

DE DYNAMISCHE ALLOTROPIE DER ZWAVEL

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE AAN
DE RIJKS UNIVERSITEIT TE UTRECHT, NA
MAGHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
DR. W. H. JULIUS, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER
UNIVERSITEIT IN HET OPENBAAR TE
VERDEDIGEN OP DONDERDAG 25 JUNI 1908,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR, DOOR
HUGO RUDOLPH KRUYT,
GEBOREN TE AMSTERDAM.



A. H. KRUYT
AMSTERDAM

AAN MIJN MOEDER EN AAN MIJN VROUW
AAN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJN VADER
EN VAN PROF. Dr. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

De traditie om op deze plaats het woord te richten tot hen, die medegewerkt hebben den promovendus in de wetenschappelijke beoefening van zijn studievak in te leiden, wordt door mij gaarne gecontinueerd, door mijn oprechten dank te betuigen aan de Hoogleraren en andere Docenten in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde te Amsterdam. Inzonderheid denk ik hierbij aan hen, die mij meer bepaald in het fysisch-chemisch gedeelte hebben geleid, aan Prof. VAN DER WAALS, wiens inleidend college en dat over de thermodynamica ik beschouw als een kostbaar element in mijn opleiding; aan den heer VAN LAAR, die in college en gesprek mij menig schoonen blik heeft doen werpen in de mathematische behandeling van fysisch-chemische vraagstukken.

Maar bovenal vervullen mij gevoelens van groote vereering en innigen dank tegenover Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM, welke ik hier niet zal trachten te uiten. De gedachte aan zijn beminnelijken persoon en aan zijn machtig genie, van welke beide ik als zijn leerling en, helaas, slechts korten tijd, als zijn assistent zoo ruim heb mogen genieten, vormt de heerlijkste herinnering mijner studentenjaren.

Mijn dank zij hier ten slotte gebracht aan de Hoogleraren in de chemie aan de Universiteit te Utrecht, voor de vriendelijke wijze, waarop zij mij hier ontvingen, speciaal aan Prof. COHEN, mijn hooggeschatten Promotor, die aan mijn verzoek als zoodanig de verdere leiding mijner werkzaamheden te willen aanvaarden, bereidwillig gehoor gaf en mij dan ook zeer hulpvaardig terzijde gestaan heeft bij de voltooiing van mijn proefschrift en de overwinning der moeilijkheden, die zich daarbij voordeden.

INHOUD

	Blz.
INLEIDING.	1
I. <u>DE DYNAMISCHE ALLOTROPIE IN DE ZWAVEL</u>	4
I. THEORETISCH GEDEELTE.	
LITERATUROPGAAF.	4
HISTORISCH-KRITISCH OVERZICHT	7
1. Kwalitatief 7. 2. Kleursverandering 7. 3. Viscositeit 8.	
4. Temperatuursverandering bij verhitten en koelen 10.	
5. Capillaire verschijnselen 12. 6. Uitzettingscoëfficiënt 13.	
7. Overgangspunt 14. 8. Twee vloeistofphasen 15. 9 Inwendige	
samenstelling der vloeistof 18. 10. Katalysatoren 23. 11.	
Smeltpunt 25. 12. Rhombische zwavel 33. 13. Wat levert	
gesmolten zwavel bij stolling 35. 14. Omzetting in vasten	
toestand 38. 15. Licht 42. 16. Zwaveldamp 42. 17. Druk 43.	
18. Geleidingsvermogen 44. 19. Toepassing 45.	
II. EXPERIMENTEEL GEDEELTE.	
1. DE SMELTLIJN DER RHOMBISCHE ZWAVEL.	46
2. SAMENSTELLING VAN DEN VERZADIGDEN DAMP	52
III. CONCLUSIES OMTRENT HET DAMP-VLOEISTOFVLAK.	56
II. <u>PSEUDO-TERNAIRE STELSELS MET TWEEOVDIGE ONTMENING,</u>	
<u>THEORIE</u>	59
III. <u>ZWAVELSYSTEMEN MET TWEEOVDIGE ONTMENING, EXPERIMEN-</u>	
<u>TEEL GEDEELTE</u>	67
HET STELSEL ZWAVEL-BENZOL.	74
HET STELSEL ZWAVEL-TOLUOL	78
HET STELSEL ZWAVEL-AETHYLBENZOL	81
HET STELSEL ZWAVEL-M. XYLOL.	82
HET STELSEL ZWAVEL-TRIPHENYLMETHAAN	86
IV. <u>PSEUDO-TERNAIRE STELSELS MET DRIEOVDIGE ONTMENING.</u>	91
V. <u>HET STELSEL ZWAVEL-BENZOËZUUR</u>	98
VI. <u>OVERZICHT DER RESULTATEN</u>	116
TAFEL I, TAFEL II, STELLINGEN.	

INLEIDING

De verschijnselen, die waarneembaar zijn bij vloeibare zwavel, zijn zoo afwijkend van die, welke men gewoon is bij vloeistoffen te constateeren, dat het tot voor zeer korten tijd bijna niet mogelijk was, dat gedrag onder algemeene gezichtspunten te brengen. Hoezeer ook onder het oog der chemici sinds de alleroudste tijden, heeft de vloeibare zwavel steeds behoord in die afdelingen der chemie, waarin hij alleen thuis is, die zich voor het speciaal geval interesseert. Immers, er bestaan hier afwijkingen van normaal verloop in physische eigenschappen, zooals bij geen andere stof: de viscositeit, de uitzetting, de kleur, de capillaire verschijnselen, zij alle hebben waarden, die bij opvoering der temperatuur op zeer onregelmatige wijze veranderen. Daarbij komt dan nog, dat de vaste stof, waartoe de zwavel stolt, een conglomeraat van twee zeer verschillende zwavelmodificaties is, wisselend van samenstelling al naar de temperatuur van voorverhitting en van tal van schijnbaar toevallige proefinrichtingen. Men was dan ook tot deze, op zich zelf zeer onbevredigende conclusie gekomen: de eigenschappen der zwavel hangen af van haar «voorgeschiedenis.»

In deze verwarring is licht gekomen door den vruchtbaren arbeid van ALEXANDER SMITH¹⁾ te Chicago en

¹⁾ Literatuuropgaven op pag. 4 e. v.

eenige medewerkers; daarin wordt voornamelijk gegeven: 1° een kwantitatieve studie van de verschillende veranderingen in de gesmolten zwavel, 2° een onderzoek der katalysatoren, die evenwichtsinstelling bevorderen of tegenhouden en 3° een zeer bevredigende interpretatie dier proeven.

Dit proefschrift stelt zich op het standpunt dier theorie en levert een bijdrage tot het bewijsmateriaal ervoor door eenerzijds onze kennis omtrent de zwavel zelve uit te breiden en deze uitbreiding als volkomen aansluitend aan de theorie te demonstreeren, anderzijds het gedrag van zwavel met andere stoffen na te gaan in het temperatuurgebied, waar de theorie van SMITH het sterkst naar voren treedt. Vooraf ga een overzicht der literatuur, kritisch beschouwd van het standpunt van SMITH' theorie; haar juistheid im grossen Ganzen zal daaruit blijken, maar tevens zullen enkele punten worden aangewezen, waarop ze onjuist, andere, waarop ze onvolledig is. Daarna zullen eigen proeven vermeld worden, verricht om die tekortkomingen aan te vullen.

Aan het literatuuroverzicht dient dus een korte uiteenzetting der conclusies, waartoe SMITH gekomen is, vooraf te gaan.

De gesmolten zwavel is de vloeibare phase van een z.g. pseudobinair stelsel; er heeft nl. een voortdurende evenwichtsinstelling plaats tusschen twee zwavelmodificaties, die hier als S_λ en S_μ aangeduid worden: bij lagere temperatuur is S_λ gekristalliseerde, in zwavelkoolstof oplosbare, S_μ de amorphe, daarin onoplosbare zwavel. De vloeibare S_λ en S_μ zijn dus niet-identieke vloeistoffen¹⁾. Fig. 1 stelt het $t \times$ toestandsdiagram volgens SMITH voor. A is het smeltpunt van S_λ (hier b.v.

¹⁾ Zie BANCROFT, Journ. of Phys. Chem. 2, 143 (1897).

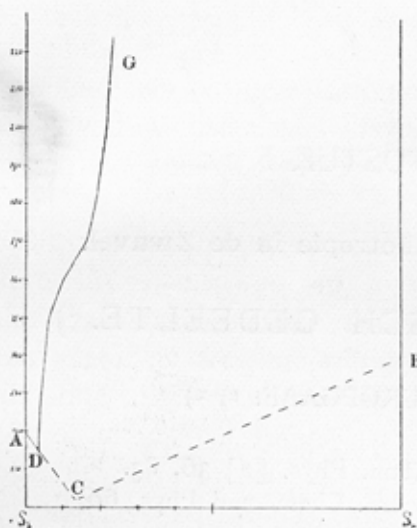


Fig. 1.

in zijn monoklinen vorm genomen $119.^{\circ}25$). Bijgemengde S_{μ} verlaagt het smeltpunt; de smeltlijn is tot $112.^{\circ}45$ bepaald en wordt verder als de gestippelde lijn gedacht, de punten C en B zijn nl. niet bekend. De lijn DG geeft aan de verhouding van S_{λ} en S_{μ} in de smelt bij de bijbehorende temperaturen; D is derhalve het «natuurlijk smeltpunt» ($t = 114.^{\circ}5$, samenstelling 3.6% S_{μ}). De evenwichtsinstelling wordt door NH_3 e.a. stoffen bevorderd, door SO_2 e.a. vertraagd. Jodium is het type van een stof, die het evenwicht in de smelt verplaatst. De punten der lijn DG bepaalt men aldus: in de op een bepaalde temperatuur gebrachte zwavel laat men het evenwicht zich instellen door een positieven katalysator (NH_3) in te leiden, daarna fixeert men dien toestand door middel van een negatieven katalysator (SO_2) en plotseling uitgieten in ijswater, waarna de verschillende oplosbaarheid der twee modificaties in CS_2 een eenvoudige analysemethode levert.

Alle afwijkende eigenschappen van normaal gedrag zullen nu als functies der inwendige samenstelling opgevat kunnen worden.

HOOFDSTUK I

De Dynamische Allotropie in de Zwavel.

I. THEORETISCH GEDEELTE. ¹⁾

LITERATUUROPGAAF. ²⁾ ³⁾

1. 1821 DUMAS, Ann. Chim. Phys. [2] **36**, 83.
2. 1830 MARX, Schw. Journ. Chem. und Phys. **60**, 1.
3. 1834 OSSAN, Pogg. Ann. **31**, 33.
4. 1839 DESPRETZ, C. R. **7**, 589.
5. FRANKENHEIM, Journ. f. prakt. Chem. **16**, 1.
6. 1841 REGNAULT, Ann. Chim. Phys. [3] **1**, 205.

¹⁾ In dit theoretisch gedeelte zijn enkele kleine kwalitatieve onderzoeken ingelascht, die hier beter op haar plaats waren, dan in een afzonderlijke behandeling in het tweede gedeelte.

²⁾ In het historisch overzicht (en deze daarbij behorende literatuur-opgaaf) wordt alleen gelet op verhandelingen over amorphe zwavel, die direct of indirect zich richten op de veranderingen in de zwavel tengevolge van het bewegelijk evenwicht $S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu$. Niet behandeld zijn derhalve onderzoeken over bereidingsmethoden door praecipitatie of electrolyse, die bloot numerieke gegevens bevatten omtrent een physische constante bij één temperatuur e.d. Evenmin publicaties, die zich bezighouden met de ontdekking van nieuwe modificaties, zooals roode, zwarte e.a. zwavel, tenzij ze een historisch element in de onderhavige kwestie vormen, zijdelings samenhangen met het vraagstuk der dynamische allotropie.

Bestaan van een auteur samenvattende publicaties, dan zijn die genoemd in plaats van de voorafgaande, die ze omvatten, wanneer althans daardoor niet aan de volledigheid wordt te kort gedaan.

³⁾ Een woord van dank zij te dezer plaatse gericht tot den Heer F. H. LEMSTRA, eersten Custos der Kon. Acad. van Wetensch. te Amsterdam, aan wiens bekende bereidwilligheid en bibliographische kennis ik veel verplicht ben bij het opsporen dezer bronnen.

7. 1841 MARCHAND & SCHEERER, Journ. f. prakt. Chem. **24**, 129.
8. 1842 MARCHAND, Journ. f. prakt. Chem. **25**, 395.
9. WÖHLER, Ann. Chim. Phys. [3] **5**, 268.
10. 1845 DAGUIN, C. R. **20**, 1665.
11. 1847 DEVILLE, C. R. **25**, 857.
12. PERSON, Ann. Chim. Phys. [3] **21**, 323.
13. 1848 DEVILLE, C. R. **26**, 117.
14. SCHRÖTTER, Wien. Akad. Ber. 1848, heft 2, 200.
15. 1849 BRAME, l'Inst. 1849, 394.
16. 1850 HORSFORD, Proc. Amer. Ass. f. Adv. Sc. **2**, 234.
17. 1851 BRAME, l'Inst. 1851, 421.
18. FORDOS & GÉLIS, Ann. Chim. Phys. [3] **32**, 388.
19. 1852 FAVRE & SILBERMANN, Ann. Chim. Phys. [3] **34**, 447.
20. 1854 MAGNUS, Pogg. Ann. **92**, 308.
21. 1855 H. KOPP, Lieb. Ann. **93**, 178.
22. 1856 BRODIE, Proc. Roy. Soc. London, **7**, 24.
23. BAUDRIMONT, Journ. f. prakt. Chem. **69**, 253.
24. MAGNUS & WEBER, Pogg. Ann. **99**, 145.
25. DEVILLE, Ann. Chim. Phys. [3] **47**, 99.
26. 1857 BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. [3] **49**, 435.
27. BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. [3] **49**, 476.
28. WEBER, Pogg. Ann. **100**, 127.
29. 1858 DEBRAY, C. R. **46**, 576.
30. 1859 E. MULDER, G. J. Mulders Verhand. en Onderz. II, Onderz. 79.
31. BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. [3] **55**, 211.
32. 1863 DIETZENBACHER, C. R. **56**, 39.
33. 1864 MOITESSIER, Mem. Acad. Montpellier **6**, fasc. 1, 107.
34. BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. [4] **1**, 392.
35. 1865 DIETZENBACHER, C. R. **60**, 353.
36. 1866 W. MÜLLER, Pogg. Ann. **127**, 404 en **133**, 347.
37. 1870 LALLEMAND, C. R. **70**, 182.
38. BERTHELOT, C. R. **70**, 941.
39. 1875 BERTHELOT, C. R. **80**, 515.
40. 1876 GERNEZ, Journ. de Phys. [1] **5**, 212.
41. GERNEZ, Journ. de Phys. [1] **5**, 279.
42. 1877 PISATI, Gazz. Chim. Ital. **7**, 337.
43. 1878 HANNAY, Journ. Chem. Soc. **33**, 284.
44. 1881 SPRING, Bull. Acad. Roy. Belgique [3] **2**, 83.

45. 1883 CROSS & HIGGIN, B. B. **16**, 1197 d.
46. 1884 GERNEZ, Journ. de Phys. [2] **3**, 58.
47. GERNEZ, Journ. de Phys. [2] **3**, 286.
48. 1885 GERNEZ, Journ. de Phys. [2] **4**, 349.
49. 1889 MONCKMAN, Proc. Roy. Soc. London, **46**, 136.
50. 1890 JUDD, Journ. Chem. Soc. **57**, 404.
51. 1892 GAL, C. R. **114**, 1183.
52. 1893 GAL, C. R. **116**, 1373.
53. 1894 HELFF, Zeitschr. f. Physikal. Chem. **12**, 217.
54. BRUNHES & DUSSY, C. R. **118**, 1045.
55. THRELFALL, BREARLEY & ALLEN, Proc. Roy. Soc. London **56**, 32.
56. 1896 DUSSY, C. R. **123**, 305.
57. 1897 BANCROFT, Journ. of Physical Chem. **2**, 140.
58. DUHEM, Zeitschr. f. Physikal. Chem. **23**, 224.
59. 1898 KÜSTER, Zeitschr. f. Anorg. Chem. **18**, 365.
60. ARONSTEIN & MEIHUIZEN, Verh. Kon. Akad. A'dam, 1898, 1.
61. 1899 SCHAUM, Sitz. Ges. Naturw. Marburg '99, 27 (Lieb. Ann. **308**, 18).
62. 1900 BÜSCHTLI, Untersuchungen Mikrostrukturen etc.
63. BRAUNS, N. Jahrbuch Mineral. Beilage B, **13**, 39.
64. 1901 MALUS, Ann. Chim. Phys. [7] **24**, 491.
65. 1903 TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig.
66. SMITH & HOLMES I, Zeitschr. f. Physikal. Chem. **42**, 469.
67. 1904 KASTLE & KELLEY, Amer. Chem. Journ. **32**, 483.
68. 1905 SMITH, HOLMES & HALL II, Zeitschr. f. Physikal. Chem. **52**, 602.
69. HOFFMANN & ROTHE, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **25**, 273.
70. ATEN, Zeitschr. f. Physikal. Chem. **54**, 88.
71. 1906 SMITH & HOLMES, III, Zeitschr. f. Physikal. Chem. **54**, 257.
72. HOFFMANN & ROTHE, Zeitschr. f. Physikal. Chem. **55**, 113.
73. ZICKENDRAHT, Ann. d. Physik. [4] **21**, 141.
74. 1907 RANKIN, Journ. of Physical Chem. **11**, 1.
75. SMITH & CARSON IV, Zeitschr. f. Physik. Chem. **57**, 685.

76. 1907 HOFFMANN & ROTHE, Zeitschr. f. Physikal. Chem. **59**, 448.
 77. SMITH & CARSON V, Zeitschr. f. Physikal. Chem. **61**, 200.
 78. TREITSCHKE (BECK), Zeitschr. f. Physikal. Chem. **58**, 433.
 79. 1908 ROTINJANZ, Zeitschr. f. Physikal. Chem. **62**, 609.

HISTORISCH-KRITISCH OVERZICHT.

1. De bekende proef uit de elementaire chemie, die *kwalitatief* het vraagstuk in kwestie vertoont, het verhitten van zwavel, vindt men door DUMAS 1) in het begin der negentiende eeuw beschreven. Het was echter geenszins de eerste maal: men vindt deze beschrijving b.v. ook in FOURCROY's, *Système des Connaissances Chimiques I*, 198 (Brumaire an IX) en ook in andere leerboeken (BAUMÉ 1773). Gesmolten zwavel wordt bij $\pm 170^\circ$ viskeus; de viscositeit neemt eerst toe, vervolgens af, waarbij de kleur steeds donkerder wordt; stort men de zwavel nu in koud water uit, dan ontstaat een taaie massa, die na eenige dagen hard is geworden.

Wij zullen het onderzoek aangaande elk dezer abnormaliteiten achtereenvolgens nagaan.

2. *Kleursverandering.* Ook MARX 2) vestigde daarop de aandacht en sinds dien vindt men tal van opgaven daaromtrent speciaal omtrent blijvende kleursveranderingen (MAGNUS 20) e. a.), zoowel in vaste als vloeibare zwavel (roode, zwarte). MITSCHERLICH heeft (Journ. f. prakt. Chem. **67**, 369) al die varieteiten opgeruimd door aan te toonen, dat haar oorsprong in organische ver-

ontreiniging lag. Daarna heeft HORSFORD 16) de normale kleursverandering der zuivere zwavel beschreven. In het licht der theorie van SMITH kunnen we zeggen, dat het donkerder worden der kleur parallel gaat met het stijgen van het gehalte aan amorphe zwavel.

3. De verandering der *viscositeit* is de meest sprekende abnormaliteit der zwavel. OSSAN 3) merkt op, dat zwavel de eenige stof is, die bij uitzetting in viscositeit toeneemt. »Die Einfachkeit des Schwefels» zegt hij echter, »(ist) nicht absolut zu nehmen». Verstaat men onder het bijgemengde bestanddeel, waarop hij blijkbaar doelt, de S_{μ} modificatie, dan is dat nu nog ons verklarings principe.

FRANKENHEIM 5) verklaarde de verschijnsels door twee samenwerkende zwavelvormen aan te nemen en wel in dier voege, dat wanneer men zwavel op een temperatuur bracht $> 260^{\circ}$ en daarna liet afkoelen van die temperatuur af, een tweede vorm zich afscheidde, zoodat de vandaar af tot 170° (einde der afscheiding) viskeuze zwavel een emulsie van twee niet mengbare zwavelvormen is; hierdoor zou haar kleverigheid ontstaan. De onmogelijkheid daarvan is door SMITH c. s. (II) van het standpunt der phasenleer aangewezen, alzoo als evenwichts-verschijnsel. Maar de sprong emulsie-viscositeit via »kleverigheid» mist toch de causaliteit, die de theorie belangrijk zou maken.

SAINTE CLAIRE DEVILLE 25) ziende de viscositeitsverandering af- en toenemen naast andere straks te noemen bijzonderheden, spreekt het vermoeden uit, dat de gesmolten zwavel met de temperatuur »peut passer par des états d'équilibre plus ou moins stables, dans lesquels les molécules tendent alternativement à se rapprocher et à s'éloigner les unes des autres«, een hypothese zonder meer, waarvan

de consequenties moeilijk te rijmen zijn met onze moderne inzichten.

PISATI 42) merkte verschil op tusschen zwavel, die eerst voorverhit was geweest en versche zwavel. Dit is natuurlijk toe te schrijven aan bij voorverhitting reeds gevormde S_n , die, zonder katalysator, gebleven is bij koeling. Hij bepaalde een volledige viscositeitskromme van het smeltpunt tot 280° toe; men ziet daarin een langzame daling tot circa 157° , dan een enorme stijging binnen enkele graden, die zich voortzet tot een maximum bij 195° — 200° , waarna weer vrij regelmatige daling intreedt. Discontinuïteiten vertoont de kromme *niet*. BRUNHES en Dussy 54) zagen ook afname tot 156° — 157° , terwijl ze bij 162° kolossaal is («veritable changement d'état, . . . une seconde fusion») en achtten de afname niet regelmatig.

SCHAUM 61) vermeldt, dat het viscositeits-maximum bij stijgende temperatuur een hogere waarde heeft dan bij dalende en wel bij 190° — 195° resp. 205° zou liggen. Zijn proefneming is echter zeer primitief.

SMITH c. s. (II) stelden vast, dat met NH_3 gekatalyseerde en gewone zwavel, mits zeer langzaam (1° per uur) opgewarmd, bij dezelfde temperatuur een plotseling toenemende viscositeit toonden nl. bij 159.5 (of $.4$). Zij meenden, dat hier een sprong plaats had, een discontinuïteit, een nieuwe phase optrad, die 10% amorphe zwavel bevatte en zich nu, tengevolge van beperkte mengbaarheid, afscheidde. Men zal in het volgende zien, dat voor zulk een theorie eenige zeer bedriegelijke feiten pleiten. Hadden zij zich daarbij echter op streng phasentheoretisch standpunt geplaatst, zij zouden die fout niet gemaakt hebben. Later zijn SMITH c.s. (IV) dan ook tot het juiste inzicht gekomen, dat de viscositeit continu, hoewel omstreeks 160° sterk toenemend, verandert en dat de kleverige toestand veroorzaakt wordt door meer dan

10 % S_{μ} , onverschillig bij welke temperatuur (tengevolge van al of niet bevorderende katalysatoren) zich die hoeveelheid voor het eerst vormt.

Het onderzoek van MALUS (64), door DUHEM niet zeer juist Recherches sur la viscosité du soufre genoemd, wordt elders besproken. Een door BECK gepubliceerd onderzoek van TREITSCHKE (78) wordt niet volledig genoeg beschreven om er iets meer uit op te maken, dan dat inderdaad toegevoegde S_{μ} de viscositeit der zwavel verhoogt. Nochtans wordt dit geheele verklaringsprincipe verworpen in de jongste publicatie over dit onderwerp, die van ROTINJANZ (79), en wel op grond van de bewering, dat met de temperatuur toenemend S_{μ} gehalte ook steeds stijgende viscositeit zou moeten meebrengen. De auteur vergeet echter, dat stijgende temperatuur tevens afname der inwendige wrijving veroorzaakt en het te voorschijn komend maximum dus juist volkomen bevestigt, dat naast die afnemende functie er een in omgekeerde richting bestaat. Geheel in overeenstemming hiermede is ook, dat het maximum een hooger waarde bereikt naarmate katalysatoren de vorming van groote hoeveelheden S_{μ} bij *lager* temperatuur bevorderen. Slechts het gedrag van Jodium lijkt mij niet geheel verklaarbaar.

4. Tusschen de besproken viscositeit en verschillende andere eigenschappen bestaat een beslist parallelisme. In de eerste plaats de *temperatuursverandering bij verhitten en koelen*. MARX (2) heeft allereerst op de eigenaardigheid gewezen, dat zwavel, zoowel bij verhitting als koeling, zeer exceptioneele schommelingen vertoont en hij schrijft dit toe aan warmte, die gebruikt wordt om verandering van specifiek volume te bewerken. Koelend van 187° tot 150° , neemt de zwavel eerst een grooter volume in, waardoor warmte gebonden wordt;

de onregelmatigheden omstreeks 160° zullen wel op een verdichting wijzen. FRANKENHEIM 5) vond, dat de thermometer bij koeling altijd bij $\pm 260^{\circ}$ gedurende korten tijd stilstond; daar zou dus een omzetting intreden, geheel in overeenstemming met zijn zoeven vermelde hypothese.

STE CLAIRE DEVILLE 25) verwarmde van het smp. tot 300° en koelde langs hetzelfde traject. Zijn cijfers, vollediger dan die van zijn voorgangers, zijn van dien aard, dat hijzelf er van zegt: »on ne voit même point clairement la corrélation«; thans geven de onderzoekingen van SMITH c. s. tot in bijzonderheden een verklaring der toenmaals zoo duistere verschijnsels. Immers, de langzame stijging in de buurt van 160° is af te lezen uit de evenwichtslijn in fig. 1; daar juist bij 160° een zoo sterke vergrooting van het S_{μ} gehalte per graad plaats heeft. Dit nu is een endotherme reactie, waarvoor dus een deel der toegevoerde warmte gebruikt wordt. Bij koeling ziet men dan ook bij die temperatuur weer (natuurlijk er onder, door den aanwezigen negatieven katalysator SO_2) een verlangzaming der koeling (135° — 130° in $70'$). Overigens wordt die koeling sterker door katalysatoren gestoord, overeenkomstig SMITH's ervaring (IV).

Dussy 56) heeft de warmte-hoeveelheid bepaald, die noodig is om een bepaalde hoeveelheid zwavel tot een bepaalde temperatuur te verhitten, maar zijn gegevens zijn onvoldoende om daaruit in dit verband iets te concludeeren.

SCHAUM 61) heeft geconstateerd, dat bij het opwarmen van zwavel de bereikte temperatuur van $168^{\circ}.0$ weer viel tot $166^{\circ}.3$; dit verschijnsel herhaalde zich tot tweemaal toe. De interpretatie kan weer geheel dezelfde zijn als bij DEVILLE's proeven.

SMITH c. s. (II) hebben deze proeven herhaald en bevestigd, maar daarna een krachtige inwendige roering aangebracht, waardoor alle abnormaliteiten bij de koeling verdwenen, daar die grootendeels een gevolg bleken der ongelijke warmteverdeeling bij de slecht leidende zwavel. ¹⁾ Met NH_3 katalyseerend, vonden zij de merkwaardige plaats naar circa 162° verschoven, juist in overeenstemming dus met fig. 1. De warmte-opname valt steeds samen met de vergrooting der viscositeit.

HOFFMANN en ROTHE (69) en (72) hebben weer zonder roeren de bepalingen uitgevoerd en een geringe daling bij 161° gezien. SMITH c. s. (IV) hebben dit onderzoek aan een juiste kritiek onderworpen.

5. De verandering der *capillaire verschijnselen* der gesmolten zwavel met de temperatuur is door PISATI (42) nagegaan aan de capillaire stijghoogte. De kromme der versche zwavel vertoont een minimum bij 157° , een maximum bij 171° , die der voorverhitte verschilt weinig daarvan, hoewel zij het minimum mist. Dit onderscheid berust natuurlijk weer op de niet spontane evenwichtsinstelling, die steeds tot een te gering bedrag van S_μ leidt, maar in voorverhitte een surplus overlaat. Op dezelfde wijze laten zich de anomalieën verklaren in het (overigens zeer gebrekkig, practisch en theoretisch) onderzoek van ZICKENDRATH (73), die de oppervlaktespanningen bij verschillende temperaturen volgens de methode van CANTOR ²⁾ bepaalde; zijn krommen hebben grosso modo dit verloop: bij 160° een minimum, bij

¹⁾ Aan het ontbreken daarvan zijn zeker ook de punten van stilstand, resp. terugval, der temperatuur tusschen 145° en 170° en bij 303° tot 329° toe te schrijven, vermeld in de zoo dadelijk te bespreken verhandeling van ZICKENDRATH (73).

²⁾ Wied. Ann. 47, 399, (1892) en Drudes Ann. 7, 698, (1902).

250° een maximum (na lange koking van de zwavel, waarbij SO₂ verdreven wordt, ligt dit maximum bij 210°); verder meent hij nog een knik bij ± 300° te ontdekken.

Het behoeft geen betoog, dat, als men deze zaak behoorlijk wil nagaan, in ieder geval zeer zuivere, met NH₃ gekatalyseerde zwavel dient gebruikt te worden: laatstgenoemd onderzoek (van December 1906) had daarmede zeker rekening behooren te houden.

6. De verandering van den *uitzettingscoëfficiënt* der gesmolten zwavel heeft reeds lang de aandacht getrokken. OSSAN 3) zegt in zijn op dit punt hoogst onduidelijke publicatie, dat bij dikvloeibaar worden een maximum uitzetting is bereikt; nochtans schijnt hij te bedoelen bij het kookpunt (1.751 densiteit tegen 1.927 bij het smeltpunt), wat dus alleen maar wijst op geen negatieve uitzetting.

DESPRETZ 4) meent, dat de uitzettingscoëfficiënt afneemt van 110°—250°, hetgeen door H. KOPP 21) ontkend wordt, daar hij van 115°—160° een steeds gelijke volumetoename vond.

Een hoogst bewonderenswaardig onderzoek is daarna geleverd door MOITESSIER 33), die in verband met de samenstelling (waarover aanstonds) de verandering der uitzetting naging en vond, dat de uitzettingscoëfficiënt afnam van 110°—170° en, door een minimum gaande, vervolgens weer toenam. De lijn, die de verandering van het specifiek volume met de temperatuur aangeeft, vertoont dus bij 170° een buigpunt. — PISATI 42) heeft deze proeven herhaald en vond bij de versche zwavel een minimum bij 160°, bij de voorverhitte een flauwer enkele graden hooger. Overeenkomstig daarmede vertoont de kromme der spec. volumina een krachtig uitkomend, resp. een bijna onmerkbaar buigpunt.

MONCKMAN'S 49) onderzoekingen leidden eveneens tot een kromme met een buigpunt. — De dilatometrische proeven van SMITH c. s. (II) hebben allereerst geleerd, dat de voorgeschiedenis der zwavel niet van invloed is, wanneer men NH_3 toevoegt, geheel in overeenstemming dus met de algemeen gegeven interpretatie op pag. 3. Ter bepaling van de verandering van den uitzettingscoëfficiënt hebben zij een groot aantal punten bepaald, die echter zeer willekeurig zijn samengevat in een tweetakkige lijn met snijpunt bij $160^\circ.1$; immers daarvoor is aan twee punten een overdreven waarde toegekend, terwijl een reeks andere op een continuen minimumsovergang, te dier plaatse wijst, wat dan geheel in overeenstemming met MOITESSIER en vooral met PISATI is, wiens onderzoek zij niet schijnen te kennen. Verder maken hun proeven hier en daar vermoede anomalieën omstreeks 250° onwaarschijnlijk.

De uitzetting der amorphe zwavel is door SPRING 44) onderzocht. Hij vond bij 0° het s.g. 1.9556, hetgeen lager is dan dat van kristallijne zwavel. De uitzetting neemt geregeld toe van 0° tot 43° ; daarna neemt ze weer af, waarschijnlijk doordat er zich S_μ in S_λ omzette. Andere onderzoekingen tusschen 0° en 100° zijn hier van geen belang.

7. Overzien wij het besprokene in de vijf voorgaande paragrafen, dan treft het ons, dat in alle besproken eigenschappen een bizonderheid optreedt bij 160° , of iets hooger, tengevolge van vertraagd evenwicht. In de buurt van deze temperatuur heeft dus plaats: warmte-absorptie, verandering van kleur, omkeering der verandering in de viscositeit, capillariteit en uitzetting. Waar bij een *overgangspunt* in het algemeen verschijnsels intreden als de bovenbeschrevene, ligt het wel voor

de hand, dat men ook hier aan het optreden van zulk een punt heeft gedacht.

Behalve in verschillende der reeds besproken verhandelingen vindt men b. v. bij BERTHELOT 27) een dergelijke voorstelling, die boven 170° een toestand van 100% S_μ onderstelt. Stammen die onderzoekingen uit tijden van nog zeer onklaar fysisch-chemisch inzicht, SMITH c. s. hebben in hun eerste drie mededeelingen hun proeven op zeer verwarde wijze geïnterpreteerd, door te spreken van een overgangspunt tusschen twee gedeeltelijk in elkander oplosbare vormen en steeds aan dat idee overgangspunt vast te houden. De oorzaak moet voorzeker gezocht in het gemis aan kennis der fasenleer, die hier toch voor het bestaan van een overgangspunt de coëxistentie van twee fasen eischt. Het volgende verschijnsel doet de verwarring nog toenemen:

8. De gesmolten zwavel vertoont een schijnbare splitsing in *twee vloeistofphasen*. Koelt men een buisje met vloeibare zwavel snel af, dan ziet men weldra een lichtgele laag, door een scherpen meniscus van een donkere bovenlaag gescheiden.

De prioriteit, dit verschijnsel het eerst te hebben beschreven, komt *niet* toe aan SMITH, HOLMES en HALL, zooals men algemeen meent, maar aan MALUS 64), die waarnam, dat (pag. 505 e. v. van zijn verhandeling) zwavel, korter dan 3 á 4 uur op 357° verhit, en plotseling op 100° gekoeld, bedekt was met een laagje van donkere kleur. Blijft bij 100° het verschijnsel uren lang waarneembaar, Dussy 56) schijnt het in de gestolde massa vrijwel gefixeerd te hebben: de vaste stof bestond nl. uit drie lagen. Immers uit één vloeistof zet zich steeds af vaste stof en eutectisch mengsel;

uit een tweelagen systeem (wel is waar in evenwichtscondities) ook, maar bruskeert men de koeling (zooals hier gebeurde), dan vindt men steeds meer dan twee lagen. SMITH c. s. (II) konden het verschijnsel bij 160° (het trad bij $\pm 158^\circ$ op) en daaromtrent niet handhaven. Bij stijgende temperatuur treedt het niet op. Nochtans spreken zij van »Direkte Beobachtung der Trennung in zwei Phasen« aangezien het verschijnsel als zoodanig juist in hun betoog paste.

HOFFMANN en ROTHE (69) en 72) deden echter opmerken, dat de kenmerken, die op een overgangspunt zouden wijzen, afnamen naarmate men langzamer werkt, juist omgekeerd dus als in normale omstandigheden. Zij twijfelen er dus aan, dat men hier met een evenwichtsverschijnsel te maken heeft.

Nu is SMITH tusschen zijn derde en vierde mededeeling geheel van standpunt veranderd (waaraan een correspondentie met wijlen Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM vermoedelijk niet vreemd is). Het onjuiste idee van een overgangspunt is vervangen door de voorstelling in de inleiding dezer dissertatie ontwikkeld. Daar een ontmenging in die theorie geen plaats vond, is ze op een m. i. willekeurige wijze geïnterpreteerd en zoo geëlimineerd. In hun vierde publicatie wordt nl. het verschijnsel eenvoudig beschouwd als te ontstaan door temperatuursverschil. De gele zwavel, die bij temperatuuurdaling ontstaat, heeft het grootste soortelijk gewicht, en zinkt; de koeling der buis is trouwens van onderen het sterkst. De temperatuursvereffening wordt bovendien tegengewerkt door de exotherme reactie $S_n \rightarrow S_2$. Deze uitleg leidt m. i. tot deze consequentie: indien het bewuste verschijnsel alleen een gevolg is van den langzamen »Temperatúrausgleich«, dan zal het er betrekkelijk weinig toe doen, of men met NH_3 of met SO_2

gekatalyseerde zwavel in handen heeft: de vereffening is dezelfde, de reactie $S_\mu \rightleftharpoons S_\lambda$ levert evenzeer als een exotherme een tegenwerkende kracht. Experimenteel bleek mij echter het tegendeel. Met NH_3 gekatalyseerde zwavel vertoont het verschijnsel bijna niet. En dan: hoe deze redeneering, toe te passen op MALUS' ervaring? Had er na uren nog geen temperatuursvereffening in dat capillaire buisje plaats gehad? Eenige uren in een bad van 100° zouden onvoldoende zijn om de temperatuur van eenige milligrammen zwavel beneden 160° te doen dalen! Neen, uit dit alles blijkt veeleer, dat het ontmengingsverschijnsel beheerscht wordt door het feit, of men al dan niet dicht bij den evenwichtstoestand is. Is er evenwicht (of dicht erbij) dan heerscht er homogeniteit; buiten dat evenwicht kan ontmenging optreden.

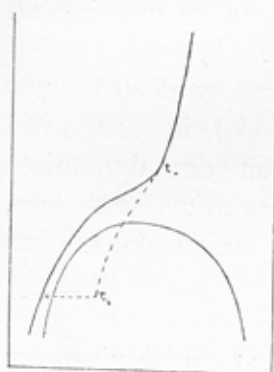


Fig. 2. *

Deze opvatting, in fig. 2 in beeld gebracht, komt dus op het volgende neer: De twee zwavel-modificaties zijn in vloeibaren toestand partiëel mengbaar; de lijn, die het evenwicht dier modificaties in stabielen toestand aangeeft, ligt echter GEHEEL BUITEN het heterogene gebied. Koelt men langzaam van een temperatuur t_0 tot t_1 , dan wordt de evenwichtslijn gevolgd en blijft men steeds in het homogene gebied. Koelt men snel, en houdt SO_2 de evenwichtsinstelling tegen, dan zal men een lijn volgen van de gedaante der stippellijn in fig. 2, waarbij dus ontmenging kan optreden. Hier tusschen in staat snel koelen bij katalyse door NH_3 , dat wel versnellend werkt, maar niet tot spontane evenwichtsinstelling leidt ¹⁾, in

¹⁾ Zie SMITH c. s. IV en dit proefschrift pag. 50.

welk geval dus het ontmengingsverschijnsel nauwelijks of niet te voorschijn zal komen. MALUS koelde tot 100° (t_1 dus gelijk 100°) bij aanwezigheid van vertragend agens; de reactie snelheid $S_\mu \rightarrow S_\lambda$ is dan zeer gering bij 100° , zoodat het pijlstippelijntje bij t_1 dus zeer langzaam wordt doorlopen.

Het verschil tusschen deze voorstelling en de oude overgangspunt-theorie van SMITH is nu zoo in te zien, dat de laatste een snijding vereischte van evenwichtslijn en ontmenggebied, gene, dat zij elkander niet snijden (verg. de fig. 2 en 3).

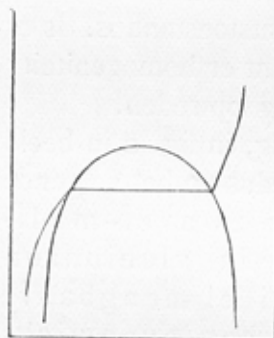


Fig. 3.

plegen te zijn.

Tot deze verklaring, die ik aan prof. BAKHUIS ROOZEBOOM te danken heb, ben ik zelf op twee andere gronden ook gekomen, waarvan in de paragrafen 9 en 11 melding zal worden gemaakt.

Tusschen HOFFMANN en ROTHE 76) en SMITH c. s. (V) is een strijd over de prioriteit der dynamisch allotropische verklaring ontstaan, onbelangrijk als zulke polemieken

9. Ten einde bijeen te houden, wat op de vloeibare zwavel betrekking heeft, loopen wij thans min of meer op volgende paragrafen vooruit, door hier de historie der *inwendige samenstelling der vloeistof* te behandelen.

Daar wij van de inwendige aggregatie van vloeibare fasen nog zoo bitter weinig weten, laat zich ook hier daarover, strikt genomen, slechts weinig zeggen. Maar waar een nauw verband blijkt te bestaan tusschen de samenstelling van het stollend conglomeraat en de temperatuur, waarop de vloeistof verhit geweest is, waaruit

dat zich afzet, maakt men zich, mede in verband met al wat vooraf ging en volgen zal, zeker wel niet aan grove speculatie schuldig, indien men een soortgelijke samenstelling in de smelt aanneemt, als in de vaste stof. Daarbij wordt natuurlijk implicite aangenomen, dat door plotseling te koelen, de toestand gefixeerd wordt, dat althans een eenvoudig functioneel verband bestaat tusschen gestold product en zijn smelt ¹⁾). In deze paragraaf worden niet besproken conclusies omtrent de samenstelling der smelt, afgeleid uit haar stolverschijnsels; zie daarvoor § 11 e. v.

Dat in plastische zwavel een in zwavelkoolstof onoplosbaar deel voorkomt, wordt het eerst door STE CLAIRE DEVILLE ¹³⁾ betoogd. De eerste kwantitatieve analyse is van SCHRÖTTER ¹⁴⁾ afkomstig, die vermeldt, dat 68 uur op 360° verhitte zwavel bij plotselinge afkoeling 30 % in CS₂ onoplosbare bevat. »Geschieht dies langsam«, zegt de auteur, »dann löst sich der amorfe in den übrigen Schwefel auf«, wat eenvoudig klinkt, maar niet zeer duidelijk is.

MAGNUS ²⁰⁾ zegt, dat men door plotseling koelen een mengsel van amorphe en kristallijne zwavel krijgt en wijt het feit, dat niet alles amorph is, aan niet snel genoeg uit te voeren koeling; ook hij gelooft dus aan een overgangspunt. Immers, deze consequentie moet men aanvaarden, indien men een gebied aanneemt, waar 100 % amorphe zwavel kan bestaan. Koelt hij echter van 170° af, dan krijgt hij slechts 9 %.

BAUDRIMONT ²³⁾, bespreekt de kwalitatieve verschijnselen daarna nog eens; het eerste eenigszins uitvoeriger

¹⁾ In hun derde publicatie hebben SMITH c. s. deze beperking zeer terecht op hun uitkomsten toepasselijk verklaart. Of zij hun later altijd even duidelijk voor oogen is gebleven, moet nu en dan betwijfeld worden.

kwantitatieve onderzoek is van BERTHELOT 27). Door onderkoeling bepaalde hij de volgende gehalten aan amorphe zwavel

Am. S	130°—140° 0	155° spoor	163° weinig	170° veel	170°—230° bijna evenveel	300°—360° grootte hh.
%				25	185° 29 205° 29 230° 30	

Hij beschouwt deze resultaten aldus: het gehalte stijgt met de temperatuur, te beginnen bij 155°, versnellend bij 170°, waar de zwavel een anderen moleculairtoestand aanneemt (change de nature). Bij snel koelen kan de oude toestand niet weer direct hersteld worden en zoo ontstaat de amorphe zwavel. Kon men nu maar koelend van boven 170° de koeling volkomen maken, dan zou men 100% vinden. Immers door de gesmolten zwavel snel in kleine bolletjes te verdeelen, komt men tot 61%, koelend in aether op 71%, onder H₂SO₄ of HNO₃ op 75 en 86%. Men voelt terstond de zwakte dezer theorie; als een gebied bestaat van 0% en boven 170° plotseling van 100%, dan is er een overgangspunt, moeten ergens twee fasen coëxisteeën en kan er ook bij 155° en 163° nog absoluut geen S_μ bestaan.

Op één punt zij met nadruk gewezen: uit dit onderzoek blijkt *niet*, dat het S_μ gehalte bij 170° door een maximum zou gaan, een bewering, die DUHEM 58) en anderen er later aan ontleend hebben.

Een reeds veel beter onderzoek verrichtte eenige jaren later MOITESSIER 33). Verhitting van een uur op de aangegeven temperatuur, koeling in aether onder CO₂ atmosfeer gaf de volgende resultaten:

130°	143°	148.6°	159.9°	167.4°	179.4°	213.5°	249.9°	284.9°	440°
0	0	2.54	7.03	14.77	22.60	27.09	26.31	29.51	30.27

Deze uitkomsten zijn gelijk wij nader zullen zien

(vergelijk ook pag. 22) in beter overeenstemming met ons tegenwoordig standpunt.

KÜSTER 59) wilde het gehalte aan amorphe zwavel direct bepalen, wat zijns wetens nog nooit gebeurd was en deed wat BERTHELOT en MOITESSIER gedaan hadden, maar minder volledig dan de laatste. Voorverhitting op $141^{\circ}.7$ leerde hem, dat het onverschillig was, of zij gedurende 1 dan wel 6 uur plaats vond; toch wenscht hij niet te gelooven aan een eindevenwicht na 1 uur reeds bereikt, omdat de afwijkingen grooter zijn dan de fouten der proef. Gemiddelde 5.1 % (betrokken op totaal S). Voorverhit op $183\frac{1}{2}^{\circ}$ vond hij kleine verschillen bij monsters, die 5 min. tot 6 uur behandeld waren. Als gemiddelde geeft hij 6.2 %. Wegens dit kleine verschil met het voorgaande, acht hij den temperatuurinvloed niet van belang. Z.i. verloopt de reactie $S_{\lambda} \rightleftharpoons S_{\mu}$ in beide richtingen buitengewoon snel, zoodat in eerste instantie het S_{μ} gehalte niet van temperatuur en tijd der voorverhitting afhangt, maar van de toevallige omstandigheid, of de kristallisatie wat vroeger of later, bij wat hooger of lager temperatuur optreedt. Dit argumenteert hij met deze drogreden: Op haar kookpunt verhitte zwavel, geeft, langzaam gekoeld, 1,8 en 3,3 %, snel gekoeld 30 tot 34 %, maar deze laatste bevatte den volgenden dag nog kleverige drop-pels S_{μ} , terwijl de eerste normaal kristalliseerde. Ware hij op de hoogte geweest van GERNEZ' onderzoekingen, hij zou ingezien hebben, dat deze proef in dit verband niets bewijst. Men ziet hier het gevaar van niet algemeene verklaringsprincipes: een blik op fig. 1 geeft de volkomen verklaring van deze verschijnsels, terwijl KÜSTER ze tegen een evenwichtstheorie wil aanvoeren ten bate eener spitsvondigheid, verklaring sui generis voor dit geval.

Het zijn eindelijk SMITH c.s. (III), die deze kwestie door een breed opgezet onderzoek onder de knie hebben gekregen. Zonder hun kritiek op BERTHELOTS analyse-methode en de verdediging van de door henzelve gevolgde hier in details te bespreken, zij medegedeeld, dat zij slechts constante uitkomsten kregen, wanneer niet terstond na koeling, maar eenige dagen later ge-extraheerd werd; anders toch liepen viskeuze droppels amorphe zwavel door de bij de extractie gebruikte capsule heen. Mag dan al geen zekerheid bestaan, dat zoo de werkelijke gehalten gevonden worden, door het gehalte is de temperatuur van voorverhitting ondubbelzinnig vastgelegd en omgekeerd. Hun uitkomsten zijn:

130°	140°	150°	160°	170°	180°	200°	220°	240°	310°	448°
4,2 %	5,6	6,7	11,0	18,7	22,5	27,0	29,4	33,0	32,6	34,1

Dit tabelletje geeft gemiddelden en het is te betreuren, dat zij hun juiste cijfers niet geven; de scherpte der methode laat zich nu moeilijk vaststellen. Maar dit is zeker, door deze cijfers is het pleit voor een met de temperatuur verplaatsend evenwicht vrijwel beslecht, volkomen, wanneer men er de resultaten van smelt-puntsonderzoekingen (§ 11 en 12) bij in aanmerking neemt. De afwezigheid van S_{μ} bij lage temperatuur (BERTHELOT, MOITESSIER) zou in strijd zijn met de wet der massawerking, maar dat bezwaar is nu verdwenen.

In hun verhandeling gaan zij nu uit van dit bewegelijk evenwicht als verklaringsprincipe, zich dus aansluitend aan BANCROFT en ROOZEBOOM's publicaties over de dynamische isomerie. Reeds BANCROFT heeft die theorie voor de zwavel voorgesteld in een voetnoot van zijn stuk 57), daarbij uitgaande van het onderzoek van BERTHELOT 27), hoewel dat dan strikt genomen niet geoorloofd is. Intusschen pleit het niet voor het theo-

retisch inzicht van SMITH c.s., dat deze Amerikaansche geleerden het werk van hun landgenoot zoo weinig beheerschten, dat zij met hun bewijskrachtig experimenteel materiaal tot 1906 dezen juisten weg niet hebben kunnen vinden, maar met de overgangspunttheorie gesukkeld hebben.

In fig. 1 is de lijn DG dus de door SMITH c.s. bepaalde evenwichtslijn, omgerekend tot procenten op totaal zwavel betrokken. Zij laten er zich met geen enkel woord over uit, dat dit voor een evenwichtslijn toch wel een eigenaardig beloop is met die buiging omstreeks 160° en hun theorie biedt ook geen enkel aansluitingspunt aan om daarvan een verklaring te geven. In mijn betoog, dat fig. 2 begeleidt, vindt men echter een duidelijke verklaring. Immers, wanneer men zich even voorstelt, hoe de configuratie zijn zou, indien de evenwichtslijn het ontmenggebied sneed, dan is het duidelijk, dat dan fig. 3 de toestanden zou weergeven. Denkt men zich nu de snijding al meer en meer bij hooger temperatuur optredend, dan ziet men het horizontale stuk al kleiner en kleiner worden. Raakt de evenwichtslijn den top, dan blijft nog slechts een buigpunt met horizontale raaklijn over; ligt ze er buiten, dan zal het buigpunt blijven en slechts de raaklijn een weinig draaien: omgekeerd sluit zich dus de buiging in de evenwichtslijn volkomen aan het onderstelde ontmenggebied aan.

10. SMITH c. s. zouden niet tot deze uitkomsten hebben kunnen komen, indien zij niet de beteekenis van *katalysatoren*, die evenwichtsinstellingen bevorderen of tegenhouden, in het volle licht hadden kunnen plaatsen. In de literatuur was daarvoor reeds een en ander te vinden.

DIETZENBACHER 32) deelt nl. mede, dat als men $\frac{1}{4}\%$

Jodium toevoegt, de van 180° gekoelde zwavel onoplosbaar is in CS_2 ; 1% Br zou van 200° af tot 75 à 80% S_{μ} leiden. Een Cl stroom bij 240° tot 65 à 70%. Voorts 35) zouden kampher en een aantal andere organische stoffen als J werken, terwijl koolstof de viscositeit der vloeistof zou verminderen. Het is SMITH c. s. (V) intusschen gebleken, dat J geen katalysator is, maar dat die stof het evenwicht verschuift ten koste der S_{λ} modificatie — hoewel groote hoeveelheden toch óók versnellend werken; dat is wellicht ook bij Br het geval; KASTLE en KELLEY 67) noemen deze stof althans bij de positieve katalysatoren. Uit BERTHELOT's verhandeling 26) is op te maken, dat naar het evenwicht voeren allerlei alkalische stoffen: NH_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en bovendien H_2S , Na_2SO_4 en enkele andere zouten, en dat' H_2SO_4 en HCl de verschuiving naar het evenwicht belemmeren. Een overigens zeer verwarde mededeeling van HANNAY (43) bevestigt het vorenstaande omtrent Br.

Bij MALUS 64) vindt men aanwijzingen, dat aan SO_2 , ook aan het natuurlijk in zwavel voorkomende, een sterk negatief katalytische invloed moet worden toegekend; doorvoering van CO_2 vermindert dien echter sterk. Indirect blijkt het eerste zeer duidelijk: lang en hoog verhitte zwavel is natuurlijk nagenoeg vrij van opgeloste gassen, zoo ook van SO_2 ; de innerlijke samenstelling van zulke zwavel blijkt bij koeling dan ook steeds dicht bij de evenwichtsverhouding te blijven.

SMITH c. s. (III) hebben SO_2 of H_2SO_4 als den katalysator in negatieven zin bij uitnemendheid leeren kennen en NH_3 , dat zich zoo gemakkelijk inbrengen of verwijderen laat, als den geschikten positieven. Wat andere gassen betreft, behalve H_2S heft geen enkel de vormingsmogelijkheid van S_{μ} door snelle koeling

geheel op; toegevoegde alkaliën doen dat steeds. Of CO_2 en N_2 nu positieve katalysatoren zijn, maar niet zoo volkomen als NH_3 (dat intusschen later gebleken is (IV) ook geen spontane evenwichtsinstelling te bewerken), dan wel, of er geen enkele positieve katalysator bestaat en NH_3 eenvoudig het SO_2 vastlegt en mengsels zwavel en SO_2 een minimumdruk vertoonen ¹⁾, zoodat de negatieve katalysator door een inert gas (CO_2 , N_2) door te voeren niet geheel kan worden verwijderd, is thans niet te zeggen. Men zou daartoe de reactiesnelheid $S_i \rightleftharpoons S_\mu$ in een of andere richting moeten onderzoeken met versch omgekristalliseerde en met alkalisch gekatalyseerde zwavel, maar dat zal wegens de grootte dier snelheid niet gemakkelijk zijn.

11. Bij welke temperatuur ligt het *smeltpunt* der zwavel? Op deze vraag geeft de oudere chemische literatuur de meest uiteenlopende antwoorden. Zonder beteekenis zijn natuurlijk die, welke feitelijk geen smeltpuntsbepalingen geven, maar punten van spontane kristallisatie (BERZELIUS 104°), maar ook de werkelijk gevonden smeltpunten loopen sterk uiteen. Nu zal aanstonds blijken, dat de vaste phase, die met gesmolten zwavel coëxisteert, behoudens zeer bijzondere voorzorgen, steeds de monokline vorm is. In de andere bepalingen spreekt men, wanneer rhombische zwavel gesmolten wordt, zelfs wanneer men de smelt daarvan weer laat kristalliseeren, steeds van het smeltpunt van »octaëdrische« zwavel; geheel ten onrechte echter, want uit het zoeven gezegde blijkt, dat men monokline zwavel in handen heeft gehad waar men met rhombische meende te werken.

¹⁾ Zie BAKHUIS ROOZEBOOM, Die Heterogene Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, II. pg. 47 (Braunschweig, 1904).

MARX 2) meende, dat de oorzaak der verschillende smeltpunten daarin was te zoeken, dat, naarmate men sterker onderkoelde (en daartoe leende de zwavel zich inderdaad buitengemeen), men lager smeltpunt vond; dit kan natuurlijk de oorzaak niet zijn. FRANKENHEIM 5) stelt het smeltpunt op $112^{\circ}.2$. MARCHAND en SCHEERER 7) gaan van de onjuiste bewering uit, dat de temperatuur van water, dat beneden 0° gekoeld en dan tot kristalliseeren gebracht is, tot boven 0° kan stijgen ¹⁾. Hoewel zij nu den thermometer in stollende zwavel zien stijgen tot bijv. 113° , stellen zij het stolpunt op $111^{\circ}.5$, het smeltpunt op $111^{\circ}.75$ tot 112° , en dat op grond van het feit, dat men aan de wanden eener buis met zwavel een dik vloeibaar laagje ziet optreden ²⁾; zij nemen aan, dat er bij 110° omzetting in amorphe zwavel plaats heeft. Het hooger stijgen wordt nu in analogie met de waterstolling gebracht. MARCHAND 8) komt hierop reeds een jaar later terug, schrijft het nastijgen nu toe aan het feit »dass der braune Schwefel beim Festwerden eine nicht unbedeutende Wärme entwickelt«, onjuiste conclusie van een aanstonds te bespreken verhandeling van REGNAULT.

Bizonder helder is het vraagstuk door BRODIE 22) ingezien. Boven haar smeltpunt verhitte zwavel smelt inplaats van bij 120° bij temperaturen van 111° tot 118° , lager, naarmate hooger verhit is, hetgeen hij aldus verklaart: »When the temperature of sulphur is raised above 120° a transformation into the viscid form instantly commences, so that the sulphur is a mixture of the two varieties and the meltingpoint varies according to the proportion in which these varieties

¹⁾ Hieruit blijkt de gebrekkige thermometrie dier dagen, een feit niet zonder invloed op de numerieke waarde der hier besproken smeltpunten.

²⁾ Zie hieromtrent § 14 van dit hoofdstuk.

are mixed. It varies inversely with the temperature to which the sulphur is raised so that the presence of the viscid sulphur lowers the point of solidification«. Ziehier principiëel volkomen hetzelfde, als wat SMITH c. s. een halve eeuw later concludeerden. En dan volgt: »There is however a point beyond which the melting point is not affected by this admixture«, hetgeen bleek uit het onderzoek van verschillende zwavelmonsters, die tot het kookpunt toe voorverhit waren: alle smolten bij 112° , niettegenstaande hun verschillend gehalte aan amorphe zwavel. Min of meer juist vergelijkt hij dan amorphe zwavel met water, kristalzwavel met ijs; hij meent door zeer laag onderkoelen de vaste modificatie van S_μ in handen gehad te hebben. Zeer belangrijke onderzoekingen zijn dan door GERNEZ uitgevoerd, later door DUHEM 58) geïnterpreteerd.

In zijn eerste verhandeling 41) beschrijft GERNEZ, hoe hij (op de thans gebruikelijke manier) zijn stolpunten bepaalde. In CS_2 onoplosbare zwavel zou een smp. van $114^\circ.3$ hebben, overschillig, of ze voorverhit geweest is tot 120° of tot 170° (natuurlijk stonde geen amorphe zwavel, hij bepaalde het natuurlijke smeltpunt, $114^\circ.5$ volgens SMITH c.s.!) De S_i , onverschillig of zij S_{rh} of S_{mon} was (hierover nader in § 12) toonde het volgende: Voorverhit op: temp. zoo laag mogelijk: smp. $117^\circ.4$

«	«	144°	«	$113^\circ.4$
«	«	170°	«	$112^\circ.2^1)$
«	«	$200^\circ-447^\circ$	«	$114^\circ.4$

Hij schrijft, evenals BRODIE, het veranderd smp. toe aan bijgemengde onoplosbare zwavel, afhankelijk van

1) Van deze stolmassa zegt hij, dat herhaald opsmelten en stollen het smp. opvoert tot $117^\circ.4$. Ik veronderstel, dat dit een drukfout is en dat $114^\circ.4$ moet gelezen worden; men nadert op die manier het natuurlijk smeltpunt.

de voorverhitting. Dat nu bij 170° een zwavelsoort ontstaat met een smp. lager dan de beide componenten, «singulier, à première vue», verklaart hij met een verwijzing naar metaalalliages: hij denkt klaarblijkelijk aan een eutecticum.

Ook DUHEM denkt hier blijkbaar aan. Daar zijne verhandeling tot dusverre slechts weinig is besproken, is, dunkt mij, hier een breede bespreking op haar plaats; die bespreking sluit in die van GERNEZ' overige mededeelingen 46), 47) en 48), waarvan de behandeling anders ongenietbaar is, daar zij niet anders dan een opeenstapeling van feiten vormt. Bij deze bespreking moet vooral de aandacht gevestigd worden op het feit, dat DUHEM telkens onuitgesproken praemissen invoert. Zooals gezegd, ook hij denkt zich de gestolde zwavel opgebouwd uit in CS_2 oplosbare S en onoplosbare S', zwavel. Gemakshalve zullen wij van S_λ en S_μ blijven spreken.

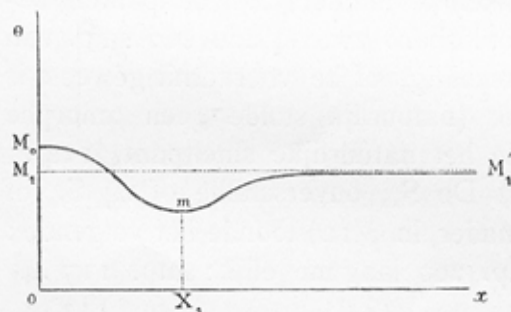


Fig. 4a.



Fig. 4b.

De smeltlijn teekent hij nu in de gedaante van fig. 4a, hetgeen overeenkomt in de gewone voorstellingswijze met fig. 4b. Hier zou waarlijk een woordje van toelichting niet misplaatst geweest zijn. Deze smeltlijn (liever gezegd stollijn) toch eischt continuë menging in de vaste phase en wel een reeks met een minimum. Zooiets is niet iets gewoons (in 1897 was het zelfs

nog iets buitengewoons) en zeker niet, wanneer één component niet anders dan in den amorphen vorm bekend is; het is dan zelfs tot op den huidigen dag een unicum! Het minimum ligt volgens DUHEM bij de drie kristallijne modificaties bij verschillend gehalte.

Fig. 5a stelt voor GERNEZ' uitkomsten voor verandering der lineaire kristallisatie snelheid ($\frac{\text{sec}}{\text{cm}}$). DUHEM vervangt de abscissen, die voorverhittings temperaturen zijn

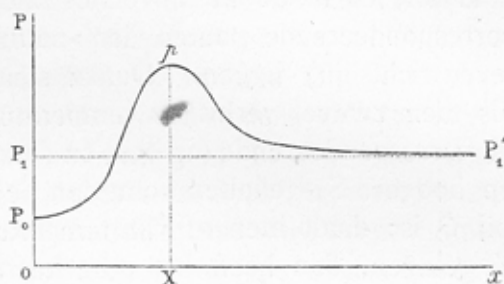


Fig. 5a.

bij GERNEZ, door de S_μ -gehalten, neemt dus weer stilzwijgend evenredigheid aan tusschen die twee grootheden. Hij verklaart fig. a nu aldus: fig. 5b (abscissen temperaturen, ordinaten S_μ -gehalten) is een zwaveltoestand-

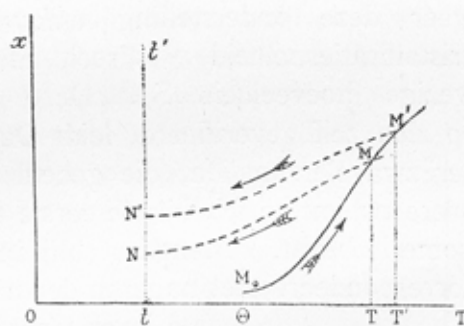


Fig. 5b.

sdiagram. De getrokken lijn geeft aan de innerlijke samenstelling der zwavel, verhit tot de bijbehorende temperatuur; let wel: zij is dus *niet* de evenwichtslijn, maar geeft de spontaan intredende samenstellin-

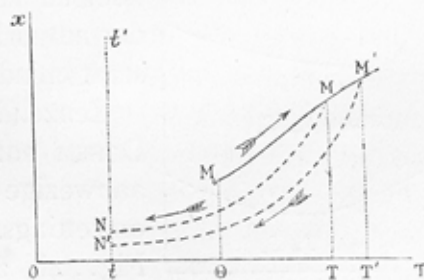


Fig. 5c.

gen weer, die, zonder dat er evenwicht is ingetreden, gevonden werden. Koelt men de gesmolten zwavel nu tot een temp. t beneden het smeltpunt θ , dan worden gevolgd de met pijltjes voorziene stippellijnen, hetzij van fig. 5b, hetzij van c, afhankelijk daarvan, of M en M' boven of onder de met T en T' corresponderende punten der »natuurlijke toestandslijn« (evenwichtslijn) liggen. DUHEM stelt zich nu voor, dat als men zwavel verhit op temperaturen beneden de met X corresponderende (fig. 5a) en daarvandaan koelt, men op hogere S_{μ} -gehalten komt dan de natuurlijke toestand bij θ is; daalt men af van temperaturen boven die van X gelegen, dan heeft het omgekeerde plaats. Dit verklaart inderdaad fig. 4. Maar DUHEM meent, dat ook fig. 5a bewijsmateriaal daarvoor levert, en heeft dus weer deze onderstelling *stilzwijgend* ingevoerd: de kristallisatiesnelheid Δ is recht afhankelijk van de aanwezige hoeveelheid S_{μ} . Deze onderstelling, nimmer op zich zelf geverifieerd, leidt DUHEM tot een verklaring der zwavelanomalieën, die geheel met die van SMITH c.s. overeenstemt en feitelijk de eerste theorie der dynamische isomerie bevat. Verlengd verblijf in het voorverhittingsbad korrespondeert met naderen der natuurlijke toestandslijn,



Fig. 6.

d.i. er ontstaat meer S_{μ} (zie zijn fig. 20). Verlengd verblijf in het koelbad komt overeen met naderen der natuurlijke toestandslijn: er ontstaat minder S_{μ} (zie zijn fig. 21).

Eenzelfde parallelisme schijnt DUHEM aan te nemen tusschen de aanwezige hoeveelheid S_{μ} en de omzettingssnelheid $S_{rh.}$ en $S_{mon.}$

Fig. 4b zou dus voltooid zijn in fig. 6, die een mogelijk verloop

voorstelt. »Der flüssige Schwefel«, zegt hij dan ook zeer consequent, «erstarrt beim Krystallisieren, sei es in rhombischen Octaëdern oder sei es in monoklinen Prismen, stets vollständig zu einer kompakten Masse, so dass der dabei auskrystallisierende feste Schwefel kein vollständig definierter Körper, sondern ein Gemisch der beiden verschiedenen Schwefelarten S und S' ¹⁾ in veränderlichen Verhältnissen ist.« Alle proeven van GERNEZ nu ondersteunen de conclusies dezer praemissen; de verklaringen sluiten zich volkomen aan bij die, welke wij nu ervan zouden geven, kennende het onderzoek van SMITH c. s. Voor de bijzonderheden dien ik echter naar het oorspronkelijk te verwijzen.

Een voortzetting dezer onderzoekingen is MALUS' 64) door zijn dood onderbroken werk. Hij heeft de toestanden der voorverhitte smelt nimmer door analyse der vaste stof nagegaan, maar door meting der kristallisatiesnelheden. Zoo is hij gekomen tot onderscheiding van S₁, korten tijd voorverhitte zwavel, die donker geel van kleur is, (natuurlijk veel S_μ bevat), S₂, langen tijd voorverhitte, (die ongeveer het evenwichtsmengsel bevat) en tusschenvormen. SMITH c. s. hebben in hun verhandeling (III) deze uitkomsten met veel succes aan hun theorie getoetst, reden waarom ik dat hier niet herhalen zal.

SCHAUM 61) heeft zich ook beziggehouden met de smeltpunten van voorhitte zwavel en daarbij weer gevonden, dat aanvankelijk het smp. daalt, parallel aan de voorverhitting, doch dan vrijwel hetzelfde blijft. Deze minimum temp. is 110°.8. Daalt de temperatuur der stollende massa daar al eens even onder, dan herstelt

¹⁾ d. w. z. S_λ en S_μ.

ze zich toch vlug weer ¹⁾. — SMITH c. s. zijn hun onderzoek (I) begonnen met de bestudeering der smeltpuntsverlaging der monokline zwavel door amorphe en vonden daarvoor een volkomen rechte lijn, die zich op de as liet extrapoleeren tot $119^{\circ}.25$, bepaald werd tot $112^{\circ}.45$ en bij $114^{\circ}.5$ (IV) de evenwichtslijn sneed; dat is dus het natuurlijk smeltpunt.

Uit het verloop dezer lijn concludeeren zij tot een molecule S_8 voor S_{μ} , opgelost in S_2 . — Wat intuschen onverklaard blijft, is het algemeen erkende ophouden van smeltpuntsverlaging bij $\pm 111^{\circ}$ ²⁾

SMITH c. s. maken er zich af door te zeggen, dat ter overschrijding dier temperatuur wellicht een »noch wirksamerer hemmender Katalysator« noodig is, een argu-

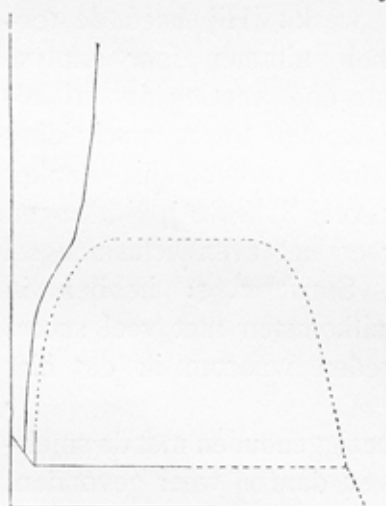


Fig. 7.

ment pour le besoin de la cause, waar smelting bij b. v. 118° , dus bij *hooger* temperatuur en grooter verwijdering der evenwichtsverhouding zonder bezwaar mogelijk is. Of wel, zeggen zij, we zijn hier in het eutecticum, zonder zich rekenschap ervan te geven, dat een eutecticum, waarin een der vaste fasen amorph is, een anomalie zou zijn. Ik wensch thans te doen opmerken, dat de in dit proefschrift voorgestelde configu-

¹⁾ Waarbij volgens BRAUNS 63) ook het verdwijnen van een monotropen vorm in het spel zou zijn. In elk geval is er een streven naar een eindtoestand bij $110^{\circ}.8$.

²⁾ Zie MARCHAND, FRANKENHEIM, STE CLAIRE DEVILLE, GERNEZ, SCHAUM, enz.

ratie van labiele verschijnsels, fig. 2, hier een alleszins bevredigende oplossing geeft. Een ontmenggebied toch brengt een horizontaal verloopende smeltlijn mee en een enkele blik op fig. 7 geeft de overtuiging, dat deze hier wel zeer gelukkig dit afwijkende verschijnsel verklaart. ¹⁾

12. Uit de voorgaande paragraaf mag als van zelf sprekend worden geconcludeerd, dat *het* smeltpunt van *rhombische zwavel* een even onvaste konstante is, als dat van *monokline*. Het smeltpunt (labiel) van absoluut zuivere rhombische S_2 toch zal evenzeer door bijgemengde amorphe zwavel verlaagd worden, omgekeerd is het smeltpunt, dat men vindt bij een bepaald preparaat rhombische zwavel een functie der daarin aanwezige amorphe zwavel. In het tx diagram (1 atmosfeer) der zwavel zullen we dus onder den tak, die bij $119^{\circ}.25$ begint en bij $114^{\circ}.5$ de evenwichtslijn snijdt, de smeltlijn der monokline zwavel, een anderen tak kunnen verwachten, die de smeltlijn van S_{rh} voorstelt.

Omtrent het smelten van rhombische zwavel is verwonderlijk weinig bekend. Verwonderlijk, omdat dit smeltpunt van een niet-stabiele modificatie bij enantiotropie een unicum is ²⁾. In handboeken der physische chemie, ³⁾ waarin dergelijke onderwerpen worden be-

¹⁾ Lang nadat ik deze theorie, ook ten aanzien der smeltverschijnsels, opstelde, vond ik, dat ook OSTWALD in zijn Lehrbuch der Allgemeinen Chemie II, 2 pg. 400 Leipzig 1896—1902, op grond der vrijwel constante smeltpunten, tot beperkte mengbaarheid van gesmolten zwavelmodificaties besluit.

²⁾ Zie BAKHUIS ROOZEBOOM, Heter. Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, Braunschweig 1901. I pg. 156.

³⁾ Zie b. v. BAKHUIS ROOZEBOOM l. c. 155; VAN 'T HOFF, Vorlesungen, Braunschweig 1901, I. pg. 20; TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, pg. 271; LEHMANN, Molekularphysik, Leipzig 1888, I, p. 193.

sproken, wordt men voor het tripelpunt S_{rh} -vloeistof-gas (eigenlijk natuurlijk voor het smeltp. bij 1 atmosfeer, wat practisch op hetzelfde neerkomt) steeds verwezen naar BRODIE's onderzoekingen 22) van 1856!

BRODIE nu is niet heel duidelijk omtrent de condities, vereischt om dit smeltpunt te realiseeren. Hij beschrijft zijn proefopstellingen niet, heeft vermoedelijk buiten-temperaturen afgelezen (als smeltpunt der monokline zwavel geeft hij 120° , terwijl volgens SMITH (I) geen temperatuur boven $118^\circ.4$ ¹⁾), zeker niet boven $119^\circ.25$ bereikbaar is, wat dus niet voor de absolute getallenwaarde van BRODIE pleit,) en zegt, dat bij verhitting van kleine kristallen de omzetting in monokline niet te voorkomen is, weshalve hij met *grootte* kristallen werkte, wat ook al niet bevorderlijk is voor het verkrijgen van scherpe waarden. Hij stelt ten slotte het smeltp. op $114^\circ.5$.

De tabellen van LANDOLT—BÖRNSTEIN—MEYERHOFFER geven verder op als bepalingen van dit smeltpunt die van PERSON (1847—48) 12), KOPP (1855) 21) en HELFF 53), waaraan toe te voegen zijn die van GERNEZ 41); PERSONS metingen worden hier echter ten onrechte genoemd: niettegenstaande hij nergens beweert het smeltpunt van rhombische zwavel te hebben bepaald, wordt in het genoemde tabellenwerk en elders de bepaling van het smeltpunt van rhombische zwavel op 115° op zijn naam gesteld, evenals de bijbehorende smeltwarmte. Niettegenstaande de auteurs een smeltpunt opgeven, kan als zeker worden geconstateerd, dat zij het geen van vieren bepaald hebben, ook al meenen zij zelf dat te hebben gedaan. Bij allen was de vaste phase *monokline* zwavel. Voor

¹⁾ In I vermelden zij eens een zwavel van $119^\circ.17$ in handen gehad te hebben.

de eerste drie waren de bedoelde bepalingen van ondergeschikt belang, zij hebben zich dan ook onvoldoende rekenschap gegeven, van wat zij waarnamen. GERNEZ heeft door een latere mededeeling 46) zichzelf weerlegd; het is trouwens ook daaruit op te maken, dat hij geheel dezelfde waarden vindt voor rhombische en voor monokline zwavel. Een nadere bespreking van dit punt zal na het hierop betrekking hebbend, experimenteel gedeelte van dit hoofdstuk plaats vinden.

13. *Wat levert gesmolten zwavel bij stolling?* In de voorafgaande paragrafen is, behalve bij DUHEM's onderzoek, deze vraag onbesproken gebleven en inderdaad schijnt ongeveer niemand er aan te twijfelen, dat hetgeen uit een S_{μ} houdende vloeistof uitkristalliseert *kristallijne* zwavel is. A priori is men er ook wel toe geneigd dit aan te nemen, daar, voor zoover mij bekend is, geen voorbeeld van menging van een amorphe en een kristallijne stof bestaat. Toch zijn er verschillende gegevens, die op iets dergelijks wijzen. In de eerste plaats de verschillende kleur der kristallen, die zich uit de smelt afzetten, al naar mate die door S_{μ} gekleurd was. FRANKENHEIM 5) beschrijft b.v. iets dergelijks, heel eigenaardig in een en denzelfden druppel te verschijnen geroepen. DEVILLE 13) heeft dit verschil ook gezien, maar vertelt er bij, dat de onder het microscoop blijkbaar geheel homogene kristallen, behandeld met CS_2 , geheel omgeven bleken met amorphe zwavel, waaraan de roode kleur toe te schrijven zou zijn. Hij heeft deze waarnemingen later 25) nog eens beschreven, maar heel duidelijk is dit alles toch niet. Zulk een omhulsel vermeldt ook BRAME 17).

KÜSTER 59) daarentegen meldt, dat stukken van het onderkoelingsproduct, geëxtraheerd met CS_2 , volkomen

den oorspronkelijken vorm hebben behouden en dan uit een fijn weefsel van amorphe zwavel bestaan; deze zou (hetgeen mij zeer aannemelijk voorkomt) de capillaire ruimte tusschen de kristalletjes, laten wij liever zeggen tusschen de kleinste bouwsteentjes van het kristalgebouw, opgevuld hebben. Dat weefsel heb ik zelf ook meermalen gezien en dus vroeg ik mij af, hoe stollende zwavel zich onder het microscoop zou vertoonen. De microphotographiën van BÜSCHTLI (62) noch die van BRAUNS (63), die eindtoestanden weergeven, konden mij iets meer dan vermoedens geven, dat het stolproduct homogeen is. Dr. JAEGER was zoo vriendelijk zijn kennis en zijn toestellen te mijner beschikking te stellen.

Ik nam met zijn verwarmingsmicroscoop te Zaandam waar, dat een zwaveldroppeel, die op een objectglas voorverhit is, zelfs tot koken toe, en daarna door de luchtblaasinrichting snel gekoeld en vervolgens aan een zijde met een platinadraad geënt was, een langzaam voortschrijdende kristallisatie vertoont en ten slotte uit een, blijkens hare dubbelbreking, volkomen homogene kristalphase bestaat. Wel schijnt ze soms tusschen \perp nicols omgeven door een donkeren, dus isotropen rand, doch dat is slechts schijn; die rand is grauw. Bij kristallisatie van den eenen rand naar den anderen is geen sprake van een voor zich uit schuiven of achterlaten van een isotrope phase; steeds is het geheel, dat ontstaat, dubbelbrekend van begin tot eind, er blijft niets over, dat van het begin verschilt, zelfs bij zwavel, die tweemaal gekookt had en die dus zeker een 20 à 30 % S_{μ} bevatte. Toch zou men daar in de gestolde massa één kristallijne en één glasachtige phase verwachten.

Zodoende rijst een ernstig vermoeden, dat hier een zekere menging plaats heeft, waardoor de amorphe stof

in een homogene vaste phase opgenomen is, een meening reeds door DUHEM verkondigd, zooals in de vorige paragraaf werd vermeld. Alvorens hieromtrent iets met zekerheid uit te spreken, schijnt mij een onderzoek naar mogelijke menging bij andere bekende amorphe stoffen gewenscht. Zou iets dergelijks hier het geval zijn, dan zou de verklaring der bijna gelijke stolpunten omstreeks 111° ook aan een vlak verloopende lijn van vaste oplossingen (met een minimum) zijn toe te schrijven, alhoewel bij gebleken menging der vaste fasen fig. 7 door een kleine wijziging ook deze verschijnsels tot uitdrukking kan brengen. ¹⁾ Maar zooveel is zeker, SMITH c.s. zijn zeer voorbarig geweest toen zij, zonder zich maar even bezig te houden met de vraag, welke vaste phase uit-treedt uit de zwavelsmelt, terstond uit de stolpuntsdaling tot een moleculairgewichtsberekening zijn overgegaan.

In TAMMANN's onderzoeken (65) bij hogere drukken

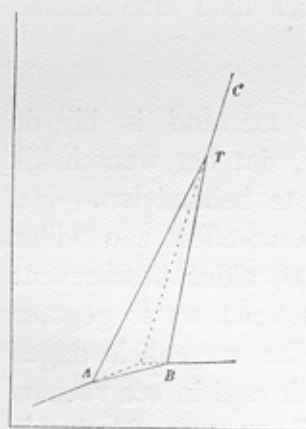


Fig. 8.

ligt bovendien nog een aanwijzing in deze richting. Toen hij nl. de lijnen TB en TC in fig. 8, die het bekende zwaveltoestandsdiagram weergeeft, bepaalde, eenerzijds snel werkend, anderzijds met praeparaten, die reeds meermalen op hogere temperatuur geweest waren, vond hij in het laatste geval beide lijnen naar links verschoven. De smeltdruk, zegt TAMMANN, stijgt dus met den verhittingsduur; laten wij zeggen met het S_{μ} -gehalte. Dit nu is zeer goed mogelijk: op die lijnen toch coëxisteeën vloeistof

¹⁾ Zie Dissertatie EGGINK, Amsterdam, 1907.

(bevattend $S_{\lambda} + S_{\mu}$) en S_{λ} (monokline), resp. S_{λ} (rhombisch); het evenwicht, waarin S_{μ} als component optreedt, is derhalve bivariant, de geheele lijn kan dus verschuiven.

Maar nu vindt TAMMANN, dat ook de lijn AT verschuift. Hier nu zouden optreden S_{λ} (mon.), S_{λ} (rh.) en de amorphe S_{μ} , een phase derhalve meer en dus mag de lijn niet verschuiven. *Tenzij*: de S_{μ} met de S_{λ} -vormen zich mengt (met één althans), waardoor het fasengetal met één daalt. Omgekeerd is TAMMANN'S uitkomst derhalve een aanwijzing in die richting.

Ten slotte zij nog gememoreerd, dat MAGNUS en WEBER 24) in een onderzoek naar de samenstelling der onderkoelde, hoog verhitte zwavel tot een driedelige samenstelling kwamen. Zij spreken van kruimzwavel, een zwavelsoort, die na éénmaal oplossen en neerslaan uit CS_2 daarin onoplosbaar wordt, maar welker gehalte sterk achteruit gaat, zonder dat zich haar eindtoestand laat vaststellen.

14. De *omzetting in vasten toestand* is bij de zwavel zoo veelvuldig bestudeerd, dat het wenschelijk is deze verschijnselen gezamenlijk te behandelen. Het merkwaardigste, dat ik het REGNAULT-effect zou willen noemen, is door dezen geleerde 6) aldus beschreven: Op 180° — 200° voorverhitte en in koud water gegoten zwavel geeft „soufre mou” (welke na enkele dagen „reprend son état ordinaire”). Gedroogd in een vacuum exsiccator boven H_2SO_4 (let wel, er was dus zeker geen spontane evenwichtsinstelling!) werd ze in een koperdraad-mandje in een stoomketel gehangen, waar de temperatuur 98° was. Een blancoproef leerde langzame stijging over de laatste graden beneden 98° ; in de zwavel steeg de temp. van 93° — 98° in 1 à 2 min.

en liep toen verder op tot 110° , waar zij 2 à 3 min. bleef staan, om dan weer op 98° te dalen. Toen was ze hard geworden en scheen uit aaneengesmolten stukjes te bestaan.

Van twee verklaringsmogelijkheden acht REGNAULT deze (en terecht!) de meest aannemelijke: „Le soufre, dans sa modification de soufre mou a une capacité calorique plus grande que celle du soufre ordinaire. Le soufre mou est d'ailleurs dans un état d'équilibre instable: il revient lentement à son état normal à la température ordinaire; mais quand il est chauffé à une température, voisine à 100° cette transformation est très

rapide, elle est brusque et détermine le dégagement.” Aan deze interpretatie behoeft niets toegevoegd, dan de schets van fig. 9.

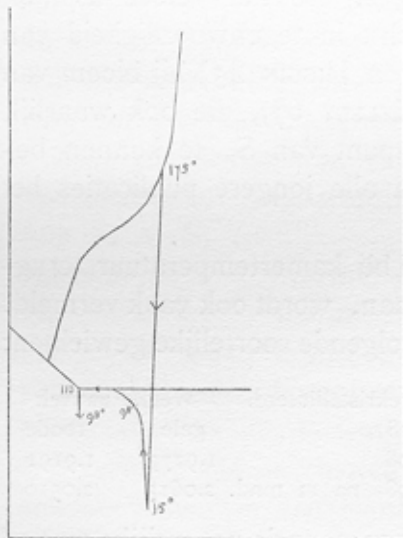


Fig. 9.

Dit verschijnsel nu is sindsdien talloze malen beschreven door MARCHAND 8) zie § 11; door WÖHLER 9), die geen binnentemperaturen aflezend, beweert, dat S_{μ} bij de temperatuur van kokend water smelt, een begrijpelijke vergissing; door

DAGUIN 10); door BRAME 15); door FORDOS en GÉLIS 18), die bij 100° het REGNAULT-effect niet zagen, wel bij wat hogere temperatuur, hetgeen vermoedelijk is toe te schrijven aan de aanwezigheid van een grootere hoeveelheid negatieven katalysator; zij constateeren, dat na afloop geen (lees: weinig) onoplosbare zwavel

meer over is; door MAGNUS 20), die zegt, dat door weeke zwavel bij 100° te smelten, ze in kristallijne overgaat; door BRODIE 22), die een buisje met rhombische, een met monokline en een met amorphe zwavel in een bad van 100° bracht, waarbij de laatste smolt, wat hij juist à la REGNAULT interpreteert; door DEVILLE 25), die het verschijnsel in CS₂ bij 100°, maar feitelijk reeds bij 60°—70° zag; door WEBER 28), die de proet met op allerlei wijze ontstane S_μ uitvoerde, ook met zijn kruimzwavel; door E. MULDER 30), die aan een specifiëken invloed van water geloofte, niettegenstaande zijn eigen proeven het tegendeel leeren; door BERTHELOT 31) en 34), die het verschijnsel bij 100° en bij 110° onderzocht, in tegenwoordigheid van katalysatoren; door CROSS en HIGGIN 45) bij bloem van zwavel; door KASTLE en KELLEY 67), die ook waarlijk nog meenen zoo het smeltpunt van S_μ te kunnen bepalen; terwijl ook in bijna alle jongere publicaties het effect wordt vermeld.

Dat S_μ houdende zwavel bij kamertemperatuur terugloopt in haar gehalte daaraan, wordt ook vaak vermeld. DEVILLE 11) bepaalde de volgende soortelijke gewichten:

Natuurlijke S. 2.07	In de warmte gekristalliseerd.		Weeke zwavel.	
			gele	roode
		1.9578		
	na 2 jaar	2.0498	1.9277	1.9191
	na 8 jaar	2.0508	na 11 mnd.	2.0613
				2.0510

waaruit duidelijk de teruggang naar de natuurlijke zwavel (waarbij in den loop der eeuwen zich wel evenwicht zal ingesteld hebben) blijkt. Ook BRAME 15) constateert den teruggang naar kristalzwavel, evenals BERTHELOT 26), die tevens de reeds voormelde katalytische invloeden opmerkte.

FAVRE en SILBERMANN 19) bepaalden de verbrandingswarmten:

Weeke zwavel,	versch bereid ¹⁾	2258.4 g. cal.
idem.	na 7 jaar	2216.8 „
Natuurlijke zwavel		2220.9 „

Het verschil dezer twee laatste cijfers ligt binnen de waarnemingsfout. Zij concludeeren dus, dat S_{μ} de hoogste energie bezit, en zwavel dus steeds in de natuurlijke overgaat. Voor praeparatief verkregen zwavel vonden ze waarden tusschen 2216 en 2258 g. cal. KASTLE en KELLEY (67) hebben de omzettingssnelheid willen meten. Het zou te veel ruimte innemen dit zeer zwakke stuk kritisch te ontleden, alleen hun uitkomsten zeggen heel weinig. Het bepalen der reactieconstante, zooals zij dat doen, eischt een homogeen systeem, wat de auteurs schijnbaar nooit hebben bedacht. Dat zou dus willen zeggen mengkristallen, en zelfs daarin is de toepassing der wet der massawerking nog niet onbedenklijk.

Zeer misplaatst was een onderzoek in dit verband van BERTHELOT (39), waarin hij beweert, dat de omzetting $S_{\lambda} \rightarrow S_{\mu}$

beneden 18° warmte ontwikkelt,
 bij 18° thermisch effect o vertoont,
 van 18° — 113° beslist en
 van 113° — 160° hoogstwaarschijnlijk warmte absorbeert,
 boven 160° „la température vers laquelle le soufre ordinaire liquide se change en soufre insoluble liquide” zou het wederom een exotherme reactie zijn. Derhalve zou beneden 18° zwavel in zijn amorphen vorm stabiel zijn (BERTHELOT beweert ze 50 jaar bewaard te hebben), tusschen 18° — 160° daarentegen zet ze zich spontaan in de kristallijne om; boven 160° is ze weer stabiel. Zeer onwaar argumenteert BERTHELOT dit met de bewering, dat tusschen 18° en 160° de omzetting door H_2S , alcohol

¹⁾ *Hoe* zeggen ze niet.

en alkali versneld wordt, terwijl toen reeds zeer goed bekend was, dat zulks beneden 18° ook het geval was. Overigens kleven aan dit betoog alle fouten van het „principe du travail maximum.”

15. Het evenwicht $S_{\lambda} \rightleftharpoons S_{\mu}$ wordt sterk door lichtbestraling beheerscht. Zag DAGUIN 10) een versnelling van het REGNAULT-effect in het zonlicht, LALLEMAND 37) zag reeds een volkomen evenwichtsverplaatsing bij het passeeren van geconcentreerd zonlicht door een oplossing van zwavel in zwavelkoolstof; er slaat n.l. S_{μ} neer. In het donker blijkt het verschijnsel omkeerbaar. BERTHELOT 38) bevestigde dit, ook voor gesmolten zwavel, maar meldt dat H_2S storend werkt. Bovendien vindt hij, dat het warmteeffect $S_{\mu} \rightarrow S_{th.}$ juist 0 is, welk cijfer intusschen uit eenige verschillen afgeleid en dus dubieus is. Hierbij zou hij nog een amorphen oplosbaren vorm ontmoet hebben. RANKIN 74) heeft deze verschijnsels onderzocht en gevonden, dat het evenwicht $S_{\lambda} \rightleftharpoons S_{\mu}$ in een milieu van CS_2 een evenwicht is, waarbij de lichtintensiteit als een nieuwe onafhankelijk veranderlijke optreedt.

16. *Zwavedamp*, in evenwicht met een S_{λ} en S_{μ} bevattende vloeistof, moet natuurlijk ook deze beide bestanddeelen bevatten. ¹⁾ Analyses zijn echter zeldzaam: een kwalitatieve van W. MÜLLER 35), die zwavedamp door een CO_2 stroom in water blies, later in een HCl stroom en aldus hooge opbrengsten aan S_{μ} kreeg. Behalve dat SMITH c.s. (III) eens den damp van kokende, brandende zwavel analyseerden (zij vergelijken hun

¹⁾ Zie HOLLMANN, Zeitschr. f. Physikal. Chem. 43, 129 (1903) en Dissertatie SCHOEVERS, Amsterdam 1907.

resultaat met de vloeistofsamenstelling en schijnen niet te bedenken, dat men zoo de samenstelling der gasphase bepaalt) en op ca. 50 % vastgesteld hebben, is er maar één onderzoek nl. dat van GAL 51), op zeer primitieve wijze uitgevoerd, waarvan de resultaten mij zeer frappeerden. Ziehier zijn cijfers voor de samenstelling van den door een gasstroom meegenomen en dan onderkoelden zwaveldamp in % S_{μ} .

215°	230°	245°	260°	275°	290°	305°	320°
18 %	22	25	28	31	34	36	37

In een tweede publicatie 53) blijkt, dat, indien in H_2SO_4 gekoeld wordt, bij het kookpunt 72 % S_{μ} bestaan. Overigens ondervond hij den bekenden invloed der katalysatoren in het koelbad.

Zijn deze cijfers juist, dan zouden damp- en vloeistofsamenstelling bij ongeveer 300° gelijk zijn. Ik meende dat deze resultaten de moeite waard waren om ze experimenteel te controleeren.

Men kan natuurlijk bij het kookpunt onregelmatigheden van dezelfde soort verwachten als bij het smeltpunt; in de literatuur vindt men dan ook verschillende kookpunten opgegeven. Maar de thermometerfouten zijn bij 440° niet onbelangrijk in oudere onderzoekingen en door de grootere reactiesnelheid bij 440° dan bij 115° zijn de afwijkingen op zich zelf geringer.

17. Door hoogen *druk* uit te oefenen op amorphe zwavel vormt zich kristallijne. SPRING 44) vond, dat bij 13° 8000 atmosferen gedurende eenige oogenblikken 4.21 % S_{μ} deden ontstaan. Dit is natuurlijk geen verschuiving van ware evenwichten met den druk, maar opheffing van metastabiliteit. Ik geloof, dat JUDD 50), zulks niet geheel juist inziet. Ook THRELFALL, BREARLEY en ALLEN 55) vermeldden, dat zij door hoogen druk een

draad amorphe zwavel tot een van 88 % terugbrachten. Men vraagt zich intusschen af, of bij zulke proeven geen temperatuursverhooging plaats heeft gehad en daardoor het REGNAULT-effect bewerkt werd.

18. Laatsgenoemd onderzoek strekt zich nog uit over het *geleidingsvermogen* voor den electricchen stroom van zwavel van verschillende S_{μ} -gehalten. Het stuk geeft hun uitkomsten zeer onvolledig weer, zoodat er slechts dit uit op te maken valt: zoowel S_{λ} als S_{μ} hebben een onmeetbaar grooten spec. weerstand; mengsels van 1 tot 3 % S_{μ} hebben een toenemend geleidingsvermogen; van 3 tot 88 % blijft die maximumwaarde gehandhaafd. De auteurs ontkennen den invloed van licht op het geleidingsvermogen, hoewel deze door MONCKMAN 49) erkend is. Deze heeft allereerst gevonden, dat het geleidingsvermogen der gesmolten zwavel met de temperatuur toeneemt. En dan ten opzichte van het licht, dat bij een kwadrantelectrometer, waar een zwavelcontact bestond tusschen positief en negatief kwadrant, de geleiding door die zwavel steeds grooter was, indien zij belicht, dan wanneer ze in het donker geplaatst was. Dit is zeer begrijpelijk: amorphe zwavel verhoogt klaarblijkelijk het geleidingsvermogen en licht de vorming van S_{μ} . Intusschen dringt dit resultaat op analogiegronden zeer tot een onderzoek, of ook bij het seleen dynamische allotropie voorkomt en daarin het verklaringsprincipe van de werking der seleencel moet worden gezocht. Ik hoop een dergelijk onderzoek te gelegener tijd te ondernemen. ¹⁾

¹⁾ Gedurende het afdrucken van dit proefschrift heb ik gevonden, dat MARC, Zeitschr. f. Anorg. Chem., 50, 446 (1906) reeds een onderzoek in die richting begonnen is.

19. Als een voorbeeld, tot welke vruchtbare *toepassing* de theorie van SMITH c. s. leiden kan, wensch ik de aandacht te vestigen op een tweetal publicaties, t. w. op die van ARONSTEIN en MEIHZEN (60) en die van ATEN (70), die een voor de auteurs hoogst mysterieuze proef beschrijven: maakt men een bij 50° verzadigde oplossing van kristallijne zwavel in zwavelchloruur ($S_2 Cl_2$), dan kristalliseert bij kamertemperatuur natuurlijk zwavel uit. Brengt men de oplossing echter gedurende korten tijd (volgens ATEN: een half uur) op 170°, dan heeft bij kamertemperatuur niet alleen geen kristallisatie plaats, maar men kan weer bijna evenveel zwavel opnieuw oplossen! Na 24 uur begint er dan echter weer zwavel uit te kristalliseeren. — Dit op het eerste gezicht verrassend experiment is in het licht van SMITH' theorie zeer doorzichtig: door verhitting tot 50° heeft practisch geen, door verhitting tot 170° een zeer groote verandering der zwavel plaats, speciaal in tegenwoordigheid van $S_2 Cl_2$ (zie § 10). Koelt men snel op lage temperatuur, dan zal door de groote hoeveelheid in S_μ omgezette S_λ de zoeven oververzadigde oplossing thans onverzadigd zijn; deze kan dus weer een groote hoeveelheid S_λ oplossen. Op den duur zal door terugvorming $S_\mu \rightleftharpoons S_\lambda$ dan weer uitkristallisatie plaats hebben. — ATEN vond nog eenige bijzondere afwijkingen, die wel niet beslist verklaarbaar zijn, maar toch waarschijnlijk kunnen worden toegeschreven aan den katalytischen en evenwichtsverschuivenden invloed van het $S_2 Cl_2$ en aan de verschillende oplossingsnelheid van S_μ en S_λ ; deze verschillende factoren zullen dan aanleiding geven tot maxima en minima in de tijd-verzadigingslijnen.

Uit dit overzicht der historie zal ongetwijfeld gebleken

zijn, welk een winst de theorie der dynamische allotropie in de zwavel voor de kennis van dat element niet alleen, maar ook voor het algemeen chemisch inzicht is. Op twee punten leek mij onze kennis echter nog zeer onvolkomen en toepassing der verworven theoretische inzichten juist met veel vrucht mogelijk: ten opzichte van 1. de smelting der rhombische zwavel, en 2. de samenstelling van zwaveldamp, waaromtrent GAL'S proeven mij een merkwaardige uitkomst deden vermoeden.

In het thans volgende gedeelte worden de daarop betrekking hebbende onderzoeken besproken.

II. EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

1. *De smeltlijn der rhombische zwavel.* Wanneer men het bekende zwaveldiagram (zie fig. 8) beschouwt, zou men zeggen, dat de eenvoudigste manier om het smelten van rhombische zwavel na te gaan aldus te verwezenlijken is, dat men gesmolten zwavel onderkoelt tot beneden het smp. der rhombische modificatie en dan kernen daarvan inzaait. Ik vond echter, in overeenstemming met GERNEZ' ervaring, dat de uitvoerbaarheid van dergelijke metingen belet wordt door de ontzaglijk geringe kristallisatiesnelheid (K.S.) der rhombische zwavel en haar groote neiging tusschen 110° en 115° om zich in monokline om te zetten. De K.S. werd dan ook door GERNEZ eenige graden beneden het smp. gemeten, zonder dat daarbij stijging der temperatuur tot het smeltpunt intrad. Ik vond, aldus werkend, bij inzaaien van kristalletjes, zooals die uit CS_2 uitkristalliseeren (dus niet opzettelijk gepoederd), steeds smeltpunten omstreeks 118° (zie ook

MALUS 64)). Als toch tot geen resultaat leidend, heb ik van het inzaaien van poeder afgezien.

Daarna trachtte ik het smeltpunt van rhombische zwavel in een smeltpuntsapparaat van VAN EIJK te bepalen. Deze zwavel (en alle verder te noemen rhombische zwavel, welke ik gebruikte, behoorde tot eenzelfde kristallisaat) werd bereid door fijngestooten pijpzwavel in kokende zwavelkoolstof op te lossen, te filtreren en dan in een ijsbad te laten kristalliseeren. De scherp afgezogen kristallen werden vervolgens gedurende twee maal vierentwintig uur in een droogstoof op 70° tot 85° gedroogd. Zelfs na fijnwrijven was dan de reuk naar zwavelkoolstof niet meer te bespeuren. (Zie overigens pag. 74).

De smelttijd is echter, wanneer men aldus te werk gaat, tengevolge der groote hoeveelheid stof en van den langzamen warmtetoevoer een veel te lange. Ziet men al aan de randen een begin van smelten, onmiddellijk volgt weer vast worden, tengevolge van de omzetting $S_{rh.} \rightarrow S_{mon.}$; het smeltpunt is daarna weder $\pm 118^{\circ}$. Het leek nu geschikt den luchtmantel te doen vervallen en dus voerde ik de bepalingen uit in een glycerinebad in buisjes, die juist om den gebruikten ANSCHÜTZ thermometer sloten, zonder beteren uitslag evenwel; evenmin mocht het baten zulke buisjes plotseling in een op 116° voorverhit bad te brengen; steeds wordt de beginnende smelting snel door omzetting en hernieuwde stolling tot $S_{mon.}$ onderbroken. Van het aflezen van binnentemperaturen moest dus afgezien worden en nu deed zich de vraag voor, hoe met minimale hoeveelheden stof (capillaire buisjes) het nauwkeurigst kon worden gewerkt.

Het gewone apparaatje van ANSCHÜTZ, in de organische chemie in gebruik, is van bekende onnauwkeurigheid; fouten van graden zijn niet uitgesloten. Ik trachtte het

te verbeteren door een roerder in den binnenmantel aan te brengen, maar kreeg met vijf buisjes vijf verschillende uitkomsten tusschen 112° en 112.6° ! Een buisje, plotseling in een bad gebracht, dat op 113° verhit was, toonde geheele smelting, en dat gaf den sleutel voor een uitvoerbare methode.

In een bekersglas werd een chloorcalciumoplossing gebracht, waarin een met een normaalthermometer vergeleken ANSCHÜTZ thermometer hing; op den bodem werden telkens nieuwe kooksteentjes gebracht. Verwarmd door een Argandbrander, die de vloeistof deed koken, werd aldus een bad verkregen, dat gemakkelijk gedurende een minuut op een tienden graad constant bleef, terwijl voor de smelting der zwavel in een capillair niet meer dan circa 15 seconden noodig waren. Ik bracht het bad op verschillende temperaturen en door het inbrengen van buisjes kon ik vaststellen, welke temperatuur smelting bewerkte, welke niet. Na eenig oriënteerend zoeken vond ik voor de bovenbeschreven rhombische zwavel, dat zij bij 112.5° snel smolt, bij 112.4° juist even begon te smelten en dat zij bij 112.3° geenerlei smelting vertoonde. Al deze drie punten en aansluitende boven en onder werden een vijftal malen door herhaling gecontroleerd. Zeer beslist mag dus het smpt. van deze rhombische zwavel op 112.4° worden gesteld. Door eenigen tijd vóór te verhitten op 112.2° zette zich de zwavel in monokline om, welk product zoowel in het juist beschreven bad, als in het toestel van VAN EIJK een smeltpunt van 118.5° aanwees. De samenstelling der gebruikte zwavel is dus in SMITH' diagram te vinden, waarmede de ligging van punt 1 der smeltlijn bepaald is (zie fig. 10).

Ik wilde thans de ligging van het *natuurlijke smeltpunt van rhombische zwavel* zoeken en herhaalde bovenstaande proeven met een deel van hetzelfde praeparaat, dat tien

dagen in een exsiccator gestaan had, waarin ammonia liquida van 0.905 s. g. en stukken ongebluschte kalk; met

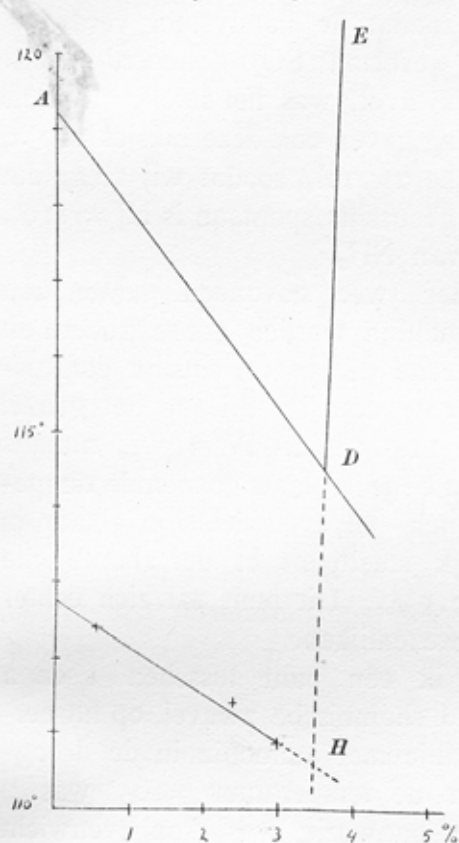


Fig. 10.

zwavel dus, die vrij was van SO_2 en sterk naar NH_3 riekte. Ik kreeg daarmede echter onscherpe, onderling, niet te rijmen uitkomsten, hetgeen de uitkomst van SMITH en CARSON (IV) bevestigt, dat zelfs onder invloed van NH_3 geen spontane evenwichtsinstelling plaats heeft.

Zoodoende begon zwavel, die bij het inbrengen in het bad niet smolt, bij constante temperatuur toch min of meer te smelten en vielen de temperaturen van »niet« en »wel« smelten tusschen 111.0 en

111.2 min of meer over elkander. Ik besloot daarom eerst een uur voor te verhitten op $\pm 90^\circ$ (beneden het overgangspunt, 95.6° natuurlijk) in een droogstoof met NH_3 atmosfeer, waardoor het evenwicht zich bij die temperatuur instelde; het overbrengen van de zwavel uit de stoof in het bad duurde slechts 5 à 6 seconden. Ik vond toen scherpe uitkomsten, evenals bij punt 1 (fig. 10), en wel als smeltpunt 110.9° . Teneinde te controleeren, of de ligging van dit punt nu werkelijk

met de samenstelling van het natuurlijke mengsel samenviel, waren eenige buisjes in de droogstoof urenlang zonder NH_3 gelaten, zoodat de katalysator verdween en de toestand door gevormd SO_2 gefixeerd werd. Omgezet in monokline zwavel, was het smeltpunt thans $115^\circ.3$; zonder omzetting gaven ook deze buisjes $110^\circ.9$ als smp. der rhombische zwavel, zoodat wij zien, dat de omzetting $\text{S}_\lambda \rightarrow \text{S}_\mu$ geenszins spontaan is bij $\pm 110^\circ$, zelfs bij aanwezigheid van NH_3 .

Maar met behulp der twee gevonden punten kon reeds voorloopig een smeltlijn worden geconstrueerd en verlengt men het gedeelte der evenwichtslijn dat tusschen 130° (4.2% SMITH c.s. III d.i. op het geheel betrokken 4.0%) en $114^\circ.5$ (id. IV 3.7% mutatis mutandis 3.6%) ligt tot beneden laatstgenoemde temperatuur, dan snijden smelt- en evenwichtslijn elkaar in het instabiele natuurlijk smeltpunt H der rhombische zwavel bij $110^\circ.5$ en 3.5%. Dit punt zal zich echter zeer moeilijk laten verwezenlijken.

Ter controle wilde ik een punt tusschen 1 en 2 bepalen. Daartoe werd rhombische zwavel op filtreerpapier boven een schaalje met ammonia in de droogstoof gebracht, waarin de temperatuur $\pm 65^\circ$ was.¹⁾ Zoolang er NH_3 -damp aanwezig was, kon evenwicht zich instellen; daarna vormde zich weer SO_2 aan de lucht. Met deze zwavel werden als voren de smeltpunten voor rhombische en monokline bepaald en wel resp. op $111^\circ.4$ en $116^\circ.1$. In fig. 10 ziet men, dat deze uitkomst nauwelijks een tienden graad van de temperatuur verschilt, die door de lijn 1—2 vereischt wordt. De loop der lijn is niet evenwijdig aan die

¹⁾ Deze methode verdient de voorkeur boven verhitting der gevulde buisjes, waarmede onscherpe waarden worden gevonden.

van SMITH c.s., maar helt minder, juist als theoretisch te verwachten is.¹⁾ Het smeltpunt van zuivere rhombische zwavel laat zich op $112^{\circ}.8$ extrapoleeren, en is dus aanzienlijk lager dan BRODIE's waarde, hetgeen trouwens niet te verwonderen is, wanneer men overweegt, dat hij voor $S_{\text{mon.}} 120^{\circ}$ heeft gevonden.

Terugkomend op hetgeen op pag. 33 omtrent oudere onderzoekingen is gezegd, zal het nu duidelijk zijn, dat, waar HELFF een groote hoeveelheid zwavel smolt in een thermostaat van 125° en in een BECKMANN-toestel het stolpunt vaststelde, hij monokline zwavel bij 115° zag uitkristalliseeren. Dat voorts PERSON en KOPP, evenzeer met groote hoeveelheden stof werkend, zonder eenige buitengewone voorzorgen te nemen in hetzelfde euvel vervielen. Dat eindelijk ook GERNEZ geen rhombische stolling bewerkte, waar hij eerst later 46) de juiste inzaaicondities vond en weer later de ontzaglijk kleine kristallisatiesnelheid der rhombische zwavel bemerkte, wat dus iedere thermische stolpuntsbepaling uitsluit.

Wie alleen goed waarnamen, waren MARCHAND en SCHEERER (zie § 11); wellicht was dat begin van smelten, dat zij bij 111° — 112° aan de wanden waarnamen, niets anders, dan het begin der smelting van rhombischezwavel.

Wij concludeeren dus, dat de zwavelsmeltpunten in plaats van 120° en $114^{\circ}.5$ (BRODIE 22) resp. $119^{\circ}.25$ en $112^{\circ}.8$ zijn, de bijbehorende natuurlijke smeltpunten resp. $114^{\circ}.5$ en $110^{\circ}.6$. Merkwaardig is het, dat de oude, foutieve opgaven toch volkomen aan VAN 'T HOFFS formule²⁾

$$\frac{\text{overgangsw. rh.} \rightarrow \text{mon.}}{\text{overg. punt}} - \frac{\text{smeltw. rh.}}{\text{smp. rh.}} + \frac{\text{smeltw. mon.}}{\text{smp. mon.}} = 0.$$

¹⁾ Zie B. ROOZEBOOM, Heter. Glw. II p. 441.

²⁾ Vorlesungen I, 21 (uitgave van 1901).

voldeden, maar dat zulks een puur toeval is, blijkt wel sprekend daaruit, dat geen der beide smeltwarmten in de laatste halve eeuw bepaald werden en de oude opgaven van MITSCHERLICH en PERSON zeer bedenkelijk zijn. Zoolang we naast de overgangswarmte van REICHER dus niet de smeltwarmte van monokline zwavel kennen, kan de formule niet worden getoetst.

2. *Samenstelling van den verzadigden damp.* Op pag. 43 is het onderzoek van GAL vermeld, die de samenstelling van den damp, welke met vloeibare zwavel coëxisteert, bij verschillende temperaturen onderzocht. Zijn proefopstelling is te slecht beschreven om de nauwkeurigheid te beoordeelen, die hij bereikt zou kunnen hebben; maar de toepassing der oude analyse-methode van BERTHELOT (zie pag. 22) en het gebrek aan kennis en dus van gegevens omtrent katalysatoren, maakt zijn uitkomsten ongeschikt om ze met die van SMITH c.s. te vergelijken.

Ik heb het onderzoek daarom herhaald bij temperaturen boven 300° , omdat ik daar een aanstonds te bespreken merkwaardigheid vermoedde.

De opstelling mijner proeven vindt men op Tafel I in teekening gebracht.

De gesmolten zwavel bevindt zich in een retort van Jenaglas A, waarin een nikkelen buis B lucht blaast door de openingen in haar horizontaal gedeelte. De luchtbelllen voeren den zwaveldamp mede, welke vast wordt aan de oppervlakte van het met SO_2 verzadigde water in het bekeerglas C, dat in ijs staat.¹⁾ De af-

¹⁾ Het ware natuurlijk preferent den weg van den damp van de plaats der verhittingstemperatuur tot die van 0° zoo kort mogelijk te maken. Daarom heb ik eerst veel moeite besteed aan een nikkelen cylinder, die geheel ondergedompeld kon worden in de badvloeistof

sluiting der retort rondom de buis B geschiedde door een asbest omwikkeling D; de temperatuur werd onderhouden door de retort te dompelen in een bad van gesmolten kaliumnitraat en natriumnitraat (eutectisch mengsel); een eenvoudige gegalvaniseerde ijzeren bak E met dubbel «gefelsde» naden bleek die vloeistof te kunnen bevatten, terwijl de warmte door een gascomfoor werd geleverd.

Ten einde een flinken, geregelden luchtstroom te verkrijgen werd de volgende inrichting gebruikt. Een klok F wordt door geregelden watertoevoer op constante hoogte gevuld gehouden; komt het water hoger, dan wordt het terstond door de buis G afgevoerd. Een hevel H voert het water in een flesch I, waarin het niveau dus ook op dezelfde hoogte gehandhaafd kan worden, en een afvoerbuis K is direct met den gashouder L verbonden; deze buis K was ongeveer twee meter lang, zoodat dus de lucht in den gashouder onder den druk van een waterkolom van 2 M. hoogte stond. De uitstroomende lucht wordt in een waschflesch met zwavelzuur gedroogd en daarna in een buis van getrokken koper geleid (N tot Q), waarin zij eerst in de verwarmingsspiraal O voorverhit wordt en daarna in de spiraal P op de badtemperatuur gebracht. Zoodoende komt dus uit de buis B een gasstroom, die sterk genoeg is om door de strooperige zwavel te borrelen, terwijl hij van bijna geheel dezelfde temperatuur is als de zwavel.

Zoals men ziet, kunnen alleen buitentemperaturen

en waarbij het gevormde gas dan door een dunne nikkelen buis werd afgevoerd. Na veel moeite er aan besteed te hebben om het toestel sluitend te krijgen en de telkens optredende verstoppingen te voorkomen, scheurde eensklaps het toestel: nikkel schijnt op den duur een ongeschikt metaal voor zulke proeven, maar is een van de weinige metalen, die door zwavel niet worden aangetast bij deze temperaturen.

afgelezen worden, daarom werden de proeven niet begonnen, voordat de retort met zwavel minstens een uur in het bad vertoefd had. Gedurende dien tijd werd af en toe een NH_3 stroom doorgevoerd. In een kolfje R werd zeer sterke ammonia aan de kook gebracht, de ontwikkelde damp werd vervolgens door den kalktoren T gevoerd, welks afvoerbuis bij N aan de koperbuis werd aangesloten. Zodoende werd de inwendige samenstelling der gesmolten zwavel in evenwichtscondities gebracht; de lucht, die vervolgens werd doorgevoerd, nam den katalysator weer weg en gaf den damp bovendien een weinig, door oxydatie ontstaan, SO_2 mede, waardoor de samenstelling van dien damp bij temperatuursdaling gehandhaafd bleef.

De temperaturen werden afgelezen op een thermometer Z met stikstofvulling (100° — 500°), dien ik bij de temperaturen van kokend kwik en kokende zwavel had gecontroleerd.

Het verkregen vaste product werd eenige dagen in een vacuum-exsiccator boven zwavelzuur bewaard en vervolgens in een toestel van SOXHLET met CS_2 geëxtraheerd.

In onderstaande tabel zijn mijn uitkomsten voor de damp-samenstelling naast die van SMITH c.s. voor de samenstelling der vloeistof bij de overeenkomstige temperaturen weergegeven.

No.	Temp.	Damp. sam.	Vloeistof sam. SMITH.
1	307°	16 %	24.6 %
2	325°	25 %	24.7 %
3	370°	30 %	25.0 %
4	319°	21 %	24.7 %
5	355°	29 %	24.9 %

Deze beide proefreeksen, die van SMITH en de mijne vindt men in fig. 11 graphisch weergegeven. Men ziet daaruit, dat de vloeistof- en de damptak elkander bij 324° snijden. Dit bleek reeds uit de proeven 1 tot 3, de andere werden ter contrôle verricht. Nochtans beschouw ik dit onderzoek als een voorloopig en hoop alsnog een

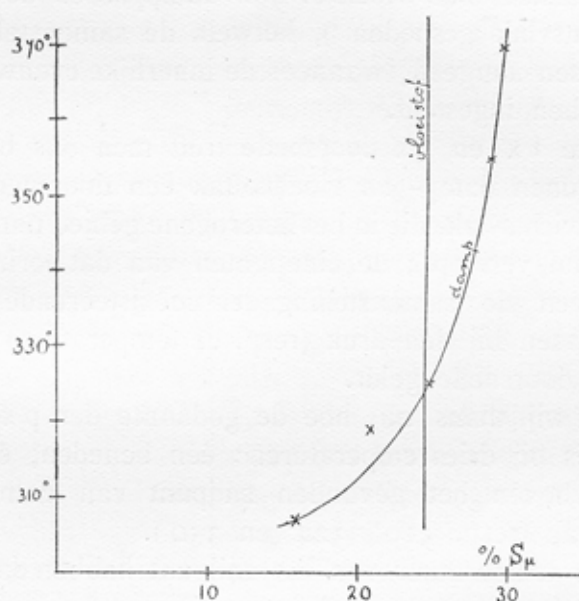


Fig. 11.

gelukkiger proefopstelling te vinden. Hetgeen intusschen niet wegneemt, dat deze voorloopige proeven reeds voldoende grond leveren voor een belangrijke uitbreiding onzer kennis omtrent de zwavel.

De beteekenis dezer uitkomsten wordt n.l. in de volgende afdeeling besproken.

III. CONCLUSIES OMTRENT HET DAMP-VLOEISTOFVLAK.

In een pseudo-binair stelsel wordt het p - t - x oppervlak voor coëxisterende vloeistof- en dampfasen door een evenwichtsvlak gesneden ¹⁾, hetwelk de samenstellingen dier fasen aangeeft, wanneer de innerlijke evenwichten zich hebben ingesteld.

In elke t x en p x doorsnede treft men dus behalve den gewonen damp- en vloeistoftak een doorsnede met dat evenwichtsvlak, die in het heterogene gebied natuurlijk horizontaal verloopt; de eindpunten van dat horizontale stuk geven de samenstelling der coëxisterende evenwichtsfasen bij den druk (resp. de temperatuur) waarvoor de doorsnede geldt.

Gaan wij thans na, hoe de gedaante der p x -doorsneden is bij drie temperaturen: één beneden, één bij en één boven het gevonden snijpunt van damp- en vloeistoftak (resp. 310° , 324° en 350°).

Bij de temperatuur van het snijpunt hebben damp en vloeistof dezelfde samenstelling en zijn we dus in die van een maximum of van een minimum der druklijn. Dat punt ligt sterk aan den kant van S_2 ; deze component heeft dus ingeval van een maximum den hoogsten, van een minimum den laagsten dampdruk. Aangenomen, dat een minimum optreedt, dan licht de evenwichtscoëxistentielijn in het diagram van 310° (fig. 12a) volgens MATTHIES ²⁾ bij 48 mm. kwikdruk (p_1) en

¹⁾ Een volledige ruimtevoorstelling is te vinden in E. A. F. SCHOEVERS' dissertatie (Amsterdam, 1907) pag. 11.

²⁾ Physik. Zeitschr. 7, 395 (1907).

volgens fig. 11 tusschen x_1 (damp) = 18 % en x_2 (vloeistof) = 24,6 % S_μ . De gestippelde lijn geeft het

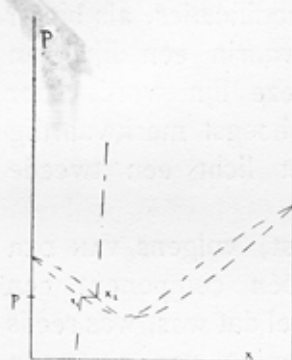


Fig. 12a.

type der labiele coexistentie evenwichten weer in het zuiver binaire stelsel. De puntstreeplijn, de evenwichtslijn bij drukverandering, zal hoogstwaarschijnlijk nagenoeg verticaal verlopen. (Ter wille van de duidelijkheid zijn de kwantitatieve verhoudingen in de figuren 12 niet in acht genomen).

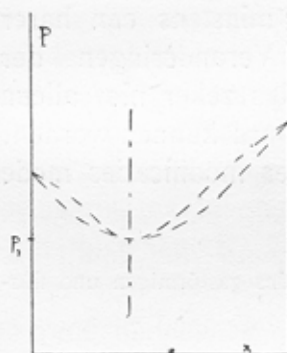


Fig. 12b.

Bij 324° zijn we in het minimum bij een samenstelling voor beide fasen van 24,7 % en volgens denzelfden auteur $p_2 = 76$ mm. Overigens is de fig. 12b analoog aan de vorige. Bij 350° , fig. 12c, eindelijk zijn we aan de andere zijde van het minimum en vinden we de omkeering der samenstelling weergegeven: de damp is nu het rijkst aan S_μ , $x_1' = 28,5$ %, $x_2' = 24,9$ %, $p_3 = 126$ mm. Deze figuren verklaren de uitkomsten dus zeer bevredigend.

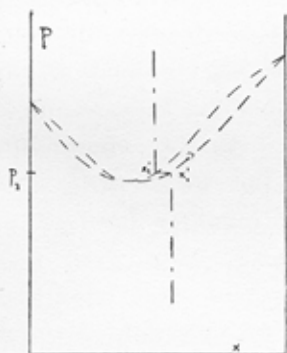


Fig. 12c.

Zouden dampspanningslijnen met een maximum dat ook kunnen doen? Ik zal dat hier niet in den breede beschrijven, maar volsta met de mededeeling, dat daartoe noodig is een snelle verschuiving van het maximum met de temperatuur naar den kant van den component met den laagsten dampdruk,

twee onderstellingen in strijd met de theorie der binaire mengsels ¹⁾).

Het oppervlak der beide zwavelmodificaties, als binair stelsel opgevat, is er dus een, waarin een lijn van minimumdrukken voorkomt, en deze lijn wordt door het evenwichtsvlak gesneden, een hoogst merkwaardig geval, waarvan waarschijnlijk niet licht een tweede voorbeeld gevonden zal worden.

Een dergelijk oppervlak nu wijst, volgens VAN DER WAALS ²⁾ er op, dat tenminste één component een abnormale is. Dat »zwavel« als geheel dat was, was reeds lang uit haar geschiktheid tot vorming van systemen met beperkte mengbaarheid gebleken; het blijkt nu uit het bovenstaande dus ook voor minstens een harer dynamisch-allotrope modificaties. Veranderingen der dampdichtheid van zwavel zullen dus zeker niet alleen door de dynamische allotropie verklaard kunnen worden, daar associatie bij minstens één der modificaties mede van invloed zal zijn.

¹⁾ Zie VAN DER WAALS, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes II pag. 135 (Leipzig, 1900).

²⁾ l. c. pag. 151.

HOOFDSTUK II

Pseudo-ternaire stelsels met tweevoudige ontmenging.

THEORIE.

Daar SMITH c. s. in hun mededeeling II proeven vermeldden omtrent de verschijnsels van beperkte mengbaarheid o. a. in het stelsel zwavel-triphenylmethaan, in welk systeem hun proeven op het bestaan van een onder- en een bovenmengpunt wezen, scheen het van belang om na te gaan, of hier in het bewegelijk evenwicht tusschen S_{μ} en S_{λ} het verklaringsprincipe te vinden was voor zulk een mengtype. In dit hoofdstuk zal daarom behandeld worden, welke mengtypen in het algemeen kunnen optreden bij stelsels, met zwavel gecombineerd.

In het voorgaande zagen wij, dat »zwavel« op te vatten is als een pseudo-binair stelsel met de componenten S_{λ} en S_{μ} . Een stelsel met zwavel en een anderen component is dus pseudo-ternair en om derhalve een goed inzicht in het gedrag van een met zwavel gecombineerd systeem te krijgen, zal men goed doen het eerst volkomen als ternair op te vatten en daarna de gevolgen der evenwichtsinstelling tusschen de twee zwavelmodificaties in aanmerking te nemen.

In dit hoofdstuk zal die weg gevolgd worden voor

een stelsel van zwavel met een anderen component X, terwijl wordt aangenomen, dat bij smelting zich twee lagen vormen en de vloeibare fasen dus niet volkomen mengbaar zijn; de component X zal b. v. benzol, toluol, aniline enz. kunnen zijn.

Uit de besproken onderzoekingen van SMITH c. s. is gebleken, dat versch omgekristalliseerde zwavel bij smelting in de buurt van 120° nagenoeg zuiver S_λ is; waar dus in die buurt smelting in twee vloeibare fasen optreedt in het stelsel S—X, mogen wij zeker wel vaststellen, dat vloeibare S_λ partieel mengbaar is met vloeibare X; of deze ook onvolkomen mengbaar is met vloeibare S_μ , is niet vast te stellen, maar onwaarschijnlijk is het niet, dat deze strooperige vloeistof geen »normale« is. Het zij in elk geval voorloopig aangenomen; dit mede in verband met pag. 58.

Het kritisch mengpunt met S_λ is intusschen vrij spoedig bereikt blijktens alle tot nog toe verrichte onderzoekingen.¹⁾ In de prismafiguur (fig. 13) vindt men dus op het naar voren gekeerde zijvlak X S_λ een kromme met een top (A) bij t_2° ; op het achterste zijvlak X S_μ moet die kromme geteekend worden voor de partieele mengbaarheid tusschen die beide componenten en daar niets omtrent het verloop dier mengverhoudingen te zeggen is, vindt men in de fig. ter bevordering der overzichtelijkheid der teekening aangenomen een soortgelijke lijn, bij lage temperatuur nauwer zich aan de assen sluitend en met een veel hooger kritisch mengpunt (B). Men kan zich nu gemakkelijk het gebied voorstellen in de ruimtefiguur, waarbinnen geen

¹⁾ SMITH c. s. zeggen Zeitschrift f. physikal. Chem. **52**, 612 (1905) geen component te hebben kunnen vinden, die zich niet volkomen mengde beneden 170° . Dat er wel bestaan, zal in hoofdstuk III en IV blijken. Reeds ALEXEJEW heeft zulke stelsels in 1884 aangegeven.

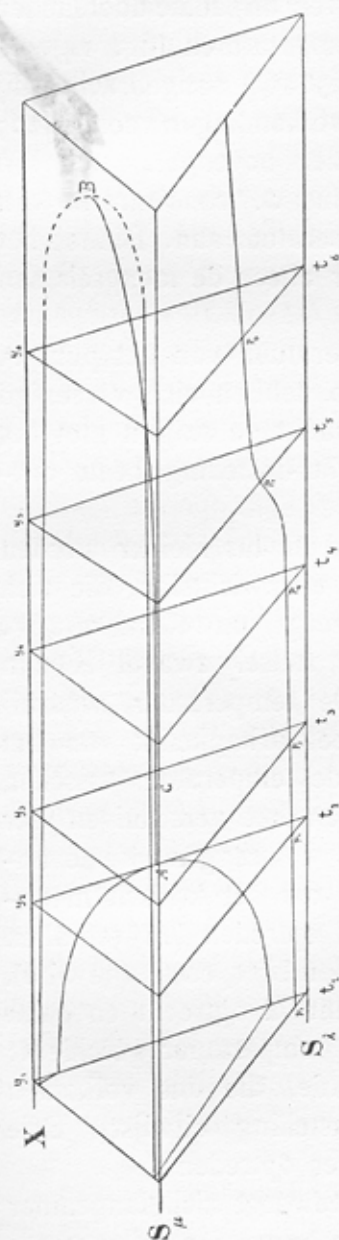


fig. 13.

volkomen menging plaats heeft: eerst de curve op het vlak XS_2 , daarna de lijn AB zijn er de vóórbegrenzing van; de kromme op XS_1 vormt de achterbegrenzing; naar de lagere temperaturen treft men het gebied der vaste fasen, hetwelk hier echter geheel buiten beschouwing blijft. Alzoo is dus de figuur voor het ternaire stelsel opgebouwd en komen wij tot de beschouwing der feiten bij evenwichtsinstelling tusschen de twee zwavelmodificaties.

De door SMITH c.s. bepaalde lijn voor het evenwicht in de gesmolten zwavel vindt men natuurlijk in het grondvlak ¹⁾). Tot het evenwichtsvlak behoort voorts natuurlijk de X ribbe, maar verder is over de gedaante van dat vlak niet algemeen te spreken. Nemen wij voorloopig aan, dat de doorsneden, rechthoekig op de ribben aangebracht, lichtgebogen snijlijnen met het even-

¹⁾ Daar ligt ook de grens der labiele ontmenging maar deze wordt hier geheel als zonder invloed beschouwd; gevallen van haar optreden worden in hoofdstuk IV behandeld.

wichtsvlak vertoonen. Beschouwen wij zulke doorsneden bij achtereenvolgens hogere temperaturen (fig. 14).

De doorsnee I is b.v. bij 125° (t_1°) aangebracht. Zij bevat twee takken, die de mengverhoudingen voorstellen; p_1 is het bijbehorende punt der bovengenoemde lijn van SMITH c.s., $p_1 y_1$ geeft dus de concentratie van evenwichtsmengsels bij die temperatuur aan. Binnen het heterogene gebied treden echter alleen de mengsels aan de uiteinden der nodenlijn op.

Een doorsnede bij de temperatuur van het punt A is II gemerkt. De twee takken hebben zich vereenigd en de zoo ontstane kromme raakt de snijlijn met het XS_2 vlak in A. Bij evenwichts-instelling heeft ontmenging plaats juist als bij t_1° .

Boven de temperatuur t_2 zal de lus kleiner worden en bij een temperatuur t_3 de evenwichtslijn, die zich slechts langzaam naar links beweegt, uittreden, m.a.w. bij die temperatuur heeft het stelsel zwavel X zijn kritisch (boven) mengpunt. De temperatuur, waarbij dit punt optreedt, is dus geheel afhankelijk van het verschil in snelheid bij stijgende temperatuur tusschen het slinken der mengkromme en het verschuiven der evenwichtslijn. Won, om zoo te zeggen, de evenwichtslijn het in snelheid, dan zou het kritisch mengpunt ergens in de buurt van B optreden (en vervallen natuurlijk de verdere mogelijkheden bij t_4 en t_5) (geval α).

Nemen wij aan, dat het punt C optreedt en gaan wij verder na, wat bij hogere temperatuur geschiedt; t_4 geeft daarvoor de configuratie, die dus volkomen mengbaarheid bij evenwichtsinstelling uitwijst. Drie mogelijkheden kunnen thans weer optreden:

1° de evenwichtslijn $y_4 p_4$ beweegt zich langzamer naar links, dan de mengkromme: boven t_3 zal dan steeds een homogene vloeibare phase optreden (geval β).

2° de evenwichtslijn gaat weer sneller verschuiven dan de mengingskromme en zal dus bij een temperatuur

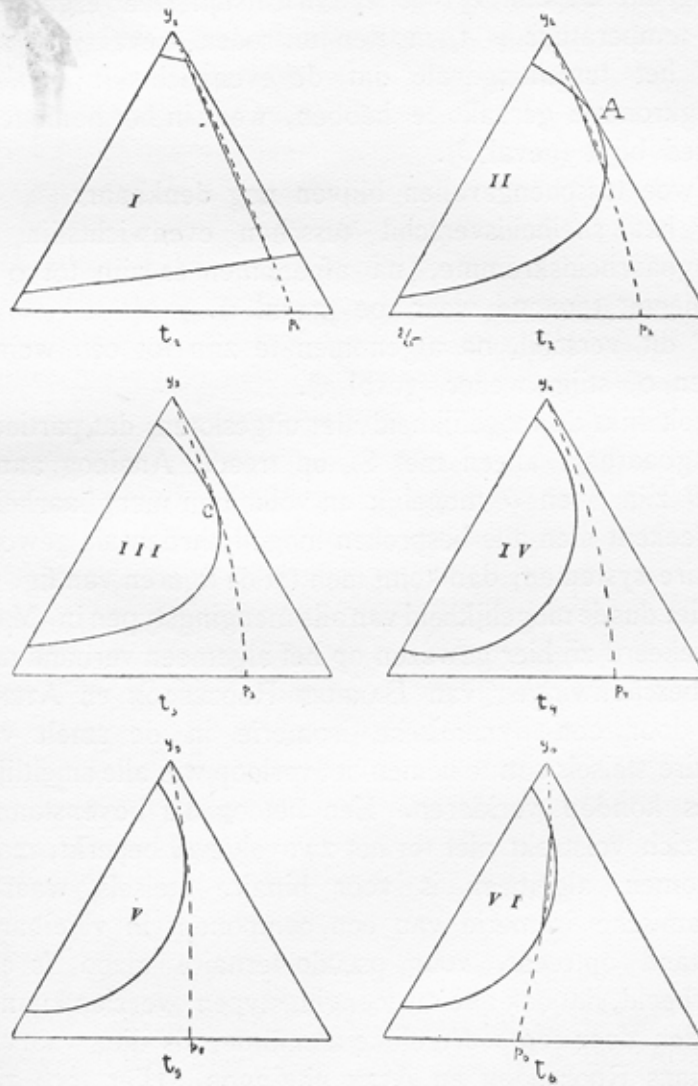


fig. 14.

t_5° weer in het heterogene gebied treden, zooals in doorsnee V aangegeven, waar dus een kritisch (onder)

mengpunt optreedt en eenige graden hoger (t_6°) een configuratie als VI zich instelt. Bestaat een bovenmengpunt B, dan zal de evenwichtslijn weer ergens bij een temperatuur $> t_6$ moeten uittreden (geval γ).

3^o het tusschengeval, dat de evenwichtslijn, na de mengkromme geraakt te hebben, weer in het homogene gebied blijft (geval δ).

Twee tusschengevallen blijven nog denkbaar:

1^o het snelheidsverschil tusschen evenwichtslijn en mengbaarheidskromme, na afgenomen te zijn tot 0 in C, neemt terstond weer toe (geval ϵ).

2^o dit verschil, na afgenomen te zijn tot een weinig boven 0, stijgt weder (geval η).

Ook lijkt de mogelijkheid niet uitgesloten, dat partieele mengbaarheid alleen met S_μ op treedt. Analoog aan γ en δ zijn η en ϑ mogelijk en volkomen mengbaarheid.

Teekent men alle besproken mogelijkheden als gewone binaire systemen, dan komt men tot de figuren van fig. 15 en ziet dus de mogelijkheid van alle mengingstypen in. Maar omgekeerd zij hier gewezen op het algemeen verband met de beschouwingen van BAKHUIS ROOZEBOOM en ATEN ¹⁾ die door een dynamische isomerie in de smelt van binaire stelsels aan te nemen het verloop van alle smeltlijntypes konden verklaren. Een betoog als bovenstaand, dat zich volstrekt niet tot het zwavelgeval beperkt, maar volkomen algemeen is voor binaire stelsels, waarbij dynamische isomerie van een component in vloeibaren toestand optreedt, voor pseudo-ternaire alzoo, is een voorbeeld, dat ook alle ontmengingstypen overzien kunnen worden door een soortgelijke aanname, als die, waarvan BAKHUIS ROOZEBOOM en ATEN uitgingen. Hier toch zijn alle mengtypen, zooals die b.v. door VAN LAAR ²⁾ zijn

¹⁾ Zeitschr. f. Physikal. Ch. 53, 449 (1905).

²⁾ Versl. Kon. Acad. A. d. 1905, 519 en 636.

afgeleid, teruggebracht tot een combinatie van twee gewone mengtypen met een kritisch bovenmengpunt. Bedenkt men, dat beperkte mengbaarheid samenvalt met associatie van moleculen bij minstens één der componenten, dan valt voor deze opvatting van een

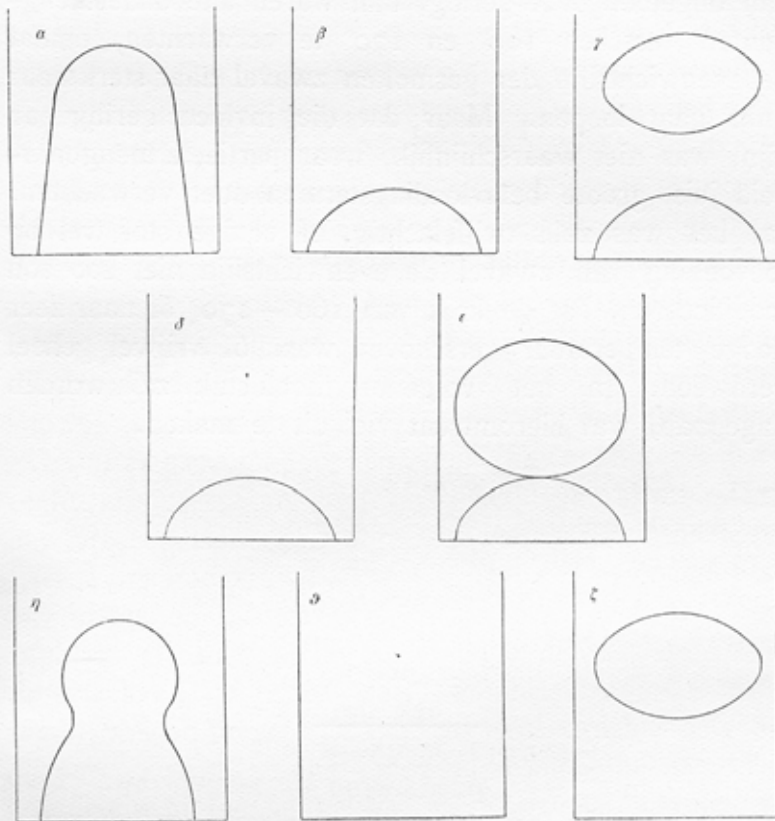


fig. 15.

verschuifbaar evenwicht veel te zeggen, waar bovendien het voorkomen van meer dan één type bij hetzelfde stelsel, afhankelijk van den druk, toe te schrijven is aan diens invloed op de beweging der evenwichtslijnen p y .

Keeren wij tot het zwavelgeval terug en stellen dus

de vraag: wat is bij stelsels met zwavel te verwachten? Toen ik mij bij den aanvang van dit onderzoek deze vraag stelde, zag ik wel, dat daarop niet veel te antwoorden viel. Het bovenmengenpunt C fig. 13 lag bij de onderzochte stoffen meest beneden 160° ; was de invloed van bijgemengd X gering, dan waren alle ondermengenpunten tusschen 160° en 170° te verwachten, omdat de evenwichtslijn der gesmolten zwavel daar sterk naar links gaat loopen. Maar dat die invloed gering zou zijn, was niet waarschijnlijk, waar partieele mengbaarheid juist groote beïnvloedingstermen doet verwachten. Ja, het was zelfs twijfelachtig, of eenige stof wel bij toevoeging van zwavel de evenwichtslijn niet zoo zou modificeeren, dat de knik van 160° — 170° òf naar zeer hooge temperatuur verschoven was, òf vrijwel geheel verdween. In het volgende hoofdstuk zal worden nagegaan, wat hieromtrent viel uit te maken.

HOOFDSTUK III.

Zwavelssystemen met tweevoudige ontmenging.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

Het aantal met zwavel gecombineerde systemen, waarvan de vloeibare fasen onderzocht zijn, is niet groot. Bovendien komen hier slechts in beschouwing stelsels, waar alles vloeibaar is boven $\pm 140^\circ$ en waar geen complicaties door verbindingen optreden. Was het aantal bekende gering, er deed zich een omstandigheid voor, die maakte, dat er ook slechts weinige aan toe te voegen zijn. Tal van stoffen worden nl. door zwavel aangetast, vooral in de buurt van 170° . ARONSTEIN en MEIHUIZEN¹⁾ melden omtrent kleine hoeveelheden toegevoegde zwavel, dat

Metaxylol bij zijn kookpunt 139° reeds, doch zeer zwak, zwavelwaterstof ontwikkelde,

Naphtaline, bij zijn kookpunt 214° wat sterker, maar toch nog zwak,

Phenol bij zijn kookpunt 180° reeds sterker en

Phenetol bij zijn kookpunt 172° sterk, waarna zij zeggen :
»Ons zoeken naar andere oplosmiddelen met een kookpunt tusschen xylol en naphtaline hadden een ongun-

¹⁾ Versl. Kon. Ac. Ad., Juli, 1898.

stigen uitslag. De talrijke door ons onderzochte organische verbindingen uit zeer verschillende klassen ontwikkelden alle met zwavel zooveel H_2S , dat ze onbruikbaar waren« (bij hun kookpunt nl.). Prof. ARONSTEIN deelde op verzoek mede aan prof. BAKHUIS ROOZEBOOM, dat tot die onderzochte stoffen o.a. behooren: *aniline* (kp. 182°), *toluïdine* (kp. $197-198^\circ$), *chinoline* (kp. 240°), *pyridine* (kp. 117°), van welker onderzoek dus verder afgezien kon worden.

Op het feit, dat zwavel bij hogere temperatuur organische stoffen aantast, berust een reeds in 1838 aangegeven methode van H_2S bereiding (REINSCH, verhitten van zwavel en rundertalk, JOHN GALLETY¹⁾ paraffine en zwavel); overigens wordt het feit zelden vermeld in de organische literatuur, behalve door MERZ en WEITH²⁾ die het constateerden bij kokende *aniline* en *toluïdine* (kp. resp. 182° en 197°) en bij eenige andere stoffen, zonder opgaaf van temperatuur; en af en toe zeer terloops een vermelding (bv. *natriummalonester* H_2S ontwikkeling beneden 100° ³⁾, *tetrachloorkoolstof*, waar $CSCl_2$ en SCl_2 reeds bij 130° gevormd worden⁴⁾, bij $(C_2H_5)_2S$; bij H_2O ⁵⁾ 200° H_2S en SO_2 , enz.)

PRINZ⁶⁾ heeft dan nog zwavel bij hogere temperatuur samengebracht met *phosphoroxchloride*, waar bij 200° absoluut geen inwerking plaats had; met *acetylchloride* en *azijnzuuranhydride*, die bij 190° min of meer, met *benzoylchloride*, dat bij 230° geen inwerking toonden; met *alcohol* waar bij 200° niets gebeurde.

¹⁾ Quart. Journ. Sc. 2, 115.

²⁾ B. Ber. 4, 384 (1871).

³⁾ MICHAËL, J. B. '87 1539.

⁴⁾ RATHKE, Lieb. Ann. 152, 187 (1869).

⁵⁾ GEITNER, Lieb. Ann. 129, 350 (1866).

⁶⁾ Lieb. Ann. 223, 362 (1884).

Zoo ook BRION¹⁾, die eenige onduidelijke opgaven geeft omtrent aethyl- en methyl-alcohol en teerkoolwaterstoffen (vrijwel onjuist gebleken).

Stelsels met zwavel, waarin partieele mengbaarheid der vloeistofphase optreedt, zijn slechts tot een zeer gering aantal onderzocht.

Van PELOUZE²⁾ zijn onderzoekingen afkomstig over zwavel en steenkoolteeroliën van verschillend kookpunt, onderzoekingen reeds door ALEXEJEW verworpen. Van laatstgenoemden auteur hebben wij echter een reeks onderzoekingen, weergegeven in zijn klassieke verhandeling over de partieele mengbaarheid³⁾, waarvan de in dit verband passende, met de uitkomst van een onderzoek van BOGUSKI en JACUBOWSKI⁴⁾ in deze tabel zijn vereenigd :

Zwavel met	krit. mengp.	
Mosterdolie	124°	ALEXEJEW.
Benzol	163°	»
Toluol	180°	»
Aniline	138°	»
Chloorbenzol	116°	»
Benzylchloride	134°.2	BOGUSKI en JACUBOWSKI.

Hierbij komt dan nog een onvolledig onderzoek van SMITH c. s. (II) over phenol, β naphthol en triphenylmethaan, hetwelk echter aanwees, dat de laatste stof een boven- en bij hooger temperatuur weer een ondermengpunt zou vertoonen. En voorts vermeldt ALEXEJEW, dat stoffen uit de vetreeks in 't algemeen weinig mengbaar zijn en deze vage opgave: »so wurden z. B. die Mischungs-

¹⁾ C. R. 56. 876 (1863).

²⁾ C. R. 68, 1179 (1869) en 79, 56 (1874).

³⁾ Wied Ann. 28, 305 (1886).

⁴⁾ Journ. russ. Phys. G. 37, 92, (1905) Chem. Centralbl. 1905 I, 1207.

temperaturen des Schwefels mit Essigsäure, Isobutylbromid und Isobutylalcohol u. s. w. nicht erreicht.« Ten slotte zij genoemd een onderzoek der stelsels met toluol en xylol van HAYWOOD, verricht bij 1 atm., zoodat het ontmenggebied naar hooger temperatuur al zeer spoedig overgaat in dat voor vloeistof en gas.

Dit materiaal nu, behalve dan de aanwijzing voor triphenylmethaan gaf al zeer weinig bewijs voor de in het vorig hoofdstuk ontwikkelde theorie, tot welke opstelling dan ook alleen dat ééne geval van het triphenylmethaan (en bovendien natuurlijk het geheele onderzoek van SMITH) de aanleiding was geweest. Allereerst was het dus zaak een kwalitatief inzicht te erlangen omtrent het gedrag van zwavel met representanten uit verschillende gebieden der chemie, ten einde eenig algemeen inzicht te krijgen, eensdeels aangaande hun mengbaarheid met gesmolten zwavel, anderdeels omtrent hun onaantastbaarheid daardoor bij hogere temperatuur.

Als meest kans biedend op goeden uitslag werd allereerst onderzocht:

Diphenylmethaan, waar smelting in twee lagen plaats had, vervolgens mengbaarheid optrad, maar waar bij 210° nog geen tweede ontmenging plaats heeft, terwijl hooger verhitten nagelaten kan worden, aangezien bij die temperatuur reeds stroomen zwavelwaterstof ontwijken.

Bij deze, evenals bij de volgende te beschrijven kwalitatieve proeven werden eenige grammen mengsel in een reageerbuis in een sesam-olie bad verhit; eerst een mengsel aan den kant van den vreemden component, daarna achtereenvolgens, door toevoeging van zwavel, een mengsel in het midden en aan den zwa-

velkant. Zwavelwaterstof-ontwikkeling werd met een loodacetaat-papiertje geconstateerd; bij de opgegeven temperaturen liet zij zich bovendien steeds duidelijk door den reuk constateeren.

Aanvankelijk niet twijfelend aan de volledigheid van ALEXEJEW's proeven, werd alleen het stelsel van BOGUSKI en JACUBOWSKI gecontroleerd.

Benzylchloride gat, nadat de ontmengingsgrens gepasseerd was een homogene vloeistof, die bij ca. 180° kookte, waarbij de vloeistof intusschen zoodanig ontleed was, dat ze ondoorzichtig, donker bruin was. Ook dit mengsel was dus voor nader onderzoek niet bruikbaar.

Methyleenjodide, dat volgens RETGERS ¹⁾ goed mengbaar is met gesmolten zwavel, toonde dat ook inderdaad; bij 180° was door ontleding de vloeistof volkomen ondoorzichtig.

Paraffine leverde een stelsel, dat in twee lagen smolt, welk complex bij 150° — 160° rijkelijk zwavelwaterstof ontwikkelde; hooge aliphatische koolwaterstoffen blijven dus ook buiten beschouwing.

Glucose en zwavel geven bij 180° overvloedig zwavelwaterstof.

Azijnzuur toonde een zeer geringe mengbaarheid. Bij 220° was de zwavellaag zéér viskeus, de zuurrijke laag nauwelijks geel getint. Na afkoeling van het toegesmolten buisje en openen daarvan, bleek geen spanning van ontwikkelde zwavelwaterstof te bestaan.

De zooeven vermelde opmerking van ALEXEJEW geldt dus inderdaad voor temperaturen boven 200° ; deze slechte mengbaarheid van aliphatische lichamen bleek ook bij:

¹⁾ Z. f. Anorg. Chem. 3, 343 (1893).

Glycerine, waar evenmin een menggrens bereikt werd, tot bij zeer hoge temperaturen, waar chemische inwerking begon.

Vervolgens werd het gedrag van aromatische componenten nagegaan. Wat de koolwaterstoffen betreft, scheen uit het voorafgaande te blijken, dat waterstofatomen, niet aan de ringkoolstofatomen gebonden, het eerst aangetast worden; uit de proeven van ARONSTEIN en MEIUIZEN en het verschil tusschen di- en triphenylmethaan scheen dat inderdaad te volgen.

Diphenyl bleek tot boven 200° in alle verhoudingen met zwavel mengbaar; van

Naphtaline moet tot dezelfde temperaturen hetzelfde worden gezegd. Geen van beide gaf zwavelwaterstofontwikkeling van eenige beteekenis.

Phenantreen en *Fluoreen* zijn evenzeer mengbaar; bij resp. 190° en 180° trad echter een belangrijke zwavelwaterstofontwikkeling op. Toen ook

Broombenzol geheel mengbaar met zwavel bleek te zijn en dus in de richting van substituenten geen aanwijzing bleek, besloot ik de proeven van ALEXEJEV voor hogere temperaturen te herhalen.

Chloorbenzol vertoonde niets afwijkends, doch van benzol had ik grootere verwachting, ook van toluol, indien de zwavelwaterstofontwikkeling daar tenminste niet ontijdige stoornis zou brengen. Deze verwachtingen, in het vorige hoofdstuk reeds kortelijks aangegeven, waren op de volgende overweging gegrondvest: bij hoe hooger temperatuur het punt C in fig. 13 gelegen is, des te dichter zal die temperatuur liggen bij die der hernieuwde intreding in het ontmenggebied. Men kan zich zulks gemakkelijk aldus voorstellen: Denkt men zich een oogenblik de verschuiving van het evenwicht tusschen de zwavelmodifi-

catie tengevolge van den vreemden component gering, dan zou men zich kunnen voorstellen, dat de snelle richtingsverandering der evenwichtslijn steeds bij ongeveer 165° geschiedt, zooals zij bij de zuivere zwavel bij $\pm 160^\circ$ optreedt. Homogenisatie even onder 165° zal dan gevolgd worden door ontmenging daar even boven; hoe lager het eerste verschijnsel echter ingetreden is, des te hooger zal het tweede optreden; de vier in fig. 16 geteekende gevallen zijn licht te overzien,

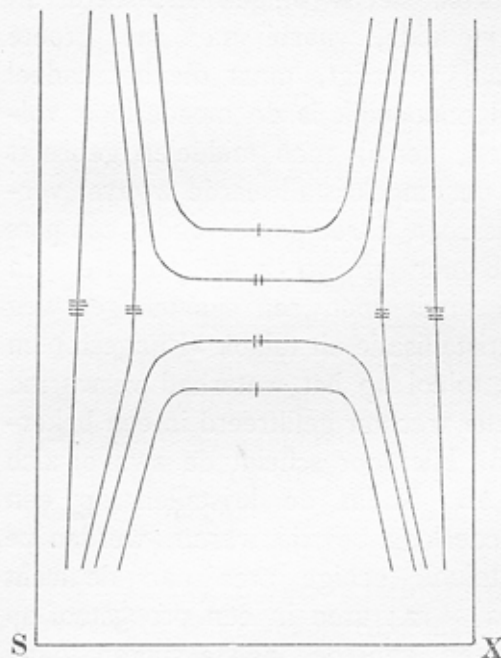


fig. 16.

waar de krommen, die van hetzelfde aantal streepen zijn voorzien, bij elkaar behooren.

Benzol nu heeft een hoog kritisch mengpunt nl. 163° ; de kans op een spoedige ontmenging leek dus gunstig. Het spreekt intuschen vanzelve, dat een zoo generaliseerende teekening als fig. 16 niet reëel kan zijn, daar het verloop van het evenwichtsvlak indi-

vidueel is, ook al is zeker verband, b.v. in een homologe reeks, geenszins uitgesloten. Maar verschuiving van het evenwicht bij partieel mengbare stelsels zal zeker plaats hebben, aangezien de z.g. beïnvloedingsterm in de uitdrukking van den thermodynamischen potentiaal bij zulke stelsels juist hoogst belangrijk is. Derhalve is

het ondermengenpunt, ook bij benzol, nu niet binnen enkele graden te verwachten, en is een bovenmengenpunt als van toluol (180°) mogelijk.

De proeven met benzol nu, werden als volgt uitgevoerd.

HET STELSEL ZWAVEL-BENZOL.

a. *Zuivering der grondstoffen.* Bij oudere onderzoeken werd zwavel steeds omgekristalliseerd uit zwavelkoolstof, een methode, waarbij men snel groote hoeveelheden materiaal verkrijgt, maar die het nadeel heeft, dat het vrijwel ondoenlijk is de moederloog volkomen te verwijderen, tenzij men middelen gebruikt zooals MALUS¹⁾, die de omgekristalliseerde zwavel verscheiden maanden tusschen filtreerpapier onder een pers legde en daarna 48 uur op 70° à 80° verhitte. In jongere publicaties²⁾ vindt men een eenvoudiger weg aangegeven, nl. omkristallisatie uit toluol. »Fijngestooten pijpzwavel werd met toluol op het waterbad verwarmd en door een heet water trechter gefiltreerd in een beker-glas, dat in ijs stond. Hierdoor scheidt de zwavel zich zeer fijn kristallijn af. Nadat de kristallen op een zuigfilter van de moederloog bevrijd waren, werden ze nagewasschen met toluol, eenige uren aan de lucht uitgespreid en door 2×24 uren in een droogstoof op 60° — 70° te verwarmen van de laatste sporen toluol ontdaan.»



fig. 17.

Benzol, langen tijd boven chloorcalcium bewaard, werd afgedistilleerd en opgevangen, nadat het stabiele kookpunt $80^\circ.3$ was bereikt.

¹⁾ Ann. d. Chim. et de Phys. [7] 24, 491 (1901).

²⁾ Zie bv. dissertatie ATEN, Amsterdam 1904.

b. *Inrichting der proef.* In een glazen buisje van een vorm, als in fig. 17 aangegeven, waarvan het gewicht bepaald was, werd een hoeveelheid zwavel gebracht, waarna gewogen werd. Vervolgens werd een insnoering onder aan den hals getrokken, om na het inbrengen der benzol snel te kunnen afsmelten. Na dat inbrengen, wegen en tosmelten bleef dan een buisje van ongeveer 9 à 10 cm. lengte over. Het afgetrokken stuk en het buisje werden teruggewogen om te constateeren, of benzol verdampt was bij het afsmelten, waarvoor echter nimmer meer dan 3 mg. werd gevonden, hetgeen dan als correctie in rekening werd gebracht. — De bepalingen worden vervolgens uitgevoerd in een luchtbad, een driebwandige, metalen kast, met asbest bekleed, 25 cm. in alle afmetingen ¹⁾, waarin van boven een met een normaalthermometer vergeleken thermometer stak en verder twee gaten waren aangebracht, waardoor koperdraden liepen, die het einde vormden van de schudinrichting, waaraan het buisje opgehangen was. Door mica-ruitjes kon men in de kast zien, hetgeen vergemakkelijkt werd door een achtergeplaatst gasgloeilicht. Het buisje werd voortdurend zoodanig in beweging gehouden, dat de vloeistof telkens van de eene punt geheel naar de andere vloeide.

c. *De bepalingen geschieden aldus.* Bij de voorproeven was gebleken, dat hier het gezochte voorbeeld te voorschijn trad, en dus werd van het feit, dat een intredende ontmenging zich door plotseling troebelen der homogene phase manifesteert, in dien zin gebruik gemaakt, dat de temperatuur eerst opgevoerd werd tot homogenisatie, daarna de vlam genoeg neergedraaid om een zeer langzame daling te bewerken, waarbij

¹⁾ Later gebruikte ik een cilindrische.

het punt der bovenmengenpunts-kromme werd bepaald. Daarna werd de temperatuur weer opgevoerd en ik oriënteerde mij allereerst omtrént de ligging van het punt der benedenmengenpuntskromme om, na hernieuwde daling van enkele graden, weer bij zeer langzame stijging de gezochte temperatuur vast te stellen.

De uitkomsten zijn in de volgende tabel samengevat. De procenten zijn, zooals gebruikelijk, op het totaal van zwavel en benzol betrokken, hetwelk steeds omstreeks 2 gram bedraagt. De voorgeplaatste nummers geven de volgorde aan, waarin ik de proeven uitvoerde. De zooeven genoemde terugweeg-correctie was alleen bij proef 4 van invloed op het cijfer der tienden.

N ^o .	gr. zwavel.	gr. benzol.	% benzol.	1 ^e ontmenging.	2 ^e ontmenging.
2	1.606	0.319	16.6	131°	boven 272°
7	1.587	0.364	18.6	138°	boven 246°
6	1.999	0.507	20.2	141°	230°
4	1.478	0.507	25.5	157°	226°
1	1.270	0.620	32.8	—	227°
3	1.053	0.855	44.8	158°	230°
5	0.840	1.184	58.5	146°	247°

Deze uitkomsten zijn in fig. 18 graphisch weergegeven.

Omtrent de verschijnselen, die deze proeven vergezelden, zij het volgende medegedeeld: allereerst, dat proef 1 uren lang in het tweede heterogene gebied werd gelaten, bij $\pm 230^\circ$, waarna bij afkoeling de kleur der lagen wel donkerder was geworden, maar bij het openen der buis bij kamertemperatuur geen spanning van zwavelwaterstof kon worden geconstateerd, voldoende om een loodacetaat-papiertje te kleuren, maar dat de benzol wel van dit gas bleek opgelost te houden. Inwerking heeft dus wel plaats, maar ze is gering, wat ook zeker wel

blijkt uit het feit, dat herhaalde bepaling steeds dezelfde waarde leverde, ook voor de ontmenging der onderste lijn, *nadat* bij de hoogere temperatuur was gewerkt.

Werkt men met mengsels van hooger gehalte aan benzol, dan dat van het beneden kritisch mengpunt

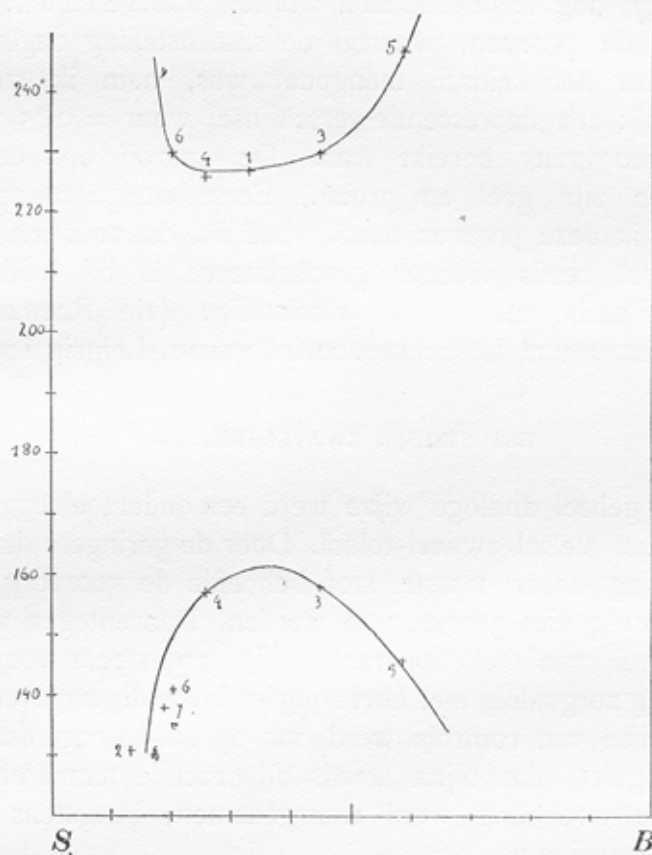


fig. 18.

($t = 225^\circ$ $x = 0,30$) dan is de homogene phase licht bewegelijk en scheidt zich de nieuwe phase als een donkerroode, zeer viskeuze vloeistof af en zinkt naar beneden. Is de samenstelling van het mengsel daarentegen van lager benzolgehalte dan 30%, dan wordt de vloeistof

al meer en meer strooperig en donkerrood en scheidt zich een dunne, bovendrijvende laag af. Juist die donkere kleur der zwavelrijke phase maakte, dat in proef 7 boven 246° niets meer met zekerheid te constateeren was, terwijl in proef 5 met een mengsel aan den benzolkant, bij 247° nog uitstekend kon worden waargenomen.

Bij de proeven, waarbij de samenstelling ongeveer die van het kritisch mengpunt was, nam ik steeds duidelijk een fluorescentie-verschijnsel waar ± 0.5 vóór de menggrens bereikt was. De daarbij optredende kleuren zijn geel en groen. Eerst eenige maanden nadat ik deze proeven deed, vond ik, dat zulk een verschijnsel reeds vroeger geconstateerd is bij kritische verschijnsels met twee vloeistoffen (zie ROTHMUND, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907).

HET STELSEL ZWAVEL-TOLUOL.

Op geheel analoge wijze werd een onderzoek opgezet over het stelsel zwavel-toluol. Door de geringere dampspanning dezer laatste stof behoefde de voorzorg der insnoering niet genomen te worden. Daarentegen werd de steel van het apparaatje (fig. 17) steeds voor de weging zorgvuldig met filtreerpapier inwendig nageveegd. Bij wijze van controle werd ook op het homogenisatiepunt gelet, dat bijna steeds bij dezelfde temperatuur, als de troebeling werd waargenomen, hoogstens één graad afwijkend.

Toluol, die eenige maanden boven natrium gestaan had, werd afgedistilleerd; de fractie, die bij 111° kookte, gebruikte ik voor deze reeks.

Hier volgt de tabel, die op deze reeks betrekking heeft.

N ^o .	gr. zwavel.	gr. zwavel.	% toluol.	1 ^e ontmenging.	2 ^e ontmenging.
9	1.800	0.188	9.5	124°	boven 250°
5	1.655	0.331	16.7	160°	223°
3	1.462	0.414	22.1	174°	—
7	1.434	0.459	24.3	178°	221°
4	1.360	0.503	27.0	180°	222°
6	1.335	0.582	30.4	180°	222°
1	1.089	0.505	38.0	179°	223°
2	1.171	0.879	43.0	—	229°
8	1.004	0.983	49.5	[167°]	250°

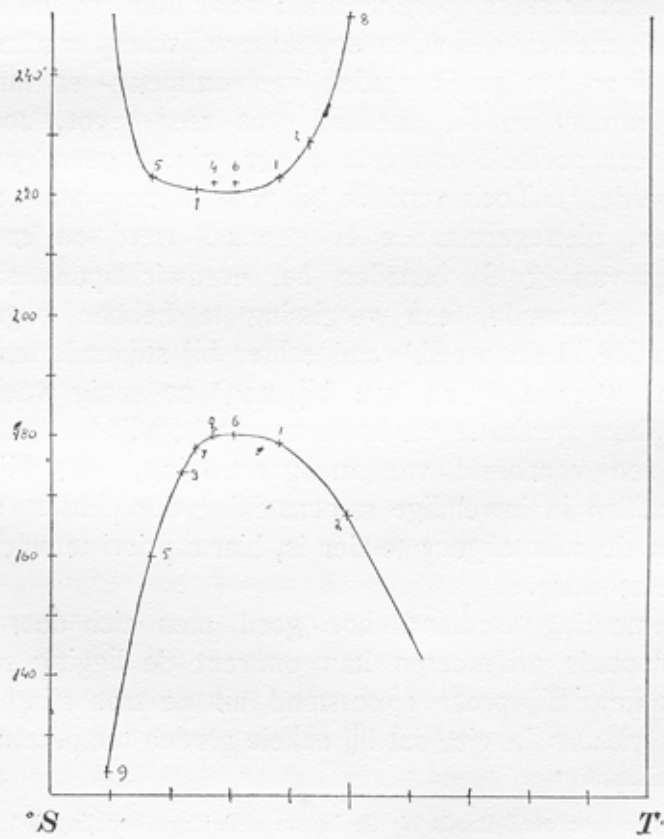


fig. 19.

De resultaten van deze tabel zijn in fig. 19 graphisch weergegeven.

De bijkomstige verschijnselen waren dezelfde, als bij benzol, alleen was de inwerking iets sterker, welk bezwaar door snel werken ondervangen werd. Bovendien was de zwavellaag minder viskeus, behalve bij zeer hoge temperatuur, nl. in proef 8. Vrij zeker meen ik bij de coëxistentie van een weinig zware, taaie vloeistof met de licht bewegelijke toluolrijke fase een voorbeeld van mengvertraging gezien te hebben. Bij de gegeven proefopstelling leest men natuurlijk geen binnentemperaturen, maar badtemperaturen af; maar door routine weet men de snelheid der warmteopname vrij scherp te schatten (bv. door het gelijk vinden van ontmeng- en mengtemperatuur) en die snelheid was zeer groot, zoodat zelfs een snelheid van 3 à 4° per minuut geen gevaar opleverde. ¹⁾ Toch vond ik bij proef 8 nog heterogene fasen, niettegenstaande er geschud werd en er een daling van $\pm 8^\circ$ beneden het evenwichtspunt plaats vond. Meenende, een vergissing te hebben begaan, herhaalde ik de proef, vond echter bij stijgende temperatuur weer 250° en kon bij 240° na eenig wachten weer homogenisatie constateeren. Ongetwijfeld was hier dus een voorbeeld van mengvertraging, wat bij de verschillen in inwendige samenstelling der fasen, zooals in de ruimtefiguur te zien is, hier a priori te wachten geweest ware.

Opmerking verdient, hoe goed men zich door één proef reeds oriëntteeren kan omtrent de ligging eener menglijn. Bij proef 1 ontstond uit de troebeling een klein viskeus laagje, dat bij enkele graden temperatuurs-

¹⁾ Nochtans werd steeds bij de laatste definitieve bepaling de temperatuur slechts gewijzigd met een snelheid van 1° in 2 tot 4 minuten.

verhooging zeer sterk toenam. Alzoo: men is bij dat gehalte rechts van het kritisch mengpunt, niet ver er van af en de menglijn is vrij afgeplat. De 8 volgende proeven bevestigden dat dan ook.

HET STELSEL ZWAVEL-AETHYLBENZOL.

Voortgaande in de reeks der aromatische koolwaterstoffen, kwam thans het aethylbenzol (naast de xylolen) aan de beurt. Een voorproef leerde, dat bij hogere temperatuur volstrekt geen bruinkleuring ontstond, zelfs niet een geringe, als bij benzol en toluol. Chemische inwerking scheen dus uitgesloten. Gebruikt werd een in het Utrechtsch Organisch Universiteitslaboratorium bereid praeparaat, dat bij 134° kookte.

Bij de proeven kwam echter terstond een zeer abnormaal gedrag voor den dag. Een mengsel met 22.5 % aethylbenzol b.v. smolt in twee lagen, welke zich mengden bij 189° ; de vlam werd nu lager gedraaid; menging bij 189° ; gekoeld tot 170° ; de temperatuur opgevoerd: menging eerst bij 226° , welke homogeniteit bij dalende temperatuur bleef tot 143° !

Meenende, dat hier wellicht evenwichtsvertraging in de zwavel optrad, werd deze gesmolten, door NH_3 doorleiden gekatalyseerd en in een met ammonia en kalk voorzien exsiccator bewaard. Zonder ander resultaat echter; hoe hooger de temperatuur geweest was, des te lager trad er ontmenging op, hetgeen wees op een zich bij hooge temperatuur vormend product, dat de menging bevordert. Het buisje openend bij kamertemperatuur, constateerde ik aanzienlijken druk; er ontweek H_2S , maar tevens een scherpe branderige lucht van een klaarblijkelijk ontstaan reactieproduct.

Bij de onderzochte mengsels (tusschen 20 en 35 %)

bleek het volgende: sommige mengden bij snel opwarmen bij 185° tot 190° , enkele niet voor men bij $\pm 220^{\circ}$ in een gebied van sterke chemische werking komt. Er trad sterke, voorbijgaande troebeling in de lagen op. Hieruit kreeg ik den indruk, dat dit stelsel behoort tot het type γ met zeer nabij elkaar gelegen gebieden of (waarschijnlijker nog) tot het type η met sterke insnoering. De chemische inwerking maakt verder onderzoek intusschen ijdel.

HET STELSEL M. ZWAVEL-XYLOL.

De proefopstellingen waren weer geheel als die bij benzol en toluol. M. xylol van KAHLBAUM werd boven natrium gedroogd en afgedistilleerd. De thermometer wees $138^{\circ}.5$ (barometer 756 mm.), de brekings index voor Na-licht was bij 11° 1.50214.

De voorproeven leerden, dat bij dit stelsel voorzorgen genomen zouden moeten worden, die bij de eerste beide stelsels overbodig waren; er heeft nl. geen spontane evenwichtinstelling tusschen de zwavelmodificaties plaats, zelfs niet, wanneer zwavel gebruikt werd, gekatalyseerd, als in de vorige afdeeling van dit hoofdstuk aangegeven. Dit treedt als volgt¹⁾ voor den dag:

Voorproef 1. 1.608 gr. zwavel, 0.445 gr. xylol, alzo 21.7 %. Smolt in twee lagen, homogeen bij 188° , ontmengde weer bij 185° , mengde bij 186° , ontmengde vervolgens bij 184° ; tweede ontmenging bij 204° ; gekoeld tot 140° , temperatuur vervolgens opgevoerd: de punten 184° en 204° zijn naar elkander toegekomen en bij een nieuwe herhaling heeft geen menging meer plaats.

¹⁾ Ongecorrigeerde temperaturen.

Voorproef 2. 1.703 gr. zwavel, 0.507 gr. xylol; eerste ontmengingsgrens 188° , tweede 206° à 207° ; twee uur de temperatuur op 195° tot 190° gehandhaafd: geen homogeen gebied meer. Den volgenden dag, na dus 24 uur op kamertemperatuur vertoefd te hebben, was die toestand dezelfde gebleven. De ontstaande lagen troebelen omstreeks 170° . In de buizen was *geen* spanning, slechts eenig H_2S in de xylol opgelost, als bij toluol.

Een mengsel van 37.7% gedroeg zich overeenkomstig.

Letten wij op fig. 13, dan blijken deze afwijkingen die figuur volkomen te bevestigen. Het stelsel m-xylol en zwavel blijkt nl. tengevolge der verkregen eindtoestanden in de voorproeven, een systeem te zijn van het type, dat geen homogene vloeistofphase over het verloop van alle concentraties heeft, althans niet beneden een (niet te bereiken, in de buurt van B gelegen) kritisch punt. De doorsnede van een vlak voor een bepaalde xylol-concentratie (evenwijdig dus aan het vlak $S_{\lambda} S_{\mu}$) binnen de grenzen van menging, met het evenwichtsvlak, ligt dus geheel in de ruimte der heterogeniteit, of m. a. w. de evenwichtslijnen p y snijden steeds het heterogene gebied. Heeft er nu echter vertraging in de evenwichtsinstelling tusschen de zwavelmodificaties plaats, dan blijft zoo'n lijn p y wat naar rechts en wanneer de afstand tusschen die lijn en de menggrens klein is, dan is er veel kans, dat die achterblijvende lijn geheel *buiten* het ontmenggebied komt te liggen. Ziedaar geanalyseerd, wat in de voorproeven te voorschijn kwam. Dit betoog klemt te meer, waar aanstonds blijken zal (de bij voorproef 2 vermelde troebeling doet dat reeds vermoeden), dat het onderhavige stelsel er een van het type η is, wat dus (zie pag. 64 e.v.) zeer weinig van een stelsel met twee ontmenggebieden verschilt.

De omgekeerde mogelijkheid: als zouden wij hier met een stelsel type γ te doen hebben, dat door vertraging op het type η zou gelijken, is natuurlijk uitgesloten op grond van den zich bij proef 2 instellenden evenwichtstoestand bij 195° — 190° .

Teneinde nu de eindevenwichtspunten te vinden, werd uiterst voorzichtig gewerkt: als voorbeeld volgt hier de geheele geschiedenis van de hieronder te vermelden proef 5.

Smelt in twee lagen; temperatuur opgevoerd tot 162° ; ontmenging, dalend, bij 158° ; na opvoering tot 177° en niet bijzonder langzaam dalen 159° ; weder opwarmen tot 161° , daarna weer 159° . Snel opgewarmd, ontmenging bij 203° ; gekoeld tot 194° en zeer langzaam opgewarmd: $202\frac{1}{2}^{\circ}$. Vervolgens anderhalf uur tusschen 170° en 160° gehouden, daarna langzaam gekoeld: ontmenging bij 159° .

Het resultaat der verschillende, op soortgelijke wijs verrichte proeven is te vinden in de onderstaande tabel; de getallen tusschen haakjes geven de temperaturen aan, tot waar onderzocht is.

N ^o .	gr. Zwavel.	gr. m-Xylol.	% m-Xylol.	1 ^c mengenpunt.	2 ^c mengenpunt.
4	1.704	0.189	10.0	139 ^o	geen (220 ^o)
5	1.755	0.263	13.0	159	202 ¹ / ₂
12	1.750	0.283	13.9	164 ¹ / ₂	199
6	1.798	0.338	15.8	geen	geen
8	0.813	1.224	60.1	152	geen (230)
7	0.858	1.266	59.6	153 ¹ / ₂	(215)
9	0.864	1.091	55.8	161 ¹ / ₂	(255)
10	0.910	0.998	52.3	172 ¹ / ₂	(?)
11	0.917	0.951	50.9	177	228
13	1.054	1.017	49.1	181	213
3	1.026	0.921	47.3	geen	geen

Fig. 20 geeft deze tabel grafisch weer. De stippellijnen geven de voortdurend in het heterogene gebied blijvende proeven 6 en 3 aan.

Omtrent de bijkomstige verschijnsels het volgende: wat chemische inwerking betreft, is alles analoog met

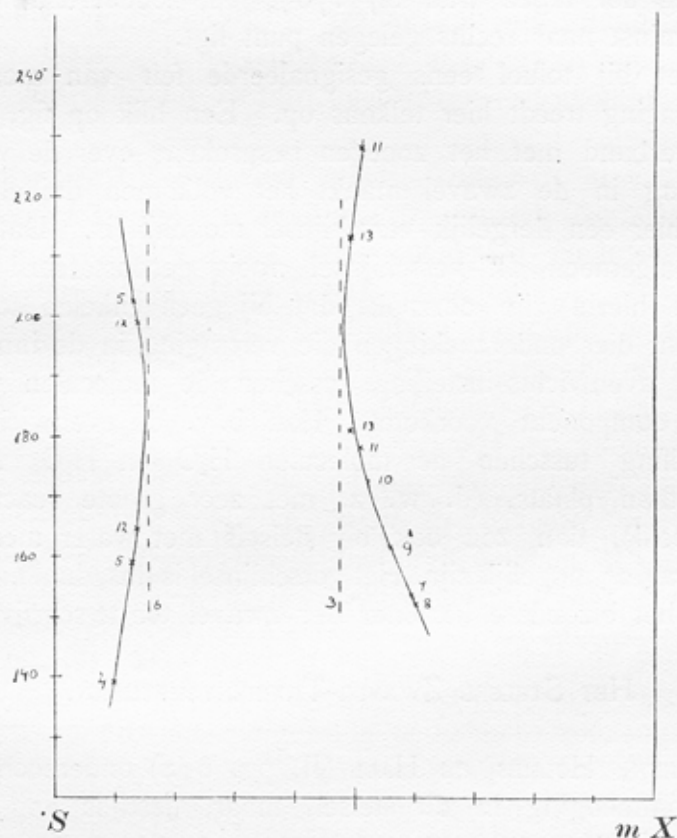


fig. 20.

hetgeen bij benzol en toluol werd beschreven. Bij proef 9, wegens de hoge verhitting, en bij 12, waar ik $2\frac{1}{2}$ uur de temperatuur tusschen 196° en 200° hield, had chemische inwerking plaats, blijkens de toename in kleuring, spanning in de buis en verschuiving der

punten. Daarna werden met die buizen dan ook geen bepalingen meer uitgevoerd. Bij de proeven 4 en 5 was de troebeling bij de lage temperaturen zeer flauw. Bij proef 6 was aan de grootte der bovenlaag het verloop der lijn kwalitatief zeer goed te volgen; troebeling der lagen trad bij $170\frac{1}{2}^{\circ}$ op, zoodat daar dus het minst naar rechts gelegen punt ligt.

Het bij toluol eens gesignaleerde feit van mengvertraging treedt hier telkens op. Een blik op fig. 13 in verband met het zooeven besprokene over de vertraging in de zwavel maakt het volkomen duidelijk, dat hier een dergelijk verschijnsel mogelijk is. Dat in het algemeen dit verschijnsel nooit geconstateerd is, vindt hierin zijn oorzaak, dat bij geen enkelen component dier onderzoekingen die vertraging in de innerlijke evenwichts-instelling tusschen de moleculen van een component voorkomt. Had b.v. de evenwichtsinstelling tusschen de moleculen H_2O en H_2O_2 niet spontaan plaats, (d. w. z. met zeer groote reactiesnelheid), dan zou ook bij stelsels met water mengvertraging mogelijk zijn. Het verschijnsel is dus, dunkt mij, aan het bijzondere karakter der zwavel toe te schrijven.

HET STELSEL ZWAVEL-TRIPHENYLMETHAAN.

SMITH, HOLMES en HALL (II, pg. 613) onderzochten de ontmenging in dit stelsel, maar, destijds nog op het onjuiste standpunt staande van een overgangspunt in de zwavel bij 160° , spraken zij van een verzadigingsgrens van S_{λ} resp. S_{μ} in het oplosmiddel, bepaalden derhalve slechts den rechterkant der figuur en zelfs de lijn der ondermengpunten niet eens tot aan het kritisch mengpunt. Hier volgen hun uitkomsten, omgerekend op de gebruikelijke percenten, betrokken op het totaal:

% Triph.m.	1 ^e ontmenging.	% Triph.m.	2 ^e ontmenging.
69.1	108 ^o .5	35.5	214 ^o .5
64.6	117.0	32.5	211.0
58.8	127.0	28.4	206.0
55.2	131.0	24.5	203.0
50.8	136.5	21.6	200.0
46.6	141.0	19.2	199.0
42.8	144.0	15.4	198.0
37.8	146.0		
33.7	146.5		
30.3	147.0		
25.4	146.0		

Volledigheidshalve bepaalde ik de lijnen aan weerszijden der kritische mengpunten. Triphenylmethaan van KAHLBAUM werd verschillende malen uit alcohol omgekristalliseerd tot het smeltpunt 92^o.6 was bereikt. De gebruikte zwavel was gekatalyseerd als hierboven (pg. 74) beschreven.

De proeven werden eenigszins anders uitgevoerd, dan door SMITH c. s. Het lijkt mij ongeschikt ontmengingsbepalingen te doen met groote hoeveelheden stof. Immers, de koeling (resp. verwarming) geschiedt van buiten af, de troebeling ontstaat dus aan de wanden van de buis het eerst; sterke roering (SMITH vermeldt trouwens niet die aangewend te hebben) zou ongelijke temperaturen natuurlijk kunnen voorkomen, maar is hoogst ongewenscht, omdat dan de spontaan zich vertoonende troebeling weggeroerd wordt. Zoo klein mogelijke hoeveelheden zijn dus in het algemeen aan te bevelen, a fortiori bij een zoo slechten warmtegeleider, als gesmolten zwavel. De kleine verschillen tusschen de cijfers van SMITH en de mijne zijn waarschijnlijk aan deze gewijzigde uitvoering der proef toe te schrijven (hij werkte met hoeveelheden van 14 tot 64 gram!).

Voorts werd de proefbuis niet terstond in de badvloeistof geplaatst, maar gebruikte ik een apparaat, als dat van VAN EYK, maar zonder de insnoering in den buitenmantel, die hoogst onaangename lichteffecten in de vloeistof veroorzaakt.

De temperaturen werden afgelezen op een ANSCHÜTZ thermometer, die met een normaalthermometer was vergeleken en waarmede af en toe voorzichtig werd geroerd. Bij dalende temperatuur werd voorts de vlam niet weggenomen, maar neergedraaid op een grootte, die een temperatuur van $\pm 110^\circ$ kon onderhouden (behalve in proef 9* natuurlijk).

Eenige proeven werden steeds met dezelfde buis uitgevoerd, door toevoeging van een der componenten werd dan de concentratie veranderd.

Hier volgen de uitkomsten:

N ^o .	gr. Zwavel.	gr. Triph. m.	% Triph. m.	t ^o Ontm.
1	0.504	1.009	66.7	113.0
2	0.609	1.009	62.4	122.0
3	0.484	0.731	60.2	125.3
4	0.725	0.731	50.2	136.8
1*	0.520	0.501	49.1	137.6
5	1.050	0.731	41.0	144.2
6	1.351	0.731	35.1	145.9
2*	1.125	0.501	30.8	146.0
3*	1.607	0.501	23.8	145.9
4*	1.999	0.501	20.0	145.2
5*	2.513	0.501	16.6	143.3
6*	1.186	0.180	13.2	137.6
7*	1.624	0.180	10.0	128.1
8*	2.049	0.180	8.1	118.6
9*	2.394	0.180	7.0	Kristalliseert.

N ^o .	gr. Zwavel.	gr. Triph. m.	% Triph. m.	2 ^e Ontmenging.
1	2.394	0.180	7.0	211 ^o .5
2	1.781	0.183	9.3	201.5
3	1.781	0.243	12.0	198.8
4	1.781	0.283	13.7	199.5
5	1.781	0.349	16.4	200.4
6	1.781	0.441	19.8	202.1
7	1.781	0.546	23.5	203.7
8	1.781	0.718	28.7	208.0
9	1.781	0.938	34.5	215.2

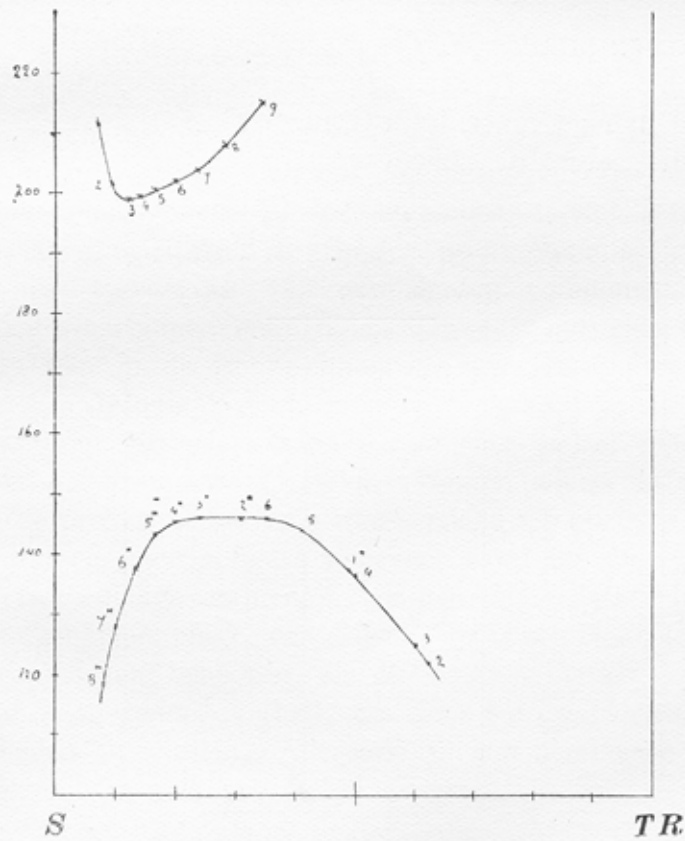


fig. 21.

Fig. 21 geeft de uitkomsten graphisch weer. Het stelsel is hiermede geheel geklassificeerd als behoorende tot type γ .

Fluorescentie trad zeer scherp op bij proef 2* over een beloop van een halven graad ongeveer vóór de ontmenging, en bij proef 6.

Voor de conclusies uit deze proeven zie men het slothoofdstuk van dit proefschrift.

HOOFDSTUK IV

Pseudo-ternaire Stelsels met drievoudige ontmenging.

In het tweede hoofdstuk hebben wij geheel afgezien van de niet volkomen mengbaarheid van S_2 en S_3 . Aangezien bij evenwichtinstelling deze niet aan den dag treedt, zal dat feit ook bij toevoeging van eenen nieuwen component in het algemeen zonder invloed zijn. De mogelijkheid is echter a priori niet uitgesloten, dat de toevoeging van een derden component het gebied waarbinnen ontmenging optreedt, uitbreidt; men krijgt dan in de ruimte-figuur een kegelvormig gewelf met een ternair kritisch mengpunt als top, zooals dat b. v. door SCHREINEMAKERS¹⁾ voor het stelsel phenol, water en aceton is gevonden. Nemen wij in de door ons besproken stelsels die mogelijkheid ten opzichte van de ontmenging, in fig. 2 gegeven, aan, dan zou waar een tweevoudige ontmenging in een unair stelsel niet te verwezenlijken bleek, een drievoudige in een binair tot de mogelijkheden behooren, als die ontmengingskegel zich maar hoog genoeg verheft, om door het evenwichtsvlak gesneden te worden. Allereerst zij een algemeene bespreking van zulk een stelsel gegeven.

¹⁾ Zeitschr. f. Physikal. Chem. 33, 78 (1900).

In Hoofdstuk I is gewezen op de twee mogelijkheden bij partieel mengbare tautomeeren :

- a. de evenwichtslijn snijdt het heterogene vloeistofgebied.
- b. de evenwichtslijn ligt buiten het heterogene vloeistofgebied.

Het geval *a* is hier het vergelijkbare type : bij de temperatuur, waarbij twee vloeibare lagen optreden, terwijl de evenwichtsinstelling volkomen is, is het stelsel monovariant, het ontmengingsverschijnsel is bij constanten druk dus slechts bij één temperatuur waarneembaar d. w. z. de evenwichtslijn verlaat het heterogene gebied bij diezelfde temperatuur, als waarbij ze er in komt. Teekenen wij het stelsel als een gewoon unair stelsel, dan is dat eenvoudig in te zien (fig. 22a

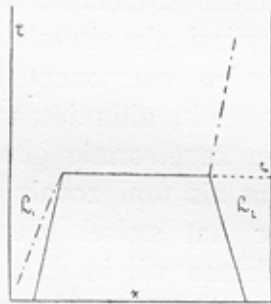


fig. 22a.

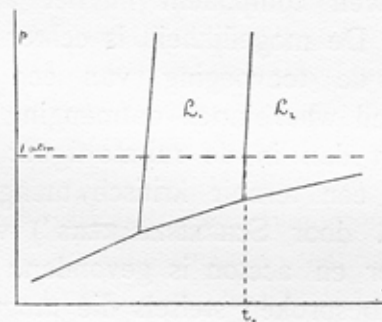


fig. 22b.

en b): de $t \times x$ figuur geeft (p constant = 1 atm.) in het pseudo-binaire stelsel (met evenwichtsinstelling volgens de punt-streeplijn) de innerlijke verandering der vloeistof aan zooals de $p \ t$ figuur het uitwendig gedrag bij 1 atm. in de stippellijn toont. De ontmenging bij de temperatuur t_0 treedt in de $p \ t$ figuur op, als de snijding der isopiëst

voor 1 atm. met de lijn voor het monovariante evenwicht $L_1 L_2$ ¹⁾.

Eenzelfde gedrag is, *mutatis mutandis*, in een pseudo-ternair stelsel te verwachten, bij hetwelk zonder evenwichtsinstelling in de vloeistofphase, (en dus fungerend als zuiver ternair systeem), een ontmenging in drie vloeistofphasen optreden kan bij verschillende temperatuur en drukken (twee vrijheden). Ook hier is echter weer het evenwicht van drie fasen monovariant, wanneer evenwichtsinstelling *wel* plaats vindt, weshalve bij bepaalden druk (1 atm.) slechts bij één temperatuur ontmenging in drie lagen kan plaats hebben.

Wanneer een dergelijk stelsel thans verder wordt nagegaan, wordt er van afgezien in die beschouwing alle mogelijkheden op te nemen. Hier volgt een beschouwing, die zich zooveel mogelijk aan de verwachting voor een met zwavel gecombineerd systeem aansluit. De wijzigingen, die het betoog ondergaat door het stellen van andere mogelijkheden, zijn zóó eenvoudig, dat het onnut is deze veelvuldige combinaties systematisch te behandelen. De weg ter generalisatie wijst zich van zelf.

Beschouwen wij het stelsel, waarin zwavel met een component B optreedt, als een zuiver ternair systeem $S_2 S_3 B$. Gaan wij thans na drie doorsneden resp. bij de drie stijgend gerangschikte temperaturen t_1° , t_2° en t_3° , alle *boven* de kritische mengtemp. van fig. 2 en *beneden* de hoogste temperatuur van drievoudige ontmenging (alles doelt steeds op $p = 1$ atmosfeer).

De configuratie eener doorsnede bij t_1° , wordt aan-

¹⁾ Beschouwt men de kwestie van deze beide standpunten, dan voelt men sterk, hoe belangrijk de beschouwing der tautomerie van het standpunt der fasenleer is, door het eigenaardige licht, waarin dan zulk een homogeen evenwicht komt te staan.

gegeven door de roode stippel- en dwarsgestreepte lijnen in de figuur 1 op tafel II. S_λ , zoowel als S_μ is onvolledig mengbaar met B. Van de assen S_λ B en S_μ B af loopen dus telkens twee takken, die het heterogene gebied begrenzen, welke gebieden wij resp. als veld I en veld II aanduiden. In de teekening is aangenomen, dat toevoeging van den derden component de wederzijdsche mengbaarheid daarmede verhoogt. S_μ en S_λ zijn volkomen mengbaar, (immers wij zijn boven hun kritische mengtemperatuur), maar volgens de onderstelling, die wij in den aanvang van dit hoofdstuk maakten, bewerkt toevoeging van B de splitsing: er zal dus een veld III zijn, dat zich echter niet tot aan de as S_λ S_μ uitstrekt. Deze drie velden nu vormen in de snijpunten hunner grenzen de hoekpunten van den driehoek der drievoudige ontmenging.

Wanneer wij nu weer aannemen, dat alle mengbaarheden bij stijgende temperatuur toenemen, dan zullen de grenzen der heterogene gebieden bij resp. t_2° en t_3° geheel *binnen* de overeenkomstige velden bij t_1° liggen en die van t_3° (groen) weer binnen die van t_2° (zwart).

Stellen wij ons nu de fig. 1 van tafel II voor, als het grondvlak van het ternaire prisma, waarop de drie doorsneden bij t_1° , t_2° en t_3° geprojecteerd zijn, dan kan die fig. ons een indruk geven, hoe de ruimtefiguur er uitziet. Thans gaan wij na, welk deel dier figuur bij evenwichtsinstelling tusschen de zwavelmodificaties in alle fasen zich laat realiseeren.

Op het zijvlak S_μ S_λ bevindt zich de evenwichtslijn volgens SMITH. De isotherme ternaire evenwichtslijnen loopen van het betreffende punt dier lijn naar de B-as. In onze figuur zullen ze voor hoogere temperaturen steeds meer naar rechts op de S_λ S_μ as beginnen; zij

zijn als punt-streeplijnen geteekend, waarbij wordt aangenomen, dat toevoeging van B het evenwicht ten gunste van S_{μ} bevordert.

Laat t_2 de temperatuur der drievoudige ontmenging zijn. Bij de lagere t_1 , heeft dus tweevoudige ontmenging plaats.

De roode evenwichtslijn snijdt nl. het bijbehorende tweevoudige-ontmengingsgebied in P_1 en Q_1 en de rechte $P_1 Q_1$ is de lijn der coëxisterende fasen. Zwavel-B mengsels met B gehalte *tusschen* die van de punten $P_1 Q_1$ geven bij t_1 twee lagen; de mengsels die een gehalte er *buiten* hebben, geven een homogene phase met inwendige samenstelling, overeenkomstig de punt-streep lijn. De driefasendriehoek laat zich in het geheel niet realiseeren.

Bij temperaturen tusschen t_1 en t_2 komen de punten P en Q al dichter en dichter bij de bijbehorende driehoeken, die nog steeds instabiele evenwichten representeren. Bij t_2 eindelijk treden drie lagen op, d. w. z. er zijn drie gelijktijdig stabiele mengverhoudingen, m. a. w. *bij die temperatuur liggen de drie hoekpunten van den driefasendriehoek op de bijbehorende evenwichtslijn*. Bij bruto samenstellingen zwavel-B tusschen die van P_2 en Q_2 treedt dus drievoudige ontmenging volgens den zwarten driehoek op. Tweevoudige ontmenging is bij die eene temperatuur niet stabiel.

Bij de hoogere temperatuur t_3 snijdt de (groene) evenwichtslijn twee tweevoudige ontmengingsgebieden nl. in P_3 en Q_3 en in P'_3 en Q'_3 . Samenstellingen tusschen P_3 en Q_3 en tusschen P'_3 en Q'_3 geven dus tweevoudige, de overige geen ontmenging, et cetera als bij t_1 .

Ten einde de beteekenis der figuur te overzien, volgen wij het gedrag van een bepaald mengsel; geteekend is

dat voor 50% B-50% zwavel (zwarte pijllijn). Van de driephasentemperatuur vast-vloeibaar-vloeibaar af, dichtbij de S_2 B as, ontstaan bij klimmende temperatuur stijgende S_2 -gehalten; volgen wij de pijllijn van links naar rechts, en zijn bv. bij een temp. t_1 , dan hebben wij den toestand van het punt X_1 , nl. $\frac{P_1 X_1}{P_1 Q_1}$ der phase Q_1 tegen $\frac{Q_1 X_1}{P_1 Q_1}$ der phase P_1 , enz. Wij doorloopen soortgelijke punten X van t_1 tot t_2 , waar we in 't punt X_2 gekomen zijn: eerst hebben we even de twee coëxisterende fasen P_2 en Q_2 , maar dan ontstaat bij warmtetoever terstond een kleine hoeveelheid van de derde phase (R); de hoeveelheid dezer phase zal groeien, steeds bij t_2 natuurlijk, totdat alle Q_1 verdwenen is en we slechts P_1 en R overhouden; van $\frac{Q_2 X_2}{P_2 Q_2}$ der totale hoeveelheid stof is de phase P_2 tot $\frac{Q_2 X_2}{P_2 R}$ daarvan geworden. Gaan

wij voort warmte toe te voeren, dan ontstaan tweefasensystemen, zooals het punt X_3 bij t_3 aangeeft. En zoo voort, totdat de evenwichtslijn buiten het bij hogere temperatuur slinkende (resp. verdwijnende) heterogene gebied komt en homogene menging verder mogelijk is.

Thans is het eenvoudig het geheele heterogene evenwichtsvlak in het prisma te overzien. Van de temperatuur der smelting met twee lagen tot de temp. t_2 welft zich een regelvak, begrensd door de meetkundige plaatsen der punten P_1 en Q_1 ; dan komt, bij t_2 , de zwarte driehoek, een horizontaal gedeelte dus; uit dien driehoek spruiten twee bladen, één van de zijde $P_2 R$ af, begrensd door de meetkundige plaatsen P_3 en Q_3 en één van $Q_2 R$ af, begrensd door de meetkundige plaatsen van P_3' en Q_3' . Deze beide bladen eindigen in een kritisch eindpunt (zie fig. 3 tafel II).

Bij evenwichtsinstelling is het stelsel binair, dus ook als zoodanig te teekenen. Fig. 2 op tafel I zal dat duidelijk maken, zonder nader betoog. Zij zegt natuurlijk niets omtrent de verhouding der zwavelmodificaties, evenmin dus omtrent het wezenlijke verschil der lagen bij en boven t_2 ; zij geeft hen slechts als verschillend in bruto-zwavelgehalte.



HOOFDSTUK V

Het stelsel Zwavel-Benzoëzuur.

Bij de kwalitatieve proeven, beschreven in het derde hoofdstuk van dit proefschrift, was ook de combinatie zwavel-benzoëzuur opgenomen. Terstond trad daarbij iets op, wat bij geen enkele andere combinatie aangetroffen is. Nadat de stof gesmolten was in twee lagen bij schijnbaar zeer geringe menging, werd bij $\pm 165^\circ$ de zwavelrijke laag merkbaar viskeus en trad er vervolgens bij $\pm 170^\circ$ spontaan een troebeling door die geheele onderlaag in. Bij voortgaande temperatuurstijging was geen scherpe grens te bepalen, bij welke die troebeling verdween noch scheidde zich ergens een derde laag af, wat, met het oog op de haast gelatineuze onderlaag, niet te verwonderen was.

Aanvankelijk het verschijnsel niet behoorlijk kunnende interpreteren, bepaalde ik bij verschillend samengestelde mengsels de temperaturen van aanvang en (benaderend) einde der troebeling. De eerste vielen vrijwel in de buurt van 170° de laatste bij 220° à 240° , waarna gewoon twee vloeistofphasen overbleven. Deze laatste omstandigheid sloot de verklaring uit, als zou men hier het type η van fig. 15 aantreffen: de zwavelrijke laag zou eerst bij stijgende temperatuur naar hogere benzoëzuur gehalten gaan om daarna benzoëzuur uit te scheiden,

maar door haar viscositeit daarin eenigszins belet worden. Immers, dan zou men bij de temperatuur der verdwenen troebeling in een homogeen gebied komen.¹⁾

Bij de lagere benzoëzuur-gehalten (beneden 10 %) werd het verschijnsel onduidelijk, of bleef uit. Voorts was het vrijwel volkomen reversibel. Van temperaturen boven 240° af dalend, ontstond de troebeling en verdween weer bij circa 170°. Ontwikkeling van H₂S kon niet geconstateerd worden, noch van SO₂, zelfs niet, wanneer het mengsel langen tijd kookte en de gassen in een oplossing van KJO₃ en stijfsel werden geleid.

Het scheen mogelijk, dat de troebeling toe te schrijven was aan door het roeren ingemengde bovenlaagbelletjes. Zonder eenig roeren trad het verschijnsel echter evenzeer in. Een andere proef leerde zelfs, dat, waar zonder roeren de buitenlaag natuurlijk sneller verwarmd wordt, dáár de troebeling begint en dan door roeren (dientenvolge koeling door het koudere midden) tot verdwijnen te brengen is; nog een andere, dat het moeite kost bovenlaagbelletjes met den thermometer in te roeren en die er dan geheel anders uitzien.

Ook het mogelijke vermoeden, dat wellicht door sublimatie van benzoëzuur de bovenlaag in concentratie daarin achteruitging en dus de onderlaag benzoëzuur ging afscheiden, werd geloochenstraft door het optreden der troebeling in een toegesmolten, geheel in 't bad ondergedompelde, buis.

Voor deze verschijnselen schijnt geen andere verklaring mogelijk, dan dat een ternaire ontmenging plaats vindt; dat de nieuwe laag zich niet kan losmaken uit de zeer viskeuze onderlaag, wellicht ook door gering verschil in specifiek gewicht daarin belemmerd; dat tengevolge

¹⁾ Latere proeven hebben deze redeneering nog bevestigd. Zie pag. 109 e.v.

van vertraging men niet met een volkomen pseudo-ternair stelsel te doen heeft en de troebeling dus over zeker temperatuurtraject waarneembaar is. In dat licht zijn de volgende waargenomen verschijnselen begrijpelijk.

Een mengsel van 12.6% benzoëzuur werd verhit, zoodat de temperatuur 1° per min. steeg. Bij 195° was nog geen troebeling te zien (het S_{μ} -gehalte der evenwichtslijn voor 170° was niet bereikt tengevolge van in de zwavel, die aan de lucht bewaard werd, aanwezig SO_2). De temperatuur werd vrij snel op 130° gebracht, daarna weer langzaam opgevoerd; bij 170° trad de troebeling op (door verhitting op 190° was reeds een aanzienlijke S_{μ} concentratie bereikt, het tweede verhitten bracht de gewenschte evenwichtsverhouding).

Een mengsel van 46.5% benzoëzuur in zwavel, die 14 dagen in een exsiccator boven 40% ammonia was bewaard, werd verhit als in de vorige proef; de troebeling trad in bij $\pm 170^\circ$. De temperatuur werd daarna opgevoerd tot 190° en langzaam verlaagd tot 160°; daarna opgevoerd, kwam aanvankelijk de troebeling *niet*, (bij hogere temperatuur vormen zich uit C_6H_5COOH en S sporen SO_2 , die ons weer naar het vorig geval terug brengen, want :) na langzame opvoering tot 200°, gevolgd door snelle daling trad de troebeling spoedig op, om bij verhitting tot omstreeks 195° weer te verdwijnen.

Een mengsel van 35.5% benzoëzuur en zwavel, als in de vorige proef gebruikt, werd na verschenen troebeling, eenige uren op 178° tot 181° gehouden. *De troebeling was toen verdwenen.*

Juist het feit, dat de troebelingsgrenzen door eenige uren wachten, zeer dicht tot elkaar kunnen worden gebracht, rechtvaardigde een theorie, die bij spontaan evenwicht-instellen één temperatuur eischt. Te meer, omdat spontaan evenwicht-instellen hier niet te verwachten

is: één component is een zuur, waardoor de NH_3 dus als katalysator verlamd wordt; de literatuur leert, dat zuren gewoonlijk belemmerend op de evenwichtsinstelling werken; de gelijktijdige aanwezigheid van zwavel en zuurstof doet het spoorsgewijze ontstaan van den krachtigen negatieven katalysator SO_2 verwachten, ook al is die stof niet in voldoende hoeveelheid aanwezig om analytisch in de dampphase aangetoond te kunnen worden.

Ik heb nu allereerst onderzocht, of de thermische kenmerken van een verloop langs een lijn als de pijllijn van fig. 1 van tafel II zich lieten aantonen. Had toch de evenwichtsinstelling niet al te langzaam plaats, dan zou theoretisch een stilstand, maar feitelijk een langzamere stijging in de temperatuur omstreeks 170° waarneembaar moeten zijn gedurende het doorloopen van den afstand $X_2 X_2^1$.

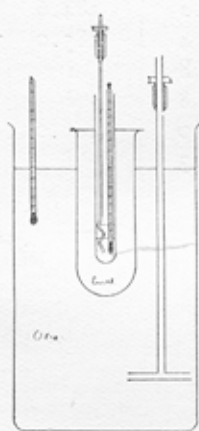


Fig. 23.

In een groot oliebad (Jenaglas van 3 L.) met roerder werd een met asbest-carton toegedekt luchtbad geplaatst en daarin de proefbuis, die een thermometer en een roerinrichting bevatte (fig. 23). Er werd nu zoo gewerkt, dat op de 1° seconde der minuut de buiten-, op de 30° seconde de binnen-temperatuur werd afgelezen.

Er werd zwavel gebruikt, als voren beschreven, met NH_3 gekatalyseerd; het benzoëzuur was door sublimatie gereinigd. De temperatuurstijging werd met één standvastige groote en een veranderlijke kleine vlam geregeld. Er werd afgelezen op twee, in 0.2° verdeelde ANSCHÜTZ-thermometers met een loupe.

I. Mengsel van 50 % benzoëzuur.

Tijd.	Binnenbad.	Buitenbad.	Tijd.	Binnenbad.	Buitenbad.
u. m.			u. m.		
10.40	163°.8	172°.6	11.—	171°.4	179°.9
41	164.3	172.8	1	171.9	180.2
42	164.7	173.2	2	172.4	180.5
43	165.2	173.5	3	172.6	180.8
44	165.4	173.8	4	172.8	181.2
10.45	165.8	174.2	11. 5	173.2	181.4
46	?	174.6	6	173.5	181.8
47	166.6	175.0	7	173.9	182.1
48	166.8	175.4	8	174.2	182.3
49	167.1	175.6	9	174.7	182.7
10.50	167.4	176.1	11.10	175.0	?
51	167.8	176.4	11	175.5	183.4
52	168.0	176.8	12	175.8	183.8
53	168.4	177.2	13	176.1	184.2
54	168.8	177.6	14	176.2	184.6
10.55	169.0	178.0	11.15	176.4	185.0
56	169.5	178.4	16	176.8	?
57	170.0	178.8	17	176.8	?
58	170.4	179.2	18	177.0	186.0
59	170.8	179.4	19	177.3	?

II. Mengsel van 23.4 % benzoëzuur.

Tijd.	Binnenbad.	Buitenbad.	Tijd.	Binnenbad.	Buitenbad.
u. m.			u. m.		
12.55	160°.1	167°.4	1.15	166°.8	174°.1
56	160.4	167.8	16	167.2	174.4
57	160.9	168.2	17	167.6	175.0
58	161.3	168.4	18	167.8	175.4
59	161.7	168.8	19	168.2	175.4
1.—	162.0	169.0	1.20	168.8	175.8
1	162.4	169.6	21	169.0	176.6
2	162.7	170.0	22	169.4	177.0
3	162.9	170.4	23	169.8	177.4
4	163.0	170.4	24	170.0	177.6
1. 5	163.4	170.8	1.25	170.4	177.8
6	163.8	171.0	26	170.8	178.1
7	?	171.2	27	171.2	178.5
8	164.4	171.5	28	171.6	179.0
9	164.7	171.9	29	172.0	179.3
1.10	165.0	172.3	1.30	172.5	179.8
11	165.4	172.7	31	172.9	180.2
12	165.8	173.1	32	173.3	180.6
13	166.2	173.4			
14	166.5	173.8			

De fig. 24 die de uitkomsten grafisch weergeeft, toont, dat het resultaat langs thermischen weg nihil is, hetzij omdat, niettegenstaande de langzame opvoering der temperatuur, geen voldoende evenwichtinstelling plaats had, hetzij omdat het warmteeffect te gering is.

Een andere weg werd thans ingeslagen. Wanneer zwavel-benzoëzuur inderdaad het type van fig. 2 tabel I vertoont, dan moet bij de temperatuur t_2 de onderlaag van een mengsel van gemiddelde bruto-samenstelling eerst de concentratie van punt 1, later van punt 2 vertoonen; immers, bij t_2° hebben wij voor mengsels van

een samenstelling tusschen punt 2 en punt 3:



Het kwam er dus op aan door de lijn beneden 1 te bepalen, de samenstelling van punt 1 te leeren kennen,

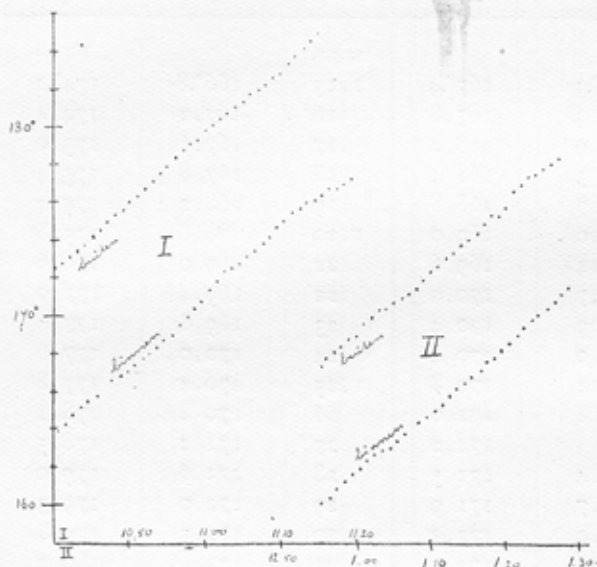


Fig. 24.

ontmenging aan te toonen, dan te trachten dat verschijnsel zelf te demonstreeren. Immers, dat is slechts mogelijk bij de (nog onbekende en moeilijk scherp te bepalen) temperatuur t_2° , terwijl een weinig beneden t_2° , de samenstelling uiterst weinig verschilt van 1, even er boven van die van 2.

Eerst zou dus de lijn beneden punt 1 langs synthetischen weg verkend worden, daarna analytisch de punten 1 en 2 worden bepaald.

Een mengsel van 6.207 gr. zwavel en 0.062 gr. benzoëzuur (grondstoffen als bij de vorige proeven), een 1% mengsel alzoo, werd gesmolten en daarna weer verhit en wel in het bekende toestel van VAN EYK met zwavelzuur als mantelvloeistof.

en daarna, na eenige uren te laten staan, uit de samenstelling der onderlaag de ligging van punt 2 te bepalen. Deze methode biedt veel meer kans om het verschijnsel als drievoudige

I.

1 % Mengsel.

Tijd.	Binnentemp.	Buitentemp.	Tijd.	Binnentemp.	Buitentemp.
u. m.			u. m.		
11 50	100°.0	103°	12 5	116°.0	
51	101.2		6	116.4	
52	102.4		7	116.8	
53	103.6		8	117.0	
54	105.0		9	117.2	
30"		109.5	30"		125°.5
55	106.4		10	117.4 ¹⁾	
56	107.8		11	117.6	
57	109.0		12	117.8	
58	110.2		13	118.0	
59	111.3		14	118.2	
30"		115.5	30"		129.5
12 00	112.4		15	118.4	
1	113.4		16	118.5	
2	114.3		17	118.6	
3	115.1		18	119.0 ²⁾	
4	115.3		19	124.0	
30"		121	30"		133

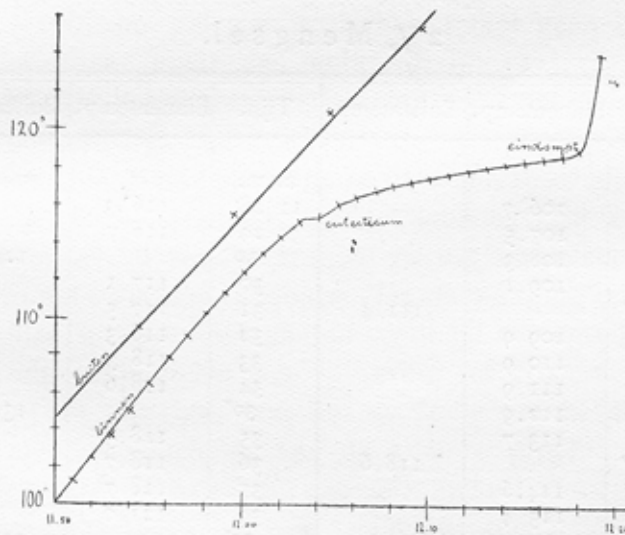


Fig. 25.

¹⁾ Vloeistof zichtbaar.²⁾ Alle vaste phase verdwenen.

Fig. 25 geeft de uitkomst graphisch weer. Daaruit blijkt, dat bij $115^{\circ}.2$ het eutectisch punt en bij $\pm 118^{\circ}$ het gebied vast-vloeibaar is bereikt.

De temperatuur werd vervolgens opgevoerd tot 155° , waarna langzame daling bewerkt werd. Bij 125° kwam een neveling, die bij dalende temperatuur sterker werd, nochtans gering bleef. Blijkbaar wordt bij 125° een zeer steile mengbaarheidslijn gesneden, ten gevolge waarvan een zeer geringe hoeveelheid der nieuwe phase optreedt. Het eutecticum ligt dus links van het ontmenggebied; ik verwachtte niet anders, aangezien bij alle beschreven voorproeven (waar meer dan 1% benzoëzuur werd gebruikt) was gebleken, dat de laatst smeltende component benzoëzuur was.

Al deze conclusies worden bevestigd bij een 2% mengsel, nl. 6.547 gr. zwavel en 0.131 gr. benzoëzuur.

II.

2% Mengsel.

Tijd.	Binnentemp.	Buitentemp.	Tijd.	Binnentemp.	Buitentemp.
u. m.			u. m.		
11 16	106°.7		11 28	116°.3	
17	107.5		29	116.7	
18	108.3		30"		124°.5
19	109.1		30	117.1	
30"		111.4	31	117.5	
20	109.9		32	118.3	
21	110.9		33	118.3	
22	111.9		34	118.6	
23	112.9		30"		130
24	113.7		35	118.5	
30"		118.6	36	118.7	
25	114.6		37	118.7	
26	115.4		38	121.0 ¹⁾	
27	115.7		30"		133

¹⁾ Alles gesmolten.

In fig. 26 ziet men deze uitkomst weer graphisch weergegeven. Aangezien de samenstelling verder van

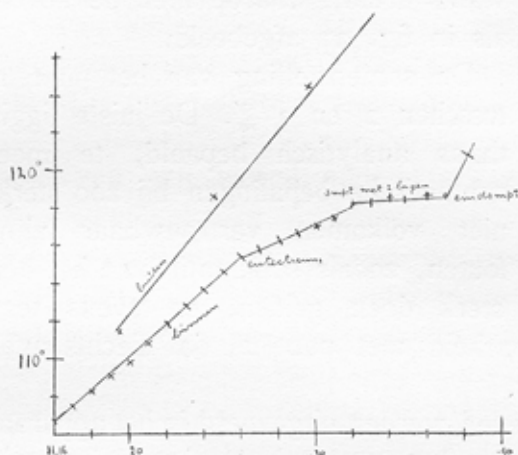


Fig. 26.

het eutecticum gelegen is, is hier totaal geen horizontaal verloop, maar een knik, nl. bij $115^{\circ}.5$. Verder treedt een horizontaal verloop op bij $118^{\circ}.5$, waar bij constanten druk het nonvariante driephasenevenwicht vast-vloeibaar-vloeibaar optreedt. Is alles gesmolten dan schiet de temperatuur snel omhoog. Bij 1% was de hoeveelheid tweede laag te gering om merkbaar een horizontaal verloop te toonen. De ontmenging bij 125° is daarmee in overeenstemming bij steile menggrens. Hier trad de ontmenging (na opvoering tot 165° en daarna daling) in bij 146° , wat dus de steile lijn bevestigt en daarmee de conclusies van de 1% — proef.

Een 3% mengsel (6.329 gr. zwavel — 0.190 gr. benzoëzuur) smolt in twee lagen en, zooals door extrapolatie te verwachten was, ontmengde zich tot 170° niet. De bovenlaag is gering, maar door het feit, dat de

onderlaag een bollen, de bovenlaag een hollen meniscus vertoont, kan een uiterst kleine bovenlaag nog aange-
toond worden, indien men den thermometer tegen den
wand drukt, waarop men de bovenlaag ziet
als in fig. 27 afgebeeld.

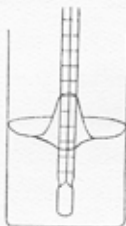


Fig. 27.

De samenstelling van het punt 1 ligt dus
tusschen 2 en 3 %. De juiste ligging moest
thans analytisch bepaald, te meer omdat
synthetische bepalingen bij zoo sterke stijging
niet volkomen betrouwbaar zijn, kleine
fouten, zooals sublimatie van het benzoëzuur,
zich dus sterk doen gelden, en tevens terwille der
vergelijkbaarheid met punt 2, dat slechts analytisch te
bepalen is.

De proeven werden uitgevoerd in het apparaat van VAN
EIJK. Nadat het mengsel daarin eenige minuten op
 169° — 170° was verhit, werd in een zorgvuldig ont-
vette pipet, die op temperatuur was gebracht, een deel
der onderlaag gezogen. Dat werd dan op een gegla-
zuurden tegel ter snelle koeling gegoten en na twee
maal 24 uur staan, gepoederd. Zorgvuldig afgewogen,
werd dit mengsel in alcohol gebracht, waarin het
benzoëzuur oplost, waarna de oplossing verdund werd
met water (waarbij opgeloste zwavel neerslaat) en eenige
druppels phenolphtaleïne toegevoegd. Vervolgens werd
met kaliloog getitreerd, die, op oxaalzuur gesteld,
0.05925 normaal was.

Vooraf werden blanco proeven uitgevoerd om de be-
trouwbaarheid dezer methode te controleren. Een afge-
wogen hoeveelheid benzoëzuur werd met zwavel vermengd,
in alcohol opgelost, met water verdund en getitreerd.

I. 65.1 mg. benzoëzuur werden getitreerd door
9.25 ccm. loog.

$9.25 \times 0.05925 \times 121.23 = 66.4$ mg.

II. 227.9 mg. benzoëzuur werden getitreerd door 31.96 ccm. loog.

$$31.96 \times 0.05925 \times 121.23 = 229.3 \text{ mg.}$$

III. 148.8 mg. benzoëzuur werden getitreerd door 20.9 ccm. loog.

$$20.9 \times 0.05925 \times 121.23 = 149.9 \text{ mg.}$$

De methode is dus volkomen voldoende.

De uitslag van een viertal onderlaag-analyses was aldus:

	1	2	3	4
gr. Benzoëzuur	0.205	0.238	0.294	1.810
gr. Zwavel + Benzoëzuur . .	6.209	5.967	5.928	6.046
d. i. % benzoëzuur.	3.3	4.0	4.9	29.9
gr. gepoederd mengsel. . . .	1.0611	1.2853	1.2351	1.2208
getitreerd met ccm. loog. . .	3.10	4.10	4.00	3.60
d. i. % benzoëzuur	2.1	2.3	2.3	2.1

Alzoo is de samenstelling van het punt 1 dus 2.2 % (als gemiddelde) benzoëzuur.

De proeven ter bepaling van het punt 2 werden uitgevoerd in een thermostaat, waarin als badvloeistof Valvolineolie (van LEONARD & ELLIS) gebruikt werd, een soort, die bij 170° betrekkelijk weinig riekt en niet korst.

Een gegalvaniseerd ijzeren cilindrische bak (middellijn 20 cm., hoogte 35 cm.) en een omhullende ijzeren mantel (middellijn 27 cm., hoogte 40 cm.), die met dik asbestkarton gevoerd was, stonden op een ijzeren plaat, die op een driehoek was geplaatst; op den mantel rustte de deksel van asbestkarton, waarin een opening voor den geel-koperen roerder, die met drie boven

elkaar geplaatste dubbele vleugels de olie in beweging hield. Een tweede opening liet de staaf door, waaraan de kwikregulator bevestigd was; een derde was bestemd voor den hals van het laatstgenoemde toestel zelf. Een vierde opening liet den (met een normaal-thermometer vergeleken) thermometer door; en ten slotte waren een aantal gaten voor de proefbuizen aangebracht.

De temperatuur werd onderhouden door een constante Bunsenvlam en een met den regulator verbonden Argandbrander. Dit toestel is onderhevig aan temperatuurschommelingen, die binnen één graad blijven.

Behalve proef 1, die als een voorproef is te beschouwen, worden de proeven in dit apparaat uitgevoerd; de behandeling is geheel gelijk aan het onderzoek naar punt 1, slechts werd hier ter titratie 0.06582 n. KOH gebruikt. De uitkomsten zijn:

	1	2	3	4	5	6
gr. Benzoëzuur.	2.138	3.61	4.45	2.27	3.27	2.74
gr. Zwavel + Benz.z. . .	6.514	9.65	11.12	9.49	10.11	9.37
d. i. % benz.z.	33	38	40	24	32	29
verhit op.	$\pm 175^\circ$	171°	$171^\circ-172^\circ$	$171^\circ-172^\circ$	$171^\circ-172^\circ$	185°
gedurende uren	4	$5\frac{1}{4}$	10	$9\frac{1}{2}$	9	9
gr. gepoederd mengsel . .	1.3409	1.8454	1.4687	2.6537	2.6588	1.3683
getitreerd met ccm. loog.	4.80	6.54	5.05	9.40	9.54	10.00
d. i. % Benz.z.	2.6	2.8	2.7	2.8	2.9	5.8

Het punt 2 ligt derhalve bij 2.8 % benzoëzuur (gemiddelde der proeven 2, 3, 4 en 5). Uit deze uitkomsten is te lezen, dat eerst na $5\frac{1}{4}$ uur het evenwicht is bereikt, na 4 uur althans nog niet, hetgeen wel de verklaring van het mislukken der op pag. 102 e.v. beschreven proeven bevestigt. Voorts, dat de menggrens boven punt 2 (van het gebied L_2L_3) meer glooiend loopt, dan van L_1L_3 ; immers proef 6 geeft voor 185° 5.8 %;

hetgeen op zich zelt reeds er op wijst, dat er in de nabijheid van 170° iets bizonders plaats heeft.

Volledigheidshalve werd nog een proef genomen, (10 uur bij 171°) waarbij mechanische inwendige roering aangebracht werd (in de vorige proeven was alleen at en toe met de pipet geroerd). 1.3534 gr. gepoederde stof werden met 4.48 ccm. loog getitreerd, hetgeen een gehalte van 2.7 % aanwijst, in overeenstemming met de uitkomsten in de tabel.

Vergelijken wij deze uitkomsten met de theoretische besprekingen in het voorafgaande hoofdstuk, dan zien wij door een blik op fig. 1 Taf. II, dat de geringe omvang van het gebied tusschen de punten 1 en 2 niet behoeft te verwonderen: dat wil niets anders zeggen, dan dat van den driehoek $P_2Q_2R_2$ de zijde Q_2R_2 een zeer korte is; en dat zulks het gevolg is, moet als zeer logisch beschouwd worden, als men bedenkt, dat zij een nodenlijn is van het ontmenggebied $S_2 S_\mu$ met toegevoegd benzoëzuur, een gebied dat bij deze temperaturen onmogelijk anders, dan zeer smal kan zijn. In alle onderzochte stelsels immers is het bij deze temperatuur hoogstwaarschijnlijk geheel afwezig, natuurlijk dus, dat bij dit stelsel, waar het bij exceptie nog bestaat, zeer smal is.

Er rest thans nog de menggrens na te gaan aan den benzoëzuurkant. Hier is, wel is waar, bij het punt 3 (fig. 2 van tafel II) een knik te verwachten, maar het is geenszins van te voren zeker, of die zich laat aantoonen, daar het richtingsverschil der beide snijdende takken wel eens zeer gering zou kunnen zijn.

Ten einde een eerste punt van die menggrens te vinden, werd de smeltlijn van benzoëzuur bij toevoeging van zwavel nagegaan. De proeven werden uitgevoerd in het smeltpuntsapparaat van VAN ELJK; de temperaturen

zijn afgelezen op een met een normaalthermometer vergeleken ANSCHÜTZ-thermometer. Pour acquit de conscience werd het smeltpunt van het zuivere benzoëzuur met den normaalthermometer zelf bepaald, daar ik het 0.3° hooger vond, dan in de literatuur wordt opgegeven; mijne waarneming bleek intusschen juist. Daar een spoor water het smeltpunt belangrijk verlaagt en BEILSTEIN als zuiveringsmethode omkristalliseeren uit water opgeeft, vermoedde ik, dat men bij vroegere bepalingen steeds een weinig moederloog had achtergehouden, die zich slechts moeielijk laat verwijderen. Derhalve heb ik het smeltpunt van zuiver benzoëzuur bepaald aan de versch gesublimeerde stof en vond daarvoor $121^{\circ}.7$; een spoortje water bewerkte reeds een daling van $0^{\circ}.2$.

De volgende tabel geeft de cijfers voor de smeltlijn.

N ^o .	% zwavel.	stoltemp.
1	0	$121^{\circ}.7$
2	3.1	$120^{\circ}.5$
3	4.9	$120^{\circ}.0$
4	6.5	$119^{\circ}.5$
5	8.7	$118^{\circ}.8$
6	10.3	$118^{\circ}.5$
7	> 11	$118^{\circ}.5$

Graphisch voorgesteld (zie fig. 28) liggen de punten 1, 3, 4 en 5 op een rechte (punt 2 ligt er even onder). Het „smeltpunt met twee lagen” ligt bij $118^{\circ}.5$ geheel overeenkomstig de resultaten aan den zwavelkant (pg. 105 e.v.) en men vindt graphisch als samenstelling voor het snijpunt van smeltlijn en menggrens 9.6 % zwavel 90.4 % benzoëzuur.

Bij deze proeven kwam een onaangename eigenschap der vloeibare phase voor den dag: zwavel blijkt

zich hoogst onwillig met het benzoëzuur te mengen.
Bepaling van temperatuur-tijddlijnen bij opwarming

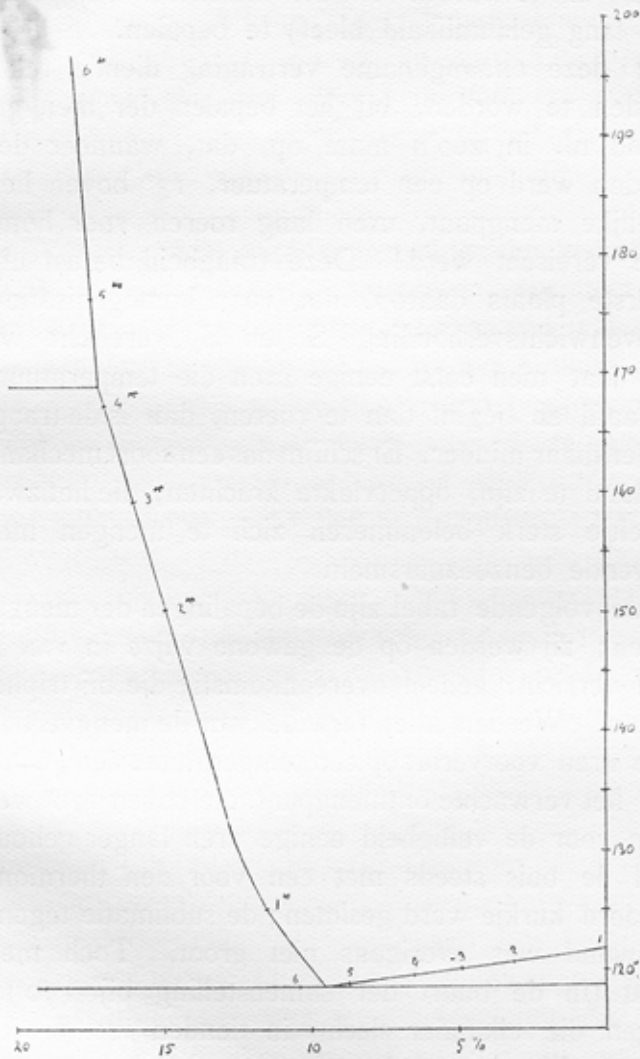


Fig. 28.

gaven daardoor volkomen onbruikbare uitkomsten. Hier
zijn dan ook gegeven de beginstolpunten, bepaald door

bij koeling der homogene smelt enkele tienden graden beneden het te verwachten stolpunt een partikeltje benzoëzuur in te zaaien en het maximum stijgpunt (dat steeds lang gehandhaafd bleef) te bepalen.

Met deze onaangename vertraging diende rekening gehouden te worden, bij het bepalen der menggrens; zij trad nl. in zoo'n mate op, dat, wanneer de stof gehouden werd op een temperatuur, 15° boven het betrekkelijke mengpunt, uren lang roeren voor homogenisatie vereischt werd! Deze traagheid berust niet in de eerste plaats daarop, dat voor homogenisatie juist de evenwichtsverhouding S_{λ} en S_{μ} vereischt wordt, want, laat men eerst eenige uren die temperatuur gehandhaafd en begint dan te roeren, dan is de traagheid niet merkbaar minder. Er schijnt dus een soort mechanische weerstand te zijn, oppervlakte krachten, die het zwavel-droppeltje sterk belemmeren zich te mengen met de omgevende benzoëzuursmelt.

In de volgende tabel zijn de bepalingen der menggrens gegeven; zij werden op de gewone wijze in VAN ELKS toestel verricht, geheel overeenkomstig die bij triphenylmethaan. Werden alle, terwille van de mengvertraging eenige uren voorverhit op een temperatuur, eenige graden boven het verwachte ontmengpunt, die boven 170° werden daarop voor de veiligheid eenige uren langer gehouden, terwijl de buis steeds met een voor den thermometer doorboord kurkje werd gesloten; de sublimatie tegen den bovenwand was overigens niet groot. Toch meende ik, dat (in de buurt der samenstelling bij 170°) bepalingen die elkander slechts in tienden van procenten ontliepen, illusoire resultaten geven met het oog op de fouten der proef, weshalve ik geen verdere proeven nog meer in de nabijheid van 170° uitvoerde.

No.	gr. Zwavel.	gr. Benzoëz.	% S	Meng. temp.
1*	0.297	2.286	11.5	125°
2*	0.401	2.286	14.9	150
3*	0.477	2.508	16.0	159
4*	0.667	3.247	17.0	167
5*	0.686	3.247	17.4	176
6*	0.722	3.284	18.0	195

In fig. 28 vindt men deze uitkomsten weergegeven. Beschouwt men de ligging dier punten, dan moet worden gezegd, dat die op zichzelf de aanwezigheid van een knik niet bewijst, maar toch, dat het bestaan daarvan zeer wel mogelijk is; dat dus deze uitkomsten zich geheel bij de vorige aansluiten. Immers de punten 2*, 3* en 4* liggen op een lijn, die per procent toegevoegde zwavel 8°,1 stijgt. Bij 170°¹⁾ is dus de samenstelling 17.4 % te wachten. Vandaar tot 18 % is de stijging circa 42° per procent, welk richtingsverschil zeer wel verenigbaar is met het knikje bij 170°, door de voorafgaande theorie vereischt.

¹⁾ Het snijpunt der lijn door 2*, 3* en 4* met die door 5* en 6* ligt bij 169°, wat bij deze zeer steile lijnen zeer bevredigend geacht mag worden.



HOOFDSTUK VI.

Overzicht der Resultaten.

In dit proefschrift is een literatuuropgave en een historisch overzicht gegeven van de verhandelingen, waarin onderzoekingen gepubliceerd zijn, die betrekking hebben op het vraagstuk der dynamische allotropie in de zwavel; aan de uitkomsten daarvan is de theorie van SMITH c.s. getoetst. Zij bleek in het algemeen de vroeger schijnbaar onsamenhangende, onbegrijpelijke feiten zeer bevredigend te kunnen verklaren, maar de noodzakelijkheid kwam voor den dag haar op deze punten te wijzigen: 1°. Er bestaat een labiel gebied van beperkte mengbaarheid tusschen S_λ en S_μ ; 2° tengevolge daarvan loopt de smeltlijn bij ongeveer 111° evenwijdig aan de concentratieas; terwijl 3° redenen zijn aangevoerd, die doen betwijfelen, of het inderdaad zuivere S_λ is, die als vaste phase in dit systeem optreedt.

Vervolgens is de smelting van rhombische zwavel experimenteel onderzocht, de smeltlijn bij toenemend S_μ -gehalte nagegaan en daaruit als smeltpunt van rhombische zwavel $112^\circ.8$, als natuurlijk smeltpunt $110^\circ.5$ bij een gehalte aan S_μ van 3.5 % berekend.

Daarna is de samenstelling van den verzadigden damp nagegaan bij temperaturen tusschen 300° en 375° , waarbij een snijding der lijnen voor damp- en vloeistofsamenstelling bleek. Hieruit kon geconcludeerd worden, dat in de dampdruklijnen van het systeem S_λ - S_μ een

minimum optreedt en de evenwichtslijn die der minima snijdt.

In een theoretisch hoofdstuk heb ik vervolgens nagegaan, welke typen van tweevoudige ontmenging in een pseudo-ternair stelsel te verwachten zijn en wel door middel van een beschouwingwijze, die algemeen toepasbaar is op de verschijnselen van partiële mengbaarheid in binaire systemen.

Na de resultaten der vooronderzoekingen vermeld te hebben, die zich uitstrekken over de vraag, welke stoffen zonder chemische inwerking in het temperatuurgebied van 100° — 200° het verschijnsel van beperkte mengbaarheid met zwavel vertoonden, zijn de stelsels van zwavel met resp. benzol, toluol, (aethylbenzol,) m. xylol en triphenylmethaan nagegaan. Deze systemen bleken, daar (in afwijking van ALEXEJEW's onderzoekingen) zij voorbeelden van alle hoofdtypen leveren, de voorafgaande theoretische beschouwingen ten aanzien van met zwavel gecombineerde stelsels geheel te bevestigen.

Theoretisch is vervolgens behandeld het mogelijk optreden van drie vloeistofphasen in een pseudo-ternair systeem; waarna het experimenteel onderzoek van het stelsel zwavel-benzoëzuur in hoge mate waarschijnlijk maakte, dat zich dat geval daarbij inderdaad voordoet, waarmee dat systeem dan het eerste is, waarbij twee componenten drievoudige ontmenging vertoonen; een geval, waarvan de mogelijkheid wel is waar sedert lang, op grond van den fasenregel erkend, maar waarvan tot dusverre nog geen voorbeeld gevonden was.

Tafel II.

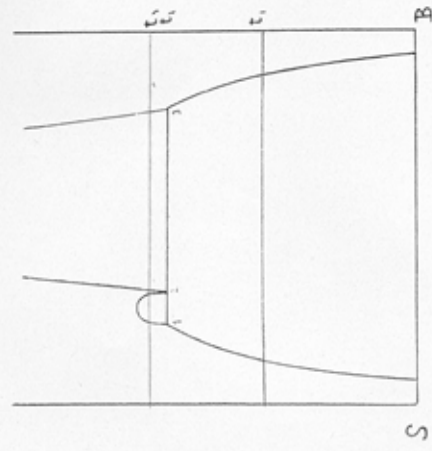


Fig. 2.

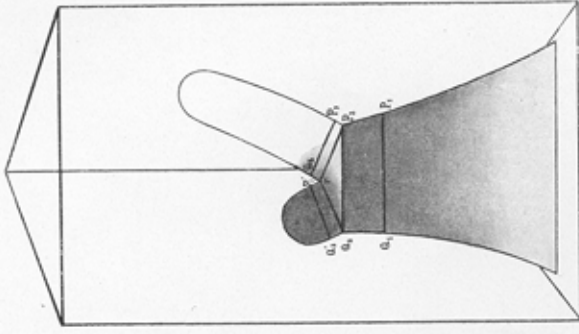


Fig. 3.

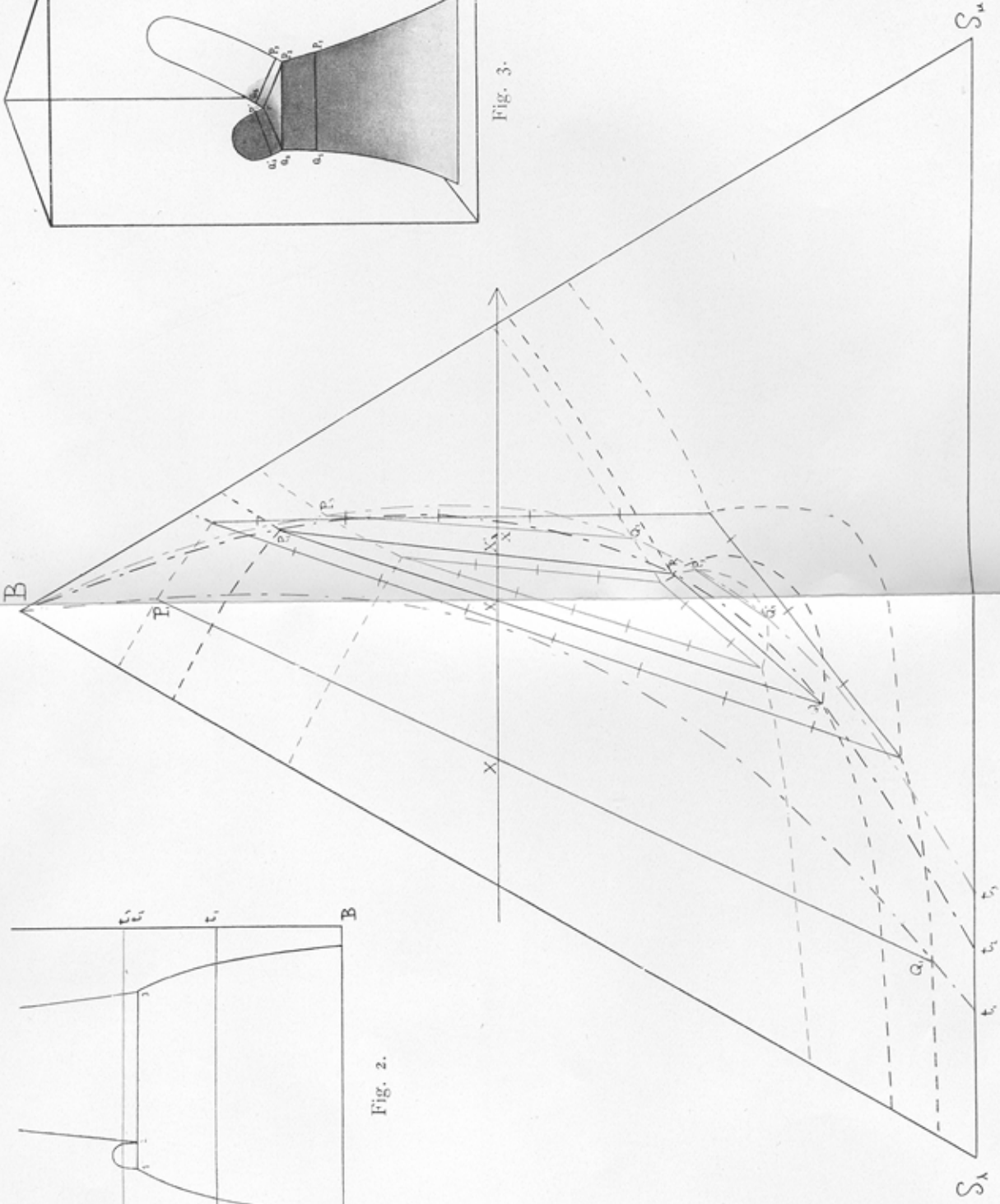


Fig. 1.

STELLINGEN

I.

De door ALEXANDER SMITH en C. M. CARSON gegeven theorie (Zeitschr. f. Physikal. Chem. 57, 685, 1907), waarbij in de zwavel een dynamische allotropie wordt aangenomen, levert een juist verklaringsprincipe voor het gedrag der zwavel en der daarmede gecombineerde systemen.

II.

De labiele ontmenging der gesmolten zwavel in twee vloeibare fasen moet niet aan een thermisch verschil toegeschreven worden; zij moet worden verklaard in aansluiting met fig. 2 van dit proefschrift.

III.

Mengvertraging kan veroorzaakt worden door niet-spontane innerlijke evenwichtsinstelling in een der componenten.

IV.

Een maximum in de smeltlijn wijst bij binaire mengsels op een verbinding, indien geen mengkristallen optreden; het ontbreken van een maximum (of een overgangspunt) sluit echter het bestaan der verbinding geenszins uit.

V.

Er bestaan twee principiëel verschillende soorten van isomerie: de modificaties kunnen twee fasen van eenzelfden component zijn, of wel, zij kunnen als twee verschillende componenten tegenover elkander staan.

VI.

De bewering van HUNTER (Journal of Physical Chem. 10, 349, 1906), dat vloeibare zuurstof, waarin aethyleen opgelost is $[O_2]_3$ zou zijn, is niet gerechtvaardigd.

VII.

De methode ter bepaling van overgangspunten, die BECK en EBBINGHAUS B.B. 39, 3870, 1906 beschrijven, is blijkens hun eigen proeven zeer bedenkelijk.

VIII.

MIERS c. s. (zie b.v. Proc. Roy. Soc. London, 79, A, 322, 1907), hun proeven een bewijs achtend voor het bestaan van een grens tusschen metastabiliteit en labiliteit van onder het stolpunt gekoelde vloeistoffen, interpreteren die proeven daarmee foutief.

IX.

De theorie van V. HENRI (Lois générales des diastases) is tot nog toe verreweg de beste verklaring voor de kinetika der enzymreacties.

X.

Het gaat niet aan te zeggen, dat experimenteel bevestigd is, dat enzymreacties evenwichtsreacties zijn.

XI.

Woorden als „sterische hindering” zijn misleidend en daarom verwerpelijk.

XII.

БУК geeft (Zeitschr. f. Physikal. Chem. 49, 641, 1904) voor het ontstaan van optisch actieve stoffen een theorie, waarvan het principe aannemelijk is.

XIII.

Op hemellichamen, waar zeer hoge temperaturen heerschen, komen geen verbindingen voor, zelfs geen endotherme.

XIV.

De methode van den thermodynamischen potentiaal verdient verre de voorkeur boven die van den osmotischen druk bij de behandeling van evenwichtsproblemen.

XV.

De theorie van DAUBRÉE omtrent het ontstaan van graniet in tinertsgangen is onhoudbaar. (Géologie Expérimentale, I pag. 61 e. v.; Paris 1879). Daarmede wordt de geheele opvatting omtrent de rol van het fluorium twijfelachtig.

XVI.

De verandering, die de galvanische weerstand van een metaal bij daling der temperatuur ondergaat, is geen kenmerk voor de zuiverheid van dat metaal. (Zie daarentegen diss. CLAY, Leiden 1908).
