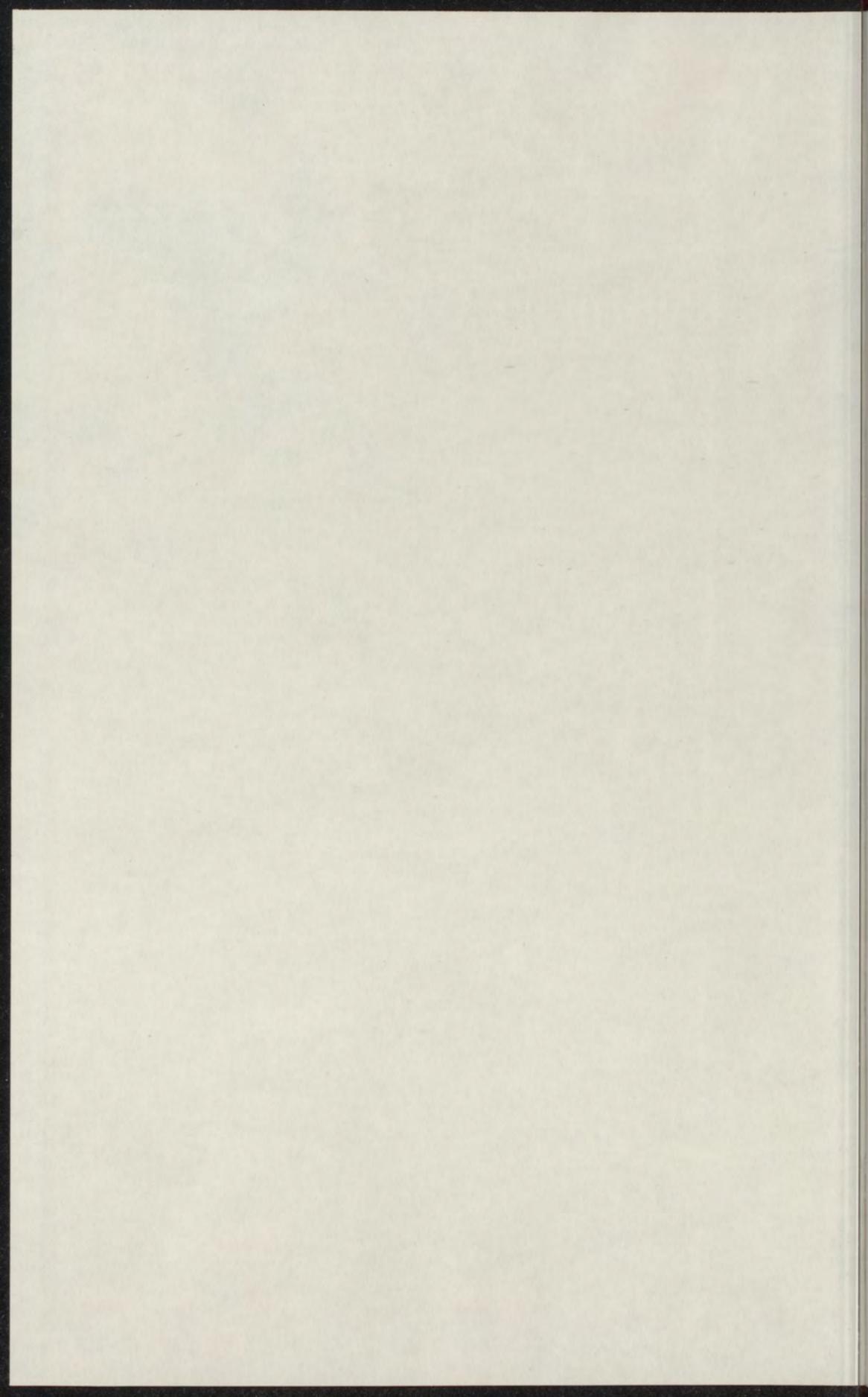


DISL
1910-23

REPORT OF THE
COMMISSIONERS OF THE
LAND OFFICE



8-
10-
12-
14-
16-
18-
20-
22-
24-
26-
28-
30-
32-
34-
36-
38-
40-
42-
44-
46-
48-
50-
52-
54-
56-
58-
60-
62-
64-
66-
68-
70-
72-
74-
76-
78-
80-
82-
84-
86-
88-
90-
92-
94-
96-
98-
100-
102-
104-
106-
108-
110-
112-
114-
116-
118-
120-
122-
124-
126-
128-
130-
132-
134-
136-
138-
140-
142-
144-
146-
148-
150-
152-
154-
156-
158-
160-
162-
164-
166-
168-
170-
172-
174-
176-
178-
180-
182-
184-
186-
188-
190-
192-
194-
196-
198-
200-

EVENWICHTEN IN QUATERNAIRE
SYSTEMEN WAARIN TWEE
VLOEISTOF-PHASEN OPTREDEN

PROEFSCHRIFT DOOR
A. J. C. DE WAAL

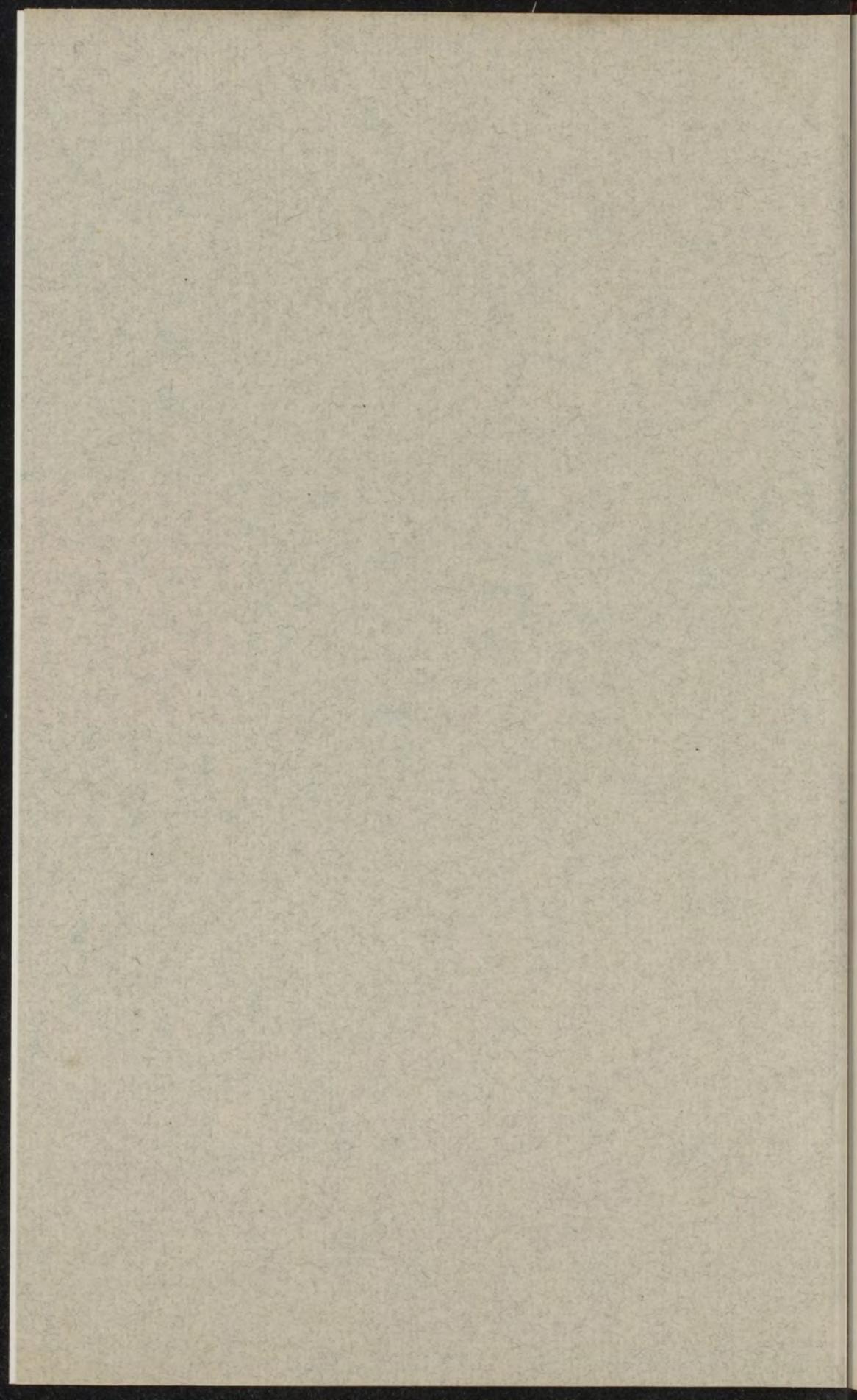
16-23



ROTTERDAM — MCMX — W. L. & J. BRUSSE

Diss Leiden

1910 nr 23



EVENWICHTEN IN QUATERNAIRE
SYSTEMEN WAARIN TWEE
VLOEISTOF-PHASEN OPTREDEN

PROEFSCHRIJF

VERVOLGINGS VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WETENSCHAP VAN DE
NATUURKUNDE, BEZONDERS IN DE
FYSICA, VERKRIJVENDE DEEL VAN DE
WETENSCHAPPELIJKE ACADEMIE VAN
AMSTERDAM, VOOR DE FACULTEIT DER
WETENSCHAPPEN, VAN DE UNIVERSITEIT
VAN AMSTERDAM.

EVENWICHTEN IN QUATERNAIRE SYSTEMEN
WAARIN TWEE VLOEISTOF-PHASEN OPTREDEN

PROEFSCHRIJF

WALKER TWO VIBERTOP BASKS OPTRODIX
CLAWBUTTER IN PHATERNALIK BYSTRMEN

38547

EVENWICHTEN IN QUATERNAIRE SYSTEMEN WAARIN TWEE VLOEISTOF-PHASEN OPTREDEN

PROEFSCHRIFT

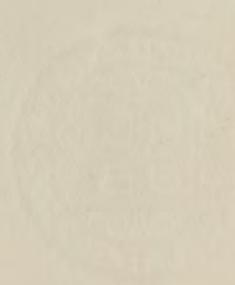
TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR-MAGNIFICUS DR. P. J. BLOK, HOOG-
LEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN
EN WIJSBEGEERTE, VOOR DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN
OP DINSDAG DEN ACHTSTEN NOVEMBER 1910,
DES NAMIDDAGS TE VIER UREN, DOOR
ANTONIUS JACOBUS CORNELIS DE WAAL
GEBOREN TE BATAVIA



ROTTERDAM — MCMX — W. L. & J. BRUSSE

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY



THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

AAN MIJNE MOEDER

DE NAGEDACHTENIS MIJNS VADERS

MIJNE VROUW

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

Bij het voltooiën van dit proefschrift betuig ik mijn dank aan de oud-hoogleraren, hoogleraren, lectoren en privaat-docenten aan de Leidsche Universiteit, wier onderwijs ik heb genoten.

Voor al U, Hooggeleerde SCHREINEMAKERS, hooggeachte Promotor, ben ik erkentelijk voor den steun dien ik zoowel bij de samenstelling van dit proefschrift en gedurende mijn assistentschap, als tijdens mijn overigen studietijd van U heb ondervonden.

I.

INLEIDING.

Het is een bekend feit, dat vele zouten bij het oplossen in mengsels van water en alcohol twee vloeistoflagen doen ontstaan. De soortelijk zwaardere, en daardoor onderste laag, bevat in den regel meer zout en water dan de andere, die het grootste alcoholgehalte heeft, en boven drijft.

In mengsels van water en aethylalkohol neemt men dit waar bij het oplossen van kali, natron, natriumphosphaat, kalium- en natriumcarbonaat, ammonium- natrium- magnesium- zink- en mangaansulfaat, aluin, kalium- en ammoniumnitraat, natrium- en kalium-sulfostibiaat en vele anderen.

Wanneer aan een ternair systeem water-alkohol-A een vierde stof B wordt toegevoegd, dan kan men de gevallen onderscheiden, die hieronder zijn aangegeven:

	1	2	3	4
Water-Alkohol-A . .	h	h	o	o
Water-Alkohol-B . .	h	h	h	o
Water-Alkohol-A-B . .	h	o	o	o

h beteekent dat de oplossing homogeen blijft, o dat zij zich in twee lagen ontmengt.

1. Van het eerste geval heeft prof. SCHREINEMAKERS ¹⁾ een aantal voorbeelden onderzocht. Een ander voorbeeld (het door mij onderzochte stelsel ammoniumsulfaat-ammoniumnitraat-

¹⁾ Zeitschr. f. phys. chem. 65, 553, 65, 586, 66, 687.
Evenwichten.

alkohol-water bij 0° , zal in het achtste hoofdstuk van dit proefschrift besproken worden.

2. Tot het tweede geval behoort het door prof. SCHREINEMAKERS ¹⁾ onderzochte stelsel lithiumsulfaat-ammoniumsulfaat-alkohol-water bij $6^{\circ}.5$.

3. Van het derde zijn meer voorbeelden te noemen, nl. het onder 2 genoemde stelsel bij 30° en 50° , en het stelsel ammoniumsulfaat-ammoniumchloride-alkohol-water bij 30° , (onderzocht door J. P. WIBAUT ²⁾). In het zevende hoofdstuk behandel ik als voorbeeld van het derde geval het door mij onderzochte stelsel water-alkohol-kaliumchloride-kaliumcarbonaat bij 30° , en in het achtste het stelsel water-alkohol-ammoniumsulfaat-ammoniumnitraat bij dezelfde temperatuur.

4. Een voorbeeld van het vierde geval is, voor zoover mij uit de literatuur bekend, nog niet onderzocht. Het door mij bij 30° onderzochte stelsel water-alkohol-kaliumhydroxyde-kaliumcarbonaat (hoofdstuk VI) behoort hiertoe, evenals het in hoofdstuk VIII besproken stelsel water-alkohol-ammoniumsulfaat-ammoniumnitraat bij 70° .

Er kunnen in een quaternair stelsel of één, of meer ontmengingsgebieden optreden, terwijl in 't laatste geval twee of meer gebieden tot één kunnen samenvloeien. Het bij drie temperaturen onderzochte stelsel water-alkohol- Li_2SO_4 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ³⁾ levert van dit ineenvloeien een goed voorbeeld. Bij 30° zijn er twee ontmengingsgebieden, die bij hogere temperatuur zich naar elkaar uitstrekken, en daarna samenvloeien. Bij 50° hebben zij zich vereenigd tot één binodaal vlak, dat door zijn vorm de wijze van ontstaan doet vermoeden. Het ontmengingsgebied in het quaternaire stelsel water-alkohol-KOH- K_2CO_3 bij 30° heeft een dergelijken vorm, waarom ik vermoed dat bij andere temperaturen ook in dit stelsel twee ontmengingsgebieden zullen optreden.

In onderstaand tabelletje zijn de drie genoemde gevallen als volgt aangeduid: Eén ontmengingsgebied door O; twee door OO; een door samenvloeiing ontstaan ontmengingsgebied door $\widetilde{\text{OO}}$. De niet onderzochte gevallen zijn door n aangegeven.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. chem., 59, 649:

²⁾ Chem. Weekblad 1909, No. 34.

³⁾ SCHREINEMAKERS Zeitschr. f. phys. Chem. 59. 641.

Temperatuur.		6°.5	30°.	50°.	70°.
1.	Water-alkohol-Li ₂ SO ₄ -(NH ₄) ₂ SO ₄	0	00	00	n
2.	" " KOH-K ₂ CO ₃	n	0	n	n
3.	" " KCl-K ₂ CO ₃	n	0	n	n
4.	" " NH ₄ Cl-(NH ₄) ₂ SO ₄	n	0	n	n
5.	" " NH ₄ NO ₃ -(NH ₄) ₂ SO ₄	n	0	n	00

In sommige gevallen is de invloed van de temperatuur op de ligging van een binodale lijn of binodaal vlak groot, zooals in het eerste en vijfde stelsel, soms ook gering, zooals in het ternaire stelsel water-alkohol-K₂CO₃. (Hoofdstuk VI B).

Men kan quaternaire (en ternaire) systemen ook onderscheiden naar het al of niet vormen van verbindingen door de componenten. In al de door mij onderzochte quaternaire stelsels treden naast de componenten slechts binaire verbindingen op, nl. de beide hydraten K₂CO₃ 1½ H₂O en KOH.2H₂O en de dubbelzouten: (NH₄)₂SO₄.2NH₄NO₃ en (NH₄)₂SO₄.3NH₄NO₃.

II.

METHODE VAN ONDERZOEK.

A. BEREIDING VAN DE OPLOSSINGEN IN EVENWICHT MET EEN OF MEER (VASTE OF VLOEIBARE) PHASEN.

Alle waarnemingen zijn verricht onder een druk, ongeveer gelijk aan dien van de atmosfeer. De invloed van den druk op de beschouwde evenwichten is volgens de theorie voor kleine drukverschillen in het algemeen gering. De samenstelling der door mij onderzochte vloeistoffen zal dus onder eigen dampdruk niet merkbaar verschillen van die onder dampkringsdruk.

De samenstelling van de, met andere fasen in evenwicht zijnde, vloeistoffen en vaste stoffen werd steeds door analyses vastgesteld. Alleen ter oriëntering maakte ik wel eens gebruik van de z.g. synthetische methode, die hierin bestaat, dat men afgewogen hoeveelheden der componenten bijeenvoegt, tot zich het gewenschte verschijnsel, bv. afscheiden van vast zout, of optreden van een tweede vloeibare fase voordoet.

Het evenwicht tusschen de fasen werd bereikt, door de componenten in stopfleschjes bijeen te voegen, en die bij

constante temperatuur te schudden. Deze temperatuur werd voor 30° en 70° door een toluol-regulator constant gehouden, bij 0° werd gezorgd, dat er steeds ijs in den thermostaat dreef.

Tusschen twee vloeistoffen stelt het evenwicht zich in den regel zeer spoedig in; het is voldoende ze gedurende een kwartier tot een half uur herhaaldelijk te schudden.

Evenwichten tusschen vloeistoffen en vaste stoffen stellen zich, vooral bij lagere temperatuur, langzamer in. Meestal verwarmde ik het complex eerst tot een hoogere temperatuur, dan die van het onderzoek, en liet dan, onder voortdurend schudden in den thermostaat, het evenwicht zich instellen. Zoo wordt de kans vermeden, dat de vloeistof onverzadigd blijft, maar het gevaar van oververzadiging treedt nu op. Beide fouten komen vooral bij ammoniumsulfaat en ook bij ammoniumnitraat gemakkelijk voor; ook zelfs nog bij hooge temperatuur (70°). In stelsels, waar ammoniumsulfaat in de vaste phase voorkwam, analyseerde ik dikwijls een proefje van de vloeistof, schudde nog eenigen tijd, en analyseerde weer, om te zien of er eenig verschil in samenstelling was.

Wanneer ik meende te mogen aannemen dat het evenwicht zich had ingesteld, liet ik de vaste phase bezinken, of de vloeistoflagen zich, door rustig staan in den thermostaat, ontmengen. Een voldoende hoeveelheid van de vloeistof, of van iedere vloeistoflaag afzonderlijk, werd onder de vereischte voorzorgen uit de schudflesch genomen en gewogen. De vaste phase werd, als ik haar samenstelling wilde kennen, grotendeels van vloeistof bevrijd en als z.g. *rest* gewogen. Vloeistof en rest werden daarna in water opgelost en geanalyseerd.

B. DE COMPONENTEN.

Kaliumhydroxyde was niet, zooals al de andere gebruikte stoffen, in den vereischten graad van zuiverheid in den handel. Het preparaat „pro analysi” bevat in den regel $\pm 2\%$ K_2CO_3 en 8 à 10 % water, wat doorgaans tot de qualiteit niet afdoet. Ik had echter ook carbonaat-vrije kali noodig, en moest die dus zelf maken. Eerst nadat ik met dit onderzoek gereed was voerden JORISSEN en FILIPPO ¹⁾ een electrolytische bereiding van carbonaat-vrije loog in, die ik in sommige gevallen had kunnen gebruiken, echter alleen wanneer 't watergehalte

¹⁾ Chemisch Weekblad 1909, No. 9.

van het complex vrij hoog mocht zijn. De bedoelde loog bevat nl. uit den aard der zaak veel water.

Om uit het carbonaat-houdende preparaat zuivere KOH te bereiden spoelde ik de stukjes kali met water af, het residu had dan wel een veel kleiner carbonaat-gehalte, maar het watergehalte werd op die manier te groot.

Ook heb ik veelal de stukjes kali met heeten sterken alkohol uitgetrokken, waarin het carbonaat practisch onoplosbaar is. De alcoholische kali werd dan in de schudflesch overgeperst door een heveltje dat van onder met een filtreerpapiertje was voorzien, om het zwevende carbonaat tegen te houden. Snel werkende kan men dit doen zonder dat 't papier scheurt of ondoordringbaar wordt. Bezwaren tegen deze methode zijn: 1°. KOH lost betrekkelijk weinig, en bovendien zeer langzaam, in alkohol op. 2°. De alkohol verharst sterk, vooral als men verwarmt, of den alkohol lang met KOH in aanraking laat, wat toch een van beiden gebeuren moet om de kali op te lossen.

Het beste is de bereiding van zuiver KOH uit metallisch kalium. Dit kalium moest eerst gereinigd worden. Het was onder paraffine-olie bewaard, de metaal-bolletjes waren geheel zwart, en moesten van die zwarte laag en de aanhangende olie gezuiverd worden. Na afvegen met filtreerpapier spoelde ik ze af met petroleum-aether, waaraan druppelsgewijze slappe alkohol werd toegevoegd. Onder waterstof-ontwikkeling komt dan de blanke oppervlakte van het metaal te voorschijn. Door afvegen met filtreerpapier en herhaald evacueeren werd dan de petroleum-aether verwijderd. Daarop ging het kalium in een schudfleschje; het werd hierin in kleine stukjes gestoken, waarna de flesch gesloten werd met een dubbel-doorboorde kurk. Eén opening droeg een buisje, dat naar de vacuum-pomp voerde, (natuurlijk door een natronkalk- en chloorcalcium-buis daarvan gescheiden), de andere droeg een pipet of buisje met capillair uitgetrokken eind, dat in de flesch stak. In de pipet bracht ik de berekende hoeveelheid water. Bij evacueeren van het fleschje trad water in kleine druppels uit de capillaire, die zoo nauw was, dat het aantal dier druppels niet grooter was dan 6 à 8 per minuut. Het kalium smelt hier en daar door de warmte, het gevormde hydroxyde lost telkens op, en maakt plaats voor het blanke metaal, de kleine druppels geven echter niet zooveel warmte-ontwikkeling, dat het glas gevaar loopt te springen. Gevaar voor ontbranden van de waterstof

is er ook niet, daar de flesch nagenoeg luchtledig blijft. Naarmate de inwerking verder voortgaat maakt men de capillaire korter en daardoor wijder, zoodat de druppels water grooter worden, en elkaar sneller opvolgen.

Weliswaar bereikt men met deze methode niet de quantitative omzetting van K in KOH en hydraten van KOH, nochtans had zij haar nut om uit kalium-metaal snel sterke KOH-oplossing te maken.

Om natrium-hydroxyde te bereiden zijn verschillende methoden in gebruik, waarbij natrium met water of waterdamp in aanraking wordt gebracht, tot het geheel in een waterige oplossing van natrium-hydroxyde is overgegaan. Voor mijn doel kon ik niet overeenkomstig deze methode te werk gaan, deels omdat de reacties met kalium te hevig zijn, deels omdat de verkregen loog te slap was voor mijn doel.

Om complexen te maken met hoog alcohol-gehalte, bijv. 70 % of meer alcohol, ging ik uit van kalium-alkoholaat en voegde daar water aan toe. Het gereinigde kalium werd in absoluten alcohol opgelost, (onder de noodige voorzorgen) daarna werd het complex gewogen en, eerst met alcohol en daarna met water, bijgevuld tot het vereischte gewicht. Meestal loste het kalium in den alcohol niet geheel op maar omkorstte zich met alkoholaat. Het water moest dan zeer voorzichtig er bij gevoegd worden, om hevige reacties te vermijden.

De andere gebruikte stoffen waren voor het gebruik gereed in den handel, ammoniumnitraat moest echter, daar het hygroscopisch is, zorgvuldig boven chloorcalcium gedroogd en bewaard worden.

III.

ANALYSES.

A. BEPALING VAN KOH.

KOH werd steeds bepaald door titreeren met zoutzuur (sterkte ongeveer een gram molecule HCl per Liter). Als indicator diende methyl-oranje. Nu en dan controleerde ik deze bepalingen, door phenol-phtaleïne te gebruiken, en wel

om de volgende reden. Wanneer de alkalische vloeistof een hoog alcohol-gehalte en hoog KOH-gehalte had, of lang verwarmd was, werd zij, door verharsing van den alcohol, geel tot bruin van kleur. Ook bij sterke verdunning houdt zij de gele tint, die den kleursomslag van het methyl-oranje minder scherp maakt. De controle-bepalingen bewezen, dat ook in dit geval de kleursomslag van geel in oranje nog voldoende scherp was waar te nemen. Ik gebruikte bovendien ter vergelijking twee met methyl-oranje gekleurde vloeistoffen, waarvan één juist alkalisch, de andere juist zuur was.

B. BEPALING VAN K_2CO_3 .

K_2CO_3 werd in koude oplossing getitreerd, geheel als bij KOH vermeld. Ter vergelijking van de kleur op 't oogenblik van omslaan zette ik een koolzuur-oplossing, met methyl-oranje gekleurd, naast het titreerglas ¹⁾.

C. BEPALING VAN KOH EN K_2CO_3 NAAST ELKAAR.

KOH en K_2CO_3 werden naast elkaar bepaald volgens Winkler ²⁾. Van het hierbij gebruikte $BaCl_2$ had ik een oplossing, waarvan één kubieke centimeter evenveel K_2CO_3 ontleedde, als een kubieke centimeter van het zoutzuur, waarmee getitreerd werd. Uit het verbruikte zoutzuur wist ik dan hoeveel $BaCl_2$ -oplossing in maximo noodig kon zijn, en voegde deze hoeveelheid toe.

D. BEPALING VAN KCl.

KCl werd titrimetisch bepaald volgens VOLHARD ³⁾. Na het neerslaan van het chloor met overmaat zilvernitraat, wiesch ik het neerslag op een filter-trechter af en titreerde in het filtraat de overmaat $AgNO_3$ terug. Het ontstane roode rhodaan-ijzer reageert anders met $AgCl$, en geeft rhodaanzilver en chloorijzer, waardoor de kleur weer verdwijnt.

¹⁾ Küster, Zeitschr., f. Anorgan, Chemie XIII, 140.

²⁾ Treadwell, Quantitative Analyse. (3e druk, pag. 418).

³⁾ Treadwell, Quantitative Analyse. (3e druk, pag. 510).

E. BEPALING VAN KCl NAAST K_2CO_3 .

In dit geval moest het K_2CO_3 eerst door aanzuren met salpeterzuur ontleed worden.

F. BEPALING VAN $(NH_4)_2SO_4$ OF NH_4NO_3 .

$(NH_4)_2SO_4$ of NH_4NO_3 werd als ammoniak bepaald op de bekende wijze, door koken met kali-loog, opvangen van de ammoniak in verdund zwavelzuur, en terugtitreeren van de overmaat zuur.

G. BEPALING VAN $(NH_4)_2SO_4$ EN NH_4NO_3 NAAST ELKAAR.

In dit geval werd $(NH_4)_2SO_4$ gewichtsanalytisch bepaald als $BaSO_4$. Het ammoniumnitraat werd vooraf ontleed door indampen met sterk zoutzuur. Behalve een zwavelzuur-bepaling verrichtte ik dan ook nog een bepaling van het totale ammoniakgehalte. Uit het gevonden zwavelzuur berekent men de hoeveelheid voorhanden ammoniumsulfaat, en de ammoniak, die aan zwavelzuur gebonden was. De rest van de ammoniak was dan aan salpeterzuur gebonden, zoodat men ook het ammoniumnitraat kan berekenen.

Wanneer er betrekkelijk weinig NH_4NO_3 in de oplossing is, kan de fout (die allicht ontstaat door het afleiden van 't NH_4NO_3 -gehalte uit twee analyses), te groot worden. In zulke gevallen heb ik een paar maal het NH_4NO_3 -gehalte rechtstreeks bepaald, door eerst de ammoniak uit te drijven en daarna het nitraat in alkalische oplossing met aluminium te reduceeren tot ammoniak, die op de gewone wijze bepaald werd.

H. BEPALING VAN ALKOHOOL.

Boven (zie onder A) werd er al op gewezen, dat de alcohol door kali zoo sterk verharst. Dit lijkt erger dan het is. Om dit aan te toonen woog ik hoeveelheden alcohol af, en zette die met sterke kali vermengd, in fleschjes, in den thermostaat tot de alcohol bruin was. Ik vond dan binnen de analysefouten dezelfde hoeveelheid alcohol terug. Bij zeer donker-bruin gekleurde vloeistoffen vond ik echter wel eens bijna een percent van de totale hoeveelheid minder. Wanneer men trouwens de analyses van dergelijke sterke alcoholen nagaat,

(zie o. a. DE BRUYN, Proefschrift. Leiden 1899, pag. 96), dan is deze fout misschien ook wel aan de analyse en de gebruikte tabellen toe te schrijven.

Waar ik te doen had met alcoholische kali, werd alvorens af te destilleeren de vloeistof zwak zuur gemaakt met zwavelzuur, om zeker te zijn, dat geen alkoholaat ontleed bleef. Ik ondervond dat men geen spoor zwavelzuur in het destillaat krijgt, daar de vloeistof ten opzichte van 't vrije zwavelzuur altijd zeer verdund blijft.

Ook bij tegenwoordigheid van $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ of NH_4NO_3 is aanzuren gewenscht, om de hydrolyse van die zouten en het overgaan van ammoniak met den alcohol tegen te gaan. In deze gevallen gebruikte ik wijnsteenzuur.

IV.

GRAFISCHE VOORSTELLING VAN QUATERNAIRE SYSTEMEN ¹⁾.

A. IN DE RUIMTE.

De evenwichten in een quaternair stelsel kunnen in een regelmatig viervlak grafisch voorgesteld worden, analoog aan de wijze waarop men ternaire evenwichten in een gelijkzijdigen driehoek voorstelt.

Als voorbeeld kies ik een stelsel, bestaande uit de vier stoffen W, A, B en C, waar W water voorstelt en A, B en C zouten, die in water oplossen maar bij de temperatuur van het onderzoek geen hydraten of dubbelzouten vormen.

De hoekpunten van den tetraëder geven de vier componenten aan. Zie fig. 1.

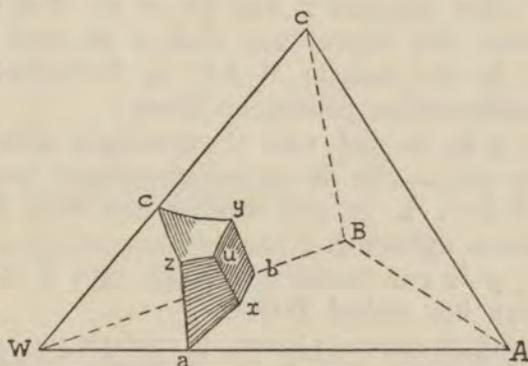


Fig. 1.

¹⁾ SCHREINEMAKERS, Zeitschrift f. phys. Chem. 59, 649.

Eventueele binaire verbindingen tusschen de componenten zouden door punten op de ribben worden voorgesteld: hydraten van A, B of C door punten op de ribben AW, BW of CW, dubbelzouten door punten op de ribben AB, AC of BC.

Twee vaste componenten en water vormen een ternair stelsel. Zoo zijn er drie: de stelsels W-A-B, W-A-C en W-B-C. De evenwichten in die stelsels worden in de met overeenkomstige letters aangegeven zijvlakken voorgesteld.

De evenwichten in 't stelsel W-A-B worden dus voorgesteld door punten en lijnen in driehoek WAB.

Hierin stelt a voor: de oplosbaarheid van A in water; punt a geeft dus de samenstelling aan van een met A verzadigde binaire waterige oplossing.

Eveneens stelt b een met B verzadigde binaire waterige oplossing voor.

x stelt een, tegelijk met A en B verzadigde, ternaire waterige oplossing voor.

ax is een ternaire verzadigingskromme. Zij ligt in den driehoek WAB en geeft dus evenwichten aan in het systeem W, A en B, en wel de W, A en B bevattende vloeistoffen die met vast A verzadigd zijn. Dus is ax de verzadigingslijn van vast A in het stelsel W, A en B.

Op dezelfde manier ziet men in, dat bx de verzadigingslijn van vast B in het stelsel: W, A en B is.

Het snijpunt x van ax en bx stelt dus de ternaire vloeistof voor, die zoowel met vast A als met vast B verzadigd is.

In de stelsels W-A-C en W-B-C vindt men geheel overeenkomstige punten en lijnen:

c is de met vast C verzadigde binaire waterige oplossing, az en cz zijn de verzadigingslijnen van A en C in het stelsel W-A-C. z is een tegelijk met vast A en C verzadigde ternaire oplossing.

y is een ternaire, tegelijk met B en C verzadigde oplossing van het stelsel W-B-C.

Quaternaire fasen of complexen geeft men door punten binnen den tetraëder aan.

De evenwichten in het quaternaire systeem worden voorgesteld door de drie verzadigingsvlakken:

axuza, bxuyb en cyuzc.

Vlak axuza geeft de met A verzadigde oplossingen aan, vlak bxuyb de met B verzadigde, en vlak cyuzc de oplossingen die met C verzadigd zijn.

Deze drie vlakken snijden elkaar in de drie lijnen: xu , yu en zu : de quaternaire verzadigingslijnen, die de volgende beteekenis hebben:

xu	geeft de vloeistoffen aan verzadigd met	$A + B.$
yu	" " " " " "	$B + C.$
zu	" " " " " "	$A + C.$

De quaternaire verzadigingslijnen snijden elkaar in een punt, dat een quaternair verzadigingspunt genoemd wordt, en door u is voorgesteld. Dit punt geeft de samenstelling aan van een vloeistof, die met de drie vaste fasen tegelijk in evenwicht kan zijn.

In dit voorbeeld treden dus op:

1°. 7 verzadigingspunten.

a	binair verzadigingspunt van	$A.$
b	" " " "	$B.$
c	" " " "	$C.$
x	ternair " "	$A + B.$
y	" " " "	$B + C.$
z	" " " "	$A + C.$
u	quaternair " "	$A + B + C.$

2°. 9 verzadigingslijnen.

ax en az	ternaire verzadigingslijnen van	$A.$
bx en by	" " " "	$B.$
cy en cz	" " " "	$C.$
xu	quaternaire " "	$A + B.$
yu	" " " "	$B + C.$
zu	" " " "	$A + C.$

3°. 3 verzadigingsvlakken.

$axuza$	vergaderingsvlak van	$A.$
$byuxb$	" " " "	$B.$
$cyuzc$	" " " "	$C.$

Een dergelijk eenvoudig voorbeeld is bij 30° door prof. SCHREINEMAKERS en mej. DE BAAT ¹⁾ gevonden in het stelsel: Water-NaCl-BaCl₂-CuCl₂.

Het onderscheidt zich van het gekozen voorbeeld, doordat er twee hydraten optreden: CuCl₂·2H₂O en BaCl₂·2H₂O. Daar

¹⁾ Zeitschr. f. phys., chem. 65, 586 (1909).

anhydriſch CuCl_2 en BaCl_2 in dit ſtelſel niet optreden als vaste phase, is het toch een voorbeeld van een ſtelſel, opgebouwd uit drie vaste phasen en één vloeibaren component.

B. PROJECTIES DER GRAFISCHE VOORSTELLING IN DE RUIMTE.

De perspectievische teekening van de grafische voorstelling in den tetraëder uit fig. 1 is voldoende om de optredende evenwichten kwalitatief duidelijk te maken.

Voor grafische afleidingen en voor een juiste voorstelling doet men beter projecties te gebruiken.

Verschillende, door prof. SCHREINEMAKERS ¹⁾ aangegeven, projectie-methoden zal ik hier kort bespreken.

1. *Orthogonale projecties.*

a. Het projectievlak is evenwijdig aan twee elkaar kruisende ribben van den tetraëder.

De projecties der ribben vormen een vierkant met zijn diagonalen. (Zie fig. 2).

Deze diagonalen snijden elkaar op de halve lengte in 't punt O. Hunne lengte is natuurlijk gelijk aan die van de ribben van den tetraëder.

Stelt men, zooals gebruikelijk, de lengte der ribben = 100, dan is de halve diagonaal dus = 50 te stellen.

Alle punten binnen den tetraëder projecteeren zich nu binnen het vierkant ABCW. Het is ook gemakkelijk in te zien, dat er een bepaald verband bestaat tusschen de samenstelling der phasen binnen den tetraëder, en de ligging hunner projectie.

Van een phase F zij de samenstelling a % A, b % B, c % C en w % W. De ligging van de projectie geeft men aan ten opzichte van de lijnen WB en AC, die resp. als X as en Y as van een coördinaten-stelsel worden gekozen. Kiest men van O uit de richtingen naar B en C positief, dan kan men gemakkelijk afleiden, dat voor de projectie van een punt met de boven gegeven samenstelling:

$$X = \frac{b - w}{2} \text{ en } Y = \frac{c - a}{2} \text{ moet zijn.}$$

¹⁾ Zeitschr. für phys. chem. 65, 562 (1909).

We kunnen dus de projecties van de verzadigingspunten en verzadigingslijnen, kortom van alle in fig. 1 ter sprake komende punten, vinden. Zoo ontstaat fig. 2.

Het algemeen voorkomen van deze figuur vertoont veel overeenkomst met de perspectievische teekening, in dit geval is deze manier van projecteeren dus goed bruikbaar.

De projecties der zijvlakken van den tetraëder zijn rechtehoekige gelijkbeenige driehoeken: WAB, WAC, WBC en ABC.

De isothermen der ternaire systemen, die in die driehoeken zijn voorgesteld, zijn in projectie aange-

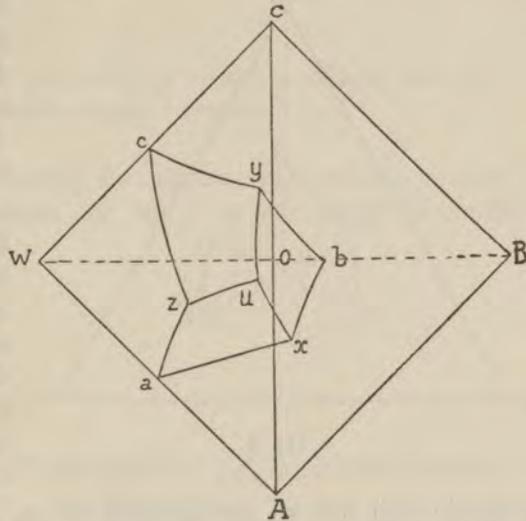


Fig. 2.

geven met dezelfde letters als in fig. 1. Beschouwen we bv. den driehoek WAB. Hierin vinden we de drie verzadigingspunten a, b en x terug, en de verzadigingslijnen ax en bx. Evenzoo is het met de andere ternaire systemen.

Ook de quaternaire verzadigingslijnen xu, yu en zu, evenals het punt u herkent men in hunne projecties.

β. Het projectievlak is één van de zijvlakken van den tetraëder.

Wanneer de ruimtefiguur uit fig. 1 op een der zijvlakken geprojecteerd wordt, bv. op het vlak ABC, dan ziet de projectie er uit zooals fig. 3. De overeenkomstige punten uit fig. 1 zijn door dezelfde letters aangeduid. W ligt in het middelpunt van den driehoek ABC.

De isotherme van een ternair systeem, bv. axb uit het stelsel W-A-B, ligt nu binnen den gelijkbeenigen driehoek WAB, evenzoo is het met de andere ternaire stelsels. Men herkent ook dadelijk den loop en de ligging van de quater-

naire verzadigingslijnen xu , yu en zu , en van het verzadigingspunt u .

Uit de samenstelling van een phase kan men berekenen,

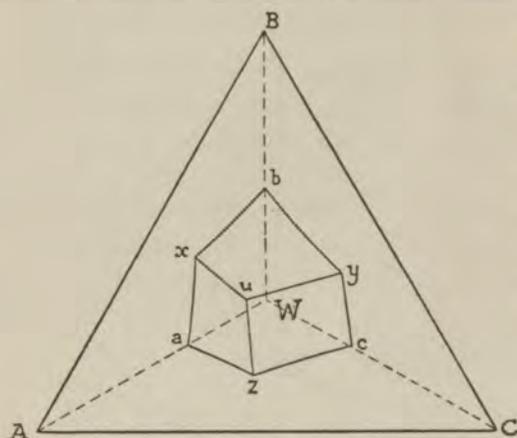


Fig. 3.

waar de projectie ligt van het punt, dat die phase voorstelt. Daar die projecties allen binnen den driehoek ABC vallen, kan men hun ligging aangeven op dezelfde wijze als die van ternaire phasen uit het stelsel ABC, nl. door het gehalte aan A, B en C. Bevat de phase waarvan men de projectie zoekt bv. $a\%$ A, $b\%$ B, $c\%$ C en $w\%$ W, en ligt de

projectie zóó dat zij een gehalte van $a_1\%$ A, $b_1\%$ B en $c_1\%$ C aanwijst, dan kan men bewijzen dat:

$$a_1 = a + \frac{1}{3}w \quad b_1 = b + \frac{1}{3}w \quad c_1 = c + \frac{1}{3}w.$$

Zoo kan men voor ieder punt binnen den tetraëder de ligging der projectie vinden, en de projectie der grafische ruimtevoorstelling gemakkelijk teekenen.

Van de onder α en β genoemde projectiemethoden heb ik in de door mij onderzochte stelsels gebruik gemaakt.

Ter zelfder plaatse waar deze methoden beschreven zijn ¹⁾ worden ook de volgende methoden uiteengezet.

2. *Perspectievische projectie.*

Men projecteert bijv. uit een hoekpunt van den tetraëder op het tegenoverliggende zijvlak. Hierbij worden echter een aantal krommen als rechte lijnen geprojecteerd, wat een nadeel van deze methode is.

3. *De scheeve projectie.*

De projecteerende lijnen loopen hier evenwijdig aan een

¹⁾ SCHREINEMAKERS, Zeitschr. für phys. chem. 65, 562.

gegeven richting, bv. aan een ribbe van den tetraëder. Een toepassing van deze projectie-methode is te vinden in de verhandeling van prof. SCHREINEMAKERS over de evenwichten in het stelsel water-aethylalkohol-lithiumsulfaat-ammonium-sulfaat ¹⁾.

4. *Orthogonale projectie op twee zijvlakken van een rechthoekigen tetraëder* ²⁾.

Deze projectie, (waarbij de regelmatige tetraëder door een rechthoekigen vervangen is), komt in het volgende hoofdstuk ter sprake.

V.

GRAFISCHE AFLEIDINGEN IN QUATERNAIRE SYSTEMEN.

A. INLEIDING.

Wanneer de punten F_1 en F_2 twee fasen voorstellen, dan wordt een complex dezer twee fasen voorgesteld door een punt C op de lijn F_1F_2 tusschen F_1 en F_2 gelegen, op afstanden, omgekeerd evenredig met de hoeveelheden dezer fasen.

Drie fasen F_1 , F_2 en F_3 leveren een complex, voorgesteld door een punt C binnen den driehoek $F_1 F_2 F_3$. De ligging van dit punt, ten opzichte van F_1 , F_2 en F_3 komt overeen met die van het gemeenschappelijk zwaartepunt van drie in F_1 , F_2 en F_3 geplaatste lichamen, wier massa's zich zouden verhouden als de hoeveelheden der drie fasen.

Deze beide uit de theorie der ternaire systemen bekende regels gaan ook voor quaternaire stelsels door.

Zij gelden niet alleen voor de punten zelf, maar ook voor de projecties der punten op een willekeurig plat vlak, zoodat b.v. de projectie van $F_1 F_2$ door de projectie van C in dezelfde rede verdeeld wordt, als de lijn in de ruimte door C .

¹⁾ Zeitschr. für phys. chem. 59, 659.

²⁾ SCHREINEMAKERS, Zeitschr. für phys. chem. 65.

B. DE „REST-METHODE”, TOEGEPAST OP QUATERNAIRE SYSTEMEN ¹⁾.1. *Eén vloeistof, in evenwicht met één of meer vaste fasen.*

De rest-methode voor ternaire systemen is genoegzaam bekend; voor quaternaire kan men op overeenkomstige wijze te werk gaan.

Heeft men bijvoorbeeld eene quaternaire vloeistof L, in evenwicht met eene vaste fase F van onbekende samenstelling, dan bepale men de samenstelling van L en van de rest (R). R is een complex van L en F; de drie punten die de samenstelling van L, R en F aangeven, liggen dus op één rechte lijn. Kent men de samenstelling van L en R, dan weet men dus, dat de samenstelling van F gegeven wordt door een punt, op 't verlengde van LR aan de zijde van R gelegen.

Bepaalt men een tweede dergelijke lijn, dan moet dus het snijpunt dezer lijnen het punt F voorstellen.

Soms kan men volstaan met de bepaling van één lijn. Weet men bijv. dat F een component is, dan moet LR door een hoekpunt van den tetraëder gaan, en men heeft zoo een contróle op de analyse. Een voorbeeld hiervan vindt men in het (in hoofdstuk VII behandelde) stelsel water-alkohol-KCl-K₂CO₃.

Is F een binaire verbinding, dan is hierdoor een tweede lijn gegeven, nl. de ribbe van den tetraëder, waar F op ligt. Men heeft dan maar ééne lijn LR noodig, om de samenstelling van F te vinden. Zulke binaire verbindingen zijn bijvoorbeeld hydraten of anhydrische dubbelzouten. In al de door mij onderzochte stelsels vindt men voorbeelden van dit geval.

Wanneer men weet, dat F een ternaire verbinding is (bv. een gehydrateerd dubbelzout), dan moet men het snijpunt zoeken van LR met het snijvlak waarin die ternaire verbinding ligt. Ook dan is dus één lijn LR voldoende. In het door prof. SCHREINEMAKERS ²⁾ onderzochte stelsel: Water-CuCl₂-BaCl₂-NH₄Cl vindt men hiervan o.a. een voorbeeld. De ternaire vaste fase is het dubbelzout CuCl₂·2NH₄Cl·2H₂O.

¹⁾ SCHREINEMAKERS, Zeitschr. für phys. chem. 59, 663.

²⁾ Zeitschr. für phys. chem. 66, 687.

2. Twee vloeistoflagen in evenwicht met één of meer vaste fasen.

In een ternair stelsel kan men uit de samenstelling van twee vloeistoflagen en de rest waarmee zij in evenwicht zijn, niet de juiste samenstelling van de vaste fase vinden, tenzij men er in mocht slagen, één vloeistoflaag geheel te verwijderen. Wel kan men grenzen aangeven waarbinnen die samenstelling moet liggen. (Zie fig. 4). Indien nl. L_1 en L_2 de twee vloeistoflagen voorstellen en R de rest, dan moet de vaste fase liggen binnen Rpq, en, is zij binair, dan op het stuk pq van de lijn WZ.

In een quaternair stelsel past men toe, wat in de inleiding van dit hoofdstuk gezegd is omtrent een complex van drie fasen. Stelt men de vloeistoflagen voor door L_1 en

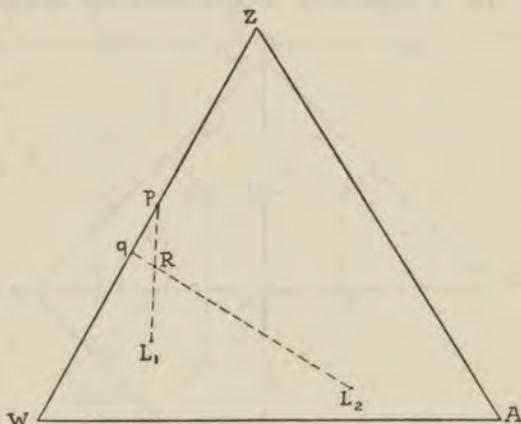


Fig. 4.

L_2 , de vaste fase door F, de rest door R, dan ligt R als complex van $L_1 + L_2 + F$ binnen den driehoek L_1L_2F , zoodat F in het vlak, door L_1 , L_2 en R gebracht, ligt. Het is duidelijk dat dus in het algemeen drie zulke vlakken noodig en voldoende zijn, om de samenstelling van F te vinden. Weet men echter dat F een component is, dan heeft men maar te onderzoeken door welk hoekpunt van den tetraëder dit vlak gaat; is de vaste stof een binaire verbinding, dan bepale men het snijpunt van het vlak en de ribbe waarop de gezochte vaste stof F moet liggen.

Is F een ternaire verbinding, dan moeten twee vlakken bepaald worden, het zijvlak waarin de verbinding ligt, is het derde.

De twee eerste gevallen doen zich o. a. voor in de door mij onderzochte stelsels: water-alkohol-KCl- K_2CO_3 (hoofdstuk VII) en: water-alkohol-KOH- K_2CO_3 (hoofdstuk VI).

C. UITVOERING DER CONSTRUCTIE.

1. De projectie der ruimtefiguur op onderling loodrechte projectievlakken.

Men kan deze constructie in de ruimte uitvoeren; het is echter eenvoudiger de ruimtefiguur te projecteeren, en de constructies in de projectievlakken uit te voeren.

In 't algemeen werkt men het gemakkelijkst op de volgende

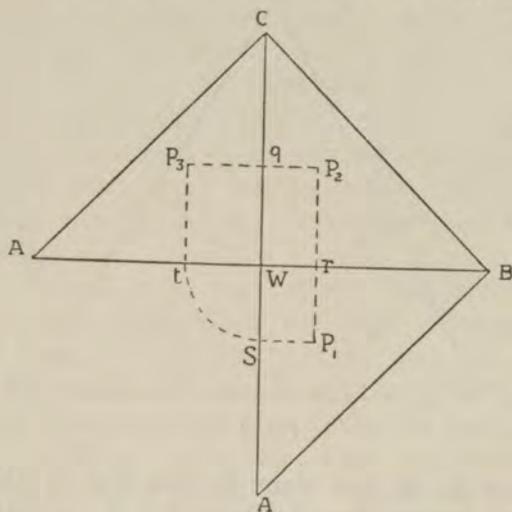


Fig. 5.

wijze: Men stelt de vier componenten W, A, B en C door de hoekpunten van een tetraëder voor, welks ribben elkaar in W rechthoekig snijden.

In fig. 5 zijn de drie in een plat vlak neergeslagen rechthoekige zijvlakken WAB, WBC en WAC van dezen tetraëder geteekend. Bevat een phase P: a hoeveelheden A, b hoeveelheden B, c hoeveelheden C, en dus $(100 - a - b - c)$ hoe-

veelheden W, dan kan men hare projecties P_1 , P_2 en P_3 op de drie projectievlakken vinden door te nemen:

$$qP_2 = Wr = sP_1 = b.$$

$$rP_2 = Wq = tP_3 = c.$$

$$rP_1 = Ws = Wt = a.$$

Men kan op deze wijze de projecties aangeven van alle phasen, waarvan men de samenstelling kent.

Denkt men zich de in fig. 1 voorgestelde evenwichten in een rechthoekigen tetraëder, en de verzadigingslijnen en punten op de hiervoor besproken wijze geprojecteerd, dan krijgt men iets als schematisch in fig. 6 is voorgesteld.

Evenwichten in het ternaire stelsel W-A-B worden in den gelijknamigen driehoek WAB voorgesteld.

Daar in de figuren 1 en 6 de overeenkomstige punten met

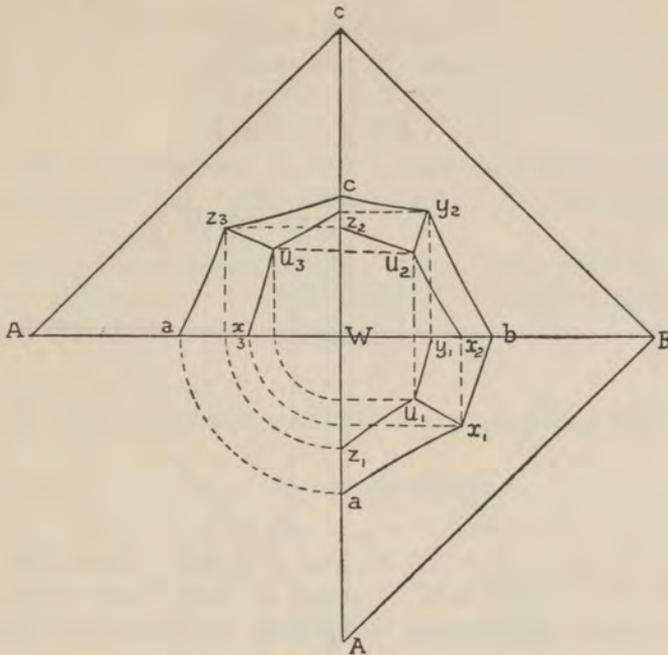


Fig. 6.

dezelfde letters zijn aangeduid, is de beteekenis van ieder punt in fig. 6 gemakkelijk in te zien.

2. Toepassing der rest-methode.

a. Eén vloeistof, in evenwicht met één of meer vaste fasen.

Kent men de samenstelling der vloeistof (L) en der rest (R), dan kan men de drie projecties der lijn LR teekenen. (Fig. 7). Bepaalt men nog een tweede dergelijke lijn en construeert men haar snijpunt, dan stelt dit de samenstelling der gezochte vaste fase F voor.

Hiervóór is reeds uiteengezet, dat, wanneer bekend is dat de vaste fase binair of ternair is, één lijn voldoende is om haar samenstelling te vinden.

b. Twee vloeistofflagen, in evenwicht met één of meer vaste fasen.

In dit geval treedt in de plaats van de lijn LR een vlak,

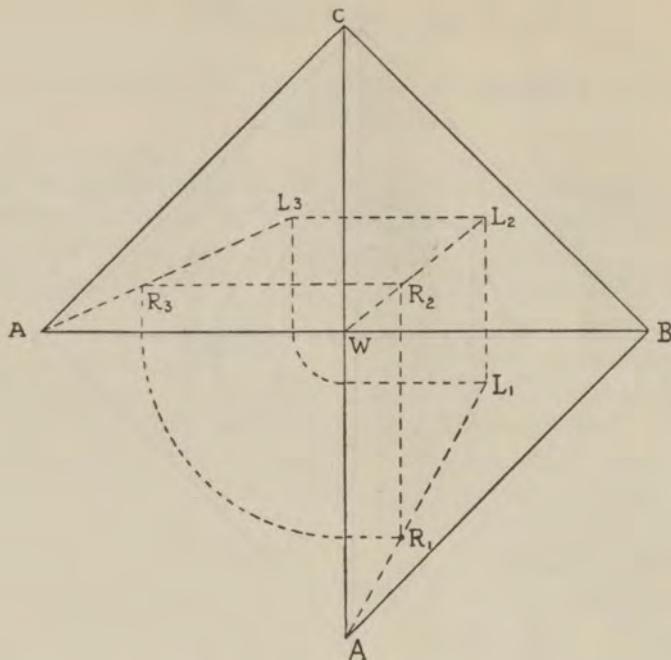


Fig. 7.

dat we door de drie punten brengen, die de vloeistoflagen en de rest voorstellen. Die punten noemen we L_A , L_W en R .

Zooals hier boven gezegd, zijn in 't meest algemeene geval drie vlakken noodig; is echter bekend dat de vaste phase ternair is, dan kan men met twee vlakken volstaan, is zij binair of een component, dan is één vlak voldoende.

VI.

HET QUATERNAIRE STELSEL: WATER-ALKOHOL-KOH-K₂CO₃, BIJ 30°.

A. INLEIDING.

Alvorens het quaternaire stelsel te bespreken, zullen wij een overzicht vooraf doen gaan van de vier ternaire stelsels, waaruit het opgebouwd is.

Deze vier ternaire systemen zijn :

Water-Alkohol-K₂CO₃
 Water-Alkohol-KOH.
 Water-KOH-K₂CO₃.
 Alkohol-KOH-K₂CO₃.

In deze systemen en in het quaternaire treden, voor zoo-
 ver onderzocht, als vaste fasen op: K₂CO₃ en de hydraten
 K₂CO₃ 1 $\frac{1}{2}$ H₂O en KOH 2 H₂O.

In de grafische voorstellingen zal ik water door W, alkohol
 door A, K₂CO₃ door Z, KOH door K, K₂CO₃ 1 $\frac{1}{2}$ H₂O door H,
 en KOH 2 H₂O door K₂ aangeven.

B. HET TERNAIRE STELSEL WATER-ALKOHOL-K₂CO₃.

1. *Eigen onderzoek.*

De uitkomsten der door mij in dit stelsel bij 30° verrichte
 bepalingen vindt men in tabel 1. Met behulp van die tabel
 kan men den loop der isotherme gemakkelijk aangeven.

TABEL 1. — Het stelsel water-alkohol-K₂CO₃.

Samenstelling in gewichtsprocenten bij 30°:

N ^o .	Van de oplossing			Van de rest		Vaste phase.
	% K ₂ CO ₃ .	% alkohol.	% water.	% K ₂ CO ₃ .	% alkohol.	
1	53.27	0.	46.73	—	—	K ₂ CO ₃ 1 $\frac{1}{2}$ H ₂ O
2	53.09	0.1	46.81	—	—	"
3	0.13	90.49	9.38	—	—	"
4	0.12	95.81	4.07	46.98	41.44	"
5	0.06	96.03	3.91	41.56	48.15	"
6	0.09	98.46	1.35	50.00	40.93	"
7	0.12	99.26	0.62	—	—	"
8	0.05	99.84	0.11	46.76	45.56	"
9	0.04	99.92	0.04	61.15	32.28	K ₂ CO ₃ + K ₂ CO ₃ 1 $\frac{1}{2}$ H ₂ O

Samenstelling der geconjugeerde oplossingen bij 30°:

N ^o .	Van de alcoholische laag			Van de waterige laag		
	% K ₂ CO ₃ .	% alkohol.	% water.	% K ₂ CO ₃ .	% alkohol.	% water.
10 ¹⁾	0.13	90.49	9.38	53.09	0.1	46.81
11	0.26	75.65	24.10	38.75	1.05	60.20
12	1.07	60.87	39.06	30.80	3.13	66.07
13	4.53	42.16	53.21	22.87	8.92	69.21
14	12.18	24.80	63.02	15.10	19.52	65.38

De (schematische) figuur 8 is de grafische voorstelling dier isotherme.

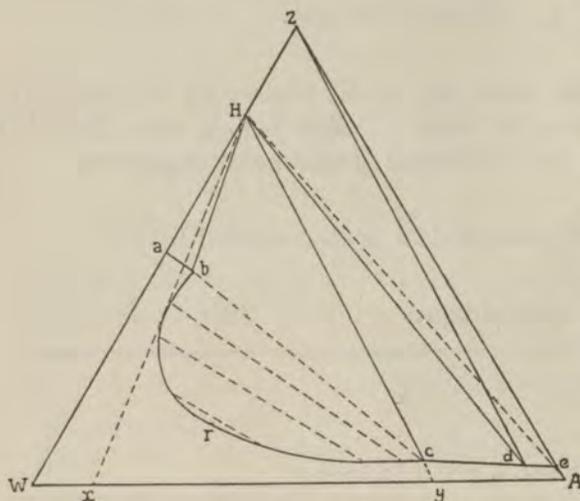


Fig. 8.

Bij 30° treden in dit stelsel twee vaste fasen:

K₂CO₃(Z) en K₂CO₃1¹/₂H₂O(H) op. Dit hydraat wordt ook door DE BRUYN²⁾ als zeker bestaand opgegeven; omtrent het, volgens eenige onderzoekers bestaande,

K₂CO₃2H₂O is nog geen voldoende zekerheid verkregen, en ook door

mij is het evenmin als door DE BRUYN gevonden.

Zet men de in tabel 1 vereenigde uitkomsten op de bekende wijze in een gelijkzijdigen driehoek uit, dan krijgt men de isotherme abcde (zie fig. 8), die ik als voorbeeld bespreek.

Zij bestaat uit vier takken:

ab de verzadigingslijn van H.

brc de binodale lijn.

cd de verzadigingslijn van H.

de de verzadigingslijn van Z.

¹⁾ Tevens in evenwicht met vaste phase.

²⁾ Proefschrift, Leiden 1899.

De takken ab en de zijn zeer kort. Dit blijkt ook uit de tabel, het alcoholgehalte van b is 0,1 %, dat van d is 99,92 %, waaruit volgt dat b dicht bij de lijn WZ, en d dicht bij AZ ligt.

Zet men de in de tabel opgegeven samenstellingen der resten in de figuur uit, en verbindt men deze met de bijbehorende oplossingen, dan ziet men, dat de oplossingen op tak cd inderdaad zich met H in evenwicht bevonden, en dat de oplossing d, die zoowel tot tak cd als tot tak de behoort, ook met H en Z in evenwicht was ¹⁾.

De punten van brc geven vloeistoffen aan, die paarsgewijze met elkaar in evenwicht kunnen zijn. Bij iedere oplossing van tak br behoort er een van tak rc. Men noemt zulke oplossingen geconjugeerde of coëxisterende vloeistoffen. De rechte lijnen, die twee geconjugeerde oplossingen verbinden, zooals bijv. bc, heeten conjugatielijnen of noden-lijnen. Elk punt op een conjugatielijn stelt een complex voor van de twee, door de conjugatielijn verbonden vloeistoffen.

De punten b en c hebben een bijzondere beteekenis: b is het snijpunt van ab en br, c is het snijpunt van cd en rc, ze stellen dus de oplossingen voor, die met elkaar geconjugeerd en tevens met H verzadigd zijn.

Terwijl het alcohol- en K_2CO_3 -gehalte van de lagen b en c onderling nog veel verschilt, nadert dit voor boven- en benedenlaag steeds meer tot elkaar, als men zich langs br en cr naar r begeeft. Natuurlijk komt dan ook het watergehalte van beide meer en meer overeen, zoodat de vloeistoffen in samenstelling gelijk en dus identiek worden. Het naderen tot 't punt, waar dit 't geval is, blijkt niet alleen uit de analyses der lagen, maar ook uit de langzame ontmenging der lagen die soms uren lang kan uitblijven.

Het bedoelde punt r noemt men het kritische punt (plooi-punt). Door analyses kan men het slechts benaderend vaststellen, ik vond dat in dit stelsel de kritische vloeistof r een alcoholgehalte heeft, gelegen tusschen 19.5 % en 24.8 %

¹⁾ Natuurlijk kan men door de rest-analyse alléén de *samenstelling* der vaste phase bepalen, maar niet uitmaken of de oplossing onverzadigd, verzadigd of oververzadigd is. Daar ik echter steeds lang genoeg meen geschud te hebben, om het evenwicht te bereiken, zal ik in 't vervolg de „bij elkaar behorende” oplossingen en vaste phasen „in evenwicht met elkaar” of „verzadigd ten opzichte van elkaar” noemen.

en een K_2CO_3 -gehalte, gelegen tusschen 15.1% en 12.2%.

Om te kunnen nagaan wat er, bij 30° , gebeurt als we K_2CO_3 , alcohol en water in wisselende hoeveelheid bijeen brengen, zullen wij den driehoek in verschillende velden verdeelen.

De isotherme verdeelt den driehoek in twee stukken. Het aan de zijde van W gelegen deel is het veld der onverzadigde oplossingen, d. w. z. ieder punt van dit veld stelt een onverzadigde oplossing voor; de rest van den driehoek omvat onverzadigde oplossingen of complexen. Vereenigt men H met b, c en d en Z met d, dan wordt dit deel weer in verschillende velden verdeeld.

Elk punt van het veld H.ab stelt een oververzadigde oplossing of complex voor, bestaande uit H en een oplossing van tak ab. Dit veld kan men dus noemen het veld van: H + oplossing van tak ab.

Een geheel overeenkomstig veld is H.cd.

Het veld H.bc stelt de complexen voor, die uit H en een complex van de twee vloeistoffen b en c bestaan. Elk punt van het veld H.bc stelt dus een complex van H + oplossing b + oplossing c voor.

Punten binnen H.Z.d stellen complexen voor, uit H, Z en de oplossing d bestaande.

Punten binnen Z.de stellen complexen voor, die bestaan uit Z en een oplossing van tak de, en komen dus overeen met complexen uit het veld H.ab of H.cd.

Punten binnen het veld brc stellen alle complexen voor, die zich splitsen kunnen in twee vloeistoffen, waarvan steeds ééne op br, de andere op cr gelegen is. Men kan dit veld noemen: het veld van oplossing tak br + oplossing tak cr, of, (daar op br de waterrijke en op cr de alcoholrijke lagen zijn gelegen): het veld $L_w + L_a$.

Het voorgaande samenvattend kan men dus den driehoek verdeelen als volgt:

Het veld van de onverzadigde oplossingen.

H.ab het veld van H + opl. van tak ab.

H.cd " " " H + opl. van tak cd.

H.bc " " " H + opl. b + opl. c.

H.Z.d " " " H + Z + opl. d.

Z.de " " " Z + opl. van tak de.

brc " " " opl. van tak br + opl. van tak cr.

Wil men nu een bepaalde phase doen optreden, dan weet

men dus, binnen welk veld of velden men het complex moet kiezen.

Ook kan men uit de ligging der punten en velden nog opmaken of alcohol van een bepaalde sterkte bij verzadiging met $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ al dan niet twee vloeistofflagen zal doen ontstaan.

De vorm der binodale lijn is in dit geval zoodanig dat men door H een raaklijn aan haar kan trekken, deze is in fig. 8 door Hx voorgesteld. Ook trekken we eene lijn door H en c, die de zijde WA in y snijdt. Bevat een waterige alcohol nu meer alcohol dan y aangeeft (d. i. $\pm 90\%$) of minder dan met x overeenkomt, (dat is $\pm 0,2\%$), dan kan men hem met H verzadigen, zonder dat ontmenging optreedt. Bij het doorloopen van de lijn xH of yH blijft het complex nl. juist buiten de velden waarbinnen de splitsing der vloeibare phase in twee lagen optreedt.

Alle punten tusschen x en y leveren, met H verbonden, lijnen op, die het ontmengingsgebied snijden.

Toevoeging van $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ aan alcohol met een gehalte, gelegen tusschen $0,2\%$ en 90% , kan dus twee vloeistofflagen doen ontstaan; is de alcohol echter slapper of sterker, dan ontstaan (bij 30° althans) de lagen niet.

Ook is het wel van belang, te weten, of een stof al dan niet door alcohol gedehydrateerd wordt¹⁾.

Hiervoor dient men, in ons geval, na te gaan, hoe de lijn AH loopt, d. w. z. welk deel van de isotherme zij snijdt. Is dit deel de tak cd, die de met H verzadigde oplossingen aangeeft, dan kan het hydraat onveranderd in alcohol opgelost worden, maar snijdt, (zooals in fig. 8 geteekend), HA den tak d e dan kan een complex, uit H en veel alcohol bestaande, binnen het veld Z.de vallen, en H wordt gedehydrateerd terwijl er naast Z een oplossing van tak d e ontstaat.

Om de vraag, of het hydraat gedehydrateerd wordt of niet, te beantwoorden, dient men dus na te gaan, of het in figuur 8 met d aangegeven punt aan dezelfde zijde van HA ligt als W, of als Z.

Volgens tabel 1 (No. 9) bevat oplossing d: $99,92\%$ alcohol, $0,04\%$ K_2CO_3 en dus $0,04\%$ water. De invloed der analysefouten is op dergelijke getallen te groot, om op grond van deze bepaling te zeggen wat hier het geval is. Neemt men deze getallen echter als juist aan, dan volgt daaruit dat

¹⁾ SCHREINEMAKERS, Chemisch Weekblad 1910, No. 10.

HA den tak de snijdt, en dat dus $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ bij 30° door alcohol gedehydrateerd wordt. De ervaring leert, dat men z.g. absoluten alcohol kan maken door sterken alcohol met K_2CO_3 te koken; het is mogelijk dat bij die temperatuur het punt d aan de andere zijde van HA ligt, ook zal alcohol van 99,92% zooals bij 30° ontstond, veelal „absoluut” genoemd zijn geworden.

2. De onderzoekingen van De Bruyn¹⁾ en Cuno²⁾.

DE BRUYN ging o. a. na hoe de samenstelling der met hydraat verzadigde geconjugeerde lagen met de temperatuur verandert, en bepaalde ook de ligging der binodale lijn bij 17° en 35° . De uitkomsten van het eerstgenoemde onderzoek vat hij samen als volgt: „Het zoutgehalte van beide lagen neemt met de temperatuur toe, het alcohol-gehalte verandert minder dan de analyse-fouten bedragen. Deze zijn hier vrij groot, bij 35° vond ik voor het alcohol-gehalte der bovenlaag achtereenvolgens 91.7, 89.8, 90.4, en 91.6; het in de tabel opgegeven cijfer is het gemiddelde van deze vier. De waarden welke LESCOEUR vond voor het alcohol-gehalte van L^A, nl. 90.0% en 93.5% wijken onderling nog meer af; het gemiddelde stemt echter met mijne uitkomsten goed overeen.”

De tabel die DE BRUYN bedoelt, geef ik hierbij als tabel 2. De door mij bij 30° gevonden waarde heb ik ingevoegd.

TABEL 2. — Het stelsel water-alcohol- K_2CO_3 .

Samenstelling der geconjugeerde oplossingen in evenwicht met vast hydraat.

Temp.	Van de alcoholische laag			Van de waterige laag		
	% K_2CO_3 .	% alcohol.	% water.	% K_2CO_3 .	% alcohol.	% water.
75°	0.12	91.4	8.5	57.9	0.2	41.9
50°	0.09	91.8	8.1	55.3	0.2	44.5
35°	0.07	90.9	9.0	53.4	0.2	46.4
30°	0.13	90.49	9.38	53.09	0.1	46.81
17°	0.06	91.5	8.4	52.1	0.2	47.7
0°	0.04	91.9	8.1	51.3	0.2	48.5
-18°	0.03	90.3	9.7	51.2	0.2	48.6

¹⁾ Proefschrift, Leiden 1899. ²⁾ Annalen der Physik 1908, blz. 346.

Zooals men ziet stemmen de door mij gevonden waarden voldoende met DE BRUYN'S getallen overeen, zij het dan ook, dat het K_2CO_3 -gehalte der alcoholische laag, en het alcoholgehalte der waterige laag, niet overeenkomen met wat men uit de getallen van DE BRUYN zou verwachten.

De ligging der binodale lijn verschilt volgens DE BRUYN niet veel voor de temperaturen 17° en 35° . Hiermee is in overeenstemming wat ik omtrent die lijn bij 30° en CUNO bij 25° , 40° en 60° vond. Bij 30° nl. valt die lijn bijna samen met die van 17° en van 35° . Ook bij 25° , 40° en 60° verschilt de ligging dier lijn zeer weinig hiervan, zóó dat CUNO tot de slotsom komt, dat zij „voor die verschillende temperaturen denzelfden loop” heeft.

Ik geef hierbij de door DE BRUYN en CUNO gevonden getallen, opdat men, door ze in een driehoek uit te zetten, kan nagaan, waarin de, zij het dan ook geringe, verschillen in ligging bestaan.

TABEL 3. — Het stelsel: water-alkohol- K_2CO_3 .

Samenstelling der geconjugeerde oplossingen bij

35° .

N ^o .	Van de alcoholische laag			Van de waterige laag		
	% K_2CO_3 .	% alkohol.	% water.	% K_2CO_3 .	% alkohol.	% water.
1 ¹⁾	0.1	90.9	9.0	53.4	0.2	46.4
2	3.5	45.9	50.6	24.3	7.4	68.3
3	11.3	26.6	62.1	15.4	18.2	66.4

17° .

1 ¹⁾	0.1	91.5	8.4	52.1	0.2	47.7
2	0.1	80.9	19.0	42.6	0.7	56.7
3	2.2	51.0	46.8	29.0	4.6	66.4
4	5.5	38.1	56.4	23.7	8.4	77.9
5	6.3	35.6	58.1	22.7	9.5	67.8
6	10.6	27.0	62.4	—	—	—
7	—	—	—	18.6	14.4	67.0
8	—	—	—	16.7	16.9	66.4
9	12.8	23.2	64.0	—	—	—

¹⁾ Tevens met vaste phase in evenwicht.

TABEL 4. — Het stelsel: water-alkohol- K_2CO_3 .

Samenstelling der geconjugeerde oplossingen bij 25°, 40° en 60°.

Temperatuur 25°.

N°.	Van de alcoholische laag			Van de waterige laag		
	% K_2CO_3 .	% alkohol.	% water.	% K_2CO_3 .	% alkohol.	% water.
1	0.76	81.36	17.88	44.12	0.07	55.81
2	1.50	71.98	26.52	37.27	2.83	59.90
3	3.41	57.82	38.77	31.52	5.76	62.72
4	4.44	55.06	40.50	29.70	6.80	63.50
5	5.11	51.52	43.37	29.00	7.63	63.37
6	7.00	45.73	47.27	26.81	10.24	62.95
7	9.47	40.00	50.53	24.67	13.52	61.81
8	13.97	31.58	54.45	21.23	19.16	59.61

Temperatuur 40°.

1	1.73	71.39	26.88	35.75	3.25	61.00
2	2.23	63.22	36.78	33.80	4.27	61.93
3	6.53	45.63	47.84	25.78	11.48	62.74
4	9.23	38.34	52.43	22.71	15.13	62.16
5	13.83	31.38	54.79	22.27	15.26	62.47

Temperatuur 60°.

1	2.47	66.70	30.83	34.23	5.19	60.58
2	7.11	45.35	47.54	27.85	9.67	62.48
3	—	—	—	24.89	13.07	62.04
4	—	—	—	21.14	18.46	60.34

Door bij verschillende temperaturen het gedrag van bovenlaag en onderlaag afzonderlijk na te gaan, kwamen DE BRUYN en CUNO tot de volgende overeenstemmende uitkomst:

Voor de sterk alcoholische lagen ligt een binodale lijn voor hogere temperatuur binnen een binodale lijn voor lagere temperatuur;

voor de waterige lagen ligt de binodale lijn voor lagere temperatuur binnen die lijn voor hogere temperatuur.

Verder maken zij evenwel niet dezelfde gevolgtrekking:

DE BRUYN besluit: Door de temperatuur te bepalen, waarbij in mengsels van bekende samenstelling twee vloeistofphasen tot één homogene vloeistof worden, of een vloeistofphase zich in twee andere splitst, en de uitkomsten grafisch voor te stellen, zou men dus ook hier bij hooger alkoholgehalte met de temperatuur stijgende, bij lager alkoholgehalte met de temperatuur dalende lijnen verkrijgen. De overgang daartusschen zal gevormd worden door lijnen, welke een minimum vertoonen.

CUNO echter leidt hieruit abusievelijk af, dat de binodale lijnen voor verschillende temperaturen elkaar allen in het kritisch punt moeten snijden, en dat dit dus steeds op dezelfde plaats ligt.

C. HET TERNAIRE STELSEL WATER-ALKOHOL-KOH.

De uitkomsten van mijn onderzoek bij 30° heb ik vereenigd in tabel 5, waarin men, behalve de samenstelling der oplossingen, die van eenige bijbehorende resten vindt.

TABEL 5. — Het stelsel: water-alkohol-KOH.

Samenstelling in gewichtsprocenten bij 30°:

N ^o .	Van de oplossing			Van de rest		Vaste phase.
	% KOH	% alkohol.	% water.	% KOH	% alkohol.	
1	55.75	0	44.25	—	—	KOH2H ₂ O
2	54.81	0.43	44.76	—	—	"
3	31.00	57.50	11.50	—	—	"
4	28.99	65.07	5.94	43.22	37.33	"
5	27.67	69.92	2.41	39.76	44.93	"
6	27.20	73.01	negatief	41.10	43.03	"
7	26.25	81.98	negatief	33.01	67.12	"

Samenstelling der geconjugeerde oplossingen bij 30°:

N ^o .	Van de alcoholische laag			Van de waterige laag		
	% KOH	% alkohol.	% water.	% KOH	% alkohol.	% water.
8 ¹⁾	31.00	57.50	11.50	54.81	0.43	44.76
9	23.84	55.31	20.85	42.34	1.41	56.25
10	21.54	51.33	27.13	37.44	2.58	59.98
11	21.54	40.78	37.67	32.20	6.89	60.90
12	24.02	28.50	47.48	28.45	13.91	57.64

De onder N^o. 8 vermelde geconjugeerde lagen zijn tevens met een vaste phase in evenwicht.

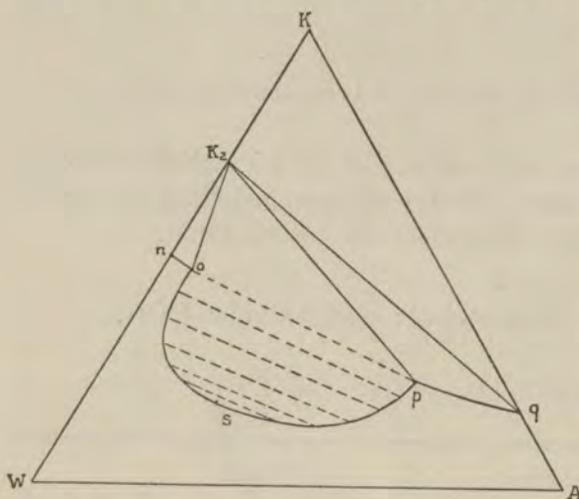


Fig. 9.

er treedt echter maar één vaste phase op, nl. $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in het vervolg K_2 genoemd.

De isotherme bestaat uit:

no en pq de verzadigingslijn van $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

osp de binodale lijn.

De beteekenis van die takken en van de punten n, o, s en p is na de bespreking van het stelsel water-alkohol- K_2CO_3 gemakkelijk in te zien; op de beteekenis van het punt q kom ik verder terug.

Het kritisch punt s werd bij benadering bepaald; het

¹⁾ Tevens met vaste phase in evenwicht.

De evenwichten zijn in de schematische figuur 9 grafisch voorgesteld; met behulp van tabel 5 kan men den loop der isotherme nauwkeurig teekenen. Zij komt veel overeen met die van het stelsel water-alkohol- K_2CO_3 bij 30°;

alkoholgehalte ligt tusschen 28,5^o/_o en 13,9^o/_o, het KOH-gehalte tusschen 24,02^o/_o en 28,45^o/_o.

De binodale lijn verloopt in de nabijheid van het kritische punt zeer vlak, dit vindt dáárin zijn uitdrukking, dat toevoeging van een spoortje water of alcohol aan een complex, plotseling ontmenging doet optreden of verdwijnen. De samenstelling der kritische oplossing is daarom ook slechts binnen zeer ruime grenzen benaderd kunnen worden.

Door de in de tabel opgegeven samenstellingen van resten in den driehoek uit te zetten, en deze punten met de bijbehoorende oplossingen te verbinden, ziet men, dat de tot tak pq behoorende oplossingen allen KOH.2H₂O als vaste phase hadden. Men zou verwachten, dat oplossing q op lijn AK (fig. 9) eene met KOH verzadigde alcoholische oplossing zou voorstellen; dit bleek echter niet het geval te zijn. Ik bereidde op de in hoofdstuk II B beschreven wijze een complex, dat door een punt der lijn KA wordt voorgesteld. De analyse der vloeistof gaf 26,25^o/_o KOH en 81,98^o/_o alcohol; die der rest 33,01^o/_o KOH en 67,12^o/_o alcohol.

Berekent men hieruit de samenstelling der vaste phase, dan vindt men: KOH.2H₂O. Hieruit volgt dus, dat in oplossing de reactie $\text{KOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \text{H}_2\text{O}$ heeft plaats gevonden, en dat het vrij wordende water zich met de overblijvende KOH tot KOH.2H₂O had vereenigd. De oplossingen op tak pq moesten dus kaliumalkoholaat bevatten. Dit bleek ook bij de analyse van sommige dier vloeistoffen: de som van het in gewichtsprocenten uitgedrukte KOH- en alcoholgehalte was nl. meer dan honderd, wat begrijpelijk wordt als men bedenkt, dat bij verdunning der vloeistof met water, het alkoholaat door dubbele ontleding KOH en alcohol geeft. Het optreden van kaliumalkoholaat, ook als vaste phase, kon trouwens verwacht worden; wij moeten dit daarom ook in onze beschouwingen opnemen.

Wij hebben hier met een stelsel te maken, waarin de reactie: $\text{KOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \text{H}_2\text{O}$ optreedt. Hieruit volgt, dat het C₂H₅OK door een punt buiten driehoek WAK voorgesteld wordt. Ook wordt als bestaand opgegeven C₂H₅OK.3C₂H₅OH, wat we natuurlijk ook door een punt buiten den driehoek WAK moeten voorstellen. Het duidelijkste kan men deze evenwichten voorstellen op rechthoekige coördinaten. De gelijkzijdige driehoek wordt dan vervangen door

een gelijkbeenigen rechthoekigen (zie fig. 10). Het snijpunt der rechthoekszijden noemen we W, de andere hoekpunten A en K. Die punten W, A en K stellen dus water, alcohol en KOH voor. De punten der isotherme uit figuur 9 zijn in fig. 10 met dezelfde letters aangegeven, zoodat ook hun beteekenis bekend is. Het kaliumalkoholaat zou voorgesteld worden door een punt, aangevende 66,66 % KOH en 54,76 %

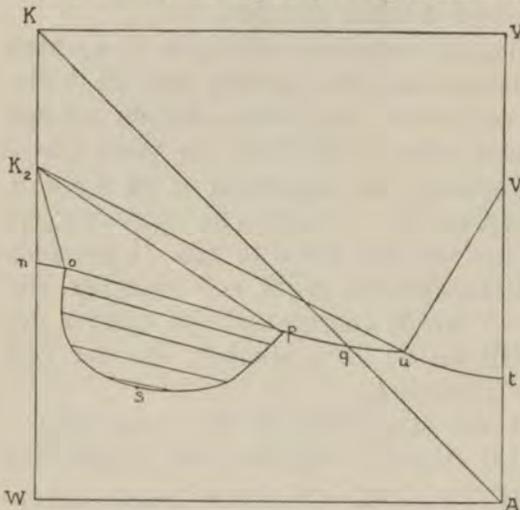


Fig. 10.

C_2H_5OH . Drukt men de samenstellingen van alle fasen echter uit in moleculen der componenten, dan wordt kaliumalkoholaat, blijkens zijn ontstaan volgens bovenstaande reactie, voorgesteld door het vierde hoekpunt van het op de lijnen WA en WK beschreven vierkant. De verbinding $C_2H_5OK \cdot 3C_2H_5OH$ stelt men voor door een punt op de zijde C_2H_5OK-A .

(In fig. 10 is C_2H_5OK door V en zijn alcoholverbinding door V_3 aangeduid).

Men kan de verzadigingslijnen verwachten van $KOH \cdot H_2O$, KOH , C_2H_5OK en $C_2H_5OK \cdot 3C_2H_5OH$, allen in deze volgorde aansluitend aan de verzadigingslijn van $KOH \cdot 2H_2O$. Daar dit onderzoek echter alleen ondernomen was, om de *ontmengingsverschijnselen* na te gaan, ben ik op het onderzoek van deze isotherme niet verder ingegaan, dan voor mijn doel noodig was.

In fig. 10 is eenvoudigheidshalve de verzadigingslijn van $C_2H_5OK \cdot 3C_2H_5OH$ onmiddellijk aan die van $KOH \cdot 2H_2O$ aansluitend geteekend: ut. Door K_2 met p en u, en het punt V_3 met u te verbinden, ontstaan de figuren K_2pqu en V_3ut . Punten binnen die velden stellen respectievelijk complexen voor, waarvan $KOH \cdot 2H_2O$ en $C_2H_5OK \cdot 3C_2H_5OH$ de vaste fasen zijn. De lijn AK snijdt het eerste van die twee velden. Dit volgt uit de ligging van punt 7 uit tabel 5. De vaste fase is blijkens de rest-analyse $KOH \cdot 2H_2O$, de verzadigingslijn van het alkoholaat of zijn alcoholverbinding valt dus geheel buiten

driehoek WAK. Het punt q, d. i. het snijpunt van KA en de isotherme behoort dus tot een met KOH 2H₂O verzadigden tak, en stelt niet de met KOH verzadigde alcoholische oplossing voor.

D. HET TERNAIRE STELSEL WATER-KOH-K₂CO₃.

Als vaste fasen treden bij 30° op: KOH2H₂O, (K₂) en K₂CO₃1½H₂O, (H). De rest-analysen, die voor bijna alle bepaalde punten der isotherme uitgevoerd zijn, wijzen nl. slechts op het optreden dezer twee hydraten.

De uitkomsten der bepalingen vindt men in tabel 6.

TABEL 6. — Het stelsel: water-KOH-K₂CO₃.

Samenstelling in gewichtsprocenten bij 30°.

N ^o .	Van de oplossing			Van de rest		Vaste phase.
	% KOH.	% K ₂ CO ₃	% water	% KOH	% K ₂ CO ₃	
1	55.75	0	44.25	—	—	KOH2H ₂ O
2	55.51	1.87	42.62	57.53	1.22	"
3	55.11	2.01	42.88	59.01	1.09	"
4	55.14	2.05	42.86	46.92	18.88	KOH2H ₂ O + K ₂ CO ₃ 1½H ₂ O.
5	55.08	2.01	42.91	54.21	9.71	"
6	53.77	2.50	43.73	33.28	32.63	K ₂ CO ₃ 1½H ₂ O
7	47.01	4.45	48.54	35.10	24.15	"
8	37.53	9.56	52.91	21.25	41.76	"
9	30.82	16.40	52.78	16.96	46.49	"
10	27.51	19.51	52.98	20.70	35.48	"
11	25.97	21.13	52.90	16.26	45.15	"
12	19.90	28.21	51.89	10.17	57.55	"
13	17.09	31.56	51.35	11.32	48.51	"
14	14.61	34.89	50.50	10.91	46.64	"
15	9.25	41.32	49.43	4.64	62.53	"
16	4.48	47.03	48.49	3.61	55.80	"
17	3.94	47.84	48.22	—	—	"
18	2.35	49.82	47.83	1.96	61.07	"
19	0	53.27	46.73	—	—	"

Evenwichten.

Zoals men ziet is de samenstelling der oplossing, die tegelijk met vast $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en vast $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ verzadigd is, tweemaal bepaald; beide bepalingen stemmen voldoende overeen.

Met behulp van deze tabel kan men de isothermen gemakkelijk teekenen. Schematisch is haar loop aangegeven in figuur 11. Hierin stellen Z en K de componenten K_2CO_3 en KOH voor, H en K_2 de hydraten $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ en $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

De isotherme bestaat uit twee takken, nl.:

fa: de verzadigingslijn van $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

fn: " " " $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Er treden drie verzadigingspunten op, nl.:

twee binaire: a en n.

één ternair: f.

Uit de tabel blijkt, dat de oplosbaarheid van $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ door KOH sterk verlaagd wordt; omgekeerd verlaagt ook

K_2CO_3 de oplos-

baarheid van

$\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dit

blijkt ook zeer

duidelijk uit de

grafische voorstel-

ling. Om dit goed

in te doen zien,

verbinden wij het

punt a (de verza-

digde waterige op-

lossing van

$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)

met K, de ver-

schillende punten

van de lijn aK

stellen dan com-

plexen voor, die

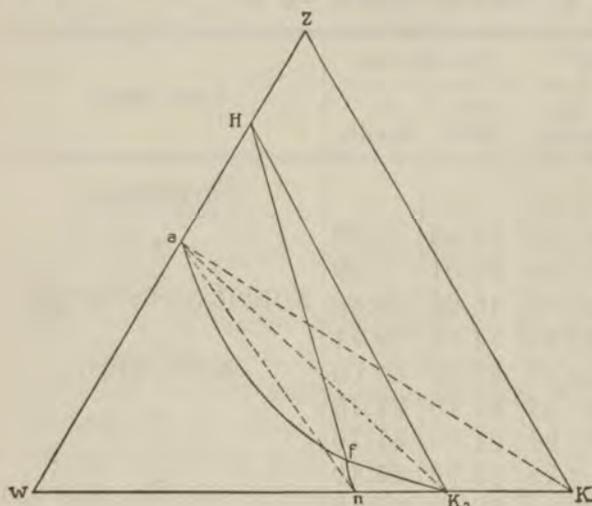


Fig. 11.

ontstaan, als men aan de oplossing a verschillende hoeveelheden K toevoegt.

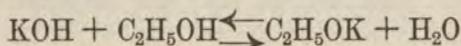
Door den driehoek in velden te verdeelen op de hier vóór beschreven wijze, is het gemakkelijk in te zien dat men achtereenvolgens verkrijgt: eene oplossing van tak fa + $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; daarna $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ + $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + de met die fasen verzadigde oplossing f; daarna een mengsel van vaste fasen.

Overeenkomstige verschijnselen doen zich voor, wanneer

men aan de oplossing a in plaats van KOH het hydraat $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ of de verzadigde oplossing van $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ toevoegt.

E. HET TERNAIRE STELSEL ALKOHOL-KOH- K_2CO_3 .

Men zou in dit stelsel een isotherme kunnen verwachten, die uit twee takken bestaat: de verzadigingslijnen van KOH en K_2CO_3 . Het is echter minder eenvoudig. Zooals bij de bespreking van het stelsel water-alkohol-KOH reeds gebleken is, treedt de reactie:



op. Het vrijkomende water bindt zich aan KOH, maar misschien ook aan K_2CO_3 . Bovendien kan het zijn, dat ook kaliumalkoholaat, of een alcoholverbinding daarvan, als vaste phase optreedt.

Daar het bij dit onderzoek in hoofdzaak te doen was om de ontmengingsverschijnselen na te gaan, ben ik op deze vraag niet nader ingegaan, en neem ik het eenvoudigste geval aan, nl. dat als vaste fasen alleen $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en K_2CO_3 optreden. De isotherme bestaat dan uit twee takken: q_m , de verzadigingslijn van $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en m_e , die van K_2CO_3 (fig. 12). De ligging en beteekenis van q zijn uit het stelsel water-alkohol-KOH bekend. Het punt e zal zeer dicht bij A gelegen zijn, daar de oplosbaarheid van K_2CO_3 in alcohol practisch nul is. In dit stelsel verrichtte ik geen bepalingen.

F. HET QUATERNAIRE STELSEL.

De door mij bij 30° onderzochte evenwichten in dit stelsel heb ik, op de in het vierde hoofdstuk uiteengezette wijze, in een tetraëder grafisch voorgesteld. Zie fig. 12 (pag. 36).

De uitkomsten der bepalingen zijn vereenigd in tabel 7.

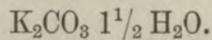
a. De verzadigingsvlakken, -lijnen en -punten.

Drie vaste fasen treden op, nl.: $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, K_2CO_3 en $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (H, Z en K_2)¹⁾ Er zijn dienovereenkomstig ook

¹⁾ Overeenkomstig het onder VI C gezegde, wordt ondersteld, dat het verzadigingsvlak van het alkoholaat (of zijn alcoholverbinding) geheel buiten den tetraëder valt.

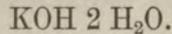
drie verzadigingsvlakken, twee dezer, nl. die van H en K_2 zijn onderbroken door een vierde, het binodale vlak. Deze verzadigingsvlakken zijn :

1°. abgf en cdih (vlak H) het verzadigingsvlak van :



2°. demi (vlak Z) het verzadigingsvlak van K_2CO_3 .

3°. fgon en himqp (vlak K_2) het verzadigingsvlak van



4°. brchpsogb (vlak L_A en L_W) het binodale vlak.

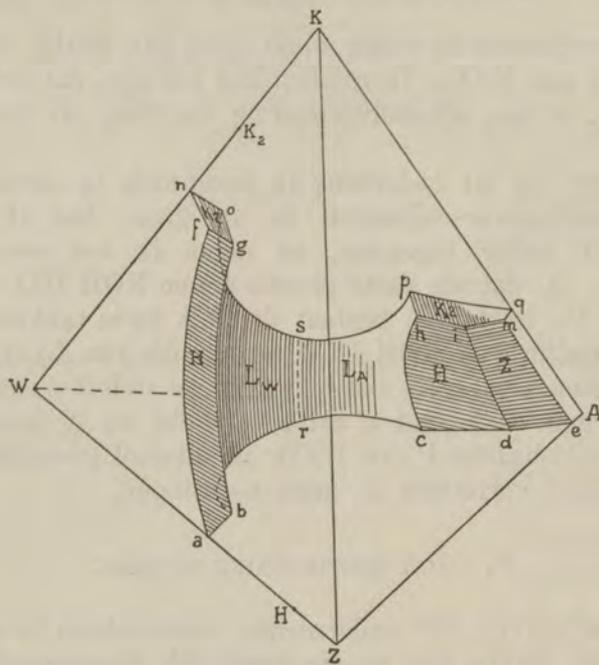


Fig. 12.

Het binodale vlak stelt de evenwichten tusschen twee vloeistoffagen voor; de lijn rs deelt het vlak in de twee deelen L_A en L_W . Ieder punt van L_A is geconjugueerd met een bepaald punt van L_W . Twee van zulke geconjugeerde punten stellen twee oplossingen voor, die met elkaar in evenwicht kunnen zijn, dus kan met iedere (alkoholische) oplossing, die door een punt van L_A wordt voorgesteld, eene (waterige) oplossing van L_W in evenwicht zijn.

In de twee ternaire stelsels, waar ontmenging der vloeibare phase optreedt, treedt bij constante temperatuur en druk een kritisch punt op. Onder dezelfde voorwaarden heeft men in een quaternair systeem eene kritische lijn (rs). Ieder punt van deze kromme stelt een kritische oplossing voor, die ontstaat doordat een vloeistof van L_A en een van L_W identiek worden.

De vier bovengenoemde vlakken snijden elkaar volgens de volgende quaternaire verzadigingslijnen:

fg en hi geven de oplossingen aan, verzadigd met

$$\text{KOH } 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 \text{ } 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}.$$

im geeft de oplossingen aan, verzadigd met

$$\text{KOH } 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3.$$

id geeft de oplossingen aan, verzadigd met

$$\text{K}_2\text{CO}_3 \text{ } 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3.$$

og geeft de waterige geconjugeerde oplossingen aan, verzadigd met

$$\text{KOH } 2 \text{ H}_2\text{O}.$$

gb geeft de waterige geconjugeerde oplossingen aan, verzadigd met

$$\text{K}_2\text{CO}_3 \text{ } 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}.$$

ph geeft de alcoholische geconjugeerde oplossingen aan, verzadigd met

$$\text{KOH } 2 \text{ H}_2\text{O}.$$

hc geeft de alcoholische geconjugeerde oplossingen aan, verzadigd met

$$\text{K}_2\text{CO}_3 \text{ } 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}.$$

Er treden drie quaternaire verzadigingspunten op:

g voorstellende de waterige geconjugeerde oplossing, verzadigd met

$$\text{KOH } 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 \text{ } 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}.$$

h voorstellende de alcoholische geconjugeerde oplossing, verzadigd met

$$\text{KOH } 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 \text{ } 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}.$$

i voorstellende de oplossing, verzadigd met

$$\text{KOH } 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 \text{ } 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3.$$

b. De in dit stelsel verrichte bepalingen.

Experimenteel ging ik den loop na van de lijnen: og, gb, ph en hc, door bepaling van een aantal hunner punten met de bijbehorende resten. De gevonden samenstellingen van die vloeistoffen en resten geef ik in tabel 7.

TABEL 7. — Water-alkohol-KOH-K₂CO₃.

Samenstelling in gewichtsprocenten van de, met vaste fase (KOH2H₂O, KOH2H₂O + K₂CO₃ 1 1/2 H₂O, of K₂CO₃ 1 1/2 H₂O) verzadigde, geconjugeerde vloeistoffen bij 30°.

N°.	Van de alcoholische laag.				Van de waterige laag.				Van de rest.			Vaste phase.
	% KOH	% K ₂ CO ₃	% alk.	% water	% KOH	% K ₂ CO ₃	% alk.	% water	% KOH	% K ₂ CO ₃	% alk.	
1	31.00	0	57.50	11.50	54.81	0	0.43	44.76	—	—	—	KOH2H ₂ O
2	31.01	0.0	57.68	11.31	54.42	1.41	0.4	43.77	53.72	0.54	8.27	"
3	30.94	"	57.70	11.36	54.33	1.72	"	43.55	43.65	4.87	12.21	"
4	31.04	"	57.62	11.84	53.64	2.03	"	43.93	43.20	5.55	21.97	KOH2H ₂ O
5	30.99	"	57.70	11.31	53.59	2.00	"	44.01	55.24	4.83	2.39	+K ₂ CO ₃ 1 1/2 H ₂ O
6	30.95	"	57.47	11.58	53.93	2.14	"	43.53	30.03	33.29	6.27	K ₂ CO ₃ 1 1/2 H ₂ O
7	30.75	"	57.80	11.45	54.03	2.10	"	43.47	45.29	7.16	12.89	"
8	28.54	"	57.92	13.54	50.70	2.30	"	46.49	29.28	34.52	1.71	"
9	26.17	"	58.42	15.41	46.08	3.73	"	49.83	25.99	36.98	1.07	"
10	21.13	"	59.13	19.74	36.31	9.85	"	53.75	19.86	42.79	0.51	"
11	21.02	"	59.58	19.40	35.16	10.95	"	53.58	14.93	47.97	5.36	"
12	19.63	"	60.93	19.44	32.52	13.75	"	53.62	17.07	47.11	0.97	"
13	16.92	"	64.93	18.15	—	—	—	—	—	—	—	"
14	16.50	"	65.22	18.28	24.54	22.29	"	52.86	10.77	55.99	1.37	"
15	15.91	"	66.26	17.83	24.67	22.83	"	52.10	15.42	45.35	1.17	"
16	15.46	"	66.32	18.22	23.15	24.35	"	52.12	12.04	50.39	9.50	"
17	14.59	"	68.97	16.44	21.77	25.37	"	52.43	17.11	30.52	13.72	"
18	12.49	"	71.38	16.13	17.58	30.51	"	51.46	9.51	52.41	2.42	"
19	10.83	"	75.42	13.75	14.19	34.45	"	51.16	5.07	65.36	0.98	"
20	9.02	"	76.98	14.00	10.77	38.06	"	50.91	4.94	63.61	0.35	"
21	7.19	"	80.04	12.77	7.49	42.96	"	49.14	6.07	47.45	7.26	"
22	—	"	—	—	5.15	46.36	"	48.09	3.58	58.94	5.29	"
23	3.97	"	85.71	10.32	4.06	47.50	"	48.04	2.41	60.29	0.0	"
24	—	"	—	—	3.05	48.68	"	47.89	—	—	—	"
25	2.18	"	88.12	9.70	2.72	49.32	"	47.76	1.24	63.24	9.42	"
26	0	0.13	90.49	9.38	0	53.09	0.1	46.81	—	—	—	"

Uit deze tabel valt het volgende af te leiden:

De lijnen og en gb liggen zeer nabij de ternaire verzadigingslijnen nf en fa. Dit blijkt uit het geringe alcoholgehalte van de tot og en gb behorende vloeistoffen. Gemiddeld was dit 0.4 %. (Dit gemiddelde heb ik voor alle oplossingen op deze lijnen opgegeven, daar de onderlinge verschillen binnen

de analysefouten vallen). Ik heb daarom op het vlak abgf geen punten bepaald.

De lijnen ph en hc liggen zeer nabij het vlak WKA, zooals blijkt uit hun laag K_2CO_3 -gehalte, dat steeds minder dan een tiende procent was, en daarom als 0.0 % is opgegeven. Ook de overige, tot de vlakken K_2 , H en Z behoorende oplossingen, zullen zich kenmerken door een gering K_2CO_3 -gehalte. Voor punt d bijv. is dit gehalte bepaald op 0.04 %. De afstand tusschen de verzadigingsvlakken Z en H en het grensvlak WKA zal dus uiterst gering zijn.

Uit den loop van de experimenteel bepaalde lijnen: og, gb, ph en hc is de algemeene vorm der verzadigingsvlakken op te maken.

Zoowel de lijn gb als hc vertoont een maximum in watergehalte, vooral bij hc is dit door een vrij scherpe bocht in de kromme uitgedrukt. Deze twee maxima blijken experimenteel toevallig geconjugeerd te zijn. (Tabel 7, N^o 12).

De vorm van hc geeft reden te vermoeden, dat het binodale vlak in dit stelsel door ineenvloeien van twee binodale vlakken ontstaat, die dus bij een andere temperatuur dan 30° afzonderlijk zouden optreden.

Uit de gevonden samenstellingen der vloeistoffen, met haar bijbehorende resten, heb ik met behulp van de restmethode (zie hoofdstuk V) de samenstelling der vaste phase afgeleid. Zóó bleek dat, zooals hiervoor vermeld, de geconjugeerde oplossingen van tak og en ph met $KOH \cdot 2H_2O$ in evenwicht waren, en die van tak gb en hc met $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$.

De samenstelling van de door g en h voorgestelde geconjugeerde lagen en hun rest werd tweemaal bepaald. (Tabel 7, N^o. 4 en 5). Hieruit bleek dat dit paar oplossingen tegelijk met $KOH \cdot 2H_2O$ en $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ in evenwicht was.

c. Projecties der ruimtefiguur.

Ik heb een drietal projecties van de ruimtefiguur geconstrueerd, die in de figuren 13, 14 en 15 schematisch zijn weergegeven. Alle drie zijn orthogonale projecties:

Fig. 13. Op een vlak evenwijdig aan de ribben AW en KZ van den tetraëder.

Fig. 14. Op het zijvlak AKZ.

Fig. 15. Op het zijvlak AKW.

De derde en vooral de eerste van deze projecties lijken veel op de perspectievische teekening der ruimtefiguur.

De tabel 7 en de bepalingen in de ternaire stelsels zijn voor dit doel omgerekend, zooals in hoofdstuk IV is aangegeven.

1. *Orthogonale projectie op een vlak, evenwijdig aan twee kruisende ribben WA en KZ van den tetraëder. Zie fig. 13.*

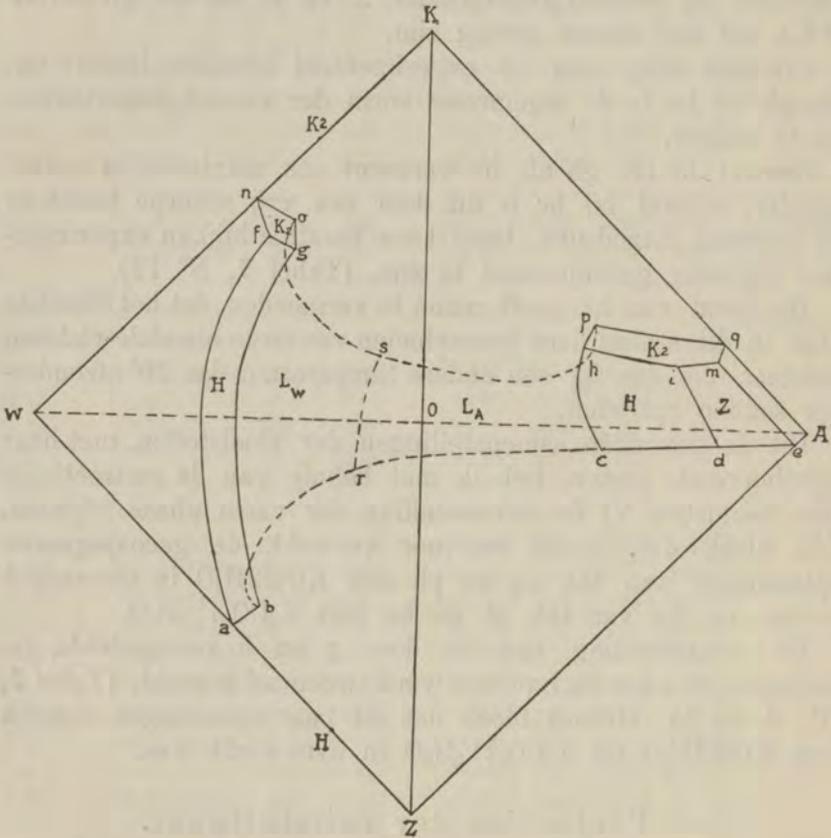


Fig. 13.

De juiste ligging der in fig. 13 aangegeven punten kan men afleiden uit de volgende tabellen, waarin voor ieder bepaald punt twee coördinaten worden opgegeven: X en Y. Ik herinner er aan, dat (volgens het vroeger over deze projecties gezegde), WA als X-as en KZ als Y-as van een coördinatenstelsel gekozen worden. De oorsprong ligt dan in O;

ik stel verder voorop, dat van O uit de richtingen naar A en K positief worden genoemd.

Daar in de projecties alle punten met dezelfde letters zijn aangegeven als in de ruimtefiguur, kan ik voor de beteekenis der lijnen en vlakken naar het onder *a* gezegde verwijzen. In de tabellen is ook de nummering dezelfde gebleven.

TABEL 8. — Het stelsel Water-alkohol-K₂CO₃.

Temperatuur 30°.

Coördinaten van de projecties der punten van de isotherme op een vlak evenwijdig aan de ribben KZ en WA van den tetraëder.

N ^o .	Van de met K ₂ CO ₃ 1½ H ₂ O verzadigde oplossingen.	
	X	Y
1	— 23.37	— 26.64
2	— 23.35	— 26.55
3	40.55	— 0.07
4	45.87	— 0.06
5	46.06	— 0.03
6	48.56	— 0.05
7	49.33	— 0.02
8	49.87	— 0.02
9	49.94	— 0.02

Van de geconjugeerde oplossingen.

N ^o .	Van de alcoholische laag.		Van de waterige laag.	
	X	Y	X	Y
10 ¹⁾	40.55	— 0.06	— 23.35	— 26.55
11	25.78	— 0.13	— 29.58	— 19.38
12	10.91	— 0.53	— 31.47	— 15.40
13	— 5.57	— 2.27	— 30.15	— 11.44
14	— 19.11	— 6.09	— 22.93	— 7.55

¹⁾ Tevens met vaste phase in evenwicht.

TABEL 9. — Het stelsel Water-alkohol-KOH.
Temperatuur 30°.

Coördinaten van de projecties der punten van de isotherme op een vlak evenwijdig aan de ribben KZ en WA van den tetraëder.

N ^o .	Van de met KOH 2H ₂ O verzadigde oplossingen.	
	X	Y
1	— 22.12	27.88
2	— 22.16	27.40
3	17.23	11.92
4	29.57	14.49
5	33.75	13.84
6	36.50	13.6

Van de geconjugeerde oplossingen.

N ^o .	Van de alcoholische laag.		Van de waterige laag.	
	X	Y	X	Y
8 ¹⁾	23.00	15.5	— 22.16	27.40
9	17.23	11.92	27.42	21.17
10	12.10	10.77	28.70	18.72
11	1.56	10.77	27.00	16.10
12	— 9.49	12.01	21.87	14.23

¹⁾ Tevens met vaste phase in evenwicht.

TABEL 10. — Het stelsel Water-KOH-K₂CO₃.
Temperatuur 30°.

Coördinaten van de projecties der punten van de isotherme op een vlak, evenwijdig aan de ribben KZ en WA van den tetraëder.

N ^o .	Van de met KOH 2 H ₂ O verzadigde oplossingen.	
	X	Y
1	— 22.12	27.88
2	— 21.31	26.82
3	— 21.44	26.50

N ^o .	Van de met $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ verzadigde oplossingen.	
	X	Y
4	— 21.43	26.04
5	— 21.45	26.54
	Van de met $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ verzadigde oplossingen.	
6	— 21.87	25.64
7	— 24.27	21.28
8	— 26.45	13.99
9	— 26.39	7.21
10	— 26.49	4.00
11	— 26.45	2.42
12	— 25.99	— 4.15
13	— 25.68	— 7.24
14	— 25.25	— 10.14
15	— 24.77	— 16.04
16	— 24.25	— 21.28
17	— 24.11	— 21.95
18	— 23.97	— 23.74
19	— 23.36	— 26.64

TABEL 11. — Het stelsel Water-alkohol-KOH- K_2CO_3 .

Temperatuur 30°.

Coördinaten der projecties van de met vaste phase verzadigde geconjugeerde oplossingen op een vlak evenwijdig aan de ribben KZ en WA van den tetraëder.

N ^o .	Van de alcoholische laag.		Van de waterige laag.		Vaste phase.
	X	Y	X	Y	
1	23.00	15.50	— 22.16	25.89	$\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	23.19	15.50	— 21.68	26.55	"
3	23.17	15.47	— 21.78	25.80	"
4	23.14	15.52	— 21.77	25.81	$\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} +$
5	23.20	15.50	— 21.80	25.80	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

N ^o .	Van de alcoholische laag.		Van de waterige laag.		Vaste phase.
	X	Y	X	Y	
6	22.95	15.48	— 21.56	25.90	K ₂ CO ₃ 1 ¹ / ₂ H ₂ O
7	23.18	15.38	— 21.53	25.97	"
8	22.19	14.27	— 23.04	24.20	"
9	21.51	13.08	— 24.71	21.17	"
10	19.70	10.57	— 26.67	13.23	"
11	20.09	10.51	— 26.59	12.11	"
12	20.75	9.82	— 26.61	9.39	"
13	23.59	8.46	—	—	"
14	23.47	8.25	— 26.23	1.13	"
15	24.34	7.96	— 26.85	0.92	"
16	24.05	7.73	— 25.86	— 0.60	"
17	27.19	7.30	— 26.01	— 1.80	"
18	27.63	6.25	— 25.53	— 6.47	"
19	30.84	5.42	— 25.38	— 10.13	"
20	31.49	4.51	— 25.25	— 13.64	"
21	34.37	2.77	— 24.37	— 20.17	"
22	—	—	— 23.84	— 20.61	"
23	37.70	1.99	— 23.82	— 21.72	"
24	—	—	— 23.74	— 22.82	"
25	39.21	1.09	— 23.68	— 23.30	"
26	40.55	0.06	— 23.35	— 26.55	"

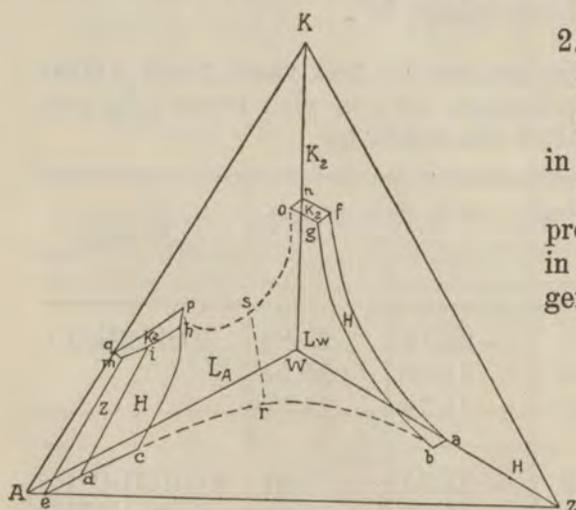


Fig. 14.

2. Orthogonale projectie op het zijvlak AKZ.

Zie fig. 14. Letters als in fig. 12.

De punten van deze projectie worden, daar ze in den driehoek AKZ liggen, aangegeven door hun afstand tot de zijden, zooals de samenstelling van een ternaire phase grafisch wordt voorgesteld.

Die coördinaten

zet men in den driehoek uit, zooals het alcohol- KOH- of K_2CO_3 -gehalte van een ternaire phase.

Daarom zal ik in de volgende tabellen die coördinaten ook benoemen met „alcohol”, „KOH” of „ K_2CO_3 ”. De nummering blijft gelijk.

TABEL 12. — Het stelsel Water-alcohol- K_2CO_3 .

Temperatuur 30°.

Coördinaten der projecties van de punten der isotherme op het vlak AKZ.

N ^o .	Van de met K_2CO_3 1 $\frac{1}{2}$ H ₂ O verzadigde oplossingen.	
	K_2CO_3 .	Alkohol.
1	68.85	15.58
2	68.69	15.70
3	3.26	93.62
4	1.51	97.20
5	1.36	97.33
6	0.54	98.91
7	0.43	99.58
8	0.08	99.87
9	0.05	99.93

Van de geconjugeerde oplossingen.

N ^o .	Van de alcoholische laag.		Van de waterige laag.	
	K_2CO_3 .	Alkohol.	K_2CO_3 .	Alkohol.
10 ¹⁾	3.26	93.62	68.69	15.70
11	8.29	83.68	58.82	21.09
12	14.09	73.89	52.82	25.15
13	22.30	59.93	45.94	31.99
14	33.19	45.81	36.89	41.31

¹⁾ Tevens met vaste phase in evenwicht.

TABEL 13. — Het stelsel Water-alkohol-KOH.

Temperatuur 30°.

Coördinaten der projecties van de punten der isotherme op het vlak AKZ.

N ^o .	Van de met KOH 2H ₂ O verzadigde oplossingen.	
	KOH.	Alkohol.
1	70.50	14.75
2	69.73	15.35
3	34.83	61.33
4	30.97	67.05
5	28.47	70.72
6	27.20	73.01
7	valt buiten den driehoek.	

Van de geconjugeerde oplossingen.

N ^o .	Van de alcoholische laag.		Van de waterige laag.	
	KOH.	Alkohol.	KOH.	Alkohol.
8 ¹⁾	34.83	61.33	69.73	15.35
9	30.79	62.26	61.09	20.16
10	30.58	60.37	57.43	22.57
11	34.10	53.34	52.50	27.19
12	39.85	44.33	47.66	33.12

¹⁾ Tevens met vaste phase in evenwicht.

TABEL 14. — Het stelsel Water-KOH-K₂CO₃.

Temperatuur 30°.

Coördinaten der projecties van de punten der isotherme op het vlak AKZ.

N ^o .	Van de met KOH 2 H ₂ O verzadigde oplossingen.	
	KOH	K ₂ CO ₃
1	70.17	14.42
2	69.72	16.08
3	69.40	16.30
	Van de met KOH 2 H ₂ O + K ₂ CO ₃ 1 1/2 H ₂ O verzadigde oplossingen.	
4	69.43	16.34
5	69.38	16.31
	Van de met K ₂ CO ₃ 1 1/2 H ₂ O verzadigde oplossingen.	
6	68.35	17.08
7	63.19	20.63
8	55.17	27.20
9	48.41	33.99
10	45.20	37.20
11	43.60	38.76
12	37.20	45.51
13	34.21	48.68
14	31.44	52.72
15	25.73	57.00
16	20.64	63.19
17	20.01	63.91
18	18.29	65.76
19	15.58	68.85

TABEL 15. Het stelsel Water-alkohol-KOH-K₂CO₃.

Temperatuur 30°.

Coördinaten van de projecties der, met vaste phase verzadigde, geconjugeerde oplossingen, op het vlak AKZ.

N ^o .	Van de alcoholische laag.		Van de waterige laag.		Vaste phase.
	KOH	K ₂ CO ₃	KOH	K ₂ CO ₃	
1	34.83	3.83	69.73	14.92	KOH2H ₂ O
2	34.78	3.77	69.01	16.00	„
3	34.73	3.79	68.85	16.24	„
4	34.82	3.78	68.28	16.67	KOH2H ₂ O + K ₂ CO ₃ 1 ¹ / ₂ H ₂ O
5	34.76	3.77	68.26	16.67	
6	33.81	3.86	68.44	16.65	K ₂ CO ₃ 1 ¹ / ₂ H ₂ O
7	34.57	3.82	68.52	16.59	
8	33.39	4.85	66.20	17.80	
9	31.31	5.14	62.89	20.34	
10	27.71	6.58	54.23	27.77	
11	27.49	6.47	53.02	28.81	
12	26.11	6.48	50.39	31.62	
13	22.97	6.05	—	—	
14	22.59	6.09	42.16	39.91	
15	21.85	5.94	42.00	40.16	
16	21.53	6.07	40.49	41.69	
17	20.07	5.48	39.25	42.85	
18	17.83	5.34	34.73	47.66	
19	15.41	4.58	31.24	51.50	
20	13.69	4.67	27.74	48.82	
21	11.45	4.26	23.84	59.31	
22	—	—	21.18	62.39	
23	7.41	3.44	20.07	63.51	
24	—	—	19.01	64.64	
25	5.41	3.23	18.64	65.24	
26	3.13	3.26	15.60	68.69	

3. Orthogonale projectie op het zijvlak KAW.

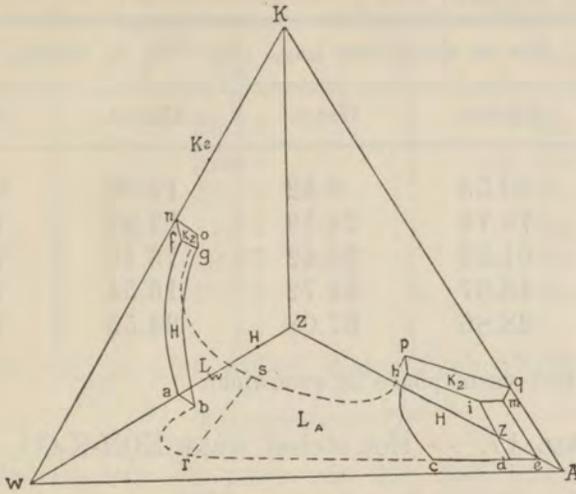


Fig. 15.

Zie fig. 15. Letters als in fig. 12.

Tabellen: zie onder 2.

De isotherme uit het ternaire stelsel water-alkohol-KOH blijft natuurlijk onveranderd, daarvoor verwijs ik naar tabel 5.

TABEL 16. — Het stelsel Water-Alkohol- K_2CO_3 .

Temperatuur 30° .

Coördinaten der projecties van de punten der isotherme op het vlak KAW.

N ^o .	Van de met K_2CO_3 $1\frac{1}{2}$ H_2O verzadigde oplossingen.	
	Alkohol.	Water.
1	17.76	64.49
2	17.80	64.51
3	90.53	9.42
4	95.85	4.11
5	96.05	3.93
6	98.49	1.38
7	99.30	0.66
8	99.86	1.13
9	99.93	0.05

Evenwichten.

Van de geconjugeerde oplossingen.

N ^o .	Van de alcoholische laag.		Van de waterige laag.	
	Alkohol.	Water.	Alkohol.	Water.
10 ¹⁾	90.53	9.42	17.80	64.51
11	75.74	24.19	13.97	73.12
12	61.23	39.42	13.40	76.34
13	43.67	54.72	16.54	76.83
14	28.86	67.08	24.55	70.41

¹⁾ Tevens met vaste phase in evenwicht.

TABEL 17. — Het stelsel water-KOH-K₂CO₃.

Temperatuur 30°.

Coördinaten der projecties van de punten der isotherme op het vlak KAW.

N ^o .	Van de met KOH 2 H ₂ O verzadigde oplossingen.	
	KOH	Water.
1	55.75	44.25
2	56.13	43.24
3	55.78	43.55
	Van de met KOH 2 H ₂ O + K ₂ CO ₃ 1 ¹ / ₂ H ₂ O verzadigde oplossingen.	
4	55.82	43.54
5	55.75	43.58
	Van de met K ₂ CO ₃ 1 ¹ / ₂ H ₂ O verzadigde oplossingen.	
6	54.60	44.56
7	48.49	50.02
8	40.72	56.10
9	36.29	58.25
10	34.01	59.48
11	33.01	59.94
12	29.30	61.29
13	27.61	61.87

N ^o .	Van de met K_2CO_3 $1\frac{1}{2}$ H_2O verzadigde oplossingen.	
	KOH	Water.
14	26.24	62.13
15	22.69	62.87
16	20.16	64.17
17	19.89	64.17
18	18.96	66.44
19	17.76	64.49

TABEL 18. — Het stelsel Water-alkohol-KOH- K_2CO_3 .
Temperatuur 30°.

Coördinaten van de projecties der, met vaste phase verzadigde, geconjugeerde oplossingen, op het vlak KAW.

N ^o .	Van de alcoholische laag.		Van de waterige laag.	
	KOH.	Alkohol.	KOH.	Alkohol.
1	31.00	57.50	54.81	0.43
2	31.01	57.68	54.89	0.87
3	30.94	57.70	54.90	0.97
4	31.04	57.62	54.32	1.08
5	30.99	57.70	54.29	1.10
6	30.95	57.47	54.64	1.11
7	30.75	57.80	54.73	1.10
8	28.54	57.92	51.47	1.17
9	26.17	58.42	47.32	1.64
10	21.13	59.13	39.59	3.68
11	21.02	59.58	38.81	4.05
12	19.63	60.93	37.10	4.98
13	16.92	64.93	—	—
14	16.50	65.22	32.97	7.83
15	15.91	66.26	32.28	8.01
16	15.46	66.32	31.27	8.52
17	14.59	68.97	30.23	8.86
18	12.49	71.38	27.75	10.57

N ^o .	Van de alkoholische laag.		Van de waterige laag.	
	KOH.	Alkohol.	KOH.	Alkohol.
19	10.83	75.42	25.67	11.88
20	9.02	76.98	23.45	13.08
21	7.19	80.04	21.81	14.72
22	—	—	20.64	15.89
23	3.97	85.71	19.89	16.23
24	—	—	19.28	16.63
25	2.18	88.12	19.16	16.84
26	0	90.49	17.69	18.09

d. Verdeeling van de ruimte binnen den tetraëder. ¹⁾

Kent men de verzadigingsvlakken en -lijnen, en de vaste fasen waarmee die vloeistoffen in evenwicht zijn, dan kan men den tetraëder in een aantal ruimten verdeelen, en van ieder complex in een bepaalde ruimte zeggen uit welke vaste fase en welke vloeistof, (of uit welke twee vloeistoffen, enz.) het samengesteld gedacht kan worden, dus ook in welke vloeibare en vaste fasen het zich splitsen kan.

De gelijkzijdige driehoek kan in een aantal velden ingedeeld worden (men zie bv. dit hoofdstuk B). De begrenzing dier velden wordt gevormd door de zijden van den driehoek, de takken der isotherme en eenige conjugatielijnen.

Overeenkomstig hiermee worden de ruimten in den tetraëder begrensd door de zijvlakken, de verzadigingsvlakken, kegelvlakken en regelvlakken (die door de verzadigingskrommen en de conjugatielijnen gevormd worden).

Als eenvoudig voorbeeld volgen hier eerst de in fig. 1 voorgestelde evenwichten. Men zie fig. 16, die dezelfde evenwichten voorstelt.

Er treden drie verzadigingsvlakken op, die elkaar snijden. Deze drie vlakken deelen de ruimte van den tetraëder in twee stukken. Het eene stelt de ruimte der onverzadigde, het andere de ruimte der oververzadigde vloeistoffen of complexen voor.

Die ruimte der complexen kunnen we op grond van het-

²⁾ SCHREINEMAKERS, Zeitschr. für phys. chem. 66, 699.

geen volgt, weer indeelen in zeven kleinere ruimten. Alle punten van éénzelfde verzadigingsvlak stellen vloeistoffen voor, die met dezelfde vaste phase in evenwicht kunnen zijn, bv. die van vlak $axuz$ met A.

Wij verbinden punt A nu met alle punten van de krommen, die het verzadigingsvlak A begrenzen, dus met de punten der krommen: az , zu , ux en ax . Hierdoor ontstaan twee in platte vlakken gelegen sectoren (A. ax en A. az) en twee kegelmantels (A. ux en A. uz). De ruimte, begrensd door de vier hierboven genoemde vlakken en door het verzadigingsvlak $xauz$ zullen wij in het kort den ruimtesector A. $xauz$ noemen.

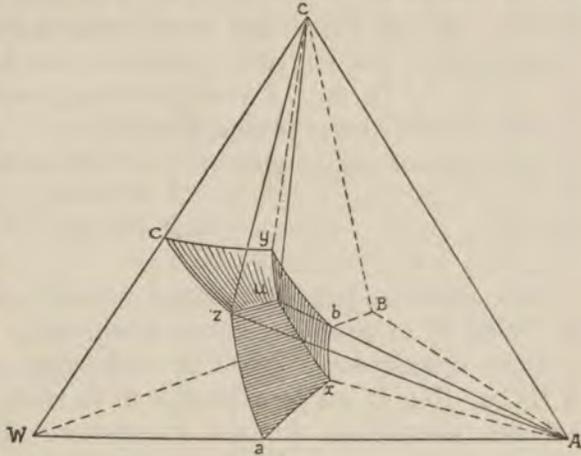


Fig. 16.

De ruimte, begrensd door de vier hierboven genoemde vlakken en door het verzadigingsvlak $xauz$ zullen wij in het kort den ruimtesector A. $xauz$ noemen.

Een punt binnen dezen ruimtesector stelt een complex van vaste A + eene oplossing van vlak $axuz$ voor. Om deze oplossing te vinden, brengen wij door het bedoelde punt en A eene rechte lijn; haar snijpunt met het vlak $axuz$ bepaalt de samenstelling der oplossing van het complex.

Met deze ruimte komen overeen de ruimten C. $czuy$ en B. $byux$.

Daar alle punten binnen deze ruimten complexen van twee fasen voorstellen, kunnen wij ze ook „tweefasige ruimten” noemen. In de drie bovengenoemde ruimten waren die fasen een vloeistof en een vaste stof, men kan die ruimten dus geheel nauwkeurig aanduiden als: „tweefasige ruimten L + F.”

Alle punten van een quaternaire verzadigingslijn stellen vloeistoffen voor, die met twee vaste fasen in evenwicht kunnen zijn, bv. die van xu met A en B, die van yu met B en C, die van zu met A en C. Door alle punten van AC met z te verbinden, ontstaat een aantal lijnen, waarop de complexen gelegen zijn, die uit de vloeistof z en de vaste fasen A en C opgebouwd zijn. Die lijnen vormen samen het vlak A.C.z.

Eveneens ontstaat de driehoek A.C.u door u te verbinden met alle punten van AC. Deze driehoek stelt alle uit u, A en C bestaande complexen voor.

Door met alle punten van zu hetzelfde te doen, vindt men de ruimte A.C.zu. Zij wordt omsloten door de driehoeken A.C.z en A.C.u en door de kegelvlakken C.zu en A.zu. Punten binnen deze ruimte stellen complexen voor bestaande uit $A + C +$ eene vloeistof der lijn zu; deze ruimte is dus de driephasige ruimte $L + F_1 + F_2$. In fig. 16 vindt men nog twee dergelijke ruimten.

Wij vinden dus: punten binnen

A.C.zu stellen het complex: $A + C +$ eene vloeistof van tak zu
 A.B.xu " " " $A + B +$ " " " " xu
 B.C.yu " " " $B + C +$ " " " " yu
 voor.

Het punt u stelt een vloeistof voor, die zich tegelijk met A, B en C in evenwicht kan bevinden.

Door u met A, B en C te verbinden, ontstaat de tetraëder A.B.C.u. Het is nu gemakkelijk in te zien, dat alle hier binnen gelegen complexen kunnen opgebouwd worden uit oplossing $u + A + B + C$, en dat dit dus een vierphasige ruimte $L + F_1 + F_2 + F_3$ is.

In dit voorbeeld vindt men maar één dergelijke ruimte.

Het boven gezegde samenvattend komen we dus tot het volgende: De verzadigingsvlakken scheiden de, aan de zijde van W gelegen ruimte der onverzadigde oplossingen, van de ruimte der complexen. De laatste wordt weer onderverdeeld, zóó dat:

Punten binnen:

A.azux	het complex	$A +$	een oplossing van vlak	azux.
C.czuy	" "	$C +$	" " " "	czuy.
B.byux	" "	$B +$	" " " "	byux.
A.C.zu	" "	$A + C +$	" " " "	tak zu.
A.B.xu	" "	$A + B +$	" " " "	xu.
B.C.y.u.	" "	$B + C +$	" " " "	yu.
A.B.C.u	" "	$A + B + C +$	de oplossing u voorstellen.	

Het is gemakkelijk, het voor dit eenvoudige voorbeeld gezegde, uit te breiden tot het stelsel water-alkohol-KOH- K_2CO_3 .

De verzadigingsvlakken van K_2 , H en Z, en het binodale vlak scheiden de, aan de ribbe WA aansluitende, ruimte der onverzadigde oplossingen van die der complexen.

Drie verzadigingsvlakken van vaste fasen treden op, waarvan twee, door het ontmengingsgebied onderbroken, zich elk als twee afzonderlijke vlakken voordoen.

Er zijn dus vijf tweefasige ruimten $L + F$. Legt men door de geconjugeerde punten van og en ph de conjugeerende lijnen, en eveneens door de geconjugeerde punten van gb en hc, dan ontstaan twee regelvlakken, die met het binodale vlak een ruimte begrenzen, binnen welke alle vloeistoffen zich ontmengen in twee geconjugeerde lagen. Dit is dus een zesde tweefasige ruimte, echter van het type $L_1 + L_2$, in dit geval $L_A + L_W$.

De punten van het regelvlak oghp met K_2 verbonden vormen de ruimte, waarbinnen de complexen te vinden zijn, die met K_2 verzadigde, geconjugeerde lagen van de lijnen og en ph opleveren. Dit is dus een driefasige ruimte: $K_2 + L_A + L_W$.

Geheel overeenkomstig is de driefasige ruimte $H + L_A + L_W$.

Daar er vier quaternaire verzadigingslijnen zijn: fg, hi, im en id, waarvan de punten allen met twee vaste stoffen verzadigde vloeistoffen voorstellen, zijn er vier driefasige ruimten van het type $L + F_1 + F_2$.

Punten binnen:

$K_2.H.fg$	stellen complexen voor van	$K_2 + H +$	oplossing tak	fg
$K_2.H.hi$	"	"	"	hi
$K_2.Z.im$	"	"	"	im
$H.Z.id$	"	"	"	id.

Er treden drie quaternaire verzadigingspunten op: g, h en i. g en h stellen vloeistoffen voor, die met elkaar en met twee vaste fasen in evenwicht kunnen zijn.

i stelt een met drie vaste fasen verzadigde vloeistof voor.

Door g met h, K_2 en H te verbinden, ontstaat een viervlak, waarbinnen alle punten complexen voorstellen, uit oplossing g + oplossing h, benevens $K_2 + H$ bestaande.

Binnen den tetraëder met de hoekpunten i, K_2 , H en Z vindt men de complexen, bestaande uit de oplossing i en de vaste fasen K_2 , H en Z.

Ten slotte is er nog een ruimte waarbinnen elk punt een complex van vaste fasen voorstelt.

Men kan van deze indeeling van den tetraëder gebruik maken, als men een bepaalde fase wil doen optreden. Wil men bijv. een paar, met vaste fase verzadigde, geconjugeerde oplossingen hebben, dan brenge men daartoe de componenten bij elkaar, in zoodanige verhouding, dat het complex binnen de ruimte $K_2.Oghp$ of $H.bchg$ valt.

VII.

HET QUATERNAIRE STELSEL
WATER-ALKOHOL-KCl-K₂CO₃ BIJ 30°.

A. INLEIDING.

Men kan zich bovengenoemd stelsel opgebouwd denken uit de vier ternaire stelsels:

Water-alkohol-K₂CO₃.

Water-alkohol-KCl.

Water-KCl-K₂CO₃.

Alkohol-KCl-K₂CO₃.

Deze vier stelsels zal ik eerst bespreken, en daarna het quaternaire stelsel in zijn geheel beschouwen.

In deze stelsels treden als vaste phase op:

De componenten: K₂CO₃ en KCl.

De binaire verbinding: K₂CO₃ 1½ H₂O.

Ik duid de componenten en verbindingen aan als volgt:

Water door W; Alkohol door A; K₂CO₃ door Z; KCl door KCl; en K₂CO₃ 1½ H₂O door H.

B. HET TERNAIRE STELSEL WATER-ALKOHOL-K₂CO₃.

Dit stelsel is hiervóór reeds besproken (Hoofdstuk VI B).

C. HET TERNAIRE STELSEL WATER-ALKOHOL-KCl.

De oplosbaarheid van KCl in water-alkohol-mengsels van verschillende sterkte is bij verschillende temperaturen bepaald door BATHRICK ¹⁾.

Aan dit onderzoek zijn de eerste elf bepalingen van de volgende tabel ontleend. De twaalfde heb ik er volledigheidshalve aan toegevoegd.

TABEL 19. — Het stelsel Water-alkohol-KCl.
Samenstelling in gewichtsprocenten der met KCl verzadigde oplossingen bij 30°.

Nº.	% KCl.	% alkohol.	% water.
1	28.01	—	72.00
2	25.32	3.94	70.74
3	23.20	7.24	69.56

¹⁾ J. ph. Ch. 1, 160.

N ^o .	% KCl.	% alkohol.	% water.
4	19.93	13.53	66.54
5	16.11	21.06	62.83
6	13.50	29.50	57.00
7	9.99	38.80	51.21
8	6.37	52.34	41.29
9	3.48	63.61	32.91
10	1.28	77.10	21.62
11	0.40	85.86	13.74
12	0.09	95.91	4.00

Eene grafische voorstelling in een driehoek, zooals men met behulp van deze tabel kan maken, is schematisch in figuur 17 gegeven.

Uit de tabel en uit de figuur blijkt, dat het KCl-gehalte der vloeistoffen vrij regelmatig afneemt, naarmate het alkohol-gehalte stijgt.

Trekt men eene lijn van p naar A, dan loopt deze bijna

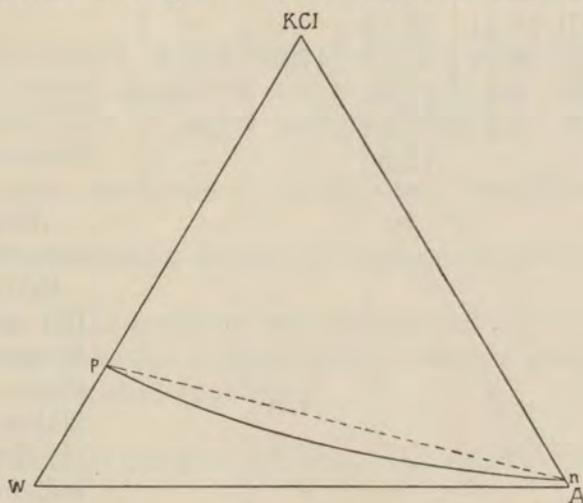


Fig. 17.

over de geheele lengte door het ten opzichte van KCl oververzadigde gebied, zoodat toevoeging van alkohol aan de verzadigde waterige oplossing bij 30^o steeds eerst een afscheiding van vast KCl tengevolge zal hebben. De lijn pA snijdt natuurlijk de verzadigingslijn pn, zoodat, zooals ook voor de

hand ligt, een (betrekkelijk) zeer groote hoeveelheid alcohol een onverzadigde, sterk alcoholische KCl-oplossing zal doen ontstaan.

D. HET TERNAIRE STELSEL WATER-KCl-K₂CO₃.

In dit stelsel verrichtte ik bij 30° een tiental bepalingen, welker uitkomsten in tabel 20 vereenigd zijn. Een schematische teekening van de isotherme geeft figuur 18.

TABEL 20. -- Het stelsel Water-KCl-K₂CO₃.

Samenstelling in gewichtsprocenten bij 30°.

N ^o .	Van de oplossing.			Van de rest.		Vaste phase.
	% KCl	% K ₂ CO ₃	% water.	% KCl	% K ₂ CO ₃	
1	—	53.27	46.73	—	—	K ₂ CO ₃ 1½ H ₂ O
2	1.03	52.22	46.75	7.28	52.68	K ₂ CO ₃ 1½ H ₂ O + KCl
3	1.07	51.66	47.27	53.16	24.18	KCl
4	1.21	50.60	48.19	—	—	"
5	4.32	38.84	56.84	—	—	"
6	9.07	28.41	62.52	—	—	"
7	15.72	16.79	67.49	47.2	10.51	"
8	20.16	9.81	70.03	—	—	"
9	26.22	1.64	72.14	—	—	"
10	28.01	—	72.00	—	—	"

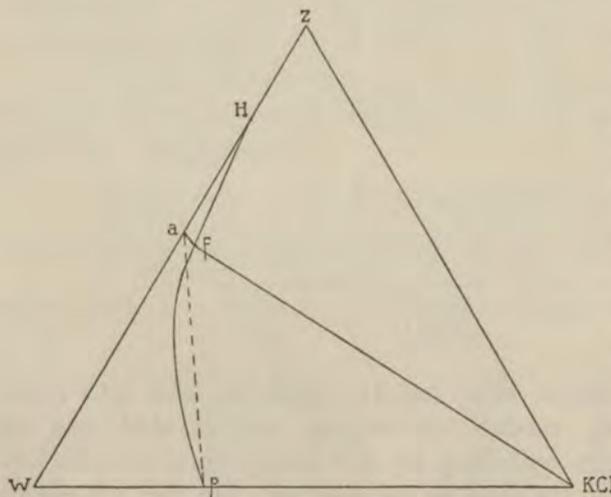


Fig. 18.

Als vaste phase treden op: K₂CO₃ 1½ H₂O (H) en KCl. De isotherme bestaat uit twee takken, de kleinste (fa) is de verzadigingslijn van H; die van KCl is fp.

Het was in dit stelsel gemakkelijk de vaste phase op 't gezicht te her-

kennen als H of KCl, of een mengsel dezer beiden. Ik bepaalde echter, behalve de samenstelling der vloeistoffen, ook die van drie resten: tabel 20. N^o. 2, 3 en 7.

Uit de rest-analyse van N^o. 2 blijkt dat bij de vloeistof N^o. 2 tegelijk $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ en KCl als vaste phase aanwezig waren. Zij wordt dus voorgesteld door f, het snijpunt der verzadigingslijnen. De vaste phase van N^o. 3 en N^o. 7 bleek KCl te zijn.

De oplosbaarheid van KCl wordt, zooals tabel en figuur aangeven, bij toenemend K_2CO_3 -gehalte der vloeistof veel kleiner.

Trekt men in fig. 18 de lijn pa, dan ligt deze grootendeels in een sector KCl.pf, het veld der complexen, uit oplossing en vast KCl bestaande. Anderdeels ligt zij in het veld der onverzadigde oplossingen. Hieruit volgt dat bij 30^o het mengen van verzadigde oplossingen van KCl en $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ een met KCl oververzadigde, of een onverzadigde oplossing oplevert, al naar men veel of weinig KCl-oplossing neemt.

E. HET TERNAIRE STELSEL ALKOHOL-KCl- K_2CO_3 .

De oplosbaarheid van KCl en K_2CO_3 in alcohol is uiterst gering. De verzadigingslijnen nm en ml (zie fig. 19, pag. 60) zijn dus zeer klein en liggen zeer nabij het punt A, dat den alcohol voorstelt.

In dit stelsel verrichtte ik daarom geen bepalingen.

F. HET QUATERNAIRE STELSEL WATER-ALKOHOL-KCl- K_2CO_3 .

Figuur 19 is de grafische voorstelling der bij 30^o door mij in dit stelsel gevonden evenwichten. Tabel 21 geeft de uitkomsten der verrichte bepalingen.

a. De verzadigingsvlakken, -lijnen en -punten.

Er treden vier verzadigingsvlakken op, die elkaar doorsnijden. Drie er van zijn in de figuur met de letters der bijbehorende vaste fasen aangegeven, dus als KCl, Z en H.

Het vierde is 't binodale vlak $L_A L_W$, dat de vlakken H en KCl snijdt.

Een verschil met het vorige stelsel is, dat het binodale vlak daar twee zijvlakken van den tetraëder sneed, m. a. w.

dat in twee ternaire stelsels ontmenging der vloeistof-phase optrad, hier heeft slechts in één ternair stelsel ontmenging plaats, het binodale vlak snijdt dus ook maar één zijvlak, nl. WAZ.

Uit de bepalingen volgt, dat vlak H zeer klein is, in vergelijking met het vlak KCl en het binodale vlak.

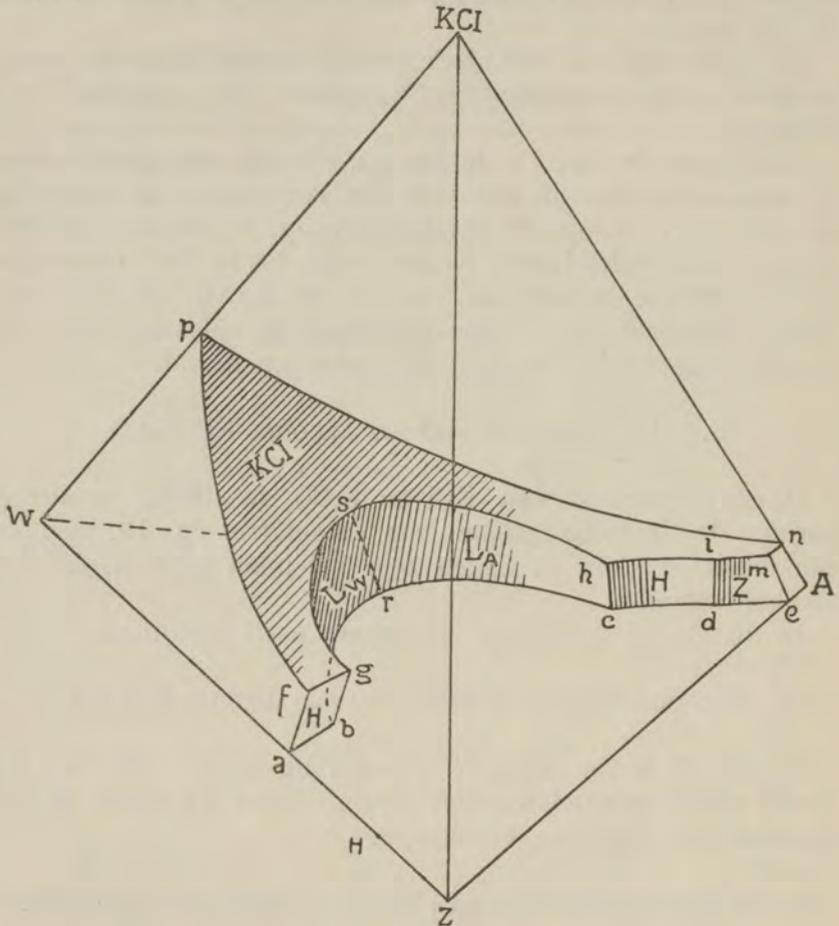


Fig. 19.

Van het vlak Z heb ik geen punten bepaald, daar de afstand van die punten tot A kleiner is dan de analysefouten.

De genoemde vlakken snijden elkaar volgens de verzadigingslijnen: fg en hi, im, id, bg en ch, gs en hs.

Bij het doorloopen van gs en hs naderen de waterige en alcoholische laag elkaar meer en meer in samenstelling, totdat zij in s identiek worden.

Dit punt geeft dus een, met vaste phase verzadigde, kritische vloeistof aan, en kan beschouwd worden als het experimenteele eindpunt van de kritische lijn, die, in het ternaire kritische punt r aanvangend, het vlak der alcoholische lagen (L_A), en dat der waterige lagen (L_W), scheidt.

Verder treden drie quaternaire verzadigingspunten op: i, g en h.

In figuur 19 zijn dus de volgende evenwichten voorgesteld:

1°. Verzadigingsvlakken.

Vlak KCl geeft de oplossingen aan, verzadigd met KCl.

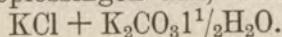
" H " " " " " " $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$.

" Z " " " " " " K_2CO_3 .

" $L_W + L_A$ geeft de geconjugeerde oplossingen aan.

2°. Verzadigingslijnen.

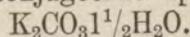
fg en hi geven de oplossingen aan, verzadigd met



im geeft de oplossingen aan, verzadigd met $KCl + K_2CO_3$.

id " " " " " " " $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O + K_2CO_3$.

gb en ch geven de geconjugeerde oplossingen, verzadigd met

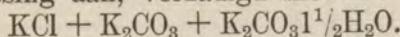


gs en hs geven de geconjugeerde oplossingen aan, verzadigd met



3°. Verzadigingspunten.

i geeft de oplossing aan, verzadigd met



g en h geven de twee geconjugeerde oplossingen aan, die tegelijk verzadigd zijn met $KCl + K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$.

b. De in dit stelsel verrichte bepalingen.

Experimenteel stelde ik den loop vast van de lijnen bg en ch en van de lijn gsh, door bepaling van een aantal op die lijnen gelegen punten. Ook analyseerde ik de meeste der bijbehorende resten.

De uitkomsten heb ik vereenigd in tabel 21.

TABEL 21. — Het stelsel Water-alkohol KCl-K₂CO₃.

Samenstelling in gewichtsprocenten van de, met vaste phase, (KCl of K₂CO₃ 1½ H₂O) verzadigde, geconjugeerde oplossingen bij 30°.

N ^o .	Van de alcoholische laag.				Van de waterige laag.				Van de rest.			Vaste phase.
	% KCl	% K ₂ CO ₃	% alkohol	% water	% KCl	% K ₂ CO ₃	% alkohol	% water	% KCl	% K ₂ CO ₃	% alkohol	
1	0	0.13	90.49	9.38	0	53.09	0.1	46.81	—	—	—	K ₂ CO ₃ 1½ H ₂ O
2	0.15	0.07	91.12	6.66	1.04	51.54	0.78	46.64	9.80	45.69	12.28	K ₂ CO ₃ 1½ H ₂ O + KCl
3	0.07	0.10	90.94	8.89	1.00	51.77	0.75	46.48	—	—	—	"
4	0.71	0.18	81.07	18.04	4.10	38.18	1.69	56.03	21.47	21.51	20.48	KCl
5	2.06	0.22	69.20	28.52	7.45	28.62	2.96	60.97	30.21	14.72	17.43	"
6	4.49	0.98	55.41	39.12	10.00	20.09	7.27	62.64	38.06	12.69	7.10	"
7	4.70	1.27	52.98	41.05	10.65	18.94	7.58	62.93	40.59	9.78	4.32	"
8	7.26	2.82	43.08	46.84	—	—	—	—	—	—	—	"
9	8.45	4.22	35.46	51.87	11.32	11.68	16.05	60.95	—	—	—	"
10	9.01	5.53	31.45	54.01	11.06	10.23	18.92	59.79	29.56	8.96	13.71	"

Samenstelling in gewichtsprocenten van eene vloeistof verzadigd met KCl, en haar rest bij 30°.

11	13.61	8.24	14.72	63.33	—	—	—	—	52.28	4.49	8.43	KCl
----	-------	------	-------	-------	---	---	---	---	-------	------	------	-----

De ligging van *s* werd bij benadering vastgesteld, door twee vloeistoflagen te analyseeren, die blijkens hun zeer langzame ontmenging in samenstelling tot elkaar naderden. (N^o. 10).

Een vloeistof bevattende \pm : 8% K_2CO_3 , 10% KCl , 25% alcohol en 57% water is bij 30° niet ver van den kritischen toestand verwijderd.

Ik bepaalde één punt van 't verzadigingsvlak van KCl ,

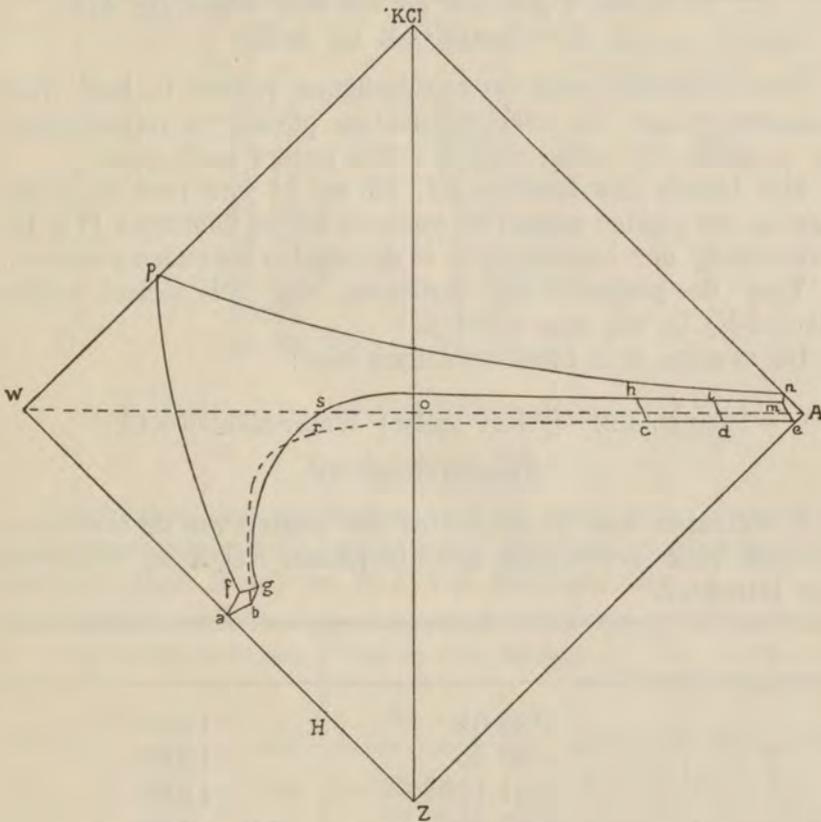


Fig. 20.

benevens de samenstelling van de bijbehorende rest, waaruit bleek, dat dit punt inderdaad tot 't vlak KCl behoorde. Deze bepaling is aan tabel 21 toegevoegd.

Door toepassing van de in hoofdstuk V genoemde restmethode werd uitgemaakt, dat de in de tabel genoemde vloeistoffen en de achter hunne samenstelling opgegeven vaste fasen bij elkaar behoorden.

c. Projecties der ruimte-figuur.

Van de ruimte-voorstelling heb ik twee orthogonale projecties geconstrueerd, zie fig. 20 en 21.

De eerste figuur stelt voor de projectie op een vlak evenwijdig aan de twee elkaar kruisende ribben: A-W en KCl-Z van den tetraëder.

Bij de tweede is het vlak WAZ als projectievlak gebruikt.

1. *Orthogonale projectie op een vlak evenwijdig aan de ribben KCl-Z en A-W.*

Deze projectie geeft de ruimte-figuur vrijwel in haar ware gedaante weer. De overeenkomstige punten in ruimte-figuur en projectie zijn allen met dezelfde letters aangegeven.

Met behulp der tabellen 22, 23 en 24 kan men de juiste ligging der punten aangeven, (men zie hierbij hoofdstuk IV). De nummering der bepalingen is in de tabellen behouden gebleven.

Voor de projectie der isotherme van het stelsel water-alkohol- K_2CO_3 zie men tabel 8.

De overige drie tabellen volgen hier:

TABEL 22. — Het stelsel Water-alkohol-KCl.
Temperatuur 30° .

Coördinaten van de projecties der punten van de isotherme op een vlak evenwijdig aan de ribben KCl-Z en W-A van den tetraëder.

N ^o .	X	Y
1	— 36.00	14.00
2	— 33.40	12.66
3	— 31.16	11.60
4	— 26.50	9.92
5	— 20.88	8.05
6	— 13.75	6.75
7	— 6.20	5.00
8	+ 5.53	3.18
9	15.35	1.74
10	27.74	0.64
11	36.06	0.20
12	45.95	0.05

TABEL 23. — Het stelsel Water-KCl-K₂CO₃.

Temperatuur 30°.

Coördinaten van de projecties der punten van de isotherme op een vlak evenwijdig aan de ribben KCl-Z en W-A van den tetraëder.

N ^o .	X	Y	Vaste phase.
1	— 23.63	— 26.63	K ₂ CO ₃ 1 ¹ / ₂ H ₂ O
2	— 23.63	— 26.63	K ₂ CO ₃ 1 ¹ / ₂ H ₂ O + KCl
3	— 23.63	— 25.30	"
4	— 24.10	— 24.69	KCl
5	— 28.42	— 17.26	"
6	— 31.26	— 9.67	"
7	— 33.75	— 0.54	"
8	— 35.00	+ 5.18	"
9	— 36.07	+ 12.29	"
10	— 36.00	+ 14.00	"

TABEL 24. — Het stelsel Water-alkohol-KCl-K₂CO₃.

Temperatuur 30°.

Coördinaten der projecties van de met vaste phase verzadigde geconjugeerde oplossingen op een vlak, evenwijdig aan de ribben KCl-Z en W-A van den tetraëder.

N ^o .	Van de alcoholische laag.		Van de waterige laag.		Vaste phase.
	X	Y	X	Y	
1	43.56	— 0.06	— 23.36	— 26.55	K ₂ CO ₃ 1 ¹ / ₂ H ₂ O
2	41.23	0.04	— 22.93	— 25.25	K ₂ CO ₃ 1 ¹ / ₂ H ₂ O + KCl
3	41.03	0.01	— 22.86	— 25.39	"
4	31.52	0.26	— 27.17	— 17.04	KCl
5	20.34	0.92	— 29.00	— 10.58	"
6	8.15	1.76	— 27.69	— 5.04	"
7	5.97	1.72	— 27.68	— 4.15	"
8	— 1.88	2.22	—	—	"
9	— 8.22	2.12	— 22.45	— 0.18	"
10	— 11.28	1.74	— 20.44	+ 0.42	"

Evenwichten.

5

2. Orthogonale projectie op het vlak W-A-Z.

Hierbij behoort fig. 21 en de tabellen 25, 26 en 27. De letters der figuren en de nummers in de tabellen voor de

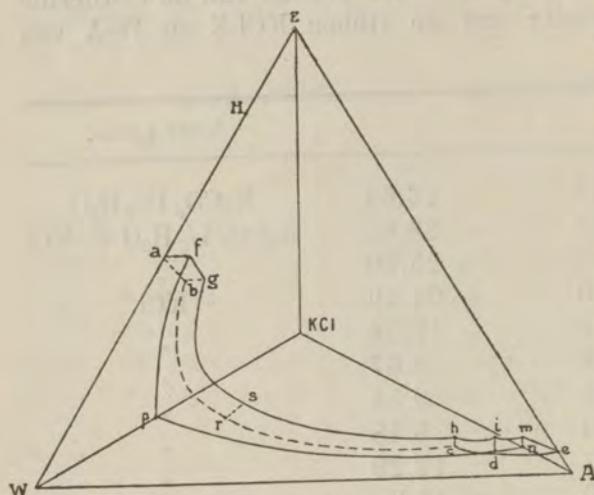


Fig. 21.

ruimtevoorstelling zijn voor de projecties dezelfde gebleven. Men zie voorts het in hoofdstuk VI F onder c. 2 gezegde.

Voor de projectie der isotherme water-alcohol-K₂CO₃, die natuurlijk onveranderd blijft, zie men tabel 1.

De overige drie tabellen zijn de volgende:

TABEL 25. — Het stelsel Water-alcohol-KCl.

Temperatuur 30°.

Coördinaten der projecties van de punten der isotherme op het vlak W-A-Z.

N ^o .	Alkohol.	Water.
1	9.34	81.34
2	12.38	79.18
3	14.97	77.39
4	20.17	73.18
5	26.43	68.20
6	34.00	61.50
7	42.13	54.54
8	54.46	47.66
9	64.77	34.07
10	77.53	22.05
11	85.99	13.87
12	95.94	4.03

TABEL 26. — Het stelsel Water-KCl-K₂CO₃.

Temperatuur 30°.

Coördinaten der projecties van de punten der isotherme op het vlak W-A-Z.

N ^o .	K ₂ CO ₃	Water.
1	53.27	46.73
2	52.56	47.10
3	52.02	47.63
4	51.00	48.59
5	40.28	58.28
6	31.43	65.54
7	22.03	72.73
8	16.53	76.75
9	10.38	80.88
10	9.34	81.34

TABEL 27. — Het stelsel Water-alkohol-KCl-K₂CO₃.

Temperatuur 30°.

Coördinaten van de projecties der, met vaste phase verzadigde geconjugeerde oplossingen op het vlak W-A-Z.

N ^o .	Van de alcoholische laag.		Van de waterige laag.		Vaste phase.
	K ₂ CO ₃	Alkohol.	K ₂ CO ₃	Alkohol.	
1	0.13	90.49	53.09	0.1	K ₂ CO ₃ 1½ H ₂ O
2	0.12	91.17	52.10	1.08	
3	0.12	90.96	51.89	1.13	K ₂ CO ₃ 1½ H ₂ O + KCl
4	0.42	81.31	39.55	3.06	
5	0.92	69.90	31.10	5.44	KCl
6	2.48	56.91	23.42	10.60	"
7	2.84	54.55	22.49	11.13	"
8	5.24	45.50	—	—	"
9	7.04	38.28	15.45	19.82	"
10	8.53	34.45	13.82	22.61	"

d. Verdeeling van de ruimte binnen den tetraëder.

Geheel in overeenstemming met het onder dit opschrift in het zesde hoofdstuk uiteengezette, kunnen we den tetraëder, waarin de evenwichten water-alkohol $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3$ zijn voorgesteld, in een aantal ruimten verdeelen.

De verzadigingsvlakken verdeelen de ruimte in twee deelen: het aan de ribbe WA sluitende deel stelt de onverzadigde oplossingen voor, het andere deel de onverzadigde oplossingen of complexen.

Om deze te onderscheiden verdeelen wij het gebied dezer complexen in verschillende ruimten, wij vinden dan, dat oplossingen binnen:

KCl.pfgshimnp zich splitsen in KCl + eene oplossing van vlak KCl .

H.abgf en H.cdih zich splitsen in $\text{K}_2\text{CO}_3 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ + eene oplossing van vlak abgf of vlak cdih .

Z.imed zich splitsen in K_2CO_3 + eene oplossing van vlak imed .
 bgsherb " " " $\text{L}_w + \text{L}_A$.

H.KCl.fg en H.KCl.hi zich splitsen in $\text{K}_2\text{CO}_3 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ + KCl + oplossing tak fg of tak hi

Z.KCl.im zich splitsen in K_2CO_3 + KCl + oplossing van tak im .

Z.H.id zich splitsen in K_2CO_3 + $\text{K}_2\text{CO}_3 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ + oplossing van tak id .

H.bghe zich splitsen in $\text{K}_2\text{CO}_3 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ + oplossing tak bg + oplossing tak he .

KCl.gsh zich splitsen in KCl + oplossing tak gs + oplossing tak sh .

H.KCl.gh zich splitsen in $\text{K}_2\text{CO}_3 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ + KCl + oplossing g + oplossing h .

H.Z.KCl.i zich splitsen in $\text{K}_2\text{CO}_3 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ + K_2CO_3 + KCl + oplossing i .

Om een bepaalde vloeistof of vaste phase te doen optreden, heeft men nu slechts de componenten bijeen te brengen in zoodanige verhouding, dat het complex binnen de ruimte valt, waarbinnen de complexen liggen, die de verlangde phase bevatten.

VIII.

HET QUATERNAIRE STELSEL
WATER-ALKOHOL- NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ BIJ 0° , 30° EN 70° .

A. INLEIDING.

Dit stelsel kan men opgebouwd denken uit de volgende vier ternaire stelsels:

Water-alkohol- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Water-alkohol- NH_4NO_3 .

Water- NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Alkohol- NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Alvorens het quaternaire stelsel te behandelen, zal ik eerst deze ternaire stelsels bespreken.

Als vaste fasen treden op: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en NH_4NO_3 benevens de dubbelzouten $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{NO}_3$ en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{NH}_4\text{NO}_3$.

De componenten en verbindingen zal ik aanduiden als volgt: Water door W; Alkohol door A; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ door S; NH_4NO_3 door N; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{NO}_3$ door $D_{1,2}$ en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{NH}_4\text{NO}_3$ door $D_{1,3}$.

Het bovenstaande quaternaire stelsel levert een voorbeeld van den invloed der temperatuur op de ontmenging: Bij 0° treedt geen ontmenging op, bij 30° is er één ontmengingsgebied en bij 70° zijn er minstens twee.

B. HET TERNAIRE STELSEL WATER-ALKOHOL- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.1. *Overzicht van de oudere onderzoekingen.*

Alvorens de door mij in dit onderzoek gevonden uitkomsten te vermelden, zal ik de oudere waarnemingen bespreken, en bij de samenvatting daarvan ook enkele van mijn waarnemingen inlasschen.

DE BRUYN¹⁾ verrichtte een uitvoerig onderzoek in dit stelsel en geeft ook een overzicht van de oudere bepalingen. In zijn proefschrift vindt men o. a.

1. De isotherme van $6^\circ, 5$, 9° en 15° .

2. De samenstelling van de geconjugeerde verzadigde oplossingen, (dus het evenwicht $L_W + L_A + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) bij: 9° , 11° , 15° , 33° en 50° .

¹⁾ Proefschrift, Leiden 1899.

3. De samenstelling van eenige geconjugeerde oplossingen bij 20° en 33° .

4. De oplosbaarheid van $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in water bij een aantal temperaturen.

5. Een tabel van de temperaturen waarbij verschillende oplossingen zich ontmengen.

6. Een overzicht van den invloed der temperatuur op de samenstelling der geconjugeerde verzadigde oplossingen.

Mejuffrouw W. C. DE BAAT ¹⁾ bepaalde de isotherme van 50° . WIBAUT ²⁾ bepaalde de isotherme bij 30° .

Verder heb ik de isotherme van 0° en van 70° bepaald.

De in dit stelsel optredende isothermen behooren tot twee typen, naar gelang de temperatuur boven of beneden $\pm 8^{\circ}$ genomen wordt.

Beneden $\pm 8^{\circ}$ treedt nl. geen ontmenging op, en hebben

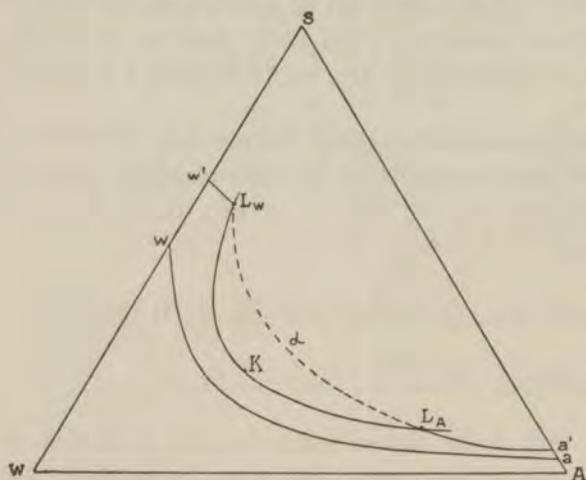


Fig. 22.

de isothermen een vorm als door wa (fig. 22) wordt voorgesteld; boven $\pm 8^{\circ}$ treedt echter ontmenging op, en verkrijgen de isothermen een vorm als door $w'L_w \propto L_A a'$ aangegeven. $w'L_w$ en $L_A a'$ zijn de verzadigingslijnen van het vaste $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;

$L_w \propto L_A$ is de binodale lijn met het

kritische punt α . Bij temperatuursverandering doorloopen de met vast $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verzadigde, geconjugeerde vloeistoffen L_w en L_A de krommen $L_w K$ en $L_A K$; in K worden zij identiek, zoodat K eene met vast $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verzadigde kritische oplossing voorstelt. Deze ligt volgens DE BRUYN bij $\pm 8^{\circ}$, en bevat $\pm 20\%$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\pm 20\%$ alcohol en $\pm 60\%$ water.

¹⁾ Zeitschr. für phys. chem. 59, 647.

²⁾ Chemisch Weekblad 1909, N^o. 24.

TABEL 28. — Het stelsel Water-alkohol-(NH₄)₂SO₄.

Samenstelling in gewichtsprocenten.

Temperatuur.	Van de verzadigde waterige oplossing.			Van de met vast zout verzadigde waterige laag.			Van de met vast zout verzadigde alcoholische laag.		
	% (NH ₄) ₂ SO ₄	% alk.	% water.	% (NH ₄) ₂ SO ₄	% alk.	% water.	% (NH ₄) ₂ SO ₄	% alk.	% water.
0°	41.4	0	58.6	—	—	—	—	—	—
6°.5	42.0	0	58.0	—	—	—	—	—	—
9°	42.33	0	57.67	23.8	16.8	59.4	14.5	27.0	58.5
11°	42.4	0	57.6	29.1	11.5	59.4	9.2	35.3	55.5
15°	42.58	0	57.42	32.7	9.4	57.9	5.6	44.0	50.4
30°	44.1	0	55.9	37.11	5.8	57.1	2.2	56.6	41.2
33°	46.5	0	53.5	38.1	5.3	56.6	1.9	58.9	39.2
50°	45.7	0	54.3	41.1	4.1	54.8	1.2	64.5	34.3
70°	47.8	0	52.2	44.51	2.96	52.53	0.94	70.92	28.14

In tabel 28 geef ik voor een aantal temperaturen de samenstelling van de met (NH₄)₂SO₄ verzadigde geconjugeerde oplossingen. Met behulp van die tabel kan men dus de kromme w'L_wKL_Aa' teekenen. Men ziet dan, dat bij stijgende temperatuur de oplosbaarheid van (NH₄)₂SO₄ in water weinig toeneemt, maar dat de geconjugeerde verzadigde oplossingen veel in samenstelling gaan verschillen.

2. Eigen onderzoek.

Ik bepaalde in dit stelsel een aantal punten van de isotherme van 0° en van 70°. De gevonden samenstellingen der oplossingen, alsmede de bij 30° door WIBAUT verkregen uitkomsten, volgen in de tabellen,

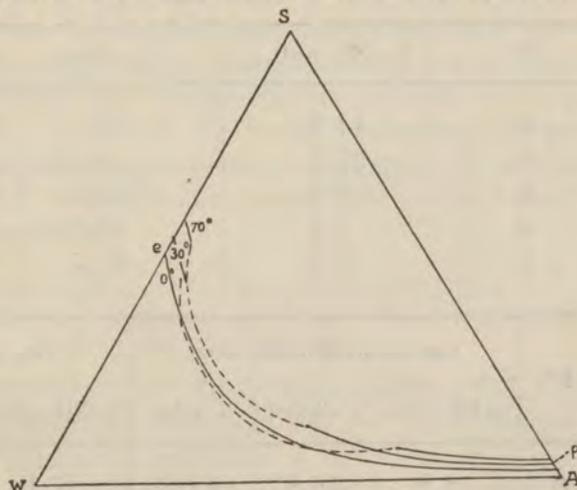


Fig. 23.

29, 30 en 31. De figuur 23 geeft een schematische voorstelling dezer isothermen.

TABEL 29. — Het stelsel Water-alkohol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Samenstelling in gewichtsprocenten van de met vast $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verzadigde oplossingen bij 0° .

N ^o .	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	% alkohol.	% water.
1	41.4	0	58.6
2	30.0	9.41	60.59
3	19.59	19.20	61.21
4	16.82	22.00	61.18
5	9.02	33.31	57.67
6	1.30	53.74	44.96
7	0.14	73.03	26.83

TABEL 30. — Het stelsel Water-alkohol- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
(door J. P. WIBAUT onderzocht).

Samenstelling in gewichtsprocenten bij 30° .
Van de met vast $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verzadigde oplossingen.

N ^o .	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.	% alkohol.	% water.
1	44.3	0	55.7
2	37.1	5.8	57.1
3	2.2	56.6	41.2
4	1.3	62.0	36.7
5	0.0	90.4	9.6

N ^o .	Van de alcoholische laag.			Van de waterige laag.		
	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.	% alkohol.	% water.	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.	% alkohol.	% water.
6 ¹⁾	2.2	56.6	41.2	37.1	6.8	57.1
7	2.6	54.5	42.9	35.7	6.3	58.0
8	3.4	52.3	44.3	33.8	7.4	58.8
9	13.2	31.8	55.0	21.7	18.4	59.9

¹⁾ Tevens met vaste phase in evenwicht.

TABEL. 31. — Het stelsel Water-alkohol-(NH₄)₂SO₄.

Samenstelling in gewichtsprocenten bij 70⁰.
Van de met vast (NH₄)₂SO₄ verzadigde oplossingen.

N ^o .	% (NH ₄) ₂ SO ₄ .	% alkohol.	% water.
1	47.81	0	52.19
2	44.51	2.96	52.53
3	0.94	70.92	28.14

N ^o .	Van de alkoholische laag.			Van de waterige laag.		
	% (NH ₄) ₂ SO ₄ .	% alkohol.	% water.	% (NH ₄) ₂ SO ₄ .	% alkohol.	% water.
4 ¹⁾	0.94	70.92	28.14	44.51	2.96	52.53
5	1.03	62.30	36.67	34.80	6.73	58.47
6	3.42	49.12	47.46	23.60	14.70	61.70

¹⁾ Tevens met vaste phase in evenwicht.

De tabellen en de figuur toonen aan, dat de oplosbaarheid van (NH₄)₂SO₄ in water bij aanwezigheid van alkohol sterk afneemt, zóó zelfs, dat toevoeging van alkohol aan een verzadigde waterige oplossing steeds zout-afscheiding ten gevolge heeft (behalve natuurlijk een overgrootte hoeveelheid alkohol, die het weer oplost). Bij 30⁰ en 70⁰ treedt bovendien, binnen bepaalde grenzen, bij alkohol-toevoeging ontmenging op, zooals dit in hoofdstuk VI B voor het daar behandelde stelsel water-alkohol-K₂CO₃ is besproken.

C. HET TERNAIRE STELSEL WATER-ALKOHOL-NH₄-NO₃.

1. Oudere onderzoekingen.

FLECKENSTEIN ¹⁾ onderzocht o. a. de oplosbaarheid van NH₄NO₃ in verschillende alkohol-water-mengsels bij een aantal temperaturen. Aan dit onderzoek ontleende ik de bepalingen van een aantal punten der isotherme bij 30⁰, welke isotherme ik echter zelf ook bepaald heb. De verschillen in alkohol- en NH₄NO₃-gehalte zijn niet groot; ik zal hierna zijne waarden nevens de mijne opgeven.

¹⁾ Inaugural-dissertation. Erlangen.

Ook deed hij een onderzoek naar de ontmengingsverschijnselen in dit stelsel, en bepaalde, voor een aantal oplossingen van bekende samenstelling, de temperatuur waarbij ontmenging optrad of verdween.

Daar de theorie dezer verschijnselen hem blijkbaar onbekend is, hebben zijn gevolgtrekkingen weinig waarde. Sommige spreken vanzelf, andere zijn onjuist.

Het volgende vond ik echter door de feiten bevestigd:

Ontmenging treedt niet op beneden (\pm) $67^{\circ}.6$

De ontmenging wordt sterk beïnvloed door de temperatuur.

In de zich ontmengende vloeistoffen treedt veelvuldig oververzadiging op.

De onderlaag bevat betrekkelijk meer water en zout, en minder alcohol dan de bovenlaag.

Slechts in één geval analyseerde FLECKENSTEIN de alcoholische en de waterige laag, die (bij 73°) uit een afgewogen complex ontstonden. Hij vond voor de samenstelling:

Alcoholische laag.			Waterige laag.			Complex.		
% NH_4NO_3	% alkohol	% water	% NH_4NO_3	% alkohol	% water	% NH_4NO_3	% alkohol	% water
43.98	44.29	11.71	69.52	0.58	29.90	53.49	33.91	12.6

Zet men deze getallen in een gelijkzijdigen driehoek uit, dan blijkt, dat de drie punten geenszins, zooals de theorie vereischt, op een rechte lijn liggen.

De samenstelling der bovenlaag komt nogal nabij wat ik voor die laag bij 70° vond, nl.: 41.25% NH_4NO_3 en 44.64% alcohol.

De onderlaag bevat echter veel minder alcohol, dan men zou verwachten uit de samenstelling van de bovenlaag en het complex. Uit zijne beschrijving der proef blijkt, dat hij het evenwicht zich in een open vat liet instellen, waarbij het complex, (dat op 73° werd gehouden), natuurlijk voortdurend armer aan alcohol werd, zooals ook uit de voorstelling in den driehoek blijkt, dat hier gebeurd is. Er was dus hier geen sprake van het tot stand komen van een evenwicht.

Volgens de beschrijving der proef waren de vloeistoffen ook niet met vast zout verzadigd, hoewel hij aan 't eind van het onderzoek constateert, dat lagenvorming alleen optreedt als er vast zout aanwezig is.

Deze bewering, ofschoon theoretisch onjuist, zou er op kunnen wijzen, dat de binodale lijn weinig van de conjugatielijnen der beide met vaste stof verzadigde geconjugeerde vloeistoffen afwijkt, of dat deze beide oplossingen weinig in samenstelling verschillen. Dit laatste is, volgens mijn bepaling, bij 70° niet zoo zeer het geval, het eerste echter wel.

2. *Eigen onderzoek.*

Mijn onderzoek in dit stelsel omvat de bepaling van de isothermen van 0°, 30° en 70°.

De uitkomsten zijn in de drie tabellen 32, 33 en 35 vereenigd, en in de (schematische) figuur 24 grafisch voorgesteld. Tabel 34 geeft FLECKENSTEIN'S uitkomsten.

TABEL 32. — Het stelsel Water-alkohol-NH₄NO₃.

Samenstelling in gewichtsprocenten van de met vast NH₄NO₃ verzadigde oplossingen bij 0°.

N ^o .	% NH ₄ NO ₃ .	% alkohol.	% water.
1	54.19	0	45.81
2	42.69	12.70	44.61
3	27.02	34.38	38.60
4	11.43	66.55	22.02
5	5.46	84.58	9.96
6	1.96	97.93	0.11

TABEL 33. — Het stelsel Water-alkohol-NH₄NO₃.

Samenstelling in gewichtsprocenten van de met vast NH₄NO₃ verzadigde oplossingen bij 30°.

N ^o .	% NH ₄ NO ₃ .	% alkohol.	% water.
1	70.10	0	29.90
2	59.83	10.60	29.57
3	46.50	27.00	26.50
4	37.65	37.81	24.54
5	30.43	47.27	22.30
6	18.56	65.60	15.84
7	8.06	85.30	6.64
8	3.60	96.51	0

TABEL 34. — Het stelsel Water-alkohol-NH₄NO₃.

Samenstelling in gewichtsprocenten van de met vast NH₄NO₃ verzadigde oplossing bij 30° (FLECKENSTEIN'S onderzoek).

N ^o .	% NH ₄ NO ₃ .	% alkohol.	% water.
1	70.1	0	29.9
2	54.5	18.6	26.9
3	37.5	39.3	23.2
4	23.2	58.5	18.3
5	11.9	76.5	11.6
6	8.0	86.2	5.8
7	3.6	96.4	0

Wanneer men FLECKENSTEIN'S waarnemingen en de mijne in den driehoek uitzet, blijkt zijne isotherme over 't geheel een hooger nitraat-gehalte der oplossingen aan te geven.

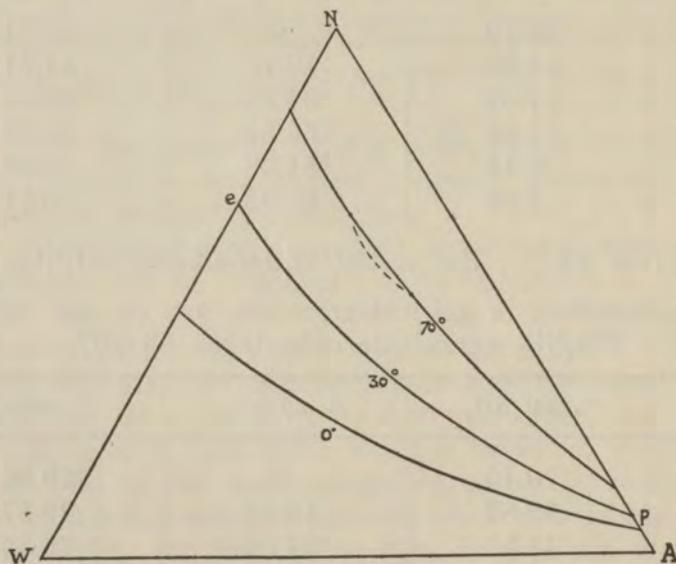


Fig. 24.

Alleen zijn onder 5 en 6 vermelde bepalingen leveren het tegengestelde resultaat.

Zoowel bij 0° als bij 30° neemt het NH₄NO₃-gehalte der

oplossingen bij stijgend alcoholgehalte af, hoewel de oplosbaarheid in alcohol zelfs bij 0° nog $\pm 2\%$ bedraagt. Toevoeging van alcohol (mits niet in groote overmaat) aan de verzadigde waterige oplossing, doet weer vast zout zich afscheiden. Ontmenging treedt bij 0° en 30° niet op, eerst bij ± 67.6 treedt dit verschijnsel op.

TABEL 35. — Het stelsel Water-alcohol-NH₄NO₃.

Samenstelling in gewichtsprocenten bij 70° van de met vast NH₄NO₃ verzadigde oplossingen.

N ^o .	% NH ₄ NO ₃ .	% alcohol.	% water.
1	84.03	0	15.97
2	72.37	11.12	16.51
3	61.11	22.87	16.02
4	41.25	44.64	14.11
5	24.71	67.23	8.06
6	7.51	92.49	0

N ^o .	Van de alcoholische laag.			Van de waterige laag.		
	% NH ₄ NO ₃	% alcohol.	% water.	% NH ₄ NO ₃	% alcohol.	% water.
7	41.25	44.64	14.11	61.11	22.87	16.02

TABEL 36. — Het stelsel Water-NH₄NO₃-(NH₄)₂SO₄.

(Onderzoek van Prof. SCHREINEMAKERS en HOENEN).

Samenstelling in gewichtsprocenten bij 30°.

N ^o .	Van de oplossing.			Van de rest.		Vaste phase.
	% NH ₄ NO ₃	% (NH ₄) ₂ SO ₄	% water.	% NH ₄ NO ₃	% (NH ₄) ₂ SO ₄	
1	0	44.1	55.9	—	—	(NH ₄) ₂ SO ₄
2	12.05	34.70	53.25	—	—	"
3	19.91	28.83	51.26	5.30	83.02	"
4	37.20	19.48	43.32	—	—	"
5	48.93	13.71	37.36	17.36	72.17	"

N ^o .	Van de oplossing.			Van de rest.		Vaste phase.
	% NH ₄ NO ₃	% (NH ₄) ₂ SO ₄	% water.	% NH ₄ NO ₃	% (NH ₄) ₂ SO ₄	
6	49.80	13.27	36.93	44.24	41.37	(NH ₄) ₂ SO ₄ + D _{1.2}
7	52.75	11.42	35.83	54.08	28.71	D _{1.2}
8	56.29	9.28	34.43	55.98	25.36	D _{1.2}
9	58.06	8.22	33.72	58.36	23.94	D _{1.2} + D _{1.3}
10	58.36	7.74	33.90	61.68	21.49	D _{1.3}
11	63.85	4.96	31.19	63.98	17.80	"
12	66.85	3.67	29.48	65.79	14.91	"
13	66.93	3.46	29.61	85.05	8.55	D _{1.3} + NH ₄ NO ₃
14	67.63	2.38	29.99	86.49	1.03	NH ₄ NO ₃
15	70.10	0	29.90	—	—	"

TABEL 37. — Het stelsel Water-NH₄NO₃-(NH₄)₂SO₄.Samenstelling in gewichtsprocenten bij 0^o.

N ^o .	Van de oplossing.			Van de rest.		Vaste phase.
	% NH ₄ NO ₃	% (NH ₄) ₂ SO ₄	% water.	% NH ₄ NO ₃	% (NH ₄) ₂ SO ₄	
1	0	41.4	—	—	—	(NH ₄) ₂ SO ₄
2	5.61	37.89	56.50	—	—	"
3	16.47	30.39	46.86	—	—	"
4	24.11	25.20	50.69	14.02	55.88	"
5	29.08	22.33	48.59	12.74	66.80	"
6	29.58	41.64	48.78	31.39	36.40	(NH ₄) ₂ SO ₄ + D _{1.2}
7	29.81	21.33	48.86	40.47	31.31	D _{1.2}
8	31.04	20.40	48.56	43.18	32.93	"
9	30.87	20.43	48.70	45.11	30.81	D _{1.2} + D _{1.3}
10	31.61	19.50	48.89	37.90	22.04	D _{1.3}
11	32.29	19.38	48.33	45.89	26.61	"
12	33.80	18.19	48.01	39.60	21.34	"
13	40.15	13.67	46.18	46.80	19.29	"
14	43.44	11.31	45.25	49.05	17.20	"
15	45.99	9.53	44.48	65.66	10.58	D _{1.3} + NH ₄ NO ₃
16	49.12	6.00	44.88	71.45	3.18	NH ₄ NO ₃
17	54.19	0	—	—	—	"

TABEL 38. — Het stelsel Water-NH₄NO₃-(NH₄)₂SO₄.

Samenstelling in gewichtsprocenten bij 70°.

N ^o .	Van de oplossing.			Van de rest.		Vaste phase.
	% NH ₄ NO ₃	% (NH ₄) ₂ SO ₄	% water.	% NH ₄ NO ₃	% (NH ₄) ₂ SO ₄	
1	0	47.81	52.19	—	—	(NH ₄) ₂ SO ₄
2	11.10	40.81	48.09	—	—	"
3	35.71	26.19	38.10	—	—	"
4	53.09	16.22	30.69	—	—	"
5	65.64	8.69	25.67	29.01	58.69	"
6	66.17	7.94	25.89	47.84	34.61	"
7	69.20	7.17	23.63	43.31	42.19	"
8	70.15	6.71	23.14	58.93	24.90	(NH ₄) ₂ SO ₄ + D _{1.2}
9	71.58	5.82	22.60	68.56	12.88	D _{1.2}
10	73.48	5.14	21.38	70.08	14.18	D _{1.2} + D _{1.3}
11	76.01	3.96	20.03	73.32	11.84	D _{1.3}
12	80.25	2.65	17.10	76.49	10.84	"
13	81.01	2.45	16.54	84.04	4.48	D _{1.3} + NH ₄ NO ₃
14	81.38	2.41	16.21	89.41	1.34	NH ₄ NO ₃
15	84.03	0	15.97	—	—	"

De evenwichten in dit stelsel kan men schematisch ook door fig. 22 voorstellen. De temperatuur der, met vast NH₄NO₃ verzadigde, kritische oplossing K ligt bij $\pm 67^{\circ}.6$; haar samenstelling is echter onbekend.

Beneden deze kritische temperatuur bestaan de isothermen dus alleen uit de verzadigingslijn van NH₄NO₃, boven deze uit de verzadigingslijn van (NH₄)₂SO₄ en een binodale lijn. In fig. 24 vindt men de proefondervindelijk bepaalde isothermen van 0°, 30° en 70° schematisch aangegeven.

Zooals uit tabel 35 blijkt, bepaalde ik van de isotherme van 70° behalve een viertal punten van de verzadigingslijn ook de samenstelling der met vast zout in evenwicht zijnde, geconjugeerde lagen (No. 7). Door bijeenvoegen van afgewogen hoeveelheden NH₄NO₃, water en alcohol vond ik, dat een complex, bestaande uit 50,3% NH₄NO₃, 32,0% alcohol en 17,7% water, juist nog in het ontmengingsgebied valt. Ik kende hierdoor een derde punt van de binodale lijn, genoeg om den loop dezer lijn aan te geven. Zij ligt nabij de con-

b is de met $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{D}_{1.2}$ verzadigde oplossing.

c " " " $\text{D}_{1.2} + \text{D}_{1.3}$ " "

d " " " $\text{D}_{1.3} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ " "

Vereenigt men S met b, $\text{D}_{1.2}$ met b en c, $\text{D}_{1.3}$ met c en d en ten slotte N met d, dan wordt de driehoek in verschillende velden verdeeld. Hiervan maakte ik gebruik om bij 30° volgens de gegevens van dit onderzoek de dubbelzouten $\text{D}_{1.2}$ en $\text{D}_{1.3}$ te maken. Met die zouten zaaide ik in complexen, die ik bij 0° en 70° onderzocht, om zodoende eventueele oververzadiging der oplossing ten opzichte van die zouten op te heffen.

Uit de figuur is ook o. a. nog af te leiden, dat de dubbelzouten bij 30° door water ontleed worden: $\text{D}_{1.2}$ onder afscheiding van $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en $\text{D}_{1.3}$ onder afscheiding eerst van $\text{D}_{1.2}$ en daarna van $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

2. Eigen onderzoek.

Ik onderzocht de evenwichten in dit stelsel bij 0° en 70° , en vond dezelfde vaste fasen als bij 30° optreden.

De uitkomsten der bepalingen vindt men in de tabellen 37 en 38, de isothermen in fig. 25. Deze hebben ongeveer dezelfde gedaante als die van 30° ; vergelijkt men de ligging der overeenkomstige, met twee vaste stoffen verzadigde oplossingen, dan blijkt dat deze bij temperatuursverhooging naar de zijde WN des driehoeks schuiven, zoodat hun $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -gehalte afneemt.

Zoowel bij 70° als bij 0° , vooral bij de laatste temperatuur, is de verzadigingslijn van $\text{D}_{1.2}$ zeer kort. Uit een tekening die den waren loop der isotherme aangeeft, blijkt dit duidelijk.

Ook zal men dan zien, dat $\text{D}_{1.2}$ bij 0° ontleed wordt door water, evenals bij 30° en 70° , maar dat $\text{D}_{1.3}$ bij 0° onontleed uit water zou kunnen worden omgekristalliseerd. Bij 70° wordt ook $\text{D}_{1.3}$ door water ontleed, zooals bij 30° .

E. HET TERNAIRE STELSEL ALKOHOL- NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

NH_4NO_3 lost bij 0° , 30° en 70° , merkbaar in alcohol op, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ echter uiterst weinig.

Indien de zouten geen verbindingen met alcohol vormen, weet men, den door prof. SCHREINEMAKERS afgeleiden „regel van de overeenstemmende isothermen”¹⁾ toepassende, dat de

¹⁾ Zeitschr. für phys. chem. 65, p. 560.

isotherme uit dezelfde verzadigingslijnen zal bestaan, als die in het vorige stelsel, en dat die lijnen in dezelfde volgorde aan elkaar zullen sluiten.

In een grafische voorstelling zal deze isotherme zeer dicht bij het punt, dat den alcohol voorstelt, gelegen zijn.

Experimenteel heb ik de evenwichten in dit stelsel niet nagegaan.

F. HET QUATERNAIRE STELSEL:
WATER-ALKOHOL- NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Voor de kennis der evenwichten in quaternaire stelsels als het hier genoemde is de onder E aangehaalde regel der overeenstemmende isothermen van veel gewicht. Kent men nl. de verzadigingslijnen van de componenten en hun verbindingen, dan weet men dat in alle oplosmiddelen waarin geen ontmenging optreedt, en waarmee geen vaste verbindingen worden afgescheiden, het aantal en de volgorde der verzadigingslijnen dezelfde zijn. Dit is ook waar, wanneer het oplosmiddel een mengsel is, (bv. waterige alcohol), mits in alle fasen dit oplosmiddel de bestanddeelen in gelijke hoeveelheid bevat (dus niet wanneer ontmenging optreedt). Wel kan de ligging en vorm der verzadigingslijnen verschillen, zoodat de verbinding bijvoorbeeld door één oplosmiddel ontleed wordt, door een ander niet.

Snijden de verzadigingslijnen in één der ternaire systemen, bv. water- NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ elkaar, dan moet dit volgens 't bovenstaande ook zoo zijn bij iedere verhouding van alcohol en water in het oplosmiddel.

De isotherme van 't quaternaire stelsel bestaat dus uit evenveel verzadigingsvlakken, als het ternaire stelsel verzadigingslijnen heeft. De snijlijnen dezer vlakken loopen ononderbroken van het eene zijvlak naar het andere.

Het stelsel water-alkohol- NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bij 0° levert een voorbeeld van dit geval.

Bij 30° treedt, zooals wij verder zullen bespreken, een ontmengingsgebied op, dat slechts één der verzadigingsvlakken snijdt, nl. dat van $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, en dus de evenwichten weinig ingewikkelder maakt.

Door toevallige omstandigheden heb ik het stelsel bij 30° het volledigst onderzocht, daarom zal ik de evenwichten bij die temperatuur beschrijven, en daarna de evenwichten bij 0° en 70° er mee vergelijken.

a. De verzadigingsvlakken en lijnen bij 30° .

De uitkomsten der bepalingen vindt men in de tabellen 39 enz.; figuur 26 is de grafische voorstelling der evenwichten bij 30° .

Ieder der vier vaste fasen heeft haar verzadigingsvlak,

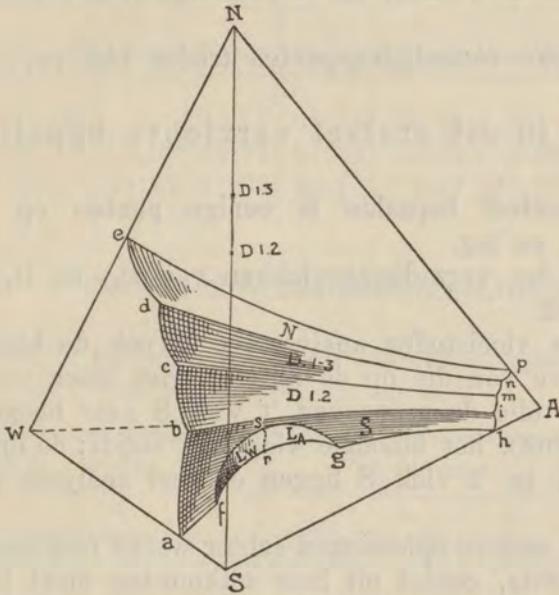


Fig. 26.

in de figuur is elk vlak aangeduid met de letter die ook die phase aanwijst.

Het binodale vlak $L_W L_A$ snijdt alleen het vlak S.

Vlak S is het verzadigingsvlak van $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

" $D_{1.2}$ " " " " $D_{1.2}$.

" $D_{1.3}$ " " " " $D_{1.3}$.

" N " " " " NH_4NO_3 .

" $L_W + L_A$ is het binodale vlak.

De genoemde vlakken snijden elkaar volgens de verzadigingslijnen:

bi voorstellende de oplossingen verzadigd met S + $D_{1.2}$.

cm " " " " " $D_{1.2} + D_{1.3}$.

dn " " " " " $D_{1.3} + \text{N}$.

fsg " " geconjugeerde oplossingen, verzadigd met $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Bij het doorloopen van fsg (van f naar s en van g naar s) worden de geconjugeerde oplossingen meer en meer gelijk van samenstelling, totdat ze in s identiek worden. Hier ontstaat dus een met vaste phase verzadigde kritische vloeistof, zooals in het quaternaire stelsel water-alkohol-KCl-K₂CO₃ ook optrad. Zij kan als het experimenteele eindpunt der kritische lijn beschouwd worden, die 't vlak frgs in de deelen L_A en L_W verdeelt.

Quaternaire verzadigingspunten treden niet op.

b. De in dit stelsel verrichte bepalingen.

Experimenteel bepaalde ik eenige punten op de lijnen: bi, cm, dn en fsg.

Op elk der verzadigingsvlakken van D_{1,2} en D_{1,3} bepaalde ik één punt.

Van alle vloeistoffen analyseerde ik ook de bijbehorende rest, behalve van die op de lijn fsg. Het bleek namelijk dat de lijn bi, (die de grens van 't vlak S naar hooger nitraatgehalte vormt), het binodale vlak niet snijdt; de lijn fsg moet dus geheel in 't vlak S liggen en rest analyses waren dus overbodig.

Voor de andere oplossingen echter waren rest-analyses juist een vereischte, omdat uit haar uitkomsten moet blijken, tot welk vlak, resp. tot welke lijn, een oplossing behoort.

TABEL 39. — Het stelsel Water-alkohol-NH₄NO₃-(NH₄)₂SO₄.

Samenstelling in gewichtsprocenten van oplossingen, verzadigd met (NH₄)₂SO₄ + D_{1,2} bij 30°.

N ^o .	Van de oplossing.				Van de rest.			Vaste phase.
	% NH ₄ NO ₃	% (NH ₄) ₂ SO ₄	% Alkohol	% Water	% NH ₄ NO ₃	% (NH ₄) ₂ SO ₄	% Alkohol	
1	49.80	13.27	0	36.93	44.24	41.37	0	(NH ₄) ₂ SO ₄ +D _{1,2}
2	43.21	4.80	11.10	40.89	40.91	21.10	8.22	„
3	33.11	2.20	29.93	34.76	34.12	20.01	21.20	„
4	20.27	1.31	53.23	25.19	28.21	18.11	36.48	„
5	9.96	0.12	72.98	16.94	19.29	28.00	42.70	„

TABEL 40. — Het stelsel Water-alkohol- NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Samenstelling in gewichtsprocenten van oplossingen, verzadigd met $D_{1.2} + D_{1.3}$ bij 30° .

N ^o .	Van de oplossing.				Van de rest.			Vaste phase.
	% NH_4NO_3	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	% Alkohol	% Water	% NH_4NO_3	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	% Alkohol	
1	58.06	8.22	0	33.72	58.36	23.94	0	$D_{1.2} + D_{1.3}$
2	47.83	2.20	13.00	36.97	51.67	13.32	8.96	"
3	36.02	1.04	31.87	31.07	44.11	12.47	22.21	"

TABEL 41. — Het stelsel Water-alkohol- NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Samenstelling in gewichtsprocenten van oplossingen, verzadigd met $D_{1.3} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ bij 30° .

N ^o .	Van de oplossing.				Van de rest.			Vaste phase.
	% NH_4NO_3	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	% Alkohol	% Water	% NH_4NO_3	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	% Alkohol	
1	81.01	2.45	0	16.54	84.04	4.47	0	$D_{1.3} + \text{NH}_4\text{NO}_3$.
2	54.10	1.08	14.87	29.95	59.12	9.51	10.65	"
3	42.86	0.20	31.33	25.61	53.22	6.23	21.68	"

TABEL 42. — Het stelsel Water-alkohol- NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Samenstelling in gewichtsprocenten van de met $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verzadigde, geconjugeerde oplossingen bij 30° .

N ^o .	Van de alcoholische laag.				Van de waterige laag.			
	% NH_4NO_3	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	% Alkohol	% Water	% NH_4NO_3	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	% Alkohol	% Water
1	0	2.2	56.6	41.2	0	37.1	6.8	57.1
2	7.42	7.36	36.30	51.08	6.38	26.31	11.29	56.02
3	8.93	11.89	27.12	52.06	9.77	21.66	14.92	53.65

TABEL 43. — Het stelsel Water-alkohol- NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Samenstelling in gewichtsprocenten van eene met $D_{1.2}$ en eene met $D_{1.3}$ verzadigde vloeistof, bij 30° .

N ^o .	Van de oplossing.				Van de rest.			Vaste phase.
	% NH_4NO_3	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	% Alkohol	% Water	% NH_4NO_3	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	% Alkohol	
1	44.11	2.41	15.43	38.05	46.26	14.44	11.39	$D_{1.2}$
2	46.52	0.89	22.71	29.88	50.78	9.67	17.23	$D_{1.3}$

c. Projectie der ruimtefiguur.

In figuur 27 is de projectie der ruimtefiguur gegeven op een vlak, evenwijdig aan de ribben AW en NS van den

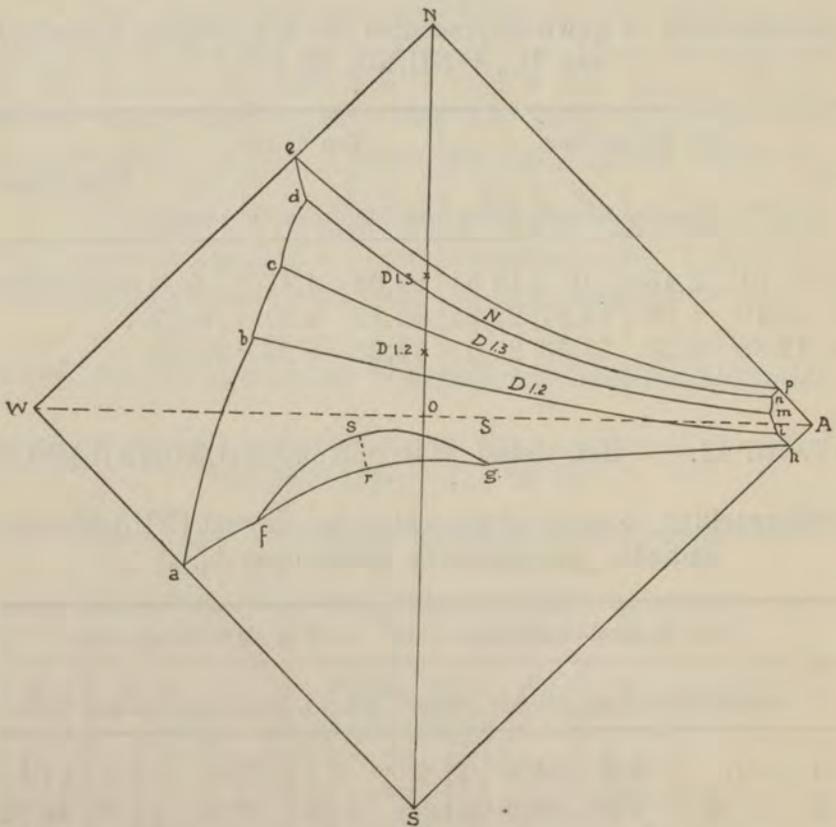


Fig. 27.

tetraëder. Voor de uitvoering van die projectie zie men hoofdstuk IV.

De coördinaten X en Y van de projecties van een aantal punten der isotherme volgen hieronder, eerst voor de ternaire stelsels, daarna voor het quaternaire. De nummering der bepalingen is behouden.

TABEL 44. — Het stelsel Water-alkohol- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Temperatuur 30° .

Coördinaten der projecties van de punten der isotherme op een vlak, evenwijdig aan de ribben WA en NS van den tetraëder.

N ^o .	Van de met $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verzadigde oplossingen.	
	X	Y
1	— 27.85	— 17.85
2	— 25.65	— 18.55
3	7.70	— 1.10
4	12.65	— 0.65
5	40.4	— 0.00

Van de geconjugeerde oplossingen.

N ^o .	Van de alcoholische laag.		Van de waterige laag.	
	X	Y	X	Y
6 ¹⁾	7.70	— 1.10	— 25.65	— 18.55
7	5.80	— 1.30	— 25.85	— 17.85
8	4.00	— 1.70	— 25.70	— 16.90
9	— 11.60	— 6.60	— 20.75	— 10.85

¹⁾ Tevens met vaste phase in evenwicht.

TABEL 45. — Het stelsel Water-alkohol- NH_4NO_3 .Temperatuur 30° .

Coördinaten der projecties van de punten der isotherme op een vlak, evenwijdig aan de ribben WA en NS van den tetraëder.

N ^o .	X	Y
1	— 14.95	35.05
2	— 9.48	29.91
3	0.25	23.25
4	6.64	18.82
5	12.48	15.21
6	24.88	9.28
7	39.33	4.03
8	48.25	1.80

TABEL 46. — Het stelsel Water- NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.Temperatuur 30° .

Coördinaten der projecties van de punten der isotherme op een vlak, evenwijdig aan de ribben AW en NS van den tetraëder.

N ^o .	X	Y	Vaste phase.
1	— 27.95	— 22.05	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
2	— 26.63	— 11.33	"
3	— 25.63	— 4.46	"
4	— 21.66	8.86	"
5	— 18.68	17.61	"
6	— 18.47	18.27	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{D}_{1,2}$
7	— 17.92	20.67	$\text{D}_{1,2}$
8	— 17.22	23.51	"
9	— 16.86	24.92	$\text{D}_{1,2} + \text{D}_{1,3}$
10	— 16.95	25.31	$\text{D}_{1,3}$
11	— 15.60	29.45	"
12	— 14.74	31.59	"
13	— 14.81	31.74	$\text{D}_{1,3} + \text{NH}_4\text{NO}_3$
14	— 14.99	32.63	NH_4NO_3
15	— 14.95	35.05	"

TABEL 47. — Het stelsel Water-alkohol- $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$.Temperatuur 30° .

Coördinaten der projecties van de met $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en $D_{1,2}$ verzadigde oplossingen, op een vlak evenwijdig aan de ribben AW en NS van den tetraëder.

N ^o .	X	Y
1	— 18.47	18.27
2	— 14.89	19.20
3	— 2.42	15.45
4	14.02	9.48
5	28.02	4.92

TABEL 48. — Het stelsel Water-alkohol- $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$.Temperatuur 30° .

Coördinaten der projecties van de met $D_{1,2}$ en $D_{1,3}$ verzadigde oplossingen, op een vlak evenwijdig aan de ribben AW en NS van den tetraëder.

N ^o .	X	Y
1	— 16.86	24.92
2	— 11.98	22.82
3	0.4	17.49

TABEL 49. — Het stelsel Water-alkohol- $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$.Temperatuur 30° .

Coördinaten der projecties van de met $D_{1,3}$ en NH_4NO_3 verzadigde oplossingen op een vlak, evenwijdig aan de ribben AW en NS van den tetraëder.

N ^o .	X	Y
1	— 8.27	39.28
2	— 7.54	26.40
3	2.86	21.33

TABEL 50. — Het stelsel Water-alkohol- NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.Temperatuur 30° .

Coördinaten der projecties van de met $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verzadigde geconjugeerde oplossingen, op een vlak, evenwijdig aan de ribben AW en NS van den tetraëder.

N ^o .	Van de alcoholische laag.		Van de waterige laag.	
	X	Y	X	Y
1	7.7	— 1.1	— 25.15	— 18.55
2	— 7.39	0.03	— 22.36	— 9.96
3	— 12.47	— 1.48	— 19.31	— 5.99

TABEL 51. — Het stelsel Water-alkohol- NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.Temperatuur 30° .

Coördinaten der projecties van de resp. met $D_{1,2}$ en $D_{1,3}$ verzadigde oplossingen, op een vlak evenwijdig aan de ribben AW en NS van den tetraëder.

N ^o .	X	Y	Vaste phase.
1	— 11.31	20.85	$D_{1,2}$
2	— 3.58	22.82	$D_{1,3}$

Zoals men uit de figuur ziet, komt de projectiefiguur veel overeen met de ruimtevoorstelling. Daar wederom alle overeenkomstige punten in beide figuren met dezelfde letters zijn aangeduid, kan men voor de beteekenis der lijnen, vlakken en punten het in dit hoofdstuk onder F.a. gezegde naslaan.

d. Verdeeling van de ruimte binnen den tetraëder.

Na hetgeen hierover in hoofdstuk VI in 't algemeen, en voor het stelsel water-alkohol-KOH- K_2CO_3 in 't bijzonder, is besproken, is het gemakkelijk in te zien, in welke ruimten men den tetraëder WANS kan verdeelen.

De vlakken S , $L_A + L_W$, $D_{1.2}$, $D_{1.3}$ en N deelen de ruimte in twee deelen; het aan de ribbe WA sluitende deel stelt de onverzadigde oplossingen voor, het andere deel stelt oververzadigde oplossingen of complexen voor.

Om deze te vinden, verdeelen wij het gebied dezer complexen in verschillende ruimten; wij vinden dan dat oplossingen binnen:

$N.ednp$	zich splitsen in	$N +$	eene oplossing van vlak	N .
$D_{1.3}.dcmn$	"	"	"	$D_{1.3} +$ " " " " $D_{1.3}$.
$D_{1.2}.cbrm$	"	"	"	$D_{1.2} +$ " " " " $D_{1.2}$.
$S.bafsg$	"	"	"	$S +$ " " " " S .
$frgs$	"	"	"	$L_W + L_A$.
$N.D_{1.3}.dn$	"	"	"	$N + D_{1.3} +$ oplossing van lijn dn .
$D_{1.3}.D_{1.2}.cm$	"	"	"	$D_{1.3} + D_{1.2} +$ " " " " cm .
$D_{1.2}.S.bi$	"	"	"	$D_{1.2} + S +$ " " " " bi .
$S.frgs$	"	"	"	$S + L_W + L_A$.

Wil men dus bijv. eene met $D_{1.3} + D_{1.2}$ verzadigde oplossing van lijn cm hebben, dan moet men de vier componenten in zoodanige verhouding bij elkaar brengen, dat hun complex door een punt der ruimte $D_{1.3}.D_{1.2}.cm$ voorgesteld wordt.

Reeds is gezegd dat $D_{1.2}$ bij de drie onderzochte temperaturen en $D_{1.3}$ bij twee van de drie, door water ontleed wordt. Verder is er op gewezen, dat, hoewel de isothermen van $W-N-S$ en $A-N-S$ bij dezelfde temperatuur overeenstemmen, er in dit opzicht wel verschil kan bestaan. Het kan dus voorkomen, dat een dubbelzout door water ontleed wordt en door alcohol niet, of andersom, en ook kan het zich ten opzichte van alcohol en water gelijk gedragen.

In een ternair stelsel maakt men dit grafisch uit, door het punt, dat de verbinding voorstelt (ik zal dit D noemen), met 't oplosmiddel te verbinden door een rechte lijn. Snijd deze de verzadigingslijn van D , dan wordt D niet ontleed, anders wèl.

Overeenkomstig hiermee gaat men bij een quaternair stelsel als het boven besprokene te werk.¹⁾

Door de ribbe WA en het punt D wordt een vlak gebracht.

¹⁾ SCHREINEMAKERS Zeitschr. f. phys. chem. 65, 569.

De punten van het vlak bevatten de componenten van D in dezelfde verhouding als zij in D voorkomen. Snijdt dit vlak alleen het verzadigingsvlak van D, dan wordt D niet door alcohol of water ontleed, evenmin door eenig water-alcoholmengsel. Wordt alleen een ander verzadigingsvlak gesneden, dan wordt de verbinding onder afscheiding van de bij dit vlak behorende vaste phase ontleed.

Gedraagt D zich echter anders t. o. z. van water, dan van alcohol, dan kan 't gebeuren, dat het vlak in kwestie meer dan één verzadigingsvlak snijdt, en in dit geval hangt het van de sterkte van den alcohol af, of de verbinding al dan niet ontleed wordt, en welke component of verbinding bij die ontleding ontstaat.

Voor een alcohol van bepaalde sterkte (L_p) maakt men dit uit als volgt:

Een vlak door de ribbe SN en het punt L_p gebracht, snijdt de verzadigingsvlakken volgens de verzadigingslijnen in het ternaire stelsel L_p -N-S. Door L_p nu met D te verbinden blijkt gemakkelijk of $D L_p$ de verzadigingslijn van D snijdt, m. a. w. of D in L_p al dan niet zonder ontleding oplosbaar is.

In het stelsel water-alcohol- NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ schijnt het zout $D_{1,2}$ zoowel als $D_{1,3}$ bij 30° ook in sterken alcohol niet ontleed op te lossen. De verzadigingslijnen zijn echter niet volledig genoeg bepaald, om dit absoluut zeker te maken. Bij alcohol-concentraties boven de 95% zou $D_{1,3}$ misschien wel ontleed op kunnen lossen.

e. Vergelijking van het stelsel bij 0° en 70°
met dat bij 30° .

De evenwichten bij 0° en 70° moeten in hoofdzaak veel overeenkomst vertoonen, met de bij 30° onderzochte, daar dezelfde vaste phasen met hun verzadigingsvlakken optreden. De voorstelling der evenwichten bij 0° is eenvoudiger, daar dan geen ontmenging optreedt. Men kan zich een juist denkbeeld er van maken door zich fig. 26 te denken, zonder het ontmengingsgebied frgs.

In dit stelsel bepaalde ik de samenstelling van een drietal oplossingen en haar resten:

TABEL 52. — Het stelsel Water-alkohol- NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Samenstelling in gewichtsprocenten van drie met vaste phase verzadigde oplossingen bij 0° .

N ^o .	Van de oplossing.				Van de rest.			Vaste phase.
	% NH_4NO_3	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	% Alkohol	% Water	% NH_4NO_3	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	% Alkohol	
1	23.86	16.17	8.07	51.90	16.85	40.18	5.71	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
2	17.13	8.11	24.96	49.80	19.81	26.14	18.10	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{D}_{1.2}$
3	25.20	3.04	19.87	51.89	33.67	10.59	15.49	$\text{D}_{1.2}$

Het blijkt dat de drie oplossingen behooren tot het verzadigingsvlak van $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, de verzadigingslijn $L + S + \text{D}_{1.2}$ en het verzadigingsvlak van $\text{D}_{1.3}$.

Bij 70° treedt een tweede ontmengingsgebied op, dat het zijvlak WAN snijdt. Het snijdt dus ook 't verzadigingsvlak van NH_4NO_3 , ik heb echter niet onderzocht of het ook nog de verzadigingsvlakken der dubbelzouten snijdt, dan wel of hier misschien nog nieuwe ontmengingsgebieden bestaan.

Het ontmengingsgebied in het vlak S breidt zich verder uit dan bij 30° , quantitatief heb ik dit echter niet onderzocht.

I N H O U D.

	Blz.
I. INLEIDING	1
II. METHODE VAN ONDERZOEK	3
A. Bereiding van de oplossingen in evenwicht met een of meer vaste of vloeibare fasen	3
B. De Componenten	4
III. ANALYSES	6
IV. GRAFISCHE VOORSTELLING VAN QUATERNAIRE SYSTEMEN	9
A. In de ruimte	9
B. Projecties der grafische voorstelling in de ruimte	12
1. Orthogonale projecties	12
α . Het projectievlak is evenwijdig aan twee kruisende ribben van den tetraëder	12
β . Het projectievlak is één der zijvlakken van den tetraëder	13
2. Perspectievische projectie	14
3. Scheeve projectie	14
4. Orthogonale projectie op twee zijvlakken van een rechthoekigen tetraëder	15
V. GRAFISCHE AFLEIDINGEN IN QUATERNAIRE SYSTEMEN.	15
A. Inleiding	15
B. De rest-methode, toegepast op quaternaire systemen	16
1. Eén vloeistof in evenwicht met één of meer vaste fasen	16
2. Twee vloeistoffen in evenwicht met één of meer vaste fasen	17
C. Uitvoering der constructies	18
1. Het projecteeren der ruimtefiguur op onderling loodrechte projectievlakken	18
2. Toepassing der rest-methode op deze projecties	19
a . Eén vloeistof in evenwicht met één of meer vaste fasen	19
b . Twee vloeistoffen in evenwicht met één of meer vaste fasen	19

	Blz.
VI. HET QUATERNAIRE STELSEL WATER-ALKOHOL-KOH-K ₂ CO ₃ BIJ 30°	20
A. Inleiding	20
B. Het ternaire stelsel Water-alkohol-K ₂ CO ₃	21
1. Eigen onderzoek	21
2. De onderzoekingen van De Bruyn en Cuno	26
C. Het ternaire stelsel Water-alkohol-KOH	29
D. Het ternaire stelsel Water-KOH-K ₂ CO ₃	33
E. Het ternaire stelsel Alcohol-KOH-K ₂ CO ₃	35
F. Het quaternaire stelsel	35
a. De verzadigingsvlakken, -lijnen en -punten	35
b. De in dit stelsel verrichte bepalingen	37
c. Projecties der ruimtefiguur	39
d. Verdeeling van de ruimte binnen den tetraëder.	52
VII. HET QUATERNAIRE STELSEL WATER-ALKOHOL-KCl-K ₂ CO ₃ BIJ 30°	56
A. Inleiding	56
B. Het ternaire stelsel Water-alkohol-K ₂ CO ₃	56
C. Het ternaire stelsel Water-alkohol-KCl	56
D. Het ternaire stelsel Water-KCl-K ₂ CO ₃	58
E. Het ternaire stelsel Alcohol-KCl-K ₂ CO ₃	59
F. Het quaternaire stelsel	59
a. De verzadigingsvlakken, -lijnen en -punten	59
b. De in dit stelsel verrichte bepalingen	61
c. Projecties der ruimtefiguur	64
d. Verdeeling van de ruimte binnen den tetraëder.	68
VIII. HET QUATERNAIRE STELSEL WATER-ALKOHOL-NH ₄ NO ₃ -(NH ₄) ₂ SO ₄ BIJ 0°, 30° EN 70°	69
A. Inleiding	69
B. Het ternaire stelsel Water-alkohol-(NH ₄) ₂ SO ₄	69
1. Overzicht van de oudere onderzoekingen	69
2. Eigen onderzoek	71
C. Het ternaire stelsel Water-alkohol-NH ₄ NO ₃	73
1. Oudere onderzoekingen	73
2. Eigen onderzoek	75
D. Het ternaire stelsel Water-NH ₄ NO ₃ -(NH ₄) ₂ SO ₄	80
1. Onderzoek van prof. Schreinemakers en Hoenen	80
2. Eigen onderzoek	81
E. Het ternaire stelsel Alcohol-NH ₄ NO ₃ -(NH ₄) ₂ SO ₄	81
F. Het quaternaire stelsel	82
a. De verzadigingsvlakken en -lijnen	83
b. De in dit stelsel verrichte bepalingen	84
c. Projectie der ruimtefiguur	86
d. Verdeeling van de ruimte binnen den tetraëder.	90
e. Vergelijking van het stelsel bij 0° en 70° met dat bij 30°	92

STELLINGEN.

1. Gzno's rebooming om te bewezen, dat in het alcohol-water-alcohol-K₂O de kritische vloeistof een constant samenstelling zou hebben voor verschillende temperaturen, heeft geen plek (Ann. der Physik 1868, p. 242).
2. De bewering van Gzno (loc. cit.) dat toevoering van H₂O aan water-alcoholmengels bij 32° geen ontwijking doet optreden, is in strijd met de uitkomsten zijner bepalingen.
3. Ten onrechte zegt Frankenstein (Annalen der Physik 1864, p. 176) dat in het alcohol-water-alcohol-N₂O mengsel vorming siebts kan optreden bij aanwezigheid van vast water.
4. Het onderzoek van Nernst (Ann. der Chem. Phys. 1891, p. 176) over de bepaling van het oplossen van K₂O in ammoniak heeft weinig waarde.

STELLINGEN.

1. De verklaring welke STRAUS geeft van de verschillende additie van waterstof en halogeen aan geconjugeerde dubbele bindingen, is zeer gezocht en onwaarschijnlijk. (Ber. 42, 2866 (1909)).

2. De meest bevredigende beschouwingen omtrent de structuur van „triphenylmethyl” zijn door SCHMIDLIN gegeven. (Ber. 39, 4183; 40, 2316; 41, 2471).

3. LOEB'S karakteriseering van de zuren, die ontstaan bij de electrolytische oxydatie van glycerine en glucose heeft geen wetenschappelijke waarde.

4. CUNO'S redeneering om te bewijzen, dat in het stelsel water-alkohol- K_2CO_3 de kritische vloeistof een constante samenstelling zou hebben voor verschillende temperaturen, houdt geen steek. (Ann. der Physik 1908, p. 346).

5. De bewering van CUNO (loc. cit.) dat toevoeging van $MnSO_4$ aan water-alkohol-mengsels bij 25° geen ontmenging doet optreden, is in strijd met de uitkomsten zijner bepalingen.

6. Ten onrechte zegt FLECKENSTEIN (Inauguraldissertation, Erlangen 1904), dat in het stelsel water-alkohol NH_4NO_3 lagenvorming slechts kan optreden bij aanwezigheid van vast zout.

7. Het onderzoek van NEWTH (Journ. of the Chem. Soc. 1900, p. 775) over de lagenvorming bij het oplossen van K_2CO_3 in ammonia liquida heeft weinig waarde.

8. WYROUBOFF'S beschouwingen (Bull. de la Soc. Ch. de Paris 27 (1902), p. 719) over de complexe chroomzwavelzuren van RECOURA geven veelal een aannemelijke verklaring van het gedrag dier verbindingen.

9. De verdunningswet van OSTWALD is geldig voor sterke electrolyten in verdunde oplossingen.

10. Ten onrechte wordt in vele handleidingen voor kwalitatief chemisch onderzoek van anorganische verbindingen opgegeven, dat As_2S_3 slechts in *geel* zwavelammonium zou oplossen.

11. Bij het onderricht in het kwalitatief chemisch onderzoek van anorganische verbindingen is de volgorde, waarbij de alkalimetalen het laatst behandeld worden, de beste.

12. De Zuid-Westelijk van Apeldoorn gelegen streek behoort, althans gedeeltelijk, tot het Rijn- en Maasdiluvium.

8. Wernicke's beschouwingen (Hull, de la Soc. Ch. de
Paris 24 (1905) p. 119) over de complexe chromosom-
wett van Mendel geven veel van aannemelijke verklaring
van het gedrag der verbindingsen.

9. De verduuringswaard van Oxyd is gelijk voor sterke
electrolyten in verdunne oplossingen.

10. Ten overvloede wordt te vele handelingen voor qual-
itatief chemisch onderzoek van organische verbindingsen
opgegeven, dat het slechts in veel verduuringswaard van
oplossingen.

11. Bij het onderzoek in het geïoniseerd gebied onder
zoek van organische verbindingsen is de volgende manier
de afhandelen het best, behalve worden de beste.

12. De Zuid Westing van Afdelen Gelezen strak behoort,
althans redelijke tot het en Mandelium.

