *Staatscourant* bevat de statuten van de volgende naaml. vennootschap:

Chemische fabriek „Naarden”, te Naarden. Doel: het fabricceeren van chemische producten en het tot dat doel exploiteeren van een of meer fabrieken. Duur 25 jaar. Kapitaal: f400.000, verdeeld in 400 aandeelen van f1000 elk. De naamlooze vennootschap wordt bestuurd

door 2 directeuren, waarvan de eene handelsdirecteur en de andere technisch directeur, onder toezicht van minstens 3 commissarissen. Voor de eerste maal benoemd tot handelsdirecteur de heer B. KRUYSMULDER, tot technisch directeur de A. G. L. VORSTMAN en tot commissarissen de heeren H. M. baron COLLOT D'ESCURY, J. P. DUDOK VAN HEEL, C. KRUYSMULDER, E. FELD en P. L. DE VRIES.

* * *

Ter gelegenheid van de Internationale Tentoonstelling te Luik zal van 26 Juni tot 1 Juli a.s. aldaar het Tweede Internationale Petroleumcongres plaats vinden. Inlichtingen en programma's zijn verkrijgbaar bij den Secretaris-generaal, den Heer FERNAND PETIT, 95 Chaussée de Wavre, Brussel, en bij Kolonel VAN ZUYLEN, 7^a Heeregracht, 's Gravenhage.

Ingekomen boeken, brochures, separaatafdrukken, enz.

- J. G. C. VRIENS, Over samengestelde en enkelvoudige meststoffen, overgedrukt uit »Teymannia» XV, afl. 7, (1904).
 Mededeelingen van de Coöp. Apothekersvereen. »De Onderlinge Pharmaceutische Groothandel», Maart 1905.
 A. J. J. VAN DE VELDE, Onderzoekingen over plasmolyse en giftigheid (6e mededeeling): Over giftigheid van anilinekleurstoffen (overgedrukt uit de Handelingen van het Achtste Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden te Antwerpen op 25 September 1904).

Erratum.

Op blz. 257, regel 6 v. b. staat Dr. M. REINDERS, lees Dr. W. REINDERS.

Correspondentie.

T. te L. De inhoudsopgave van Deel I is met de laatste aflevering van dat deel verzonden. Wij brachten uwe klacht aan den uitgever over.

* * *

Van scheikundigen in Nederland en Nederl.-Indië en van Nederl. scheikundigen in het buitenland zullen gaarne geregeld de veranderingen van ambt of betrekking en adres in dit Weekblad opgenomen worden.

De redactie zal het zeer op prijs stellen, indien de Leden der Nederl. Chem. Vereeniging en ook de andere lezers haar willen helpen de rubriek *Industriële Mededeelingen, Personalía, Vacatures*, enz., zoo volledig mogelijk te maken.

Verhandelingen voor dit Weekblad wordt men verzocht op *aan ééne zijde beschreven* bladen te willen zenden aan Dr. W. P. JORISSEN, Helder, of aan Dr. L. TH. REICHER, 44 Groeneburgwal, Amsterdam. De bijdragen worden door den uitgever gehonoreerd.

H. H. Inzenders van verhandelingen, waarin teekeningen voorkomen, wordt beleefd verzocht, deze laatstgenoemde te willen zenden in een vorm, waarin zij voor clichéering geschikt zijn. Hiertoe moet de tekening, met niet te dunne lijnen, met Oost-Indischen inkt op dun wit karton worden aangebracht, terwijl letters en cijfers, eveneens *duidelijk* met Oost-Indischen inkt geschreven, niet te klein mogen zijn. Bij grafische voorstellingen op millimeterpapier moeten indeelingen, zooals temperaturen e. d., met *niet te dunne* zwarte streepjes of punten worden aangegeven.