

6441

~~BIBLIOTHEEK~~
INSTITUUT VOOR
BODEMVRUCHTBAARHEID
GRONINGEN

MENGGKRISTALLEN VAN NATRIUM-
NITRAAT EN KALIUMNITRAAT EN VAN
NATRIUMNITRAAT EN ZILVERNITRAAT.
ACADEMISCH PROEFSCHRIFT. . . .

SEPARAAT
No. 17041

546.32
546.33
546.17
546.57
548.3

D. J. HISSINK.

MENGKRISTALLEN VAN
NATRIUMNITRAAT EN
KALIUMNITRAAT EN
VAN NATRIUMNITRAAT
EN ZILVERNITRAAT.

MENGGKRISTALLEN VAN NATRIUM- NITRAAT EN KALIUMNITRAAT EN VAN NATRIUMNITRAAT EN ZILVERNITRAAT.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE

aan de Universiteit van Amsterdam,

op gezag van den Rector-Magnificus

DR. S. CRAMER,

Hoogleeraar in de Faculteit der Godgeleerdheid,

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

op Woensdag 11 October 1899

des namiddags ten 3½ ure

IN DE AULA DER UNIVERSITEIT

DOOR

DAVID JACOBUS HISSINK,

geboren te Kampen.

Aan

*mijn vader,
de nagedachtenis mijner moeder,
mijn meisje.*

Bij mijn officieel afscheid van de Universiteit is het mij een aangename plicht mijn dank te betuigen aan allen, die tot mijne vorming hebben medegewerkt, vooral aan U, Hooggeleerden in de faculteit der Wis- en Natuurkunde, van wie ik onderwijs heb ontvangen.

In het bijzonder heb ik aan U, Hooggeleerde BAKHUIS ROOZEBOOM, Hooggeachte Promotor veel te danken. De tijd, gedurende welken ik het voorrecht genoot onder Uwe leiding te werken, zal mij steeds in herinnering blijven. Vooral toen ik door mijn assistentschap meer met U in aanraking kwam, heb ik U in alle opzichten leeren waardeeren en hoogschatten. In het bijzonder breng ik U mijn dank voor den grooten steun, dien ik bij het samenstellen van dit proefschrift van U mocht ondervinden.

En ten slotte aan U beiden, Hooggeleerde BAKHUIS ROOZEBOOM en Hooggeleerde LOBRY DE BRULJN, een woord van oprechten dank voor den steun, dien ik van U ook in andere, dan wetenschappelijke, opzichten mocht ondervinden.

I N H O U D.

	Pag.
INLEIDING	1
HOOFDSTUK I. Natriumnitrat en Kaliumnitrat.	
§ 1. Evenwicht van gesmolten en vaste mengsels . . .	3
§ 2. Omzettingen in mengkristallen $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$. . .	6
HOOFDSTUK II. Zilvernitrat en Natriumnitrat.	
Inleiding	10
§ 1. Evenwicht van gesmolten en vaste mengsels.	
Theoretische afleiding van het te behandelen geval	11
Discussie van fig. 4	14
Proefnemingen omtrent de stolling van AgNO_3 en NaNO_3	17
§ 2. Omzettingen van mengkristallen AgNO_3 en NaNO_3 .	
Algemeene gang der omzettingen	24
a. Optische methode	25
b. Thermische methode	28
c. Dilatometrische methode	33
d. Oplosbaarheidsbepalingen	36
HOOFDSTUK III. Toepassing der Wetten van de verdunde oplossingen	43
Overzicht der uitkomsten	45

I N L E I D I N G.

In de dissertatie van Van Eijk is eene theoretische beschouwing gegeven over het evenwicht van gesmolten mengsels van twee stoffen met mengkristallen. Met behulp van de graphische behandeling der ζ -functie, door Van Rijn van Alkemade¹⁾ gegeven, worden de verschillende hoofdtypen, die zich kunnen voordoen afgeleid, met deze restrictie, dat de gevallen van ontmenging der vloeistofphasen en het optreden van verbindingen buiten beschouwing blijven.

Daarna volgt eene beschouwing over de omzettingen, welke mengkristallen kunnen ondergaan, evenwel slechts voor een bijzonder geval.

Uit de ζ C-lijnen bij verschillende temperaturen wordt afgeleid een C T-figuur, en aldus wordt verkregen een volledig overzicht van de verschijnselen, die gesmolten mengsels van alle concentraties bij de stolling vertoonen en van de veranderingen, die de afgescheiden vaste fasen bij verdere daling van temperatuur ondergaan.

Van deze verschillende, theoretisch mogelijke C T-lijnen zijn nog slechts enkele gevallen nauwkeurig onderzocht.

Voorbeelden van homogene menging, met stoltemperaturen liggende tusschen die der componenten, waren reeds in vroegere onderzoekingen aanwezig.

Door Van Eijk²⁾ is onderzocht het stelsel $\text{KNO}_3 + \text{TlNO}_3$. Dit vertoont het geval van eene isomorphe mengingsreeks, die niet homogeen mengbaar is, en waarin de lacune optreedt bij een *minimum*-temperatuur.

¹⁾ Zeitschr. f. Phys. Chem. XI 289.

²⁾ Dissertatie.

Een tweede voorbeeld van hetzelfde type is kort daarna door Cady ¹⁾ onderzocht bij het stelsel monochloorazijnzuur en naphtaline.

Door Reinders ²⁾ is daarna onlangs het eerste voorbeeld eener homogene mengingsreeks, waarbij een minimum stolpunt optreedt, onderzocht bij het stelsel $\text{Hg Br}_2 + \text{Hg J}_2$.

Is dus in deze richting een en ander tot stand gekomen, dat een bevestiging van de theorie inhoudt, er blijven nog vele gevallen ter onderzoek over. Ik heb gekozen het onderzoek van een stelsel van twee nitraten, waarvan het eene natriumnitrat is. Hiervan is geen overgangspunt bekend. De beide andere nitraten zijn KNO_3 en AgNO_3 , die wel een overgangstemperatuur bezitten.

¹⁾ J. of Phys. Chem. III 127.

²⁾ Dissertatie.

HOOFDSTUK I.

NATRIUMNITRAAT EN KALIUMNITRAAT.

§ 1. *Evenwicht van gesmolten en vaste mengsels.*

Retgers ¹⁾ heeft gevonden, dat uit waterige oplossingen van KNO_3 en NaNO_3 bij gewone temperatuur zich afzetten tweeërlei soort van mengkristallen, hexagonale en rhombische. De hexagonale bevatten van 0 tot ongeveer 0,5% KNO_3 bijgemengd; de rhombische van 0 tot ongeveer 0,5% NaNO_3 . De nadere studie van dit geval werd ter hand genomen naar aanleiding van een stuk van Carveth ²⁾ over een systeem van drie componenten. Om het eenvoudigst mogelijke geval te hebben, had deze de componenten zóó gekozen, dat

- 1^o. zij zonder ontleding eene homogene oplossing vormden,
 - 2^o. noch *vaste oplossingen*, noch mengkristallen, noch dubbelzouten vormden,
 - 3^o. hunne respectieve smeltpunten niet te ver uit een lagen.
- Hij meende deze voorwaarden vervuld te zien bij LiNO_3 , KNO_3 en NaNO_3 .

Carveth vermeldt niet, of hij kennis droeg van het onderzoek van Retgers, maar hieraan minder vertrouwen schonk, doordat deze geene quantitative analyses der mengkristallen gedaan heeft en slechts uit een microchemische analyse hunne samenstelling heeft geschat.

Toen bij het bestudeeren der volledige CT-lijn, KNO_3 en NaNO_3 in hoofdzaak tot het door Van Eijk en Cady behandelde type bleken te behooren, is dit stelsel slechts in zooverre onderzocht, als noodig was om het optreden van mengkristallen te kunnen vaststellen.

¹⁾ Z. für Ph. Chem. IV. 620.

²⁾ J. Ph. Chem. 2. 209.

De smeltlijn KNO_3 , NaNO_3 is door Carveth bepaald. Hij geeft zijne uitkomsten in gewichtsprocenten; ik stel er naast de berekening in molecuulprocenten.

No.	KNO_3 gew. perc.	NaNO_3 gew. perc.	KNO_3 mol. perc.	NaNO_3 mol. perc.	Smelt- temper.
1 (A)	0	100	0	100	308°
2	10	90	8.49	91.51	293
3	20	80	17.37	82.63	276
4	30	70	26.50	73.50	259
5	40	60	35.93	64.07	240
6	50	50	45.68	54.32	224
7 (C)	54.5	45.5	50.7	49.3	218
8	60	40	55.77	44.23	228
9	70	30	66.24	33.76	248
10	80	20	77.08	22.92	277
11	90	10	88.15	11.85	308
12 (B)	100	0	100	0	337

De cijfers in de eerste kolom hebben betrekking op de punten in fig. I.

EIGEN PROEVEN.

Het gebezigde kalium- en natriumnitrat is verkregen door het KNO_3 en NaNO_3 van den handel door omkristallisatie te zuiveren.

Ten einde na te gaan de concentratie van de mengkristallen, welke zich uit een bepaalde concentratie der smelt afzetten, werd gebruik gemaakt van het toestel van Van Eijk ¹⁾ en daarmee op de door hem beschreven wijze geëxperimenteerd.

Hierbij bleek het geval $\text{KNO}_3 + \text{TlNO}_3$ een zeer gelukkig voorbeeld geweest te zijn. Noch de afgezette en daarna afgezogen mengkristallen van $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$, noch de gestolde smelt lieten na bekoeling los en waren dus niet door uitstooten te verwijderen. Ten einde nu toch van het kristalkoekje boven het platinagaasje, dat de afgezette kristallen moet tegenhouden bij het wegzuigen der overgebleven smelt, zooveel mogelijk het middelste gedeelte te verkrijgen, werd het onderste deel, waar natuurlijk de meeste moederloog aanwezig is, met een naald verwijderd. Soms gelukte het de kristallen daarna uit te stooten; soms zaten ze er te vast

¹⁾ Zie blz. 22 en Dissertatie Van Eijk, blz. 28.

in en moest het middelste gedeelte in water worden opgelost. Vooral bij de kristallen van het natrium-type was dit het geval. Dit alles geldt ook voor het stelsel $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$.

Bij proef 1 en 2 is de analyse gedaan door wegen als nitraten en sulfaten. Deze methode is eenigszins onnauwkeurig, in zooverre als ze bij geringe fout in gloeien en wegen, een groote fout in de uitkomst geeft. Bij proef 3 en 4 is gebruikt de methode ter bepaling van K met HO_4Cl^1). Deze biedt het voordeel, dat ze ons behalve de som van de gewichten der nitraten en der perchloraten ook leert kennen het gewicht van het KO_4Cl , dat door alcohol van 96 % van het NaO_4Cl gescheiden wordt. De uitkomsten van de twee laatste proeven verdienen daarom meer vertrouwen dan die der eerste twee. Bovendien werd bij deze ter bepaling van de hoeveelheid moederloog, welke tusschen de kristallen blijft hangen, aan de smelt eene kleine hoeveelheid loodnitraat toegevoegd.

Het is niet zeer waarschijnlijk, dat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mengkristallen geeft met KNO_3 of NaNO_3 ; mocht dit echter zoo zijn, dan is zijn voorkomen in de kristallen slechts ten deele aan moederloog te wijten.

OVERZICHT DER PROEVEN.

Proef.	Totale hoev. smelt.	Samenst. smelt.	Totale hoev. mengkr.	Samenst. mengkr.
1	28.6 gr.	α_1 $\left\{ \begin{array}{l} 60.9\% \text{ Na} \\ 39.1\% \text{ K} \end{array} \right.$	0.5 gr.	α_2 $\left\{ \begin{array}{l} 75\% \text{ Na} \\ 25\% \text{ K} \end{array} \right.$
2 ²⁾	30.7 gr.	β_1 $\left\{ \begin{array}{l} 39.8\% \text{ Na} \\ 60.2\% \text{ K} \end{array} \right.$	0.5 gr.	β_2 $\left\{ \begin{array}{l} 10.8\% \text{ Na} \\ 89.2\% \text{ K} \end{array} \right.$
3 ²⁾	28.2 gr.	γ_1 $\left\{ \begin{array}{l} 59.7\% \text{ Na} \\ 40.3\% \text{ K} \end{array} \right.$	1.5 gr.	γ_2 $\left\{ \begin{array}{l} 79.4\% \text{ Na} \\ 20.6\% \text{ K} \end{array} \right.$
4	28.0 gr.	δ_1 $\left\{ \begin{array}{l} 37.5\% \text{ Na} \\ 62.5\% \text{ K} \end{array} \right.$	1.5 gr.	δ_2 $\left\{ \begin{array}{l} 12.5\% \text{ Na} \\ 87.5\% \text{ K} \end{array} \right.$

¹⁾ Kreider, Sill. Journ. 1895. Pag. 443. *Chem. Zeitung* van 3 Febr. 1897.

²⁾ Bij de proeven 3 en 4 is met opzet zoo te werk gegaan, dat de hoeveelheid moederloog niet te gering was, anders ware de hoeveelheid lood niet met voldoende nauwkeurigheid te bepalen. Bij proef 3 was 2,5 % en bij proef 4 3,1 % moederloog aanwezig. Indien de correctie voor de moederloog niet aangebracht wordt, leveren proef 3 en 4 successievelijk de punten:

65 % NaNO_3
35 % KNO_3

27.8 % NaNO_3
72.2 % KNO_3

De letters voor de accolades hebben op de punten in figuur I betrekking.

Indien bij α_2 de moederloog ook afgetrokken ware, zou dit punt iets meer naar links verschoven en dus ter hoogte van γ_2 ongeveer gekomen zijn. Aan den kant van het KNO_3 zetten zich de kristallen beter af en bevindt er zich minder moederloog tusschen. Het punt β_2 moest dus slechts een weinig verschoven worden. Dit is echter met het oog op de ligging van δ_2 minder waarschijnlijk en de fout kan wellicht uit de minder juiste analyse van β_2 verklaard worden.

Hoewel we dus slechts enkele gegevens hebben, blijkt toch in de figuur, dat er weliswaar een *zeer* groot verschil bestaat in de samenstelling tusschen smelt en daaruit afgescheiden kristallen, maar ter andere zijde, dat aan weerskanten der stollijnen zeer beslist geen zuivere component, maar mengkristallen worden afgescheiden.

De bijmenging van KNO_3 in NaNO_3 blijkt grooter te zijn dan die van NaNO_3 in KNO_3 . Indien we de punten A en γ_2 en B en δ_2 vereenigen, vinden we voor de mengkristallen bij de minimumtemperatuur van C ongeveer 24 % KNO_3 en 85 % KNO_3 .

Hieruit blijkt, dat $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ tot hetzelfde stollings-type behooren als $\text{KNO}_3 + \text{TlNO}_3$ en monochloor-azijnzuur + naphthaline.

§ 2. Omzettingen in mengkristallen $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$.

Indien KNO_3 en NaNO_3 geen mengkristallen geven, moet door bijmenging van NaNO_3 steeds hetzelfde overgangspunt worden gevonden als bij zuiver KNO_3 . Voor zuiver KNO_3 en voor enkele mengsels met NaNO_3 werd de overgangstemperatuur bepaald met de thermische methode, zooals die door Bellati en Lussana gegeven is. ¹⁾

Bij de volgende proeven is een bad van xyloldamp gebruikt en steeds heb ik gearbeid bij stijgende temperatuur.

¹⁾ Dissertatie Van Eijk, 35 en 36.

Hierbij wordt de thermometer geplaatst in eene holte in het gestolde zout welke met Hg is aangevuld.

kon worden, indien mengkristallen optreden. Ook door de bepaling der overgangstemperaturen wordt dus bevestigd, wat uit de analyse der afgezette kristallen reeds gevonden was, dat KNO_3 en NaNO_3 mengkristallen vormen.

De onnauwkeurigheid in het bepalen der overgangstemperaturen deed mij echter van verder onderzoek op dit gebied afzien, te meer daar het nu volgend onderzoek ten opzichte van den loop dezer omzetting in mengkristallen betere resultaten liet verkrijgen en geheel tot hetzelfde type behoort.

HOOFDSTUK II.

ZILVERNITRAAT EN NATRIUMNITRAAT.

INLEIDING.

Natriumnitrat kristalliseert hexagonaal rhomboëdrisch. Een andere kristalvorm is niet bekend. Ik heb tusschen -50° en $+270^{\circ}$ tevergeefs dilatometrisch naar een overgangspunt gezocht; van -50° tot $+10^{\circ}$ werd een alkoholdilatometer gebruikt; van $+10^{\circ}$ tot 170° een oliedilatometer. Aangezien bij deze laatste temperatuur eene ontleding intrad, is van 170° tot 270° kwik gebruikt als vloeistof.

Zilvernitrat is bij gewone temperatuur rhombisch. Frankenheim¹⁾ geeft aan, dat AgNO_3 tot zijn ontledingspunt geen verandering ondergaat. Lehmann²⁾ is de eerste, die er op wijst, dat uit gesmolten AgNO_3 zich kristallen afzetten van anderen habitus, die bij gewone temp. in den rhombischen overgaan. De eerste die een bepaalde overgangstemperatuur opgeeft is W. Schwarz³⁾.

Door middel van de optische methode constateert hij, dat bij $159^{\circ},7$ het zilvernitrat overgaat van de rhombische in de hexagonaal rhomboëdrische modificatie. Bij dalende temperatuur vindt hij de waarde $159^{\circ},2$. Over zijne conclusie dat beneden $159^{\circ},2$ de rhombische en boven $159^{\circ},7$ de hexagonale modificatie stabiel is, zullen ter gelegen plaatse eenige opmerkingen worden gemaakt.

Dan geeft ten slotte van 't Hoff⁴⁾ op, dat zilvernitrat bij 58° eene verandering in kristalvorm ondergaat.

Van deze overgangstemperatuur heb ik evenwel niets kunnen ontdekken bij mijn optische en thermische onderzoekingen.

1) Pogg. Ann. 93, 14; 1854.

2) Zeitsch. f. Kryst. 1, 97; 1877. Ann. d. Phys. N. F. 24, 1; 1883.

3) Preisschrift.

4) Vorlesungen. Erstes Heft 25.

Etard ¹⁾ heeft bepaald de oplosbaarheid van AgNO_3 in water en vindt hiervoor tusschen -7° en $+60^\circ$ een kromlijng segment, tusschen 60° en 198° een rechte lijn, welker vergelijking is $\gamma \pm \frac{198}{60} = 81,5 + 0,1340 t$ (γ stelt voor de opgeloste stof). In deze bepalingen moet een fout zijn. Wanneer zilvernitraat bij $159^\circ,7$ van modificatie verandert, moet de oplosbaarheidslijn een knik vertoonen en kan dus geen rechte zijn.

Van de mengkristallen van zilvernitraat en natriumnitraat bestonden slechts enkele gegevens. Door oplosbaarheidsbepalingen bij gewone temperatuur heeft Retgers ²⁾ gevonden, dat zich uit oplossingen van $\text{NaNO}_3 - \text{AgNO}_3$ kunnen afzetten hexagonale mengkristallen van 0 tot hoogstens 52,5 gew. % AgNO_3 ; en rhombische mengkristallen van 0 tot hoogstens 0.8 gew. % NaNO_3 .

§ I. EVENWICHT VAN GESMOLTEN EN VASTE MENGSELS.

Theoretische afleiding van het hier te behandelen geval.

De onderzoekingen van NaNO_3 en AgNO_3 hebben aangetoond, dat wij hier te doen hebben met een geval, waarbij

- 1^o. de vloeibare fasen over het geheele gebied mengbaar zijn,
- 2^o. de mengingsreeks van vaste fasen onderbroken is, dus een lacune vertoont,
- 3^o. de stoltemperaturen van alle mengsels liggen tusschen die der componenten.

Aan de hand van een eerlang te verschijnen publicatie van Prof. Bakhuis Roozeboom, geef ik hier een beknopte afleiding van dit geval.

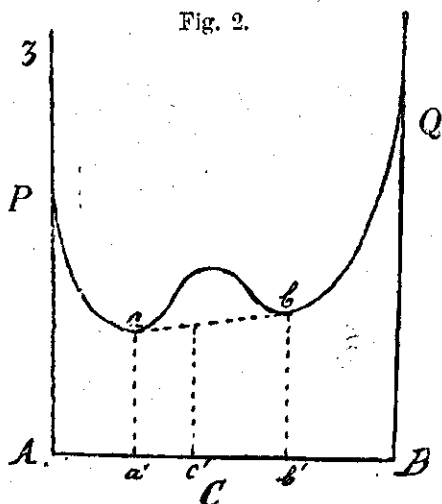
Zoowel de vloeibare als vaste fasen zijn voor te stellen door punten, die volkomen bepaald zijn bij gegeven temperatuur en druk door de concentratie en de waarde van ζ .

Een mengkristal moet als ééne enkele phase worden opgevat. Vertoont de ζ -kromme bij een continue mengingsreeks in vasten toestand een continue beloop, hier waar die mengingsreeks onderbroken wordt, zal naar analogie met de niet- in alle verhoudingen mengbare vloeistoffen de ζ -kromme-

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 1894.

²⁾ Z. für Phys. Chem. IV. 599.

vast niet steeds de bolle zijde naar de concentratie-as keeren, maar, een gedeelte vertoonen, dat de holle zijde naar beneden keert.



Het beloop wordt door fig. 2 voorgesteld.

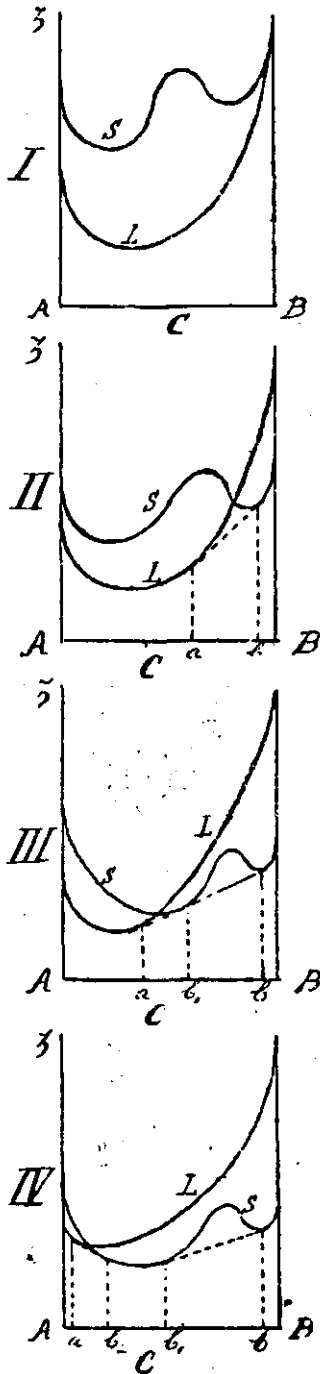
De punten van P tot a en van Q tot b stellen voor stabiele toestanden, welke onder alle omstandigheden verwezenlijkt kunnen worden. Van a tot het buigpunt en eveneens van b tot het andere buigpunt stellen de punten voor metastabiele toestanden; deze zijn alleen met bijzondere voorzorgen te verwezenlijken. Tusschen de twee buigpunten in, waar de kromme dan ook de

holle zijde naar de c-as keert, stellen alle punten labiele toestanden voor, welke in geen enkel geval verwezenlijkt kunnen worden.

Bij de temperatuur, waarvoor deze ζ -lijn geteekend is, zijn dus in gewone omstandigheden, zonder vertragingverschijnselen, mogelijk alle mengkristallen van A tot a', en van b' tot B. Mengkristallen van concentraties tusschen a' en b' zijn niet stabiel, maar zullen zich splitsen in mengkristallen van concentratie a' en concentratie b', in verhouding van b'c' : a'c', als c' de gemiddelde samenstelling voorstelt.

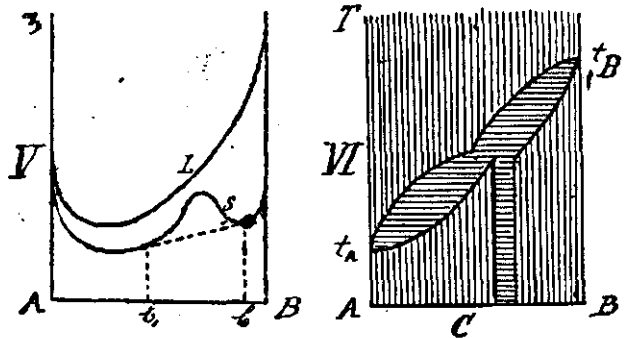
Aangezien bij hooge temperatuur steeds de geheele massa vloeibaar wordt, ligt de ζ -kromme-vloeibaar bij genoegzaam hooge temperatuur geheel en al onder de ζ -kromme-vast. Bij temperatuursdaling daalt de ζ -kromme vast sneller dan de vloeibare, want bij lage temperatuur is ten slotte de vaste toestand de stabiele en ligt dus de ζ -kromme-vast geheel en al onder de ζ -kromme-vloeibaar. De beide krommen kunnen elkander nu op verschillende wijzen snijden. Ik zal hier die snijding zóó kiezen, dat het hier te behandelen geval te voorschijn komt (zie tevens reeds Diss. van Eyk, blz. 11 en 12). Bij de temperatuur van het hoogste smeltpunt ligt de ζ -kromme-vloeibaar nog geheel beneden de ζ -kromme vast; ze hebben slechts één enkel punt gemeen, zooals

Fig. 3.



aangeduid wordt in fig. 3 I. Bij een eenigszins lagere temperatuur snijdt de ζ -kromme-vloeibaar de ζ -kromme-vast als aangeduid is in fig. 3 II. We trekken de gemeenschappelijke raaklijn aan S en L, en zien uit de teekening, dat bij deze temperatuur de mogelijke vloeistoffen zijn A-a; dat met de vloeistof a coëxisteert eene vaste phase b, en dat verder vaste phasen van b-B bestaanbaar zijn. Bij een bepaalde temperatuur (fig. 3. III) is de gemeenschappelijke raaklijn aan S en L tevens dubbel raaklijn aan S; bij deze temperatuur kunnen dus naast elkander bestaan een vloeistof a met twee vaste phasen b_1 en b. Bij nog lagere temperatuur ontstaat fig. 3 IV. Bij deze temperatuur zijn bestaanbaar alle vloeistoffen van A tot a; met vloeistof a coëxisteert een vaste phase b_2 ; van b_2 - b_1 zijn alle vaste phasen bestaanbaar; met de vaste phase b_1 coëxisteert de vaste phase b en van b-B zijn weer alle vaste phasen bestaanbaar. Bij de temperatuur van het laagste smeltpunt (fig. 3 V) kan nog de stof A in vloeibaren toestand optreden; overigens is alles vast.

De verschillende evenwichten bij de verschillende temperaturen worden uitgedrukt door fig. 3 VI, welke in de plaat fig. 4 op grooter schaal geteekend is.



DISCUSSIE VAN FIG. 4.

Het punt a stelt voor het smeltpunt van de zuivere stof A, de punten van de lijn acb de smeltpunten van $A + B$ in alle mogelijke verhoudingen, b het smeltpunt van zuiver B. Alle punten boven de lijn acb stellen voor vloeibare mengsels van bepaalde temperatuur en bepaalde concentratie. Uitgaande van één dezer punten komt men bij temperatuurdaling op de lijn acb; er zetten zich uit de smelt mengkristallen af, waarvan de samenstelling wordt verkregen door een lijn uit dat punt van acb te trekken evenwijdig aan de concentratie-as, tot deze lijn de lijn adeb snijdt. Alle punten tusschen acbeda stellen dus toestanden voor, die niet verwezenlijkt kunnen worden, tenzij zich vertragsverschijnselen voordoen. Vergelijkt men bc met be en ca met da, dan blijkt voor beide lijnen de vloeistof rijker aan stof A te zijn dan de kristallen. Hierdoor wordt de algemeene regel, die reeds in de dissertatie van Van Eijk gegeven is, bevestigd, dat de vloeistof rijker is aan dat bestanddeel door welks toevoeging de stoltemperatuur daalt. Daar hier echter beide lijnen, bc en ca, voortdurend dalen, kan men in dit geval de regel ook aldus formuleeren: de mengkristallen zijn altijd rijker aan het hoogst smeltende bestanddeel.

Beneden de lijn adeb stellen de punten voor vaste toestanden; in hoeverre deze te verwezenlijken zijn, zullen we later zien.

Om een goed inzicht in de graphische voorstelling te krijgen zullen we van verschillende punten in het vloeistofgebied (boven acb) uitgaan en zien, wat bij temperatuursdaling plaats vindt.

1^o. Concentraties van A tot C_1 . Ik ga uit van een punt P_1 , gegeven door de concentratie C_4 . Uit de smelt zetten zich in γ_1 af mengkristallen van de samenstelling δ_1 ; deze zijn van hetzelfde type als de kristallen welke zich uit vloeibaar A afzetten. Daardoor verandert de samenstelling der vloeistof; deze verschuift van γ_1 naar γ_2 , terwijl de vaste phase van δ_1 -- δ_2 verschuift. Bij normalen gang eindigen we met volkomen stolling tot homogene kristallen van concentratie C_4 bij punt δ_2 .¹⁾

¹⁾ Er moet aan herinnerd worden, dat het mogelijk is, dat de voor dit proces noodzakelijke omzetting der eerst gevormde mengkristallen bij verdere temperatuursdaling vertraagd wordt. Uit hetgeen volgt zal blijken, dat deze vertraging bij ons voorbeeld zeer stellig niet sterk is.

2° Concentraties van C_3 tot B. Hier is eene zelfde redeneering te maken. Alleen het kristaltype, wat zich hier afzet, is anders dan links, en lijkt op dat, wat uit vloeibaar B zich afzet.

3° Concentraties van $C_1 - C_3$. Hier wordt de quaestie iets gecompliceerder. We kunnen dit geval nog weder splitsen in tweeën:

a. Concentraties tusschen C_2 en C_3 .

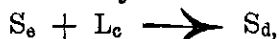
Uit een punt P_2 vertrekkende, stuiten we bij temperatuursdaling in m op de smeltlijn; er zetten zich hier kristallen van 't type α' af, waarvan de samenstelling door n wordt aangegeven. Bij geleidelijke daling van temperatuur verschuift de vloeistof van m naar c en de vaste phase van n naar e, altijd in de onderstelling, dat de verandering in de mengkristallen snel genoeg plaats grijpt. Gekomen bij de temperatuur T is dan naast elkander aanwezig vloeistof c en vast e. Bij verdere afkoeling treedt nu op de omzetting van vloeibaar c + vast e in vast d; gedurende deze omzetting heeft geen temperatuursdaling plaats. Daar P_2 gekozen is tusschen d en e in, zal het einde dezer omzetting zijn, dat alle vloeistof c verdwenen is en enkel vast d + vast e is overgebleven. Bij verdere temperatuursdaling zal dit mengsel van vast d + e zich in zooyerre wijzigen, dat beider concentraties, die naast elkander in evenwicht kunnen zijn, zich verschuiven. Uit het hier volgend onderzoek zal de waarschijnlijkheid blijken, dat die concentraties zich verder van elkander verwijderen, zooals geteekend is in den loop der lijnen df en eg.

b. concentraties tusschen C_1 en C_2 .

Uitgaande van een punt P_3 zetten zich weer in het punt o eerst af kristallen van type α ; bij daling van temperatuur verschuift de vloeistof van o naar c en de vaste phase van p naar e. Bij de temperatuur T heeft dan weer plaats de omzetting van vloeibaar c + vast e \longrightarrow vast d; maar omdat P_3 tusschen C_1 en C_2 inligt, met dit resultaat, dat het vaste e verbruikt wordt en vloeibaar c + vast d achterblijven. Naarmate de concentratie van P_3 dichter bij c ligt, zal de quantiteit c + e, die zich bij de temperatuur T omzet, kleiner zijn en dus de temperatuursstilstand tijdens dit proces moeilijker zijn waartenemen. Na afloop hiervan zal het complex van vloeibaar c + vast d bij

verdere temperatuursdaling successievelijk stollen tot homogene kristallen van de concentratie C_s in het punt q .

De temperatuur T is dus eene overgangstemperatuur. Duiden we de vloeistofphasen aan door L_c , de vaste fasen door S , dan heeft bij de temperatuur T bij warmte-afvoer plaats de omzetting



en de temperatuur zal niet eerder dalen voor alle S_s of L_c verdwenen is. Aangezien dus bij de temperatuur T de vaste phase, welke zich uit de smelt afzet, eene verandering ondergaat, moet de smeltlijn bij c een knik vertoonen.

Ik wil hier op tweeërlei wijze nagaan of de lijnen ac en cb inderdaad ten opzichte van elkander loopen, als in de figuren 4 en 5 geteekend is.

In de eerste plaats is dit zeer eenvoudig aldus uit te maken. De punten op het verlengde der lijn ac gelegen, zullen oververzadigde oplossingen voorstellen, en zijn alleen door vertragsverschijnselen te verwezenlijken. Die punten moeten dus vallen in het gebied $cbcd$. Evenzoo zullen de punten op het verlengde van bc moeten vallen in het gebied cad .

In de tweede plaats is het richtingsverschil tusschen ac en bc aldus af te leiden langs thermodynamischen weg. Voor het gemak zal ik hier een bepaald voorbeeld kiezen. Onderstel dat

$$c = 50, d = 60 \text{ en } e = 75 \% \text{ mol. B};$$

verder dat de theoretische oploswarmte van S_d in L_c per molecuul = Q_d en van S_s in L_c per molecuul = Q_s calorien. Deze hoeveelheden worden dus geabsorbeerd, wanneer één molecuul van het vaste mengsel in een oneindig groote hoeveelheid van de smelt L_c opgelost word. Nu kan men ten eerste 1 molecuul S_d oplossen direct; en ten tweede eerst omzetten in S_s bij t° en dan het gevormde S_s oplossen; in beide gevallen moet het thermisch effect hetzelfde zijn.

In ons speciaal gekozen voorbeeld is de omzetting quantitatief



Indien wij de omzettingswarmte van dit proces noemen Q_t , dan moet de oploswarmte van 5 moleculen S_d gelijk zijn aan Q_t plus de oploswarmte van 3 moleculen L_c in dezelfde smelt, (en dit bedrag is natuurlijk 0), plus de oploswarmte van 2 moleculen S_s . Dus

$$5 Q_d = Q_t + 2 Q_s.$$

Alle drie deze waarden zijn positief en dus is $5 Q_d$ groter dan $2 Q_s$ ¹⁾.

Welke verandering ondergaat nu de vloeistof L_c door oplossen van $5 S_d$? Deze 5 moleculen S_d brengen 2 moleculen A en 3 moleculen B in de smelt, en deze wordt dus vermeerderd met 4 moleculen L_c en 1 molecuul B. Dus $5 Q_d$ is de warmte noodig om met mengkristallen S_d eene oneindig groote hoeveelheid L_c met 1 molecule B te vermeerderen.

Daar $2 S_s$ bevatten $0,5$ molecule A en $1,5$ molecule B, brengen $2 S_s$ in L_c één molecule L_c en 1 molecule B; en $2 Q_s$ is dus de warmte noodig om met mengkristallen S_s eene oneindig groote hoeveelheid L_c met 1 molecule B te vermeerderen.

Aangezien nu $5 Q_d > 2 Q_s$, is de oploswarmte per molecule B — toename, groter wanneer ze plaats vindt door oplossen van S_d dan van S_s . Bij de temperatuur t neemt dus het gehalte van B sterker toe, wanneer ze met S_d , dan wanneer ze met S_s in evenwicht is.

PROEFNEMINGEN OMTRENT DE STOLLING VAN $AgNO_3$ EN $NaNO_3$.

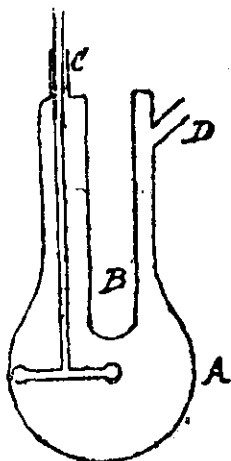
Zuiver zilvernitraat werd gesmolten, ten einde het HNO_3 te verwijderen, opgelost in water, gefiltreerd en daarna tot droog toe ingedampt. Om de laatste sporen HNO_3 en H_2O te verwijderen werd in een droogstof bij 120° verhit in het donker. Omkristalliseeren van $AgNO_3$ is zeer onvoordeelig, wegens zijne groote oplosbaarheid in water.

Het natriumnitraat van den handel werd na een paar keer omgekristalliseerd te zijn, bij 120° gedroogd.

¹⁾ Q_s is positief, omdat het voorstelt de geabsorbeerde warmte in het overgangspunt; Q_d en Q_s omdat op de lijnen ac en cb de oplosbaarheid van de vaste phase met hoogere temperatuur toeneemt.

BEPALING DER SMELTLIJN.

Fig. 6.



Het hiervoor gebruikte toestel is dat, beschreven in de dissertatie van Van Eijk ¹⁾, met deze wijziging, dat het zijstuk D vertikaal gemaakt is ten einde door een thermometer ook de temperatuur van het buitenbad te kunnen waarnemen. Tot zelfs bij vrij hoge temperaturen kon het bad constant gehouden worden en bleef de olie volkomen helder; iets wat zeer aangenaam is, daar anders de waarneming van de verschijnselen in het smeltbuisje en de aflezing van den thermometer bemoeilijkt zou worden. Gebruikt werden de bekende serie Anschütz-thermometers. Deze waren te voren met een normaalthermometer gecontroleerd. ²⁾

De mengsels werden eerst opgesmolten in de binnenbuis, en daarna langzaam afgekoeld ter bepaling van het begin- en eindstolpunt. Oversmelting is nergens waargenomen. Ook heb ik geen last gehad van de ontleding van het AgNO_3 , waarvan sommigen gewag maken.

De temperatuur van het buitenbad werd steeds eenige graden lager dan het stolpunt gehouden.

Hier volgt in de eerste plaats een overzicht van de verkregen uitkomsten, terwijl daarna van enkele de volledige gegevens zullen worden vermeld.

¹⁾ Dissertatie, blz. 26.

²⁾ Deze controle bracht nog eenige moeilijkheden met zich mede. Bij hooge temperatuur bleek het naast elkander hangen van den normaalthermometer en den Anschütz in een oliebad, dat door een roerder op constante temperatuur gehouden wordt, onvoldoende.

De temperaturen schommelden te veel heen en weer. Daarom werd de navolgende weg ingeslagen. In voornoemd oliebad werd gebracht een wijde reageerbuis, geheel met olie gevuld, waarin juist de normaalthermometer plus een paar Anschütz-thermometerhertjes pasten. Op deze wijze kon de temperatuur eenigen tijd vrijwel constant gehouden worden.

OVERZICHT.

Cijfers in fig. 5.	Perc. mol. NaNO ₃	Begin temperatuur.	Eind- temperatuur.
1 (a)	0	208,6	208,6
2	8	211,4	210
3	15,06	215	212
4	19,46	217,2	214,8
5	21,9	222	217,6
6	26	228,4	217,5
7	29,7	234,8	217,5
8	36,2	244,4	218,5
9	47,3	259,4	237,6
10	58,9	272	257
11	72	284	274
12 (b)	100	308	308

Omtrent het zuiver zilvernitraat vermeldt Landolt, Tabellen Blz. 109, de volgende smeltpunten:

Sm. 198° (Qks. therm.) Pohl 1851.

„ 224° ± 4° (calorim.) Carnelley 1876.

„ 217° ± 2° („) „ 1878.

„ 218 (Qks. th.) „ 1878.

Er. 212° („ „) „ 1878.

Door mij is gevonden 208,96 Celsius.

Ik laat hier volgen de cijfers der proeven 5 en 7, bij welke dezelfde eindtemperatuur verkregen is, omdat uit deze proeven de ligging der omzettingstemperatuur is opgemaakt.

5. MENGSEL VAN 78.1 % MOLECULEN AgNO_3
 EN 21.9 % MOLECULEN NaNO_3 .

Tijd in minuten.	Temperatuur binnenbuis.	Temperatuur oliebad.	Opmerkingen.
0	230	220	
1.5	227	218.2	
2.5	225	218.5	
3.5	223.2	217.0	Begin kristallisatie.
4	222.0	216	
5 $\frac{1}{2}$	221.6	214.5	
6	221.4	214	
6 $\frac{1}{2}$	221.2	213	
7 $\frac{1}{4}$	221.0	213	
8	220.6	212.8	
8 $\frac{1}{2}$	220.2	211.8	
9 $\frac{1}{4}$	220.0	210.8	
9 $\frac{3}{4}$	219.8	209	
10 $\frac{1}{4}$	219.6	208.4	
11 $\frac{1}{2}$	219.0	205	
13	218.6	204	
13 $\frac{3}{4}$	218.4	202.5	
15	218.1	200.5	
15 $\frac{3}{4}$	217.6	199	Vertraging.
17	217.4	197.5	
18	216.2	194	Het eindstolpunt ligt ongeveer hier.
19	215	193	
20	213	193	

Duidelijk is eenige vertraging in de daling van den thermometer in de binnenbuis waar te nemen bij 217 $^{\circ}$,6 à 217 $^{\circ}$,4.

7. MENGSEL van 70.3 % MOLECULEN AgNO_3
 EN 29.7 % MOLECULEN NaNO_3 .

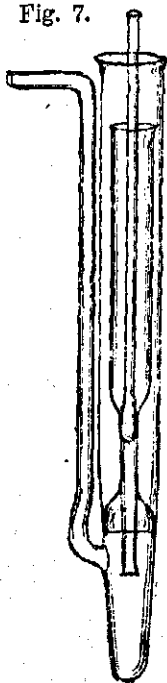
Tijd in minuten.	Temperatuur binnenbuis.	Temperatuur oliebad.	Opmerkingen.
10	240.2	234	
11	238	231	
12	235.4	228.5	
12 $\frac{1}{4}$	234.8		Begin stolling.
13	234.4	227	
14	233.4		
15	232.4	225	
16	231.4	224	
17	230.4		
18	229.4	223	
19	228.6		
20	227.6		
21	226.6	220	
22	226.0		
23	224.6	218	
24	223.6		
25	222.8		
26	222.0	216	
27	221.8		
28	221.0	215	
29	220.6		
30	220	213	
31	219.4	213	
32	219.0	213	
33	218.8	213	
34	218.4	212.5	
35	218.0	212.5	Hier is de thermometer
36	217.2	212.5	zoo goed als vast in
37	217.2	212.5	de gestolde massa.
38	217.0	212	
39	216.0	211	
40	215.0	210.5	

Hieruit volgt voor de omzettingstemperatuur $217^{\circ},2$ Celsius.

Uit de graphische voorstelling blijkt, dat feitelijk bij proef 8 ook nog de temperatuur 217° moest waargenomen worden, maar de ligging van dit punt is zoodanig, dat 't geen verwondering behoeft te wekken, als hier niet veel vertraging te zien is.

BEPALING DER LIJN ADEB.

Fig. 7.



Om de lijn adéb te leeren kennen, moeten de kristallen, welke zich uit de smelt afzetten, afgezonderd en geanalyseerd worden. Gebruik werd gemaakt van het nevenstaande toestel, beschreven in de dissertatie van Van Eijk (blz. 28). Bepaalde hoeveelheden AgNO_3 en NaNO_3 werden in een groot weegfleschje gewogen en na daarin goed dooreen gemengd te zijn in het toestel gebracht door middel van een trechter; wat aan de wanden hangen bleef, werd door een penseel naar beneden gebracht. De samenstelling der smelt is aldus nauwkeurig bekend. Door eenige voorafgaande proeven leerde ik de meest geschikte grootte voor de openingen in het platina-gaasje kennen, dat de afgezette kristallen moest tegenhouden bij het wegzuigen der overgebleven smelt. Voor de kristallen van het zilvertype konden ze kleiner zijn dan die van het natriumtype. Bij gebrek aan een geschikte stof zijn geen bepalingen gedaan omtrent de quantiteit vloeistof, die tusschen de kristallen achterbleef. Gelukt de afzuiging goed,

dan is deze hoeveelheid zeer gering en kunnen de kristallen gemakkelijk met een naald uit het buisje losgemaakt worden, nadat de onderste korst boven het platinagaas verwijderd is. Bovendien levert de goede overeenstemming tusschen de bepaling van de lijn adéb uit de eindstolpunten der smelt en uit de analyses der mengkristallen het bewijs, dat de fouten gering zijn. De analyse der kristallen geschiedde door titreren met KCNS .

Onderstaande tabel geeft aan het verband tusschen C_s en C_L .

Mol. % NaNO_3 in de smelt.	Mol. % NaNO_3 in de krist.	Cijfers in fig. 5.
10.9	14.1	13
16.2	22.6	14
25.5	43.1	15
33.7	49.3	16
45.3	59.8	17
58.9	70.0	18
72.0	78.8	19

De punten 13, 14, enz. worden verkregen door uit de punten der smeltlijn, aangewezen door de cijfers der eerste kolom (mol. % NaNO_3 in de vloeistof) te trekken horizontale lijnen tot de concentraties door kolom 2 aangewezen.

Wanneer we nu beschouwen de graphische voorstelling der smeltlijn en van de mengkristallen, welke zich daaruit afzetten (fig. 5), dan zien we te doen te hebben met het op blz. 14 behandelde geval. Inderdaad is duidelijk te constateeren met het oog, dat de kristallen, welke zich uit zilverrijke oplossingen afzetten een geheel anderen habitus vertoonen, dan die welke zich afzetten uit zilverarme oplossingen. De eerste soort kristallen zijn duidelijk glanzende blaadjes, volkomen gelijkende op de kristallen, die zich uit gesmolten AgNO_3 afzetten; de tweede soort kristallen blijken veel minder goed ontwikkeld te zijn, meer vlokkig en gelijken op die, welke zich uit gesmolten NaNO_3 afzetten.

De bepalingen der smeltlijn zijn verder met voldoende nauwkeurigheid geschied om te kunnen vaststellen, dat deze lijn inderdaad uit twee stukken bestaat, samenkomende in het punt c, en dat deze twee stukken zich daar op de afgeleide wijze snijden. Het scherpste bewijs hiervoor is wel, dat het mij eens gebeurd is punten op het verlengde van ac en ad te bepalen voorbij de temperatuur T. Uitgaande van eene smelt van 22,4% mol. NaNO_3 vond ik kristallen van 32,4% mol. NaNO_3 ; in de figuur de punten 20 en 21. Ik moet er bij vermelden, dat slechts weinig kristallen zich hadden afgezet.

De overgangstemperatuur zelf is scherp bepaald bij de proeven 5 en 7 op blz. 20 en 21, waarbij gevonden werd $217^{\circ},2$.

Indien we verder in de figuur opzoeken bij welke temperatuur de mengsels 2, 3 tot en met 11 vast geworden zijn, dan blijkt deze temperatuur over het algemeen zeer goed overeen te komen met de tabel voor de eindstolpunten.

Uit de snijding der lijnen ac , bc , ad , be met de horizontale lijn der overgangstemperatuur T ($217^{\circ},2$) volgt de ligging der punten c , d en e . De figuur zegt dus, dat bij $217^{\circ},2$ in evenwicht zijn een vloeistof van $19,5\%$ mol. NaNO_3 met twee vaste fasen, successievelijk van 26% mol. NaNO_3 en 38% mol. NaNO_3 .

§ 2. OMZETTINGEN IN MENGKRISTALLEN AgNO_3 EN NaNO_3 .

Algemeene gang der omzettingen.

Volgens het behandelde in de vorige paragraaf komt beneden de lijn ad voor een homogene reeks van mengkristallen van het α type; beneden eb een homogene reeks mengkristallen van het type α' , terwijl de punten beneden de rechte lijn de voorstellen een complex van de grenskristallen van beide typen α en α' . Deze grenzen wijzigen zich met de temperatuur. Zooals later blijken zal, loopen ze met dalende temperatuur verder uiteen. Beide α en α' , behooren nog tot hetzelfde kristalstelsel, het hexagonale.

Behalve deze veranderingen kan nu bovendien nog plaats grijpen een omslag van hexagonaal in rhombisch zilvernitraat bij ongeveer 160° . Volgens het op blz. 10 meegedeelde is dit overgangspunt bij NaNO_3 niet bekend. Bij de mengkristallen van AgNO_3 met NaNO_3 wordt de omzettingstemperatuur verlaagd.

Op gelijke wijze als bij Van Eijk,¹⁾ kan hier worden afgeleid, dat bij elke temperatuur beneden de omzettingstemperatuur van zuiver AgNO_3 mengkristallen α van bepaalde concentratie bestaan nevens mengkristallen β van eene andere mengverhouding. Dit stellen de lijnen hi en hf voor. Deze lijnen loopen door, tot dat hf met het ontmenggebied van $\alpha\alpha'$ in aanraking komt.

¹⁾ Dissertatie Blz. 19 e. v.

Dan loopen zij niet door, omdat hooger percentages aan B nu bestaan uit complexen van $f + g$. Beneden de temperatuur T' splitst alle f zich in $i + g$.

In dit punt vindt bij warmtetoevoer plaats de omzetting $S_1 + S_g \longrightarrow S_r$ en het zal van de aanvangsconcentratie afhangen, welke phase verdwijnt: s_1 of s_g ;

Het onderscheid van dit geval met dat van Van Eijk is, dat bij verdere temperatuurdaling α' niet ook in β' omslaat, omdat bij NaNO_3 deze omslag onbekend is.

Zooals bekend is zijn de methoden ter bepaling van de overgangstemperatuur van een enkelvoudige stof of van eene verbinding vier in getal, alle berustende op de physische verschillen, welke bestaan tusschen de beide modificaties. Deze vier zijn:

a. de optische methode, waarbij de verandering van optische eigenschappen waargenomen wordt;

b. de thermische methode, waarbij de vertraging bij verwarming of afkoeling waargenomen wordt;

c. de dilatometrische methode, berustende op het volumever-
schil der beide modificaties;

d. de identiteitsmethode, waarbij het verloop der oplosbaarheidslijnen of dampspanningslijnen of der potentiaalverschillen gemeten wordt aan stelsels boven en beneden de omzettingstemperatuur.

Voor de bepalingen van de omzetting van AgNO_3 en zijne mengkristallen met NaNO_3 zijn gebruikt de methoden a—d.

a. OPTISCHE METHODE.

Zooals reeds in de Inleiding van Hoofdstuk II is medegedeeld, werd door Schwarz het overgangspunt van de rhombische modificatie van AgNO_3 in de rhomboëdrische optisch waargenomen bij $159^\circ,7$. Dit cijfer wordt straks bevestigd door mijne langs thermischen weg gevonden uitkomsten. Dit feit dient gereleveerd te worden. Voor de overgangstemperaturen toch worden verschillende waarden opgegeven, niet alleen naar gelang van de gebruikte methode, maar ook wel bij één zelfde methode. Dit is ook het geval met

den overgang van vast in vloeibaar, met de smeltemperatuur dus. Door Landolt ¹⁾ is evenwel vastgesteld, dat steeds vrij scherp dezelfde smeltemperatuur gevonden wordt bij het gebruiken van groote massa's stof. De smeltpuntbepalingen in capillairen van verschillende gedaante kunnen echter onderling vrij groote afwijkingen vertoonen. Bij dit verschijnsel (overgang L \rightarrow S) zijn nooit vertragingen waargenomen en bij nauwkeurig werken met flinke quantiteiten moet dus steeds een zelfde smeltpunt gevonden worden. Anders is dit bij den overgang van de eene vaste modificatie in de andere. Hier hebben dikwijls vertragingen plaats naar weerskanten. Zoo is bijv. bij zwavel geconstateerd het optreden van beide modificaties ver voorbij de overgangstemperatuur. Het ligt voor de hand ditzelfde verschijnsel ook bij andere vaste stoffen te verwachten. Het lijkt mij waarschijnlijk, dat er twee uiterste temperaturen bestaan. ²⁾ Boven de eene temperatuur kan de eene modificatie, beneden de tweede temperatuur de andere modificatie niet bestaan; zij worden daar labiel. Dit woord labiel hier genomen in zijn juiste en scherpe beteekenis, en niet gebruikt om een toestand van geringere stabiliteit aan te duiden. In zoodanige gevallen is het zeer goed mogelijk, dat zelfs bij eenzelfde methode verschillende cijfers worden gevonden. Bij de bespreking der thermische methode kom ik hierop nader terug. Indien de uiterste grenzen slechts ver uiteenliggen, is er plaats voor de meest uiteenlopende opgaven. Mij komt het voor, dat er eene methode is om althans eenigszins de juiste temperatuur op te geven. Door achter elkander met een zelfde hoeveelheid stof bij stijgende en daarna dalende temperatuur te werken en dit vaak te herhalen, zal men minder last van vertragingen gaan ondervinden. De twee gevonden temperaturen zullen elkander naderen en vooral als de uiterste grenzen niet ver uiteenliggen, tot eenig betrouwbaar resultaat leiden.

Uit dit oogpunt is het dus onjuist, als Schwarz uit zijne optische waarnemingen besluit, dat hexagonaal AgNO_3 boven $159^\circ,7$ en rhombisch AgNO_3 beneden $159^\circ,2$ stabiel is. Bij mijne thermische bepalingen heb ik de hexagonale modificatie nog tot 150°

¹⁾ Zeitsch. für Ph. Ch. 4. 349.

²⁾ Deze opvatting brengt eenig gemak mede; theoretische gronden daarvoor heb ik niet.

kunnen houden en ik zou dus wel kunnen opgeven 150° en 160° . Het eenige, wat wij kunnen zeggen, is dat de omzettingstemperatuur tusschen de twee gevonden waarden inligt en waarschijnlijk het dichtst bij de hoogste temperatuur. De bepalingen van Schwarz zijn dus zeer mooi, in zooverre als ze de overgangstemperatuur vrij scherp insluiten.

Ik heb met de optische methode hetzelfde waargenomen als Schwarz. In hoofdzaak is zijn toestel gebruikt ¹⁾, dat als volgt is ingericht. Het objectglaasje met het gestolde zoutmengsel wordt gebracht in een luchtbad, bestaande uit een koperen doos van 4 cM. breedte, 4,5 cM. hoogte en 8 cM. lengte. In communicatie met dit bad staan twee holle koperen buizen van 2 dM. lengte, die aan de zijvlakken zijn aangebracht.

Door de vlammen, die deze buizen verwarmen te verschuiven, is de temperatuur te regelen.

Met een horizontaal staand microscoop wordt het objectglaasje bekeken om de temperatuur waartenemen, waarbij de verandering in dubbelbreking plaats grijpt.

Bij kleine dunne kristalplaatjes zooals Schwarz gebruikte, is het verschijnsel scherp waarneembaar; het microscoop staat in dit geval verticaal. Zoowel bij stijgende als bij dalende temperatuur ziet men een plotselinge verandering in het beeld. Een objectglaasje met gestold zilvernitraat gaf daarentegen slechts flauw eenigen overgang te zien.

Bij de mengkristallen is het mij één keer gelukt een overgang duidelijk waartenemen, zoowel stijgend als dalend. Bij eene herhaling met hetzelfde plaatje was het verschijnsel reeds minder scherp en den volgenden dag in het geheel niet meer te zien. Zelfs na heel veel zoeken is het mij niet mogen gelukken weder een gedeelte van het veld te zien veranderen. Nauwkeurig en langen tijd, ver boven en ver beneden 160° heb ik verschillende concentraties onderzocht, maar met negatief resultaat. Het eenige, wat ik nog had kunnen doen, was een kristalskelet, bij de oplosbaarheidsbepalingen verkregen, te onderzoeken. Daar deze kristallen in maximum slechts 2 % moleculen NaNO_3 bevatten, was dit onderzoek niet loonend.

¹⁾ Schwarz, Preisschrift. Zie ook Diss. van Van Eyk, blz. 49

b. THERMISCHE METHODE.

De thermische methode van Bellati en Lussana (in de gestolde massa een kwikdruppel brengen ter contact met den thermometer) is bij AgNO_3 en zijne mengkristallen natuurlijk niet te gebruiken.

Rothmund brengt het contact tusschen stof en thermometer op andere wijze aan. Hij mengt de stof met eene vloeistof tot een papje, waarin de thermometer geplaatst wordt. Gedeeltelijk heb ik deze methode gebruikt, terwijl ik ook enkele malen den thermometer in de fijn gepoederde stof plaatste. Voor AgNO_3 onderzocht ik zeer groote moeilijkheden bij het zoeken naar een geschikte vloeistof. In de eerste plaats moesten alle vloeistoffen, wier kookpunt beneden 170° ligt, verworpen worden. Van de overigen werden enkele beproefd, maar alle werden door het AgNO_3 in meerdere of mindere mate aangetast. Eindelijk heb ik parafineolie nog het best kunnen gebruiken. Ongezuiverd gaf ze eene sterke verkleuring met AgNO_3 .

Ze werd vooraf als volgt gezuiverd: Parafineolie met ongeveer 10% sterk H_2SO_4 werden goed geschud, een nacht aan zichzelf overgelaten, en gescheiden. Dit werd zoolang herhaald, tot het zwavelzuur zich niet meer kleurde. Na verwijdering van het H_2SO_4 met water en eenig NH_3 , en droging boven CaCl_2 werd de olie in vacuo gedestilleerd. Het aldus verkregen product werd eenigen tijd met wat AgNO_3 op $\pm 180^\circ$ gebracht en daarna nog eens gefractioneerd. De inwerking op AgNO_3 is nu nog wel aanwezig, maar in zeer geringe mate.

VOORLOOPIGE PROEVEN.

De volgende proeven zijn verricht met één en dezelfde hoeveelheid stof, en wel alleen met zuiver AgNO_3 . Ik heb dit eerst eenigen tijd verhit op 179° , om zeker te zijn, dat de omslag had plaats gehad, en daarna successievelijk gebracht in xyloldamp, anilinedamp, xyloldamp, enz. De temperaturen dezer baden zijn 142° en 182° , terwijl het overgangspunt bij ongeveer 160° ligt. De thermometer stond in de fijngepoederde stof.

a) Zuiver AgNO ₃ Dalend in xyloldamp.			b) Zuiver AgNO ₃ Stijgend in anilinedamp.			c) Zuiver AgNO ₃ Dalend in xyloldamp.			d) Zuiver AgNO ₃ Stijgend in anilinedamp.		
Temp.	Tijd in min. en sec.	diff. per 1°.	Temp.	Tijd in min. en sec.	diff. per 1°.	Temp.	Tijd in min. en sec.	diff. per 1°.	Temp.	Tijd in min. en sec.	diff. per 1°.
174	m. s. 0 0	8	155	m. s. 0 0	7	165	m. s. 0 0		155	m. s. 0 0	
170	0 31	9	156	0 7	7	160	0 53	10,6	156	0 7	7
165	1 15	10,4	157	0 14	9	159	1 6	13	157	0 15	8
160	2 7	12,6	158	0 23	13	158	1 20	14	158	0 24	9
155	3 10	15,8	159	0 36	22	157	1 37	17	159	0 35	11
151	4 19	28	160	0 58	27	156,8	2 5	140	160	0 55	20
150	4 47		161	1 25	12	156,6	2 20	75	161	1 25	30
149,8			162	1 37	11	156,4	2 31	55	162	1 37	12
150		98	163	1 46	10	156,2	2 39	40	163	1 47	10
150,2			164	1 56	11	156	2 47	40	164	1 57	10
149,8	6 25		165	2 7		155	3 7	20	165	2 7	10
149	6 54	36				154	3 25	18			
148	7 23	29									
overgangstempe- ratuur 149,8°.			overgangstempe- ratuur 159°-161°.			overgangstem- peratuur 157°.			overgangstempe- ratuur 159°-161°.		

Uit deze proeven volgt dus duidelijk, dat bij dit heen en weer gaan de moleculen gemakkelijker van den eenen kristalvorm overgaan in den anderen.

Immers de bij dalende temperatuur ondervonden vertraging wordt steeds minder. Eerst vind ik 149°,8, daarna 157° en bij eene volgende proef 157°,5.

Bij stijgende temperatuur is het overgangspunt echter niet nauwkeurig aan te wijzen: hoewel ook nu het punt in proef *d* scherper voor den dag treedt dan in proef *b*.

Hoewel dus bij herhaalde omzetting de bepaling der omzettingstemperatuur iets scherper wordt, blijft bij de gebruikte methode de nauwkeurigheid gering.

Bij de mengkristallen is nog veel minder waar te nemen. Ik vond bij zeer laag Na-gehalte (ongeveer 1% mol.) nog een zeer geringe aanwijzing, maar bij hooger gehalte was totaal niets te zien.

Ik heb daarom de thermische methode gewijzigd op grond van de navolgende overwegingen.

BESPREKING VAN DE VOORWAARDEN VOOR DE NAUWKEURIGE
BEPALING DER OVERGANGSTEMPERATUUR.

Eene algemeene bespreking van de methode bij dalende temperatuur heeft geen nut, omdat de vertragingenverschijnselen hier zeer groot en naar gelang der omstandigheden zeer uiteenlopend kunnen zijn. Onze onbekendheid met deze omstandigheden maakt het geven van algemeene regels onmogelijk.

Indien men de bepaling verricht bij stijgende temperatuur, wordt in het algemeen de omslag geconstateerd door eene vertraging in de stijging van den thermometer, welke geplaatst is in de omtezetten stof. Het meest ideale geval zal zijn, wanneer we den thermometer op zeker punt eenigen tijd zien stilstaan.

Dit zou nu zeer gemakkelijk, zonder bijzondere voorzorgsmaatregelen te verkrijgen zijn, indien de omzetting van vast β in vast α evenals de omzetting van vast in vloeibaar geenerlei vertraging ondervond, maar uitsluitend plaats had bij de overgangstemperatuur. Deze vertraging is echter steeds in meerdere of mindere mate aanwezig, al is ze dan ook veel geringer dan die bij dalende temperatuur. Van de omzettingstemperatuur af stijgt de snelheid der omzetting zeer sterk met de temperatuur. Het zal dus van de snelheid van warmtetoever afhangen of en bij welke temperatuur stilstand zal verkregen worden. Dat deze stilstand mogelijk is blijkt uit de volgende overwegingen:

Voor het constant blijven der temperatuur is noodig, dat de warmtetoever per minuut gelijk zij aan de warmte, welke bij die temperatuur per minuut voor de omzetting vereischt wordt. Is dus de omzettingswarmte der geheele massa q calorien en is bij die temperatuur de omzetting per minuut x ‰, dan zijn $\frac{x}{100} q$ calorien noodig en moeten dus ook zooveel per minuut worden toegevoerd. Indien bij eene bepaalde inrichting van het bad enz., de stijging per minuut dt° , en de soortelijke warmte van de geheele massa C is, dan worden toegevoerd Cdt calorien en moet dus

$$\frac{x}{100} q = cdt.$$

$$dt = \frac{q}{100 c} x$$

Indien men de kleine variaties van q en c met de temperatuur verwaarloost, is $\frac{q}{100 c}$ constant en $dt = K x$.

Onderstel nu, dat tengevolge van ons onbekende omstandigheden de stof bij den eenen onderzoeker omslaat bij t_1° , en bij den anderen bij t_2° , dan zullen toch beiden een temperatuurstilstand kunnen verkrijgen door regeling van den warmtetoever. Immers, als t_2 grooter is dan t_1 , zal x ook bij den tweeden onderzoeker grooter zijn; hij behoeft dus slechts zijn warmte sneller toe te voeren, om te maken dat toch $dt = K x$.

Voor den stilstand van den thermometer komt alles aan op de geschikte keuze van dt , welke afhangen zal zoowel van het buitenbad als van de gemakkelijheid, waarmee de warmte van hier naar de stof wordt gevoerd. Indien het dus blijkt, dat in weerwil van de omzetting de temperatuur voortdurend stijgt, dan is de warmtetoever te sterk. Door vermindering van den warmtetoever is dan stilstand van den thermometer te verkrijgen.

Daar dit nu nog bij allerlei temperaturen kan plaats vinden; zal de overgangstemperatuur het meest benaderd worden, wanneer men die bepaalt bij minimum-warmtetoever. Het spreekt van zelf, dat het alleen mogelijk wordt die temperatuur scherp te benaderen, indien bij die temperatuur de snelheid van omzetting nog niet te klein is.

DEFINITIEVE PROEVEN.

In aansluiting aan deze theoretische beschouwingen is het duidelijk, dat bij de vermelde voorloopige proeven de warmtetoever te snel was.

Dit wordt voornamelijk veroorzaakt door te groot verschil in temperatuur tusschen de kokende vloeistof en het overgangspunt, terwijl ook de wijze, waarop die warmte de stof bereikt van invloed is. Ik heb daarom in de eerste plaats de kokende vloeistof vervangen door een oliebad van constante temperatuur, daar dit naar gelang der omstandigheden te regelen is, en verder

het buisje met de stof in een wijdere buis geplaatst, en daarna pas in het toestel, dat ook voor smeltpunt-bepalingen gebruikt is. Zooals uit de cijfers blijken zal, is nu niet alleen bij de zuivere stof, maar zelfs bij de mengkristallen een constant blijven der temperatuur geconstateerd.

I. Zuiver AgNO_3 met parafineolie, in dubbele buis, stijgend in een oliebad van 165° .			II. Zuiver AgNO_3 , zonder parafineolie, in dubbele buis, stijgend in een oliebad van $168,5^\circ$.			III. Zuiver AgNO_3 , zonder parafineolie, in dubbele buis, stijgend in een oliebad van 165° .		
Temp.	Tijd in min. en sec.	Diff. per 1° .	Temp.	Tijd in min. en sec.	Diff. per 1° .	Temp.	Tijd in min. en sec.	Diff. per 1° .
	m. s.			m. s.			m. s.	
148	0 0	15.5	150	0 0	13.5	150	0 0	17
150	0 31	17.5	152	0 27	16	153	0 51	25
152	1 6	22	153	0 43	16.5	157	2 31	30
154	1 50	24	155	1 16	20.5	159	3 31	43.5
156	2 38	29.5	157	1 57	21.5	159.8	4 6	70
158	3 37	38	159	2 40	37.5	160	4 20	900
159.4	4 30	87	159.8	3 10	100	160.2	7 20	125
159.8	5 5	87.5	160	3 30	47.5	160.4	7 45	210
160	8 0	120	160.2	5 5	65	160.6	8 27	150
161	10 0	60	161	5 57	31	160.8	9 57	65
162	11 0		162	6 28		161	10 10	
Overgangstemperatuur $159^\circ.8$.			Overgangstemperatuur 160° .			Overgangstemperatuur 160° .		

Het dichtst bij de juiste overgangstemperatuur ligt $159,8^\circ$. Door vergelijking van proef II en proef III zien wij, dat bij een temperatuur van 165° van het oliebad de warmtetoever onder deze omstandigheden beter is dan bij $168,5^\circ$. Door vergelijking van proef I en III blijkt de invloed der parafineolie niet zoo heel groot te zijn.

IV. Gestold mengsel van 1,07 % NaNO ₃ , met parafineolie, in dubbele buis, stijgend in een oliebad van 161°.			V. Gestold mengsel van 2,45 % NaNO ₃ , met parafineolie, in dubbele buis, stijgend in een oliebad van 156,5°.		
Temp.	Tijd in min. en sec.	Diff. per 1°.	Temp.	Tijd in min. en sec.	Diff. per 1°.
	m. s.			m. s.	
148	0 0	16	144	0 0	20
146	0 47	20	145	0 20	26
149	1 47	25	146	0 46	29
151	2 38	29	147	1 15	47
152	3 7	29	148	2 2	98
153	3 36	34	149	3 40	75
154	4 10	725	150	4 55	60
154.2	6 35	75	151	5 55	55
155	7 35		152	6 50	

Overgangstemperatuur 154.°2

Overgangstemp. 148° à 149°.

Proeven met 5 % gaven eenige indicatie voor eene vertraging van den thermometer bij ongeveer 137° à 138°. De later door den dilatometer gevonden waarden bevestigen dit. Alleen door geringe bijmenging van NaNO₃ is dus met behulp der thermische methode eenige uitkomst verkregen.

OVERZICHT.

Mol. % NaNO ₃	Overgangspunt bij stijgende temperatuur waargenomen.
0	159.8
1.07	154.2
3.45	148 à 149.

C. DILATOMETRISCHE METHODE.

Deze berust op de uitzetting, welke de stof ondergaat, wanneer zij van de eene modificatie in de andere overgaat.

Uit zijne oplosbaarheidsbepalingen vindt Retgers ¹⁾ bij gewone temperatuur voor het specifiek gewicht van rhombisch AgNO₃ 4.35 en voor dat van de bij die temperatuur labiele hexagonale modificatie 4.19. Het is wel aantemenen, dat deze getallen bij

¹⁾ Zeitsch. für Ph. Chem. IV. 604.

stijging der temperatuur niet veel wijziging ondergaan ten opzichte van elkander.

Bij de overgangstemperatuur moet derhalve bij warmtetoevoer eene uitzetting worden waargenomen, zoowel bij zuiver AgNO_3 als bij zijne mengkristallen.

Zoals bij de bespreking der thermische methode is meegedeeld, tasten de meeste vloeistoffen, die hier in aanmerking komen omdat zij het AgNO_3 niet of in geringe mate oplossen, en boven 160° koken, het zilvernitraat in hooge mate aan. Voor de thermische methode was parafineolie nog wel te gebruiken; bij de dilatometrische proeven met deze vloeistof begon evenwel bij 120° à 130° eene gasontwikkeling, die bij stijgende temperatuur steeds sterker werd. Blijkbaar nitreert het AgNO_3 de parafineolie. Ik moest dus naar eene andere vloeistof omzien.

Onder vele andere scheen xylol een der meest geschikte te zijn. Wel is waar ligt het kookpunt van xylol beneden 160° , maar ik was van plan den dilatometer dicht te smelten. Doch ook hier trad bij dezelfde temperatuur ontleding in. Ik wendde mij toen tot eene vloeistof, die reeds genitreerd was en koos nitrobenzol; doch hier was de ontleding, zool niet zoo hevig, dan toch te veel om de proeven te nemen.

Ten einde raad nam ik mijn toevlucht tot een luchtdilatometer. Voor zoover mij bekend is hiervan nog nooit gebruik gemaakt.

Hoewel wegens de groote uitzetting van lucht eene zoodanige vorm van dilatometer minder geschikt is om overgangspunten te zoeken, wier ligging onbekend is, is zij gebleken met zeer groote scherpte hunne ligging te kunnen aangeven, als die ten naastebij bekend is.

Het reservoir werd zooveel mogelijk met stof gevuld om de hoeveelheid afgesloten lucht zoo gering mogelijk te maken en eene zoo groot mogelijke uitzetting der stof te verkrijgen. Het is een vereischte de stof zoo zorgvuldig mogelijk te drogen, opdat de spanning van den waterdamp bij verschillende temperaturen geen stoornis veroorzake. De capillair had eene lengte van 150 cM. en was onmiddellijk boven het bad horizontaal gebogen. Ik verhitte de dilatometers eenigen tijd bij 170° , bracht dan met een zeer nauwen capillair een kolommetje kwik in den capillair van den dilatometer en koelde daarna af tot 120° .

Door eenigen tijd op deze temperatuur te laten, kon ik verwachten, dat de omzetting in de rhombische modificatie had plaats gegrepen.

Is de proef afgevoerd en wil men haar later weer herhalen, dan dient het kwik verwijderd te worden. Dit geschiedt op de meest praktische wijze door verbinding van den capillair met de luchtpomp.

I. GESTOLD MENGSEL VAN 4,15 % MOLECULEN NaNO_3 , FIJN GEPOEDERD.

Tijd.	Temperatuur van het bad.	Stand Hg kolom.
	130	96,3
11 uur 30 min.	133,4	99,9
12 " 30 "	138	105,1
1 " 30 "	138,4	105,65
2 " 30 "	139	106,2
3 " 30 "	140	108,1
4 " 30 "	141,5	109,9
5 " 30 "	144	112,8
8 " 30 "	150	119,6

Maakt men eene graphische voorstelling van het verband tusschen volume en temperatuur, dan blijkt daaruit zeer duidelijk, dat eene bijzondere uitzetting tusschen 139° — 140° plaats heeft. De lange tijd, die besteed is om dat traject afteleggen, maakt het dus zeer waarschijnlijk, dat de kristallen van 4,15 % geen grooter temperatuurinterval dan 1° noodig hebben om geheel omteslaan.

II. GESTOLD MENGSEL VAN 6 % MOLECULEN NaNO_3 , FIJN GEPOEDERD.

Tijd.	Temperatuur van het bad.	Stand Hg kolom.
	130	92,1
11 uur 30 min.	133,4	100,5
12 " 30 "	138	110,0
1 " 30 "	138,4	112,8
2 " 30 "	139	114,3
3 " 30 "	140	116,5
4 " 30 "	141,5	120,1
5 " 30 "	144	125,0
8 " 30 "	159	138,2

Uit de graphische voorstelling blijkt de overgangstemperatuur te liggen bij 138° Cels.

Ditmaal vond de uitzetting plaats over zeer kort temperatuursverloop. Hetzelfde werd geconstateerd bij 5% en 9% moleculen mengkristallen, terwijl ook bij deze beide 138° als overgangstemperatuur gevonden werd. (punten 26 en 28 in fig. 5).

Hieruit volgt, dat bij deze concentraties reeds de temperatuur T^1 bereikt was (fig. 4 en 5), waarbij alle concentraties boven die van f worden omgezet.

Vatten wij nu de bepalingen van de vorige methoden saam, dan krijgen we de volgende tabel:

Punten in fig. 5.	Mol. proc. NaNO_3 .	Temperatuur.
22 (h)	0	159.8
23	1.07	154.2
24	2.45	148
25	4.15	139 - 140
f	4.5	138

Dit laatste punt, het punt f, wordt verkregen door de vorige punten te vereenigen tot de lijn h. 22, 23, 24 en het snijpunt met de horizontale lijn van 138° te bepalen.

De lijn hi valt blijkens de proef met 4.15% zoo dicht onder hf, dat de samenstelling van het punt i zeker niet meer dan enkele tienden % van f verschilt.

Eindelijk is nog beproefd zoo mogelijk de samenstelling van het punt g te bepalen. Het bleek echter, dat reeds bij mengkristallen met 20% NaNO_3 nog slechts eene flauwe uitzetting als indicator der omzetting viel waar te nemen. (punt 29 in fig. 5). Het is langs dezen weg stellig niet mogelijk de samenstelling van het punt g te benaderen.

d OPLOSBAARHEIDSBEPALINGEN.

Leert men door de drie voorafgaande methoden vinden de verschillende temperaturen, bij welke een mengkristal of een der mengkristallen uit een complex omslaat in mengkristallen van andere modificatie, de oplosbaarheidsbepalingen kunnen dienen om te leeren kennen, welke twee typen mengkristallen bij een zelfde temperatuur naast elkander kunnen bestaan en wat hunne

samenstelling is. Zij kunnen dit alleen doen onder voorwaarde, dat het gebruikte oplosmiddel in de samenstelling der mengkristallen niet intreedt. Geven dus de eerste drie methoden ons in de figuur 5 punten in een verticale lijn gelegen, hier zullen we telkens bij elke temperatuur vinden twee in een horizontale lijn gelegen punten.

Door Retgers ¹⁾ zijn reeds oplosbaarheidsbepalingen bij gewone temperatuur gedaan. De juiste temperatuur wordt niet aangegeven. Hij vestigt er reeds de aandacht op, dat de concentratie van de oplossing en die der kristallen verschillend is. Hij vond, dat uit verzadigde oplossingen van verschillende concentraties aan NaNO_3 en AgNO_3 zich afzetten kristallen van twee verschillende kristalvormen. Uit Na-rijke oplossingen zetten zich af rhomboëders. Dit zijn mengkristallen van het stabiele hexagonale NaNO_3 met het labiele hexagonale AgNO_3 , in verschillende verhoudingen. We moeten dit zoo opvatten, dat het bij die temperatuur waarschijnlijk onbestaanbare AgNO_3 door de tegenwoordigheid van het hexagonale NaNO_3 stabiel wordt. Uit de zeer zilverrijke oplossingen zetten zich af vlakke tafeltjes van rhombische gedaante. Dit zijn mengkristallen van het stabiele rhombische NaNO_3 , in verschillende verhoudingen. Het is daarom nog niet noodzakelijk, dat NaNO_3 op zich zelf in rhombischen vorm kan optreden, zooals ik dan ook niet heb kunnen vinden met dilatometrische proeven.

Uit de middelste oplossingen zetten zich beide kristaltypen af en wel is hier de samenstelling van de rhombische kristallen 99,2 % AgNO_3 en 0,8 % NaNO_3 ; van de hexagonale 52,5 % AgNO_3 en 47,5 % NaNO_3 (alles uitgedrukt in gewichtsprocenten).

Retgers stelt voor dit beknopt aldus te schrijven:

(Hexag.) 52,5 % AgNO_3 — NaNO_3 . 0,8 % (Rhomb.) Tusschen 0,8 en 47,5 % NaNO_3 zijn dus bij gewone temperatuur geen mengkristallen bestaanbaar, maar heeft er plaats eene splitsing in bovenvermelde typen.

Ik moet hier even op eene onjuistheid van Retgers wijzen. De rhomboëdrische mengkristallen zijn helder, als ze zich in het donker gevormd hebben, maar worden in het zonlicht melkwit en troebel. Retgers wil dit toeschrijven aan den overgang van het labiele hexagonale AgNO_3 in de stabiele rhombische modificatie.

¹⁾ Zeitschr. für Ph. Chem. IV 599.

Dit is natuurlijk onjuist. Trouwens het bleek mij, dat dit verschijnsel zich ook voordoet bij kristallen van AgNO_3 zelf.

Om nog een paar punten van de figuur te bepalen heb ik oplosbaarheidsbepalingen bij 25° en 50° verricht. Het doel der oplosbaarheidsbepalingen is het verkrijgen der twee coëxisterende kristaltypen. Het is dus noodig eene oplossing te verkrijgen, waar beide te zamen uitkristalliseeren.

Om deze vloeistof te verkrijgen is de kortste weg, geleidelijk eerst de oplosbaarheidslijn te zoeken, en daardoor het punt waar deze een knik vertoont. Daarna kan men eerst met succes goede oplossingen bereiden.

Water is in ons geval als oplosmiddel minder practisch, aangezien het AgNO_3 zoo verbazend sterk oplost. Kremers ¹⁾ geeft op, dat bij $19^\circ,5$ in 1 gram water 2,28 gr. AgNO_3 oplossen, bij 100° reeds 11,11 gram. Ook van NaNO_3 is de oplosbaarheid vrij aanzienlijk. Voor verzameling en reiniging der kristallen is eene dergelijk geconcentreerde oplossing niet wenschelijk.

In alcohol is de oplosbaarheid geringer. In alcohol van ongeveer 90% vond ik bij 25° op de 100 gram oplossing 6,164 AgNO_3 ; en id. 0,709 gr. NaNO_3 . Dit laatste is te weinig.

In alcohol van 0,945 S. G (bij 20°) vond ik bij 25° (op 100 gr. oplossing telkens) 47,323 gr. AgNO_3 ; en idem 26,770 gr. NaNO_3 . Deze is gekozen.

Bij 50° zou dezelfde alcohol evenwel te veel opgelost hebben en werd daarom gekozen alcohol van 0,859 S. G (bij 17°), waarin op 100 gram totaal zich bevinden 29,78 gr. AgNO_3 ; en idem 8,54 gr. NaNO_3 .

De oplosbaarheidsbepalingen geschieden op de bekende wijze. Bijzonderheden deden zich niet voor. De stoffen losten vlug bij het kookpunt van den alcohol op. Na een paar uur in den thermostaat gedraaid te hebben, was het evenwicht ingetreden, voor alle zekerheid evenwel werden de fleschjes gewoonlijk 12 uur erin gelaten. De analyse der vloeistof geschiedde door weging van een afgepipetteerde hoeveelheid, drogen bij 100° , en bepaling van het Ag-gehalte door te titreeren met KCNS. Aldus komt men te weten hoeveel gram AgNO_3 en NaNO_3 op 100 gram oplossing zich bevinden.

¹⁾ Pogg. Ann. 92. 499. 1854.

Hierna werd de boven de kristallen staande vloeistof zooveel mogelijk afgepipetteerd, de kristallen snel op een zuigfilter gebracht (dat bij de proeven bij 50° door een waterbad van $\pm 55^\circ$ omgeven is) en even nagespoeld met denzelfden alcohol van dezelfde temperatuur. Na afdroging tusschen filtreerpapier, werden de kristallen bij 100° gedroogd en daarna geanalyseerd.

Aldus zijn verkregen de getallen der volgende twee tabellen.

OVERZICHT DER RESULTATEN BIJ 25°.

Punten in fig. 8.	In de vloeistof bevindt zich op 100 gram oplossing.		% NaNO ₃ in het opgeloste zoutmengsel.	Punten in fig. 8.	Uit vnd. vloeistoffen kristalliseeren volgende mengkristallen.	
	AgNO ₃ .	NaNO ₃			gew. % AgNO ₃ .	gew. % NaNO ₃ .
C	47.323	0	0	A	100	0
2	44.01	8.78	16.6	II	99.1	0.9
3	36.78	20.42	35.7	III	42.9	57.1
4	29.97	23.2	43.7	IV	33.6	66.4
5	24.56	24.82	50.3	V	27.6	72.4
6	8.02	26.41	76.7	VI	9.9	90.1
D	0	26.77	100	B	0	100

OVERZICHT DER RESULTATEN BIJ 50°.

Punten in fig. 9.	In de vloeistof bevindt zich op 100 gram totaal		% NaNO ₃ in het opgeloste zoutmengsel.	Punten in fig. 9.	Uit vnd. vloeistoffen kristalliseeren volgende mengkristallen.	
	AgNO ₃ .	NaNO ₃ .			gew. % AgNO ₃ .	gew. % NaNO ₃ .
C	29.78	0	0	A	100	0
2	27.9	2.5	8.3	II	99.5	0.5
3	26.4	4.2	13.7	III	99.3	0.7
4	23.0	6.3	21.5	IV	42.9	57.1
5	18.3	7.1	28.0	V	31	69
6	9.5	8.3	46.6	VI	17.5	82.5
D	0	8.54	100	B	0	100

Al deze uitkomsten zijn in gewichtsprocenten uitgedrukt.

Door deze uitkomsten graphisch voor te stellen, verkrijgen we in fig. 8 en in fig. 9 reeds de lijn C2 en D6543. Elk punt der eerste lijn stelt voor eene verzadigde oplossing van Ag-Na NO_3 (door dat punt wordt aangewezen hoeveel van elk op 100 gram totaal voorkomen); en deze is in evenwicht met mengkristallen van het zilvertype. Elk punt der tweede lijn stelt voor eene verzadigde oplossing in evenwicht met mengkristallen van het Na-type.

Ten einde nu de vloeistof te vinden, welke met beide typen in evenwicht is, heb ik door verlenging der lijn C2 en D6543, ten naaste bij het punt E geconstrueerd; de punten G en F waren door Retgers bij gewone temperatuur bepaald en deze waarden zullen hier ten naastebij goed zijn. Het is dus vrij gemakkelijk om een punt in den driehoek EGF te nemen. Uit eene oplossing, wier samenstelling door een punt in den driehoek wordt aangewezen, kristalliseeren beide typen van kristallen; en welk punt men ook neemt, de eindvloeistof is steeds E. Het punt E wordt dus gevonden door eenige vloeistoffen te nemen, die waarschijnlijk in den Δ liggen en de eindvloeistoffen te analyseeren. Deze moeten dezelfde zijn, niettegenstaande de kristallen zeer uiteenloopen. Ik heb dan ook, zoowel bij 25° als bij 50° drie vloeistoffen verkregen, welke alle drie dezelfde analyse voor de vloeistof gaven (E), terwijl toch de totaal analyse der mengkristallen drie gansch verschillende waarden opleverde.

Ten einde nu de samenstelling der coëxisterende mengkristallen te leeren kennen, heb ik eerst getracht de tweeërlei kristallen, die zich gevormd hadden in vloeistoffen E, te scheiden. Door Retgers is hiervoor aangewezen joodmethyleen, hetwelk een S.G. bezit tusschen dat der twee typen in. Hierbij onderzocht ik moeilijkheden. De goed fijngewreven kristallen werden in joodmethyleen gebracht, maar bij herhaalde analyses bleek in de bovenste kristallen stukjes te blijven hangen zwaarder dan het joodmethyleen en omgekeerd werden lichtere stukjes meegeleurd. Wrijft men de kristallen niet fijn, dan loopt men gevaar in plaats van afzonderlijke kristallen dooreengegroeide kristallen der beide typen te verkrijgen. Ik ben toen anders te werk gegaan. Ik heb bereid twee oplossingen, binnen den Δ gelegen, de eene

nabij de lijn GE, de andere bij de lijn FE. Ik liet toen deze 2 vloeistoffen uitkristalliseeren zonder te schudden, ten einde van de beide kristaltypen groote kristallen te verkrijgen. Deze werden dan, na op de beschreven wijze afgezonderd te zijn, onder de microscoop uitgezocht. De rhombische tafeltjes waren duidelijk van de kubi te onderscheiden en bovendien te herkennen in gepolariseerd licht. De beste stukjes werden uitgezocht. De eene hoeveelheid leverde het materiaal voor de kennis van het punt G; de andere voor die van F.

De beide tabellen op blz. 39 zijn nu aan te vullen met volgende gegevens:

Bij 25°.

Punten in fig. 8.	Samenstelling der vloeistof E in 100 gr. oplossing.		% NaNO ₃ in het opgeloste zoutmengsel.	Punten in fig. 8.	Coëx. mengkristallen in gewichtsprocent.	
E	AgNO ₃	NaNO ₃	27,4	F	AgNO ₃	NaNO ₃
	40,58	15,30		G	53,5	46,5
					99,02	0,98

Bij 50°.

Punten in fig. 9.	Samenstelling der vloeistof E in 100 gr. oplossing.		% NaNO ₃ in het opgeloste zoutmengsel.	Punten in fig. 9.	Coëx. mengkristallen in gewichtsprocent.	
D	AgNO ₃	NaNO ₃	18,8	F	AgNO ₃	NaNO ₃
	25,15	5,81		G	55,1	44,9
					98,88	1,12

De figuren 8 en 9 stemmen hierin overeen, dat in de mengkristallen van het Na-type de verhouding $\frac{\text{Na}}{\text{Ag} + \text{Na}}$ grooter is dan die in de vloeistof, waarmee ze coëxsteeren, terwijl bij de mengkristallen van het Ag-type deze verhouding kleiner is dan in de oplossing.

Derhalve is ook in de oplossing E, die met kristallen van beider type coëxisteert, deze verhouding inliggende tusschen die verhouding in de kristallen.

In de figuren 8 en 9 wil dit zeggen, dat OE ligt tusschen OF en OG.

Duidelijker wordt dit nog, wanneer het verband tusschen het percentage NaNO_3 in het zoutmengsel en in de mengkristallen afzonderlijk graphisch wordt voorgesteld, zooals in fig. 10 voor 25° is gedaan.

OVERZICHT DER RESULTATEN.

Punt.	Gewone Temp. (Retgers).	25° .	50° .
F.	64,4 mol. $\%$ Na 35,6 mol. $\%$ Ag.	63,5 mol. $\%$ Na 36,5 mol. $\%$ Ag.	62 mol. $\%$ Na 38 mol. $\%$ Ag.
G.	1,6 mol. $\%$ Na 98,4 mol. $\%$ Ag.	1,8 mol. $\%$ Na 98,2 mol. $\%$ Ag.	2,2 mol. $\%$ Na 97,8 mol. $\%$ Ag.

Zetten we deze gegevens in figuur 5 uit, dan leveren de samenstelling der Ag-rijke kristallen ons punten van lijn ik. Daar het punt bij 138° vrij zeker is, is de algemeen ligging dezer lijn voldoende bekend.

De Na-rijke mengkristallen leveren ons punten van de lijn gl. Het punt g is echter niet bekend. Het eenige, wat we kunnen zeggen is, dat lg en eg elkander zoo moeten ontmoeten, dat beide bij verdere doortrekking in het ontmenggebied vallen; derhalve zal lg naar boven toe iets ombuigen. De grens van 50% mol. NaNO_3 (g) is dus vrij ruw.

Van de lijnen fd en ge is geen enkel tusschenliggend punt bekend.

Indien, gelijk we meenden te mogen besluiten, bij NaNO_3 bij lage temperatuur geen omzet plaats vindt in eene andere modificatie, zullen de lijnen ik en gl ten einde toe doorloopen naar lager temperatuur en dus links van ik het gebied der α kristallen en rechts van gl dat der α' -kristallen zich ongestoord uitstrekken.

HOOFDSTUK III.

TOEPASSING DER WETTEN VAN DE VERDUNDE OPLOSSINGEN.

De vraag rijst ten slotte in hoeverre de verkregen gegevens zoowel voor smelt- als overgangsverschijselen gelegenheid geven om de wetten der verdunde oplossingen toetepassen.

Deze toepassing zou dan kunnen geschieden op het begin der lijnen ac en ad; bc en be; en hf en hi. (fig. 4 en fig. 5.)

De in dit proefschrift vermelde proeven zijn evenwel voor dit doel weinig geschikt. Om een nauwkeurige kennis van het begin van bovengenoemde lijnen was het mij niet te doen; dit zou eene bepaalde studie vereischen.

Ik kan dus mijne resultaten niet gebruiken als eene bevestiging van bovengenoemde wetten, maar wil omgekeerd, van die wetten uitgaande, eenige opmerkingen maken.

Het meest geschikt lijkt mij dit te doen aan de hand van een door Rothmund ¹⁾ onlangs afgeleide betrekking voor twee phasen, wanneer in beide het bijmengsel overgaat.

$$t_0 - t_1 = \frac{RT^2}{Q} (c_2 - c_1)$$

1^o. Nu met zekerheid aangetoond is, dat Kaliumnitraat en Natriumnitraat mengkristallen vormen, is het duidelijk, dat Carvelh ²⁾ ten onrechte toepast de formule $E = \frac{0,02 T^2}{W}$, ten einde nategaan of deze zouten elkanders smeltpunt verlagen overeenkomstig de algemeene wetten. Zijne verdere

¹⁾ Zeitsch. f. Ph. Chem. XXIV 710.

²⁾ Z. Ph. Chemistry. 2. 223.

- conclusies, dat het moleculair gewicht van KNO_3 in gesmolten NaNO_3 en omgekeerd, lager is dan in andere oplosmiddelen, worden dus ook ten onrechte getrokken.
- 2°. Aangezien de smeltwarmte van NaNO_3 bekend is, kan berekend worden, welke smeltpuntsverlaging behoort bij zekere dc. Deze dt en die welke uit fig. 5 voor bovengenoemde dc is af te leiden, leveren het materiaal om den moleculair toestand na te gaan van gesmolten AgNO_3 in gesmolten NaNO_3 . Maar de uit de figuur af te leiden waarde voor dt bij een bepaalde dc (of omgekeerd) is zeer willekeurig. Door de lijnen be en bc aan het einde wat meer of minder gebogen te trekken, worden betrekkelijk ver uiteenloopende waarden gevonden. Een van eene toepassing der formule voor de punten 11 en 19 (fig. 5) kan m. i. geen sprake zijn; de oplossing is hier te geconcentreerd.
 - 3°. De smeltwarmte van AgNO_3 is onbekend. Alleen valt nog te constateeren, dat in de formule van Rothmund voor de stukken ac en ad zoowel dt als de negatief zijn. De formule blijft dus onveranderd doorgaan.
 - 4°. De loop der lijnen hi en hf is te slecht bekend om hieruit de omzettingwarmte van rhombisch in hexagonaal AgNO_3 te berekenen. Toch kunnen we wel zeggen, dat deze Q klein moet zijn. Immers, indien toch dt groot is, niettegenstaande een kleine waarde van $C_2 - C_1$, is dit wel een sterk bewijs, dat Q klein moet zijn. Dit klopt ook met de ervaringen, opgedaan bij de thermische bepalingen van het overgangspunt.
-

OVERZICHT DER UITKOMSTEN.

- 1°. De stol- en overgangsverschijnselen, die met behulp der grafische voorstelling van de potentiaal, voor de beide hier behandelde stelsels van twee stoffen theoretisch konden worden afgeleid, zijn door de proef volkomen bevestigd.
 - 2°. Het stelsel KNO_3 — NaNO_3 behoort tot het door Van Eijk behandelde type. Hier bezit evenwel slechts een der componenten een overgangspunt.
 - 3°. Het stelsel AgNO_3 — NaNO_3 behoort tot het type, waarbij ontmenging optreedt. De smeltlijn stijgt voortdurend, beginnende bij het smeltpunt van AgNO_3 ($208^\circ,6$) tot het smeltpunt van NaNO_3 (308°). De overgangstemperatuur ligt bij $217^\circ,2$; de smeltlijn vertoont hier een knik.
Bij deze temperatuur coëxisteert een vloeistof van $19,5\%$ mol. NaNO_3 met twee vaste fasen, successievelijk van 26% mol. NaNO_3 en 38% mol. NaNO_3 .
 - 4°. Bij $159^\circ,8$ heeft plaats een overgang van de rhombische modificatie van AgNO_3 in de hexagonale.
Door toevoeging van weinig NaNO_3 wordt dit overgangspunt sterk verlaagd; er is een zeer klein verschil tusschen de concentraties van de beide coëxisterende soorten mengkristallen. De daling heeft plaats tot 138° . Bij deze temperatuur coëxisteeën drie soorten van mengkristallen, successievelijk bevattende 4% , $4,15\%$ en 50% mol. NaNO_3 .
Een overgangspunt van AgNO_3 bij 58° is niet geconstateerd.
 - 5°. Van NaNO_3 is geen overgangspunt gevonden tusschen -50° en $+270^\circ$.
-

STELLINGEN.

I.

De onderzoekingen van Étard (Ann. de chem. et phys. 1894) omtrent verzadigde oplossingen zijn onbetrouwbaar.

II.

Carveth (Z. Ph. Chemistry. 2. 228) trekt ten onrechte de conclusie, dat some inorganic salts, when dissolved in others show a molecular weight lower than that obtained by the use of other solvents.

III.

De temperaturen $159^{\circ},2$ waar beneden de rhombische en $159^{\circ},7$, waar boven de hexagonale modificatie van zilvernitraat stabiel zou zijn (Schwarz, Gekr. Preisschrift), zijn toevallige.

IV.

Het begrip Lösungstension, in den zin waarin Nernst dit gebruikt (Theor. chemie), is in strijd met onze opvatting over osmotische drukverschijnselen.

V.

Het is onjuist, dat de osmotische druk den binnendruk tegenwerkt. (Ostwald, Lehrbuch der Allgem. Chemie. I 673).

VI.

De gronden, waarop Poynting, Planck en Ostwald een continuen overgang vloeibaar — gekristalliseerd aannemen, worden door Tammann onvoldoende weerlegd.

VII.

Het is onwaarschijnlijk, dat er een metastabiele grens voor verzadigde oplossingen zou bestaan.

VIII.

Het gebruik van het woord labiel, waar bedoeld wordt een evenwicht van geringe stabiliteit, is af te keuren.

IX.

Een gebied van valsche evenwichten bestaat niet.

X.

Het is het meest waarschijnlijk, dat zoogenaamde „Kolloidale Oplossingen” op de grens staan van homogene en heterogene systemen.

XI.

Organische halogeenvverbindingen zijn eenigszins gedissocieerd.

XII.

Tannine is geen chemisch individu.

XIII.

De voorstelling, die Wallach (Liebigs Ann. 184. 6) geeft van de inwerking van PCl_5 op oxamethaan, is niet volledig.

XIV.

Rietsuiker is een zuur.

XV.

In vele gevallen is langs zuiver chemischen weg alleen niet uit te maken, met welken desmotropen-vorm van een tautomeriseerbaar lichaam men te maken heeft.

XVI.

De theorie van Wislicenus over de vrije draaiing om de verbindings-as van twee Koolstofatomen wordt door de feiten gelogenstraft.

XVII.

Het door Retgers ontworpen systeem der elementen verdient de voorkeur boven dat van V. Meyer.

XVIII.

Zonder onderzoek naar de plaatselijke gesteldheid der prise d'eau kan geen oordeel over de hygiënische waarde van drinkwater worden uitgesproken. •

XIX.

Het cijfer 19, dat bij de bepaling van het gehalte aan vluchtige vetzuren in boter door de Rijksproefstations aangenomen wordt, als grensgetal voor zuivere boter, moet beschouwd worden als een conventioneel cijfer.

XX.

De bepaling van K door overchloorzuur in plaats van met platinchloride, is aan te bevelen.

XXI.

Uit de door Kahlenberg en True genomen proeven omtrent de toxische werking van verschillende zuren (Botanical Gazette, Vol XXII No. 2) is niet met voldoende zekerheid de conclusie te trekken, dat deze werking slechts afhangt van het aantal H-ionen.

XXII.

Bij de bepaling van het HCN bij de prunaceae heeft Van de Ven (Dissertatie) de oplosbaarheid van AgCN in AgNO₃ en HNO₃ over het hoofd gezien.

XXIII.

De afschaffing van den suikeraccijns kan een krachtig middel worden tegen misbruik van alkohol.

XXIV.

Het verdient ten zeerste aanbeveling speciale ambtenaren, belast met gerechtelijk-chemische onderzoekingen van rijkswege aan te stellen. Hunne kundigheden moeten blijken door het afleggen van een speciaal voor dit doel ingesteld examen.

XXV.

De oprichting van rijkswege van abattoirs is zoowel uit een hygiënisch als uit een economisch oogpunt een dringende eisch des tijds.

