

OVER DE BEREIDING VAN
ZUIVERE CERIUMPREPARATEN
EN OVER INVERSE SMELTPUNTEN

N. H. J. M. VOOGD

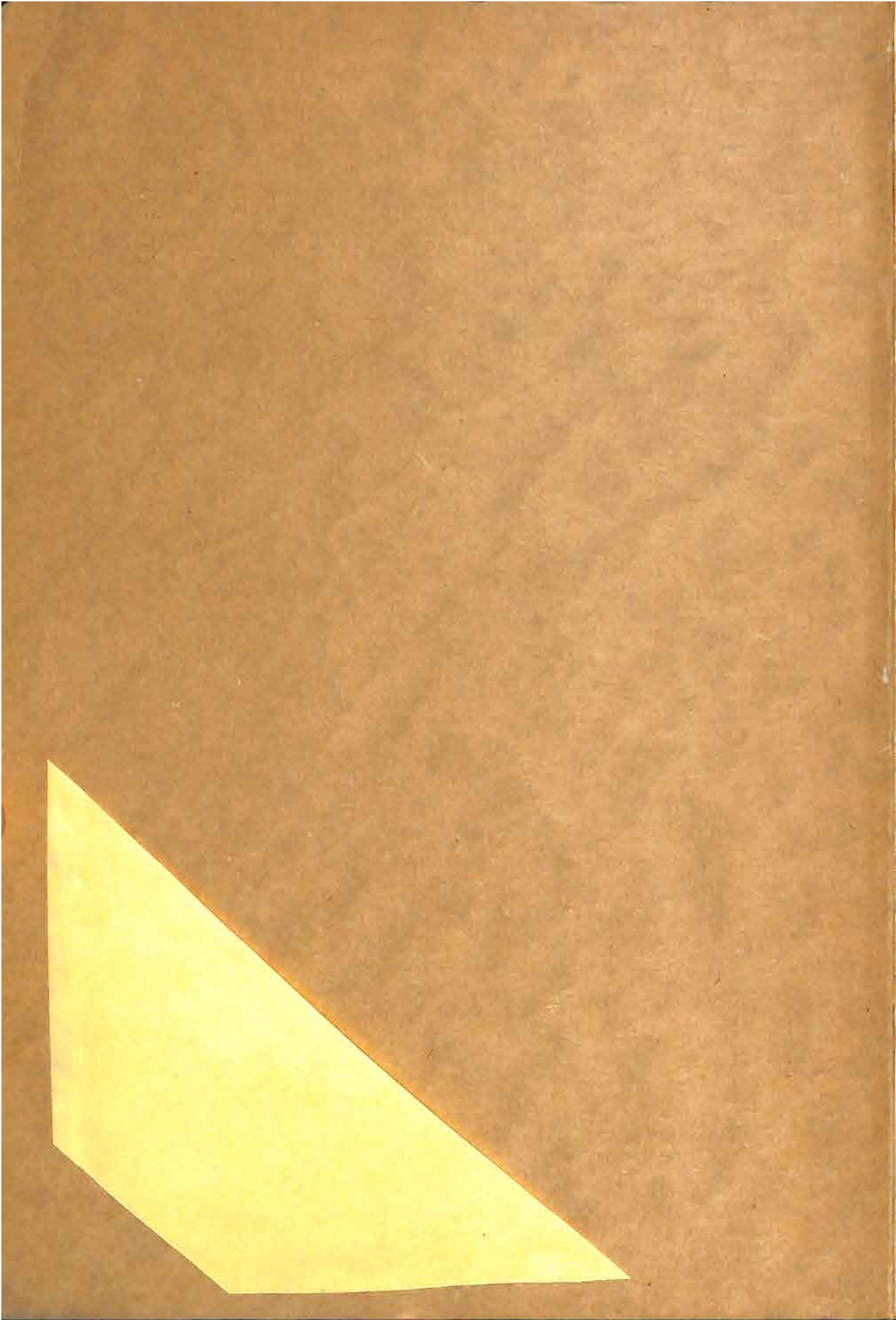
UNAM



77

TESIS-BCCT

872
Vo70



OVER DE BEREIDING VAN ZUIVERE CERIUMPREPARATEN
EN OVER INVERSE SMELTPUNTEN



INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

I 19
77

CLASIF. VxN 1931 I3
ADQUIS. F-19
FECHA
PROCED. §.....

OVER DE BEREIDING VAN ZUIVERE CERIUMPREPARATEN EN OVER INVERSE SMELTPUNTEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING
VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN
DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN
DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE
DELFT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR
MAGNIFICUS Ir. H. TER MEULEN,
HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING
DER SCHEIKUNDIGE TECHNOLOGIE,
VOOR EEN COMMISSIE UIT DEN SE-
NAATTE VERDEDIGEN OP WOENSDAG
21 OCTOBER 1931, DES NAMIDDAGS TE
4 UUR, DOOR

NELLY HELENA JOSINA MARIA VOOGD

SCHEIKUNDIG INGENIEUR

GEBOREN TE ROTTERDAM



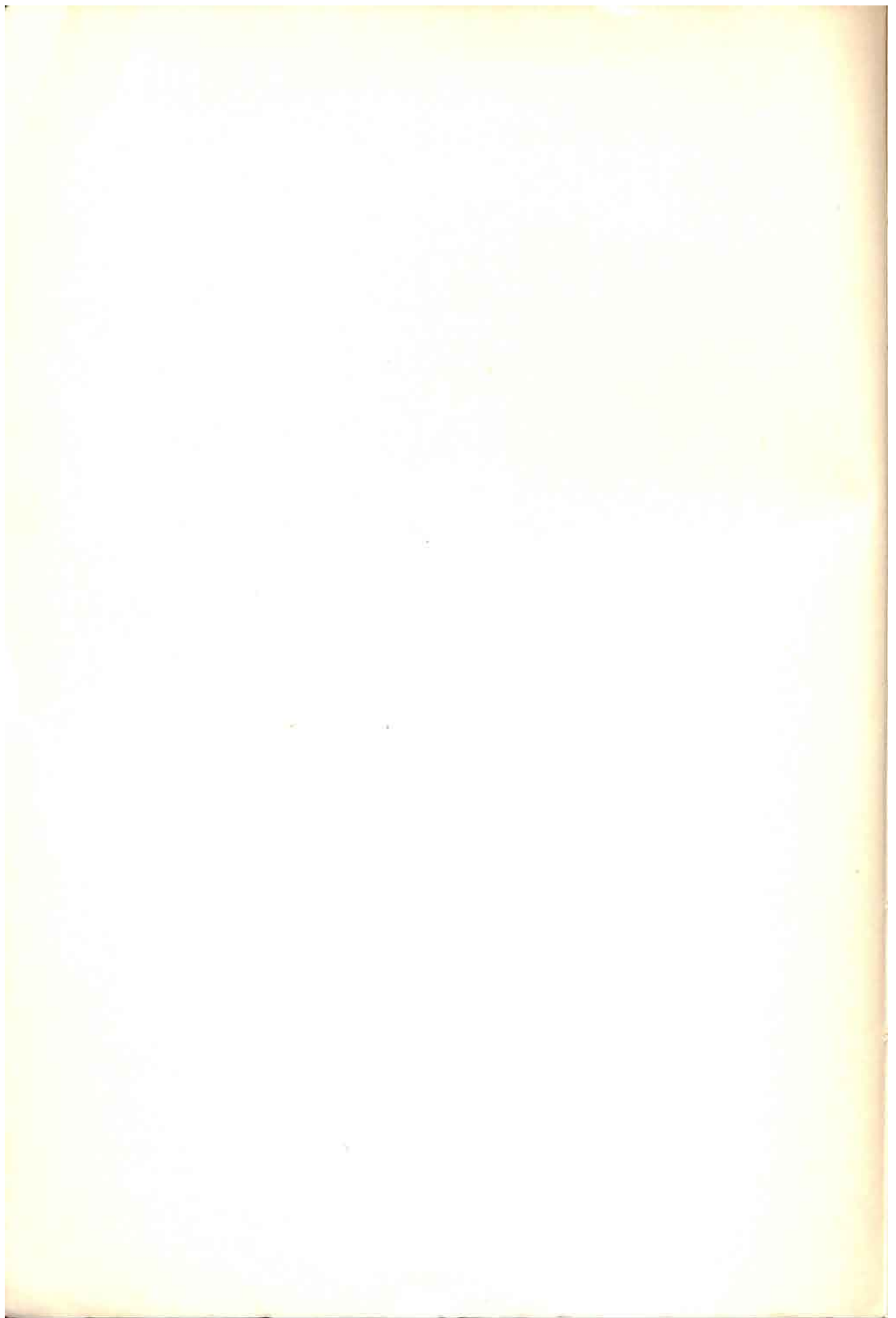
INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

NAAMLooZE VENNOOTSCHAP W. D. MEINEMA, DELFT

712

872
Vo 70

Aan mijn Ouders



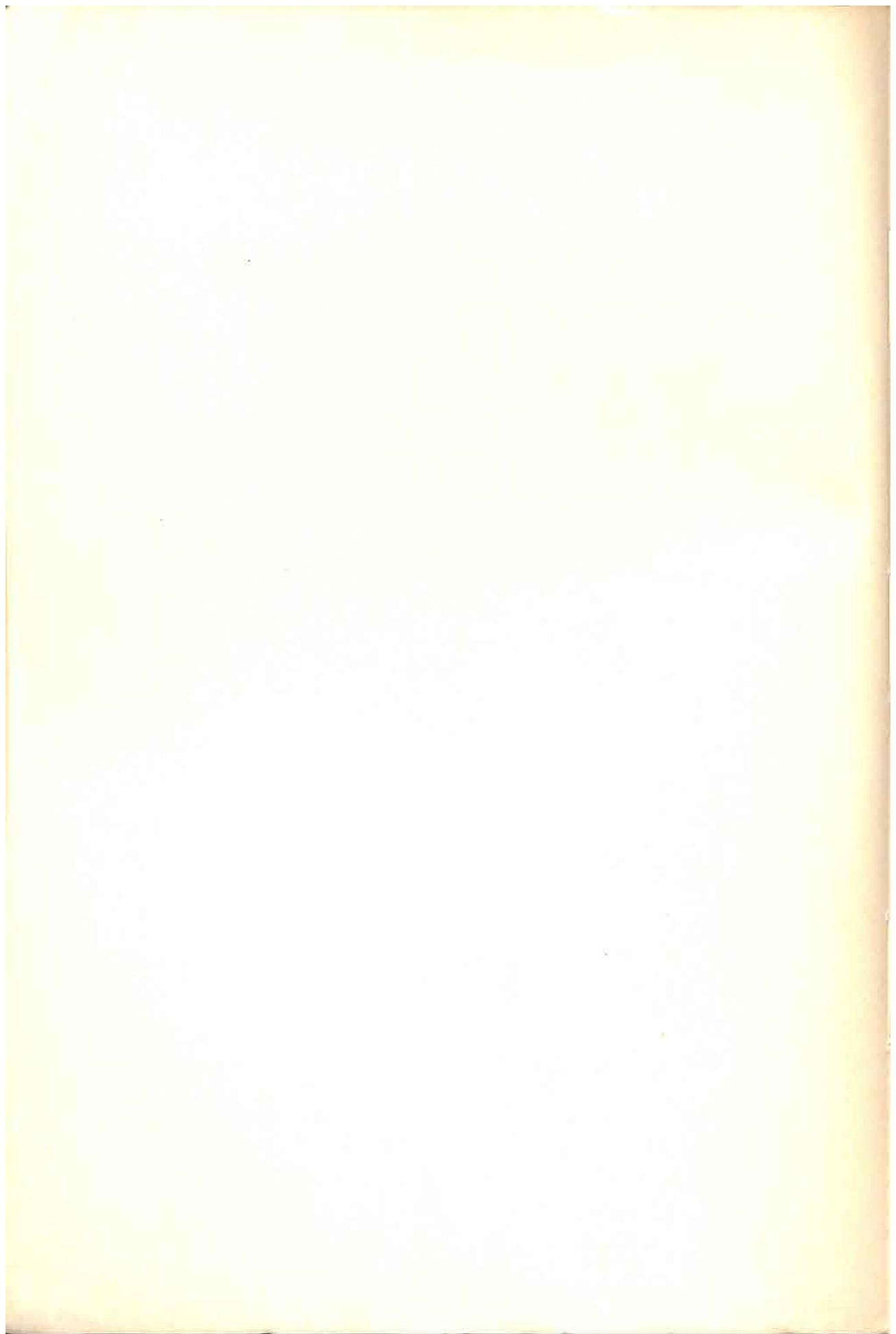
Gaarne betuig ik, bij het voltooiën van dit proefschrift, mijn dank aan U, Hoogleeraren van de Afdeelingen der Scheikundige Technologie en der Algemeene Wetenschappen, voor de leiding, die U mij tijdens mijn studie heeft gegeven op colleges en practica.

Zeer in 't bijzonder dank ik U, Hooggeleerde SCHEFFER, Hooggeachte Promotor, voor het vele, dat ik van U heb geleerd. Niet alleen denk ik hierbij aan den tijd, dat ik onder Uw leiding mijn ingenieursstudie voltooide en de jaren, waarin ik als assistente op Uw laboratorium werkzaam mocht zijn, ook Uw colleges, met de boeiende en heldere wijze van voordragen, die U eigen is, heb ik steeds op hoogen prijs gesteld. Ik reken het als een voorrecht gedurende vier jaren hierbij Uw assistente te hebben mogen zijn.

Hooggeachte DE HAAS, de jaren, waarin ik als assistente op Uw laboratorium werkzaam ben geweest, zullen mij steeds in zeer aangename herinnering blijven.

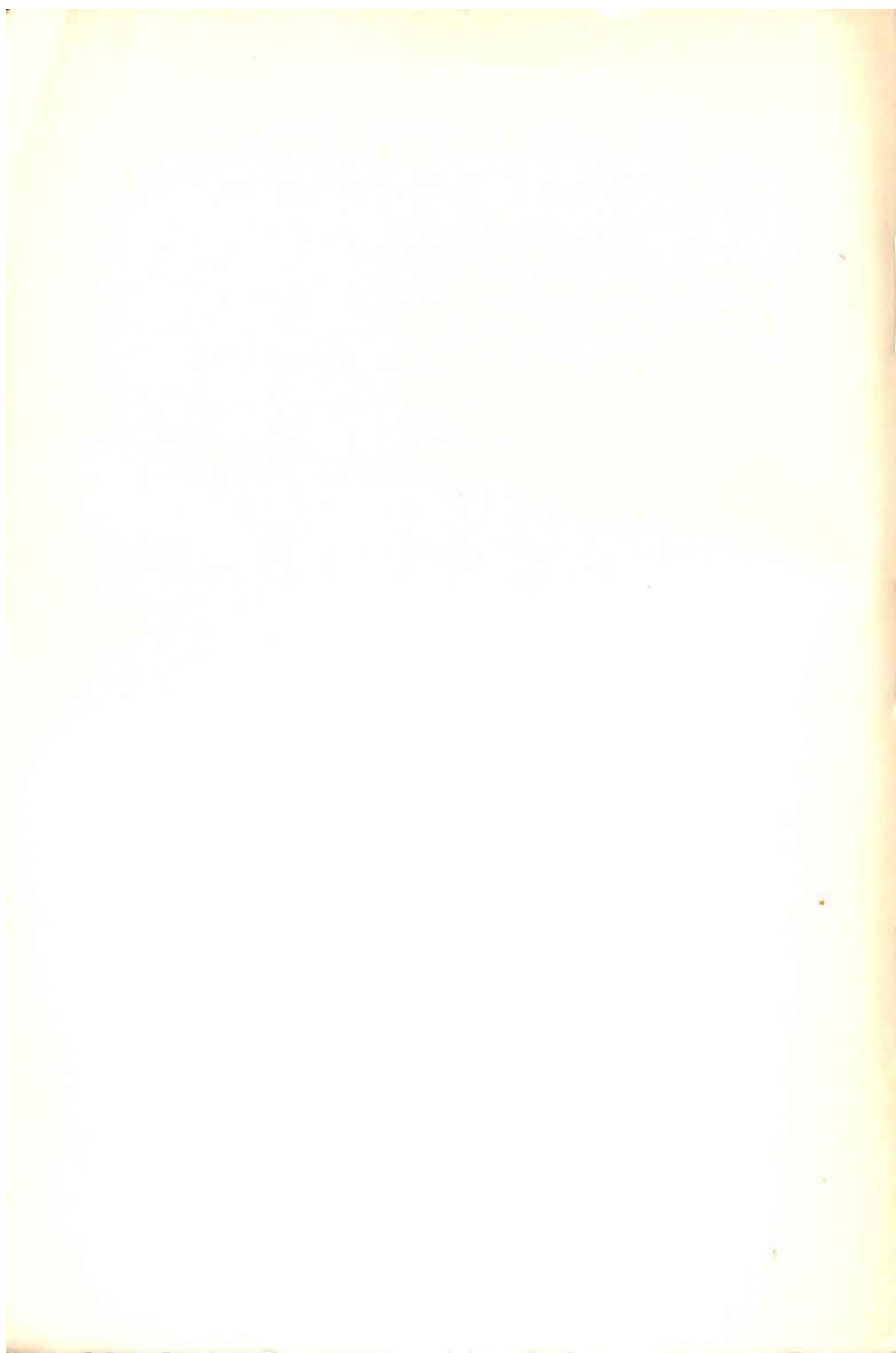
Professor COSTER te Groningen dank ik voor de bereidwilligheid, waarmee hij zijn apparatuur voor Röntgenspectroscopie te mijner beschikking stelde en voor de leerrijke dagen, die ik, onder leiding van den Heer VAN ZUYLEN, in zijn laboratorium heb doorgebracht.

Ten slotte ben ik door mijn werkring, zoowel op het Natuurkundig als op het Scheikundig laboratorium in contact gekomen met vele personen van het hooger en het lager personeel. Hen allen dank ik voor de aangename samenwerking.



INHOUD.

INLEIDING	11
HOOFDSTUK I.	
Onderzoek naar de zuiverheid van het ceriumpreparaat.	14
HOOFDSTUK II.	
Oplosbaarheidsbepalingen en omzettingsproeven . . .	22
HOOFDSTUK III.	
De bereiding van een zuiver ceriumpreparaat	40
HOOFDSTUK IV.	
Het vinden en verwijderen van thorium	64
HOOFDSTUK V.	
Contrôlebepalingen	81
HOOFDSTUK VI.	
Theoretische beschouwingen	84
HOOFDSTUK VII.	
Enkele opmerkingen over de analytische bepalingen . .	128



INLEIDING.

Het systeem cerosulfaat-water is verschillende malen in de literatuur besproken, het laatst door KOPPEL in 1904¹⁾.

De beteekenis van het werk van KOPPEL wordt duidelijk door fig. 1. Het in stippellijn aangegeven diagram geeft de oplosbaarheden voor de verschillende hydraten, zooals ze door MUTHMANN en RÖLIG²⁾ waren bepaald. In getrokken lijn is het oplosbaarheidsdiagram volgens KOPPEL aangegeven.

Laatstgenoemde wees er op, dat, wanneer verschillende vaste stoffen met eenzelfde oplosmiddel oplossingen van gelijke chemische samenstelling geven, die vaste stof naast de vloeistof stabiel is, welke bij die temperatuur de kleinste oplosbaarheid heeft.

Nu zou volgens MUTHMANN en RÖLIG het stabiliteitsgebied van het twaalfhydraat zich uitstrekken tot een bovenste temperatuurgrens van 27.5° C, terwijl het in dit gebied niet stabiele achthydraat een kleinere oplosbaarheid zou hebben³⁾. Eveneens zou van 40—72° C het achthydraat stabiel zijn, maar een grootere oplosbaarheid hebben dan het over dit temperatuurtraject niet stabiele vijfhydraat.

Wanneer we dus kunnen aannemen, dat de verschillende hydraten oplossingen geven van gelijke chemische samenstelling en deze laatste dus bij gelijk gehalte aan anhydrisch zout identiek zijn, dan zijn de krommen, door MUTHMANN en RÖLIG bepaald, dus in strijd met de thermodynamica. KOPPEL nam het identiek zijn van oplossingen, die worden verkregen door verschillende hydraten op te lossen, als vanzelfsprekend aan en begon op grond van deze overwegingen zijn experimenteel onderzoek, waarvan de resultaten ook geheel afweken van die van MUTHMANN en RÖLIG.

¹⁾ KOPPEL, Z. anorg. Ch. **41** (1904), 377.

²⁾ MUTHMANN en RÖLIG, Z. anorg. Ch. **16** (1898), 454.

³⁾ Zet men de door MUTHMANN en RÖLIG opgegeven oplosbaarheden uit, dan vindt men 25° in plaats van 27.5° als bovenste temperatuurgrens.

Bij het beschouwen van het diagram van KOPPEL valt direct op, dat het stabiliteitsgebied van het negenhydraat bij hogere

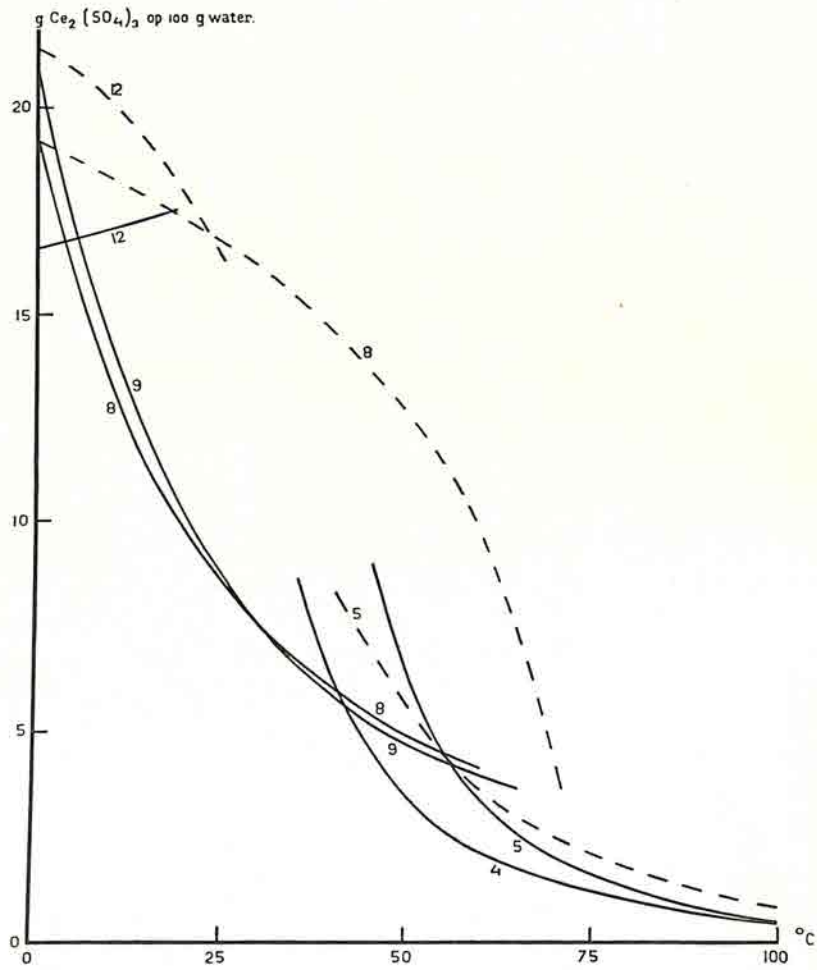


Fig. 1.

temperatuur ligt dan dat van het achthydraat, terwijl de loop van de oplosbaarheidslijnen er op wijst, dat hetzelfde bijzondere geval zich ook bij het vijf- en het vierhydraat voordoet. Een dergelijk geval is tot heden niet bij andere zouthydraten bekend.

Daar de onderzoekingen van KOPPEL nooit zijn bevestigd, is het doel van het hier volgende onderzoek de bepaling van de oplosbaarheidslijnen van het acht- en het negenhydraat te herhalen. Hierna zal een theoretische behandeling volgen, waarbij tevens de beschouwingen, welke in 1908 door BRÖNSTED zijn gepubliceerd, zullen worden besproken.

HOOFDSTUK I.

ONDERZOEK NAAR DE ZUIVERHEID VAN HET CERIUMPREPARAAT.

1. *Verontreinigingen, die aanwezig kunnen zijn.*

We hadden voor de oplosbaarheidsbepalingen de beschikking over een ceriumpreparaat in den vorm van chloride, dat ons door MERCK als zuiver was geleverd. Voor we dit in gebruik namen, hebben we zelf nog een onderzoek naar de zuiverheid ingesteld. Het is immers in het algemeen moeilijk de zeldzame aarden volkomen vrij van de andere te bereiden. Wat het cerium betreft, zijn de omstandigheden hier nog het meest gunstig, omdat het de eenige uit de geheele groep is, die behalve in den driewaardigen vorm ook vierwaardig kan voorkomen. Voor het afscheiden van cerium uit mengsels van zeldzame aarden wordt dan ook altijd van deze ceriverbindingen gebruik gemaakt.

Uit het gedrag van de zeldzame aarden ten opzichte van sommige reagentia, als bijv. K_2SO_4 of Na_2SO_4 , komt men tot de volgende indeeling in drie groepen:

1. de ceriumgroep, waartoe La, Ce, Pr, Nd en Sm behooren;
2. de terbiumgroep, Eu, Gd, Tb;
3. de yttriumgroep, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb, Lu.

Ook in de natuur vinden we deze indeeling, met dien verstande, dat er mineralen voorkomen, de cerietaarden, waarin de ceriumgroep, en de ytterarden, waarin de yttriumgroep hoofdzakelijk voorkomt, terwijl we de terbiumgroep steeds als ondergeschikt bestanddeel bij de twee andere groepen vinden.

Van de cerietaarden is cerium het hoofdbestanddeel. Dat lanthaan de meest hardnekkige verontreiniging van ceriumpreparaten is, komt door een belangrijk lanthaanpercentage van de cerietaarden. Behalve lanthaan kan ook praseodym, maar nog meer neodym voorkomen. Neodym is n.l. in de meeste mineralen in grooter hoeveelheid aanwezig dan praseodym.

We zullen het ceriumpreparaat dus op deze drie elementen moeten onderzoeken. Daar door de groote overmaat cerium chemisch reageeren onmogelijk is, zijn we bij dit onderzoek op een physisch hulpmiddel, de spectraalanalyse, aangewezen, en omdat oplossingen van cerium- en lanthaanverbindingen kleurloos zijn, dus geen absorptie in het zichtbare deel van het spectrum vertoonen, wat met praseodym- en neodymoplossingen wel het geval is, ligt het voor de hand te trachten door middel van het absorptiespectrum de al of niet aanwezigheid van de twee laatstgenoemde aarden vast te stellen; het emissiespectrum van het zout zal dan kunnen dienen voor het onderzoek naar lanthaan.

2. *Onderzoek naar de aanwezigheid van Praseodym en Neodym.*

Een oplossing van het ceriumzout, waaruit na afloop van het onderzoek 48,35 gram cero-oxalaat werd neergeslagen, werd in een cuvet voor de spleet van een spectroscop, waarop een bundel wit licht viel, gebracht. De lengte, die de lichtbundel in de vloeistof doorliep, bedroeg 8 cm. Voor de vergelijkingsoplossingen werden cuvetten van precies hetzelfde formaat gebruikt. De spectroscop, een traliespectroscop van ZEISS, liet directe aflezing van de golflengten met een nauwkeurigheid van eenige Ångströmeenheden toe.

De oplossing van het ceriumpreparaat, waarvan het volume 55 cm^3 bedroeg, vertoonde zwakke absorptiebanden met een gemiddelde golflengte van: 5228, 5728 en 5794 Å. Dit zijn drie golflengten, waarbij neodymoplossingen sterk absorberen. De litteratuur geeft voor de maxima van absorptie de volgende golflengten: 5200, 5210, 5740, 5750, 5780, 5800 Å.

Hoewel een zwak absorptiespectrum van een zeldzame aarde al wijst op een heel kleine concentratie van deze aarde in het milieu, dat op absorptie onderzocht wordt, werd deze oplossing nog vergeleken met een oplossing van neodymsulfaat van bekende sterkte. Door verdunnen werden de absorptielijnen van deze oplossing visueel van dezelfde intensiteit gemaakt als die van de oplossing van het ceriumpreparaat. Het neodymsulfaat was een preparaat van POULENC, waaraan op grond van het later opgenomen emissiespectrum een groote graad van zuiverheid kon worden toegekend. Nu bleek een oplossing, die van dit neodymsulfaat met 8 moleculen kristalwater 0,0968 gram per 100 cm^3 bevatte, een

nog iets sterker absorptiespectrum te hebben dan de ceriumoplossing. Stellen we de neodymconcentraties in de beide oplossingen aan elkaar gelijk, dan zullen in de 55 cm³ ceriumoplossing, die een hoeveelheid cerosulfaat, aequivalent met 48,35 g cerooxalaat bevatte, aanwezig zijn: $\frac{55}{100} \times 0,0968$ g Nd₂(SO₄)₃ 8 aq, wat overeenkomt met 0,0212 g Nd op 18,95 g Ce, dus met ruim 1 ‰ Nd.

Een oplossing van 0,0313 g Pr₂(SO₄)₃ 8 aq op 100 cm³ totaalvolume vertoonde nog de volgende drie absorptielijnen: 4447, 4695 en 4825 Å. Deze waren niet aanwezig in het absorptiespectrum van de ceriumoplossing. Het praseodymgehalte is dus zeker te verwaarloozen.

3. *Onderzoek naar de aanwezigheid van Lanthaan.*

We zullen voor dit onderzoek moeten nagaan, of het emissiespectrum van het ceriumpreparaat ook nog lanthaanlijnen bevat. Eerst rijst dus de vraag: hoe het emissiespectrum te ontwerpen. Vlamspectra zijn bij de zeldzame aarden uitgesloten, omdat de temperatuur van de vlam niet hoog genoeg is om ze te vervluchtigen. We zijn dus op boog- of vonkenspectra aangewezen en hebben deze beide geprobeerd. De opstelling voor het ontwerpen van het vonkenspectrum is in fig. 2 aangegeven. In den primairen stroom van de Rhumkorff staan: Wehnelt-Rhumkorff-weerstand-amp. meter. De uiteinden van den secundairen draad van de Rhumkorff staan in verbinding met binnen- en buitenbekselsel van een batterij Leidsche flesschen. Verder is in de secundaire leiding een zelfinductie geplaatst, waardoor de luchtlijnen, die anders het spectrum sterk verontreinigen, volkomen zijn te verwijderen. De vonk V springt over tusschen de goudelectroden van een fulgurator. Men neemt voor het electrodenmateriaal liefst goud, omdat dit weinig eigen lijnen in het spectrum geeft. Van de vonk wordt een vergroot beeld ontworpen op de spleet S, waarvoor de losse spleet van een projectielamp, in een statief geklemd, werd gebruikt. Deze spleet is zelf lichtgevend voorwerp voor een tweede lens, waarachter een demonstratieprisma, middenin gevuld met monobroomnaphthaline om een flinke dispersie in het

blauw, violet en ultraviolet te krijgen. Het spectrum werd gefotografeerd op papier, dat aangebracht werd op het houten scherm H.

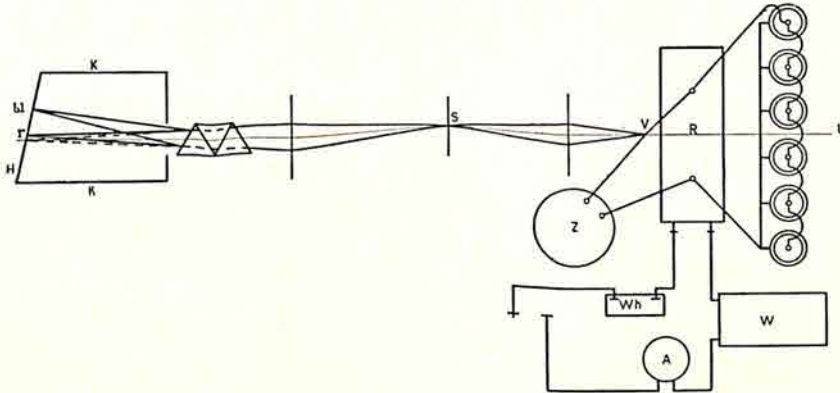


Fig. 2.

A = amp. meter. W = weerstand. R = Rhumkorff. Wh = Wehnelt.
Z = zelfinductie. L = Leidsche flesschen. V = vonk. S = spleet.

Het geheel was in de donkere kamer opgesteld. Op de in de teekening aangegeven manier werd het spectrum door schermen van karton K, tegen valsch licht beschermd. Het is ons op deze wijze werkende niet gelukt in intensiteit goed vergelijkbare spectra te verkrijgen, wat zonder twijfel aan de onvolkomen hulpmiddelen moet worden toegeschreven. Daarom werd tot boogspectrumopnamen overgegaan en het bleek, dat de resultaten hiervan veel gemakkelijker reproduceerbaar waren. Uit de positieve kool van een booglamp van een projectielantaarn wordt dus de kern gedeeltelijk weggeboord en de boring opgevuld met het te onderzoeken preparaat, dat uit den aard der zaak bij verhitting geen sterke gasontwikkeling mag geven. Steeds werd daarom het preparaat in cerioxyde overgevoerd, waardoor ook de eventueele verontreinigingen in oxydevorm werden onderzocht. Na het branden van de lamp was de vulling aan het oppervlak veranderd. Deze verandering is of een smeltverschijnsel van het cerioxyde, of een reductie er van. In elk geval treedt gasontwikkeling, wanneer ze er is, uitsluitend aan het oppervlak op en stoot ze niet.

Met de gegeven hulpmiddelen: projectielamp, voorzien van

condensor, spleet en losse lens, hebben we de opstelling als in fig. 3 is aangegeven, gemaakt. Dit is in tegenstelling tot fig. 2

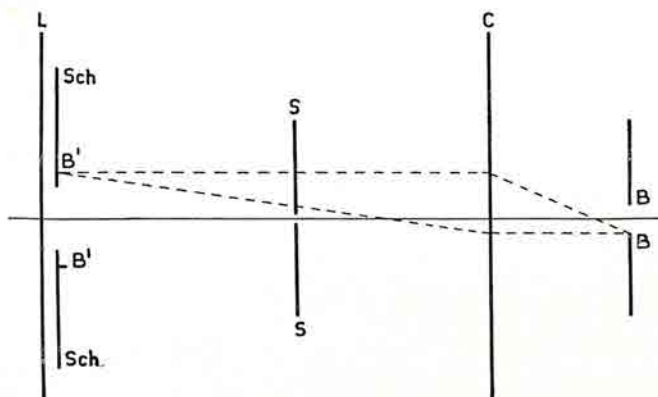


Fig. 3.

een verticale doorsnede, omdat de spleet hier, in verband met de sterk gloeiende koolspitsen van de lichtbron, horizontaal moet staan. Het beeld van den boog BB wordt door den condensor, C, ontworpen in $B'B'$. In deze stralengang is de spleet S, die horizontaal op de lamp is bevestigd, geplaatst. Deze is zelf, evenals in fig. 2, lichtgevend voorwerp t. o. v. de losse lens L, waarachter weer het demonstratieprisma, gevuld met monobroomnaphthaline, en het houten scherm H zijn opgesteld. Er zal hier een spleetvormig scherm noodig zijn om het licht van de gloeiende koolspitsen weg te nemen en dus alleen het booglicht zelf over te houden. Dit scherm Sch-Sch, zal in $B'B'$ geplaatst moeten worden en gemakshalve werden de verschillende afstanden zoo gekozen, dat dit scherm op den voorkant van het montuur van de losse lens L, kon worden bevestigd. Ook hier werd op papier gefotografeerd.

Behalve het spectrum van het cerium vinden we ook, hoewel verzwakt, het bandenspectrum, dat de boog tusschen niet opgevulde koolspitsen geeft, het cyaanbandenspectrum, waarnaast nog enkele lijnen van in de koolspitsen altijd voorkomende metaalsporen, als Ca. We komen dan nu tot de vraag, naar welke La-lijnen in het ceriumspectrum zal moeten worden gezocht. Nu zijn door

POLLOK en LEONARD¹⁾ voor verschillende elementen, waaronder lanthaan, de zoogenaamde „residual lines” bepaald. Op een wijze, analoog aan de bovenbeschrevene, fotografeerden zij het vonkenspectrum van een lanthaanzoutoplossing. Zij vulden hun fulgurator achtereenvolgens met oplossingen van steeds kleinere concentratie aan het lanthaanzout. Ze fotografeerden dus een reeks spectra, die steeds armer aan lanthaanlijnen werden. Bij zeer kleine lanthaanconcentraties blijven dan de laatste lijnen over. Dit is een drietal lijnen met de volgende golflengten: 3949,10, 3171,7 en 2379,4 Å, overgebracht in IÅ. Deze waren nog te fotografeeren, wanneer de concentratie van de oplossing 0,01 % bedroeg.

Zeer terecht wijst GERLACH²⁾, die de quantitative spectraalanalyse met SCHWEITZER³⁾ toepast op de bepaling van kleine hoeveelheden metaal in legeringen, er op, dat het aangeven van de concentraties van de oplossing, waarbij de verschillende lijnen zijn verkregen, alleen zin heeft, wanneer alle omstandigheden, waaronder de spectra zijn verkregen en bovendien de gevoeligheid van de fotografische platen, de tijd en temperatuur van het ontwikkelen, enz., zijn vermeld. Men zal dus practisch nooit van de quantitative gegevens van anderen gebruik kunnen maken; ieder geval moet op zichzelf worden uitgewerkt.

Daar wij met boogspectra werkten, moesten de laatstoverblijvende lijnen opnieuw worden bepaald. De intensiteitsverhoudingen in boog- en vonkenspectra zijn immers geheel verschillend, en het is dus heel goed mogelijk, dat ook de laatste lijnen andere zijn. Daar het instellen op de kleine golflengten, beneden 3800 Å, groote moeilijkheden gaf met onze opstelling, hebben we ons beperkt tot het violet-ultraviolette deel van het spectrum. Nu werd een reeks spectra over dit golflengtetraject gefotografeerd en wel van mengsels van zinkoxyde en lanthaanoxyde in wisselende verhoudingen. Zinkoxyde werd als bijmengsel gekozen, omdat dit weinig eigen lijnen in genoemd spectraalgebied geeft. Bij afnemend lanthaangehalte bleken de sterkste lanthaanlijnen over

1) POLLOK en LEONARD, Proc. Roy. Dublin Soc. (1908) II 257.

2) GERLACH, Z. anorg. Ch. 1925 142, pg. 383.

3) GERLACH en SCHWEITZER, Z. anorg. Ch. 1927, 164 127.

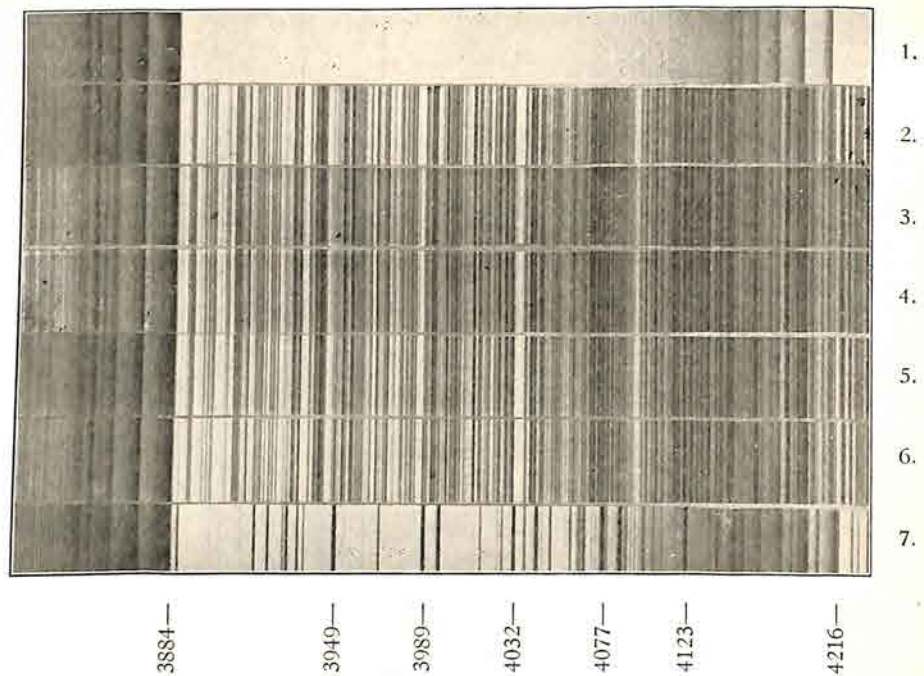
165 364

e. v. in 1928 en 1929.

te blijven. Behalve 3949,1 van POLLOK en LEONARD waren dit ook: 3988,5 en 3995,7 Å, de eerste door POLLOK en LEONARD genoemd onder de één graad minder gevoelige lijnen, de laatste niet door hen genoemd. Inderdaad is 3995,7 in het vonkenspectrum veel minter intensief dan in het boogspectrum. Nu moest dus worden onderzocht, of deze lijnen nog in het cerium spectrum aanwezig waren, wat door de groote lijnenrijkdom van het laatste niet vergemakkelijkt wordt. 3988,5 heeft op 3949,1 dit voor, dat zij ligt in een deel, waar het cerium spectrum zelf geen lijnen heeft, n.l. tusschen 3986,4 en 3989,4. Dit is noch met 3949,1, noch met 3995,7 het geval.

De spectra van de volgende preparaten werden opgenomen:

1. het cerium van MERCK;
2. het Merckpreparaat, waarop nog twee maal de later te bespreken $K Mn O_4$ zuiveringsmethode was toegepast;
3. een serie mengsels van dit laatste preparaat met wisselende hoeveelheden lanthaanoxyde.



Plaat 1.

In de opnamen, genoemd onder 1 en 2, was geen verschil waar te nemen. Van de serie onder 3 geeft plaat 1 een afbeelding. Van boven naar onder hebben we de volgende spectra:

1. de boog tusschen niet gevulde koolspitsen;
2. „ „ , wanneer de positieve kool is gevuld met het $2 \times$ gezuiverde preparaat;
3. als 2, maar de vulling bevat $\frac{1}{3}$ % La;
4. „ 2, „ „ „ „ „ $\frac{2}{3}$ % „ ;
5. „ 2, „ „ „ „ „ 1 % „ ;
6. „ 2, „ „ „ „ „ 5 % „ ;
7. de vulling is zuiver lanthaanoxyde.

In het spectrum van het cerium zonder lanthaantoevoegsel is 3988,5 niet zichtbaar. De al of niet aanwezigheid van 3949,1 en van 3995,7 is moeilijk uit te maken. 3949,1 ligt te midden van de ceriumlijnen 3948,0, 3949,4 en 3949,8 en is van 3949,4 zeker niet gescheiden waar te nemen. Hetzelfde geldt voor 3995,7, die van de ceriumlijn 3995,5 niet gescheiden kan worden gezien. Toevoeging van $\frac{1}{3}$ % La doet 3988,5 optreden, terwijl op de plaats van de beide andere een duidelijke intensiteitstoename is vast te stellen, die nog grooter wordt, wanneer het lanthaanpercentage wordt verhoogd. De conclusie is dus geweest, dat het zuiveren weinig effect heeft en dat het aanwezige lanthaanpercentage in het Merckpreparaat laag zal zijn, daar anders toevoeging van $\frac{1}{3}$ % La niet zoo'n merkbaaren invloed zou hebben gehad.

We hebben het preparaat dus voor de oplosbaarheidsbepalingen in gebruik genomen.

HOOFDSTUK II.

OPLOSBAARHEIDSBEPALINGEN EN OMZETTINGSPROEVEN.

1. *De bereiding van de hydraten.*

Het ceriumpreparaat van MERCK werd met zwavelzuur afgerookt en het verkregen anhydrische cerosulfaat moest nu nog tot de beide hydraten worden verwerkt.

Voor het achthydraat geeft KOPPEL de volgende bereidingswijze: Men lost bij 0° C zooveel mogelijk van het anhydrische zout in water op. Hierbij wordt dus gebruik gemaakt van de eigenschap van het anhydrische zout, bij deze lage temperatuur sterk oververzadigde oplossingen te kunnen geven, welke eigenschap bij de anhydrische sulfaten van alle zeldzame aarden voorkomt. Warmt men zoo'n oververzadigde oplossing op, dan blijft de oververzadiging bestaan, en daar de kristallisatiesnelheid toeneemt, zal één van de hydraten zich kunnen afscheiden. Wanneer men dus de bij 0° sterk oververzadigde oplossing van anhydrisch cerosulfaat opwarmt tot een temperatuur van 45—50°, vormt zich het cerosulfaat met acht moleculen kristalwater. Daar de oplosbaarheden van het acht- en het negenhydraat bij deze temperatuur weinig verschillen, lijkt het niet uitgesloten, dat bij deze bereidingswijze naast het acht- ook het negenhydraat zou kunnen ontstaan. Er waren aanwijzingen, dat dit vooral dan gebeurt, wanneer reeds negenhydraat in het laboratorium aanwezig is. Daarom werd eerst het achthydraat in een flinke hoeveelheid gemaakt. Microscopisch onderzocht bleek geen spoor 9 aq aanwezig te zijn, terwijl ook uit de analyse volgde, dat we het zuivere achthydraat in handen hadden.

Om het negenhydraat te krijgen, moet een cerosulfaatoplossing, die met wat $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 9 aq is geënt, bij een temperatuur van 40—45° C aan de lucht ingedampt worden. Daar hier dikwijls

achthydraat bij ontstaat, voerde KOPPEL een reeks bereidingen uit, waarbij de beginconcentratie van de oplossing en de snelheid van indampen gevarieerd werden. De conclusie, waartoe hij kwam, was deze, dat men sterke oververzadigingen moet vermijden, dus een kleine beginconcentratie en langzaam indampen. Wanneer KOPPEL aan het slot van zijn artikel het door hem bepaalde oplosbaarheidsdiagram en de er uit volgende ligging van de stabiliteitsgebieden van de hydraten bespreekt, wijst hij er op, dat de aangegeven bereidingswijze in overeenstemming is met de ligging van de oplosbaarheidslijnen van het acht- en het negenhydraat.

„Wesentlich für die Gewinnung reinen 9-Hydrats ist es also, dass man durch Vermeidung von Übersättigung, die Gelegenheit zur spontanen Bildung von 8-Hydratkeimen ausschlieszt. Weshalb dies bisweilen nicht gelingen will trotz scheinbar identischer Versuchsbedingungen ist eine Frage, für die ich vergebens nach einer Antwort gesucht habe.

— Die sehr geringe Energiedifferenz zwischen beiden Hydraten, charakterisiert durch die fast identischen Löslichkeiten zwischen 25° und 65°, erklärt denn auch die Tatsache, dass selbst im Stabilitätsgebiet von 9-Hydrat das 8-Hydrat in Gemischen scheinbar unverändert bleibt; die Umwandlungsgeschwindigkeit ist wegen der kleinen Energiedifferenz so ausserordentlich gering, dass sie unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht beobachtet werden kann. Vergeblich habe ich mich bemüht bei 60° direkt 8-Hydrat in 9-Hydrat überzuführen, nach 42 Stunden war eine erhebliche Wasserabspaltung eingetreten, die auf Bildung von 4- oder 5-Hydrat schliessen liesz.”

In de eerste plaats willen we er op wijzen, dat de laagste, door KOPPEL gebruikte beginconcentratie, is: 6,25 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ op 100 g water, terwijl de door hem bepaalde oplosbaarheid van het achthydraat bij 40° is: 5,947 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ op 100 g water. De oplossing is dus ook oververzadigd aan 8-hydraat en de vorming van kiemen van dit hydraat is dus zeker niet uitgesloten. We komen hier aan het slot van dit hoofdstuk onder „omzettingsproeven” nog op terug, willen hier reeds vermelden, dat de bereidingstemperatuur voor het negenhydraat van 40—45° C moet worden verhoogd en wel tot 45—50° C, terwijl men groote oververzadigingen moet uitsluiten. Men krijgt dan steeds zuiver 9 aq. Slechts éénmaal ver-

hoogde KOPPEL in zijn reeks van 9 aq bereidingen de temperatuur tot 50° C. Hij kreeg toen zuiver 9-hydraat, wat dus in overeenstemming is met wat wij vonden. Wij entten een oplossing van ten hoogste 6 g $Ce_2(SO_4)_3$ op 100 g water met wat $Ce_2(SO_4)_3$ 9 aq, dat we reeds tot onze beschikking hadden. Deze oplossing werd bij een temperatuur van 45° of iets hoger zeer langzaam in een erlenmeyer ingedampt. Men krijgt zoo het negenhydraat, dat tot kristallen van eenige cm lengte kan uitgroeien.

2. Analyse van de beide hydraten.

Ter contrôle wilden we door analyse de samenstelling van de verkregen hydraten vaststellen. Het eenvoudigst lijkt het verwijderen van het kristalwater en wegen van het achterblijvende anhydrische cerosulfaat. We kunnen echter ook het anhydrische zout door sterk verhitten in het cerioxyde CeO_2 omzetten en als zoodanig wegen. Beide werkwijzen hebben haar bezwaren.

Bij de atoomgewichtsbepalingen van cerium door BRAUNER¹⁾ werd door dezen al gewezen op de onbetrouwbaarheid van de resultaten, die verkregen waren volgens de methode, waarbij een hoeveelheid van het achthydraat door verhitting werd omgezet in het anhydrische zout. Voor de verwijdering van de laatste sporen water zou n.l. een langdurige verhitting bij een temperatuur van 400—500° noodig zijn, en bij deze temperatuur begint het sulfaat zelf te ontleden.

Het wegen als CeO_2 bleek het bezwaar te hebben, dat langdurig gegloeid moet worden om de laatste sporen SO_3 te verwijderen. Dit is niet in overeenstemming met wat BRAUNER zegt, dat het anhydrische sulfaat na een kwartier gloeien op de blaasvlam alle SO_3 verloren heeft.

Onderstaande analyses, waarbij eerst het achthydraat ontwaterd, daarna het $Ce_2(SO_4)_3$ tot CeO_2 werd gegloeid op de blaasvlam, geven een vergelijking van de resultaten, langs beide wegen verkregen.

¹⁾ BRAUNER, Z. anorg. Ch. 34 (1903) 103 en 207.

Gewicht achthydraat 0,7578 g;

„ anh. cerosulfaat (na 10 uur verhitten tot 400°)
0,6064 g;

gewicht water dus: 0,1514 g;

op 1 grammol $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ dus 141,9 g water, wat overeenkomt
met 7,88 mol. kristalwater.

Verder gegloeid tot CeO_2 is:

Gewicht CeO_2 0,3677 g, dus

hieruit berekend $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,6068 g,

waaruit een kristalwatergehalte 7,86 aq volgt.

Een 2de analyse gaf:

Gewogen als $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ o aq 7,95 aq;

„ „ CeO_2 7,90 aq.

Verschillende analyses van het negenhydraat werden uitgevoerd, waarbij dit tot CeO_2 werd gegloeid. Deze leverden als gemiddelde samenstelling $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 8,90 aq.

Dat inderdaad de te lage uitkomsten van het kristalwatergehalte, langs dezen weg bepaald, moesten worden toegeschreven aan een niet volledige verwijdering van SO_3 , konden we aantoonen door wat van de gloeirest te mengen met soda en te reduceeren op de kool. De heparreactie viel positief uit. Een grootere hoeveelheid CeO_2 werd met water gekookt; na affiltreeren gaf BaCl_2 in het aangezuurde filtraat een zwak neerslag.

3. De oplosbaarheidsbepalingen.

Hoewel uit de getallen, bij de hydraatanalyses gegeven, volgt, dat het wegen als anhydrisch cerosulfaat tot iets betere resultaten leidt, dan het wegen als CeO_2 , werd toch aan dit laatste de voorkeur gegeven bij de oplosbaarheidsbepalingen, en wel, omdat deze bepaling veel minder tijd eischt, en het wegen van het hygroscopische anhydrische cerosulfaat wordt vermeden.

De hydraten werden dus in uitgestoomde buizen van Jenaglas samengebracht met water, dat, teneinde oververzadigingen uit te schakelen, op een temperatuur was gebracht, eenige graden boven die, waarbij de oplosbaarheid bepaald zou worden. De buizen werden door gummistoppen gesloten en geschud in een thermostaat, waarvan de temperatuurschommelingen binnen 0,2° C bleven. Na verloop van verschillende tijden werd met een pipet, voorzien

van een wattenprop als filter, wat van de oplossing uitgepipetteerd en in een kroes van bekend gewicht overgebracht. Daarna werd deze in een weegfleschje gewogen. De oplossing werd daarna drooggedampt op het waterbad, de overblijvende lagere hydraten eerst voorzichtig verhit, daarna gegloeid, tot alles CeO_2 was geworden.

Uit de gemiddelde waarden voor het watergehalte van de hydraten volgt, dat per grammolecule hydraat niet 568.7 gram anhydrisch cerosulfaat wordt gevonden, maar ongeveer 2 gram meer. De gevonden oplosbaarheden, die hier onder tabellarisch zijn opgegeven, zullen dus ook ongeveer 3 ‰ te hoog zijn.

Voor het achthydraat werd gevonden:

temp.	tijd van schudden in uren	gew. opl. in grammen	CeO_2 in grammen	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ in grammen	grammen $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ o.a.g. per 100 g water	gemiddelde van laatste kolom met middelbare fout van dit gemiddelde
0.0°	18	3.5406	0.3406	0.5622	18.87	
	23	3.5570	0.3423	0.5649	18.88	
20.0°	2	5.4090	0.2830	0.4671	9.452	9.459 ± 0.010
	24	5.2922	0.2771	0.4574	9.462	
	50	5.4314	0.2854	0.4710	9.495	
	—	5.4206	0.2832	0.4674	9.436	
	24	5.4168	0.2846	0.4697	9.452	
25.0°	1 ¹ / ₂	3.4677	0.1598	0.2637	8.233	8.236 ± 0.005
	1 ¹ / ₂	3.4323	0.1584	0.2614	8.245	
	5 ¹ / ₂	3.6180	0.1668	0.2753	8.235	
	5 ¹ / ₂	3.4514	0.1590	0.2624	8.230	
	24 ¹ / ₂	3.5898	0.1652	0.2727	8.221	
	24 ¹ / ₂	4.0376	0.1865	0.3078	8.252	
30.4°	6 ¹ / ₄	4.9392	0.1995	0.3294	7.144	7.123 ± 0.007
	6 ¹ / ₄	4.5553	0.1844	0.3043	7.158	
	27	4.5935	0.1853	0.3059	7.134	
	27	5.4281	0.2189	0.3613	7.131	
	50	4.8318	0.1940	0.3202	7.096	
	50	5.1230	0.2063	0.3405	7.119	
	54	4.9224	0.1982	0.3271	7.119	
	54	5.0899	0.2053	0.3388	7.132	
	73	4.8550	0.1947	0.3214	7.089	
	73	5.5182	0.2218	0.3660	7.104	

temp.	tijd van schudden in uren	gew. opl. in grammen	CeO ₂ in grammen	Ce ₂ (SO ₄) ₃ in grammen	grammen Ce ₂ (SO ₄) ₃ 0 aq per 100 g water	gemiddelde van laatste kolom met middelbare fout van dit gemiddelde
35.0°	1 ¹ / ₂	4.1917	0.1528	0.2522	6.398	6.404 ± 0.003
	1 ¹ / ₂	3.5847	0.1309	0.2160	6.410	
	49 ¹ / ₂	3.0894	0.1126	0.1858	6.400	
	49 ¹ / ₂	3.1999	0.1168	0.1928	6.412	
	2	4.7109	0.1723	0.2843	6.422	
	24	3.8773	0.1413	0.2332	6.398	
	24	3.8056	0.1388	0.2292	6.407	
	28	3.8450	0.1402	0.2314	6.401	
	28	3.6598	0.1335	0.2204	6.407	
	48	4.1926	0.1526	0.2519	6.390	
48	4.0487	0.1475	0.2434	6.397		
40.0°	1 ¹ / ₂	3.5568	0.1167	0.1926	5.727	5.723 ± 0.008
	1 ¹ / ₂	3.4186	0.1127	0.1860	5.751	
	24 ¹ / ₂	3.8920	0.1274	0.2103	5.712	
	24 ¹ / ₂	3.7925	0.1241	0.2047	5.707	
	28 ¹ / ₂	3.5433	0.1158	0.1911	5.702	
	28 ¹ / ₂	3.5877	0.1179	0.1946	5.736	
45.0°	1 ¹ / ₂	3.6576	0.1089	0.1798	5.169	5.168 ± 0.010
	1 ¹ / ₂	3.6599	0.1090	0.1799	5.169	
	5 ¹ / ₂	3.4173	0.1028	0.1696	5.223	
	5 ¹ / ₂	3.3490	0.0997	0.1645	5.166	
	25 ¹ / ₂	4.9392	0.1465	0.2418	5.147	
	25 ¹ / ₂	4.9296	0.1470	0.2426	5.176	
	48 ¹ / ₂	4.8936	0.1446	0.2386	5.126	
	48 ¹ / ₂	5.0102	0.1492	0.2462	5.169	

Voor het negenhydraat:

temp.	tijd van schudden in uren	gew. opl. in grammen	CeO ₂ in grammen	Ce ₂ (SO ₄) ₃ in grammen	grammen Ce ₂ (SO ₄) ₃ 0 aq per 100 g water	gemiddelde van laatste kolom met middelbare fout van dit gemiddelde	
0.0°	18	3.4409	0.3622	0.5977	21.02	9.875	
	23	3.5706	0.3815	0.6296	21.41		
	43	4.5647	0.4884	0.8061	21.45		
20.0°	2	5.4336	0.2920	0.4819	9.731		
	24	5.5629	0.3009	0.4966	9.802		
	50	5.3865	0.2924	0.4826	9.840		
	168	5.4180	0.2949	0.4866	9.870		
	24	5.4164	0.2951	0.4870	9.879		
—	5.5302	0.3012	0.4972	9.877			
25.0°	20 ¹ / ₂	5.2928	0.2480	0.4094	8.383		8.388 ± 0.008
	25	4.1141	0.1926	0.3178	8.373		
	4 ³ / ₄	5.3591	0.2517	0.4155	8.403		
	29 ³ / ₄	5.3654	0.2508	0.4139	8.360		
	78	5.3281	0.2503	0.4130	8.405		
	96	5.3343	0.2505	0.4134	8.401		
30.0°	48	5.3184	0.2181	0.3600	7.261	7.263 ± 0.009	
	2	5.2795	0.2174	0.3588	7.291		
	50	5.2740	0.2166	0.3575	7.272		
	—	5.2960	0.2166	0.3575	7.241		
	—	5.3117	0.2176	0.3591	7.251		
35.0°	3	5.2428	0.1902	0.3139	6.368	6.368 ± 0.010	
	5	5.2546	0.1916	0.3161	6.403		
	28	5.2512	0.1903	0.3142	6.363		
	73	5.2350	0.1892	0.3123	6.343		
	—	5.2724	0.1911	0.3154	6.362		
40.0°	1 ¹ / ₄	5.2039	0.1685	0.2781	5.645	5.649	
	30	5.2255	0.1692	0.2793	5.646		
	52 ¹ / ₂	5.2232	0.1693	0.2795	5.652		
	6	4.6328	0.1502	0.2479	5.653		
45.0°	25	5.1839	0.1506	0.2485	5.037	5.051 ± 0.004	
	30	5.2096	0.1516	0.2502	5.046		
	47 ¹ / ₂	5.1954	0.1517	0.2503	5.064		
	75 ¹ / ₂	5.1840	0.1511	0.2494	5.055		
	97	4.1172	0.1201	0.1982	5.058		
	—	5.2990	0.1542	0.2545	5.047		

De temperaturen werden afgelezen op een thermometer in halve graden, die t. o. v. de volgende ijkpunten geen afwijkingen vertoonde en dus als juist werd aangenomen.

ijswater;
 Na_2SO_4 10 aq— Na_2SO_4 0 aq—L;
 naphthaline vast—vloeistof;
 kookpunt van water.

Samenvattende vinden we dus de volgende oplosbaarheden, in grammen $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 0 aq op 100 gram water, waarbij de correctie van 3 ‰ op de vorige waarden is aangebracht.

temperatuur	achthydraat	negenhydraat
0.0	18.83	21.37
20.0	9.431 ± 0.010	9.845
25.0	8.211 ± 0.005	8.363 ± 0.008
30.0		7.241 ± 0.009
30.4	7.102 ± 0.007	
35.0	6.385 ± 0.003	6.349 ± 0.010
40.0	5.706 ± 0.008	5.632
45.0	5.153 ± 0.010	5.036 ± 0.004

In fig. 4 zijn deze waarden graphisch voorgesteld. We vinden dus dezelfde ligging van de stabiliteitsgebieden van de hydraten t. o. v. elkaar als KOPPEL.

4. Omzettingsproeven.

Na deze bevestiging van de resultaten van KOPPEL hebben we getracht om boven de temperatuur van het overgangspunt het acht- in het negenhydraat om te zetten, onder die temperatuur de omzetting in de tegengestelde richting te laten verlopen.

Bij 40° werd dus een verzadigde oplossing van het achthydraat gemaakt. Deze werd met eenige kristallen van het negenhydraat geënt, terwijl ook vast achthydraat aanwezig was. Dit geheel werd in een buis ingesmolten en in een thermostaat op 40° gebracht. In de aanwezige vaste stof was zelfs na verloop van drie maanden geen verandering waar te nemen. Een na dezen tijd uitgevoerde analyse van de oplossing gaf het volgende resultaat:

Gewicht oplossing: 5.161 g,
 ,, CeO_2 0.1702 g, waaruit volgt:
 ,, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.2808 g,

zoodat op 100 gram water, met de correctie, een hoeveelheid anhydrisch sulfaat van 5.738 gram wordt gevonden. We vinden dus de oplosbaarheid van het bij 40° metastabiele achthydraat.

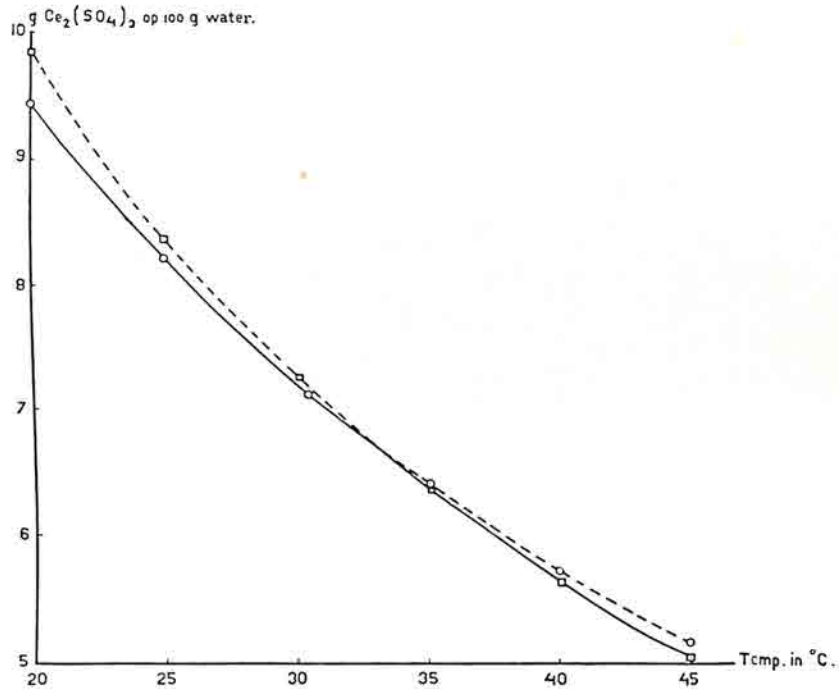


Fig. 4.

□ geven de waarden van de oplosbaarheden voor het 9 aq.
 ○ " " " " " " " " " " 8 aq.

Bij de oplosbaarheidsbepalingen werden de verzadigingsconcentraties van de oplossingen meest al binnen eenige uren bereikt (zie de opgegeven tabellen). Een enkele uitzondering hierop kwam voor bij de lage temperaturen en dan nog alleen bij het negenhydraat. Dit was veel grover dan het achthydraat, zoodat bij eenzelfde gewichtshoeveelheid het oppervlak hiervan veel kleiner zal zijn dan van het achthydraat.

Wanneer de oplossnelheid voorgesteld kan worden door:

$$\frac{dC}{dt} = k(C_{\text{verz.}} - C)O,$$

waarin C = de veranderende concentratie tijdens het oplossen;

$C_{\text{verz.}}$ = de concentratie van de verzadigde oplossing;

k = constante;

O = het oppervlak van de aanwezige vaste stof,

dan kan een kleine waarde van k , veroorzaakt door de lage temperatuur bij die uitzonderingsgevallen, gecombineerd met het kleinere oppervlak van het negenhydraat, den grooteren tijd, noodig voor het instellen van het evenwicht, verklaren.

We kunnen echter uit de resultaten van de proeven vaststellen, dat de constanten in de vergelijkingen voor de oplossnelheden vrij groote waarden hebben. Het is aan den anderen kant bekend, dat oververzadigingen lang blijven bestaan. KOPPEL schreef immers het absoluut onjuiste oplosbaarheidsdiagram van MUTHMANN en RÖLIG aan oververzadigingen toe. Wanneer we de kristallisatiesnelheid van een oververzadigde oplossing door een soortgelijke formule

$$\frac{dC^1}{dt} = k^1(C^1 - C_{\text{verz.}})O$$

voorstellen, dan zullen dus k en k^1 niet aan elkaar gelijk zijn, maar k^1 zal klein t. o. v. k zijn.

Hebben we bij een temperatuur boven het overgangspunt een oplossing, die verzadigd is aan het stabiele negenhydraat, waarvan we de concentratie door C_9 aangeven, en brengen we deze oplossing bij een mengsel van acht- en negenhydraat. Het metastabiele hydraat zal dan een grootere concentratie dan C_9 aan de oplossing willen geven, en het stabiele hydraat zal door uit te kristalliseeren de concentratie op C_9 willen terugbrengen. We kunnen de verandering van de concentratie C , met den tijd t , weergeven door de volgende vergelijking:

$$\frac{dC}{dt} = k_8 O_8 (C_8 - C) - k_9^1 O_9 (C - C_9)$$

en de veranderende concentratie zal een maximum bereiken, wanneer

$$k_8 O_8 (C_8 - C) = k_9^1 O_9 (C - C_9),$$

waarbij

$$C_{\max.} = \frac{k_8 O_8 C_8 + k_9^1 O_9 C_9}{k_8 C_8 + k_9^1 O_9} = \frac{C_8 + \frac{k_9^1 O_9}{k_8 O_8} C_9}{1 + \frac{k_9^1 O_9}{k_8 O_8}}$$

Wanneer $k_8 O_8$ zeer groot t. o. v. $k_9^1 O_9$ is, kan de concentratie van de oplossing gelijk worden aan de verzadigingsconcentratie, C_8 , van het metastabiele hydraat.

Bij de bovenvermelde omzettingproef bij 40° was O_8 zeer groot t. o. v. O_9 , waarom deze proef met de volgende wijziging werd herhaald: Een oplossing, die bij 39.9° verzadigd was aan 9 aq en waarvan de concentratie dan ook 5.636 gram anhydrisch sulfaat op 100 gram water bleek te zijn, werd bij een mengsel van 0,2 gram achthydraat en 0,2 gram negenhydraat gebracht. Na verschillende tijden werd de concentratie bepaald en er werd gevonden:

na 20 uur	5.723 g	cerosulfaat	op	100 g	water;
„ 44 „	5.721 „	„	„	100 „	„ ;
„ 49 „	5.758 „	„	„	100 „	„ ;
„ 68 „	5.720 „	„	„	100 „	„ .

De oplossing houdt dus ook de concentratie van het metastabiele hydraat. Daar de oppervlakken O_8 en O_9 nu van dezelfde orde van grootte zijn, is dus de conclusie, dat bij 40° de constante in de kristallisatiesnelheid van het negenhydraat verwaarloosbaar klein is t. o. v. die in de oplossnelheid van het achthydraat.

Nadat de omzetting 8 aq \rightarrow 9 aq via de oplossing bij deze temperatuur dus niet gelukt was, werd getracht bij 25° het negenhydraat in het achthydraat om te zetten. Een oplossing, verzadigd aan 8 aq bij 25.2° , waarvan de concentratie was bepaald op 8.172 gram anhydrisch zout op 100 gram water, werd bij een mengsel van de hydraten gebracht. Na verschillende tijden, gemeten van dit tijdstip van samenbrengen af, werd de concentratie van de oplossing bepaald, en er werd gevonden:

na 3 uur	8.329 g	anhydrisch sulfaat	op	100 g	water;
„ 2 dagen	8.289 „	„	„	100 „	„ ;
„ 6 „	8.326 „	„	„	100 „	„ .

Uit de graphische voorstelling van de gevonden oplosbaarheden lezen we af, dat bij 25.2°

$C_8 = 8.17$ g anhydrisch sulfaat op 100 g water;

$C_9 = 8.32$ „ „ „ „ 100 „ „ .

Bij 25.0° werd voor de concentratie van de oplossing naast een mengsel van de hydraten met de samenstelling 8.54 aq, gevonden:

na 5¹/₂ uur 8.380 g $Ce_2(SO_4)_3$ op 100 g water;

„ 24 „ 8.341 „ „ „ 100 „ „ ;

„ 30 „ 8.380 „ „ „ 100 „ „ .

Ook hier neemt de oplossing dus weer de samenstelling aan, die hoort bij het evenwicht met het niet stabiele hydraat.

Wanneer men dus met voldoende door 9 aq verontreinigd achthydraten met voldoende door 8 aq verontreinigd negenhydraat de oplosbaarheidslijnen ging bepalen, zou men zoowel onder als boven het overgangspunt alleen de metastabiele takken van de werkelijke oplosbaarheidslijnen vinden, en dus komen tot een thermodynamisch onmogelijke knik in de oplosbaarheidslijnen.

We kunnen door een temperatuur te kiezen, die verder van het overgangspunt ligt, het Z verschil, dus het verschil in $U - T\eta + pv$ voor het stabiele evenwicht vloeistof—vast en voor het metastabiele evenwicht vloeistof—vast' groter maken. Verlagen we echter de temperatuur, dan zal de constante in de kristallisatiesnelheid afnemen, en het is dus te voorzien, dat beneden het overgangspunt de omzetting van 9 aq in 8 aq niet zal plaats vinden. Inderdaad leverden verschillende proeven bij 20° weer als resultaat op: er heeft geen omzetting plaats, want een oplossing in contact met een mengsel van de beide hydraten neemt de oplosbaarheid van het metastabiele, dus hier van het negenhydraat aan.

Een oplossing, bij 20.0° verzadigd aan 8 aq, gaf n.l. bij een mengsel van de twee hydraten gebracht, het volgende verloop van de concentratie met den tijd:

na 1¹/₂ uur 9.786 g $Ce_2(SO_4)_3$ op 100 g water;

„ 3 „ 9.825 „ „ „ 100 „ „ .

De concentratie nam nog toe, maar een nieuwe bepaling moest worden begonnen, omdat te weinig vloeistof meer aanwezig was. Deze gaf:

na	2 uur	9.848 g	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	op	100 g	water;
,,	18 ,,	9.822 ,,	,,	,,	100 ,,	,, ;
,,	42 ,,	9.859 ,,	,,	,,	100 ,,	,, .

Een derde bepaling:

na	1 ¹ / ₂ uur	9.788 g	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	op	100 g	water;
,,	42 ,,	9.841 ,,	,,	,,	100 ,,	,, .

Bij 0° vonden we, wanneer een mengsel van 8 aq en 9 aq was samengebracht met een vloeistof, die bij deze temperatuur aan 8 aq verzadigd was, als concentratie van de oplossing:

na	18 uur	20.62 g	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	op	100 g	water;
,,	42 ,,	21.16 ,,	,,	,,	100 ,,	,, ;
,,	48 ,,	21.37 ,,	,,	,,	100 ,,	,, ;
,,	114 ,,	20.82 ,,	,,	,,	100 ,,	(wat 12 aq afge- scheiden).

De oplossing heeft dus de concentratie van het negenhydraat aangenomen. Pas daarna is zich 12 aq gaan afzetten en is de concentratie weer gaan teruglopen. Het twaalfhydraat heeft onder deze omstandigheden dus geen kleine kristallisatiesnelheid. Bij al deze proeven, waarbij dus een bekende hoeveelheid vloeistof, verzadigd aan het stabiele hydraat, werd gebracht bij een mengsel van de twee hydraten, meest in gelijke gewichtshoeveelheden in dit mengsel aanwezig, is natuurlijk steeds zooveel van het metastabiele hydraat toegevoegd, dat de gegeven hoeveelheid oplossing ook de concentratie van het metastabiele evenwicht kon bereiken. Was dit gebeurd, dan konden we zeker zijn, dat beide hydraten nog als vaste fase aanwezig waren. Volledigheidshalve hebben we bij genoemde proeven steeds het watergehalte van de aanwezige vaste stof in den stationnairen toestand bepaald, dus na afloop van de concentratiebepalingen van de oplossing, en ook steeds een aq-getal tusschen 8 en 9 gevonden.

Komen we nu tot de omzettingsproef, bij 45° uitgevoerd.

Een oplossing, verzadigd aan 9 aq, werd bij een mengsel van

8 aq en 9 aq gebracht. Het verloop van de concentratie met den tijd is als volgt:

na $2\frac{1}{2}$ uur 5.086 g $Ce_2(SO_4)_3$ op 100 g water;
,, $6\frac{1}{4}$,, 5.063 ,, ,, ,, 100 ,, ,, ;
,, 24 ,, 5.044 ,, ,, ,, 100 ,, ,, .

De oplossing heeft dus nu weer de concentratie van het evenwicht 9 aq—vloeistof bereikt. De vaste stof geeft als samenstelling: $Ce_2(SO_4)_3$ 8.92 aq. Bij deze temperatuur is de omzetting dus wel verlopen.

Een herhaling, waarbij bovendien de beginconcentratie van de aan 9 aq verzadigde oplossing werd gecontroleerd, leverde:

45.0° 9 aq na 2 uur 5.012 g $Ce_2(SO_4)_3$ op 100 g water;
,, ,, 6 ,, 5.014 ,, ,, ,, 100 ,, ,, .

Deze oplossing bij een mengsel van 1.0 gram 9 aq en 0.5 gram 8 aq gebracht:

na 5 uur 5.090 g $Ce_2(SO_4)_3$ op 100 g water;
,, 23 ,, 5.037 ,, ,, ,, 100 ,, ,, ;
,, 48 ,, 5.022 ,, ,, ,, 100 ,, ,, ;

en de analyse van de ten slotte aanwezige vaste stof gaf:

$Ce_2(SO_4)_3$ 8.91 aq.

Het verhoogen van de bereidingstemperatuur van het negenhydraat tot 45° C of iets hooger behoeft na de vermelde proeven geen nadere toelichting. Wel is het van belang, de oververzadiging bij de bereiding niet al te groot te maken. Is deze n.l. te groot, dan kan toch nog 8 aq gevormd worden. Dat dit niet weer in 9 aq wordt omgezet, moet m. i. worden toegeschreven aan het feit, dat bij de 9 hydraatbereiding niet in de oplossing wordt geroerd.

De door KOPPEL gekozen temperatuur van 60° C om het acht-in het negenhydraat om te zetten is blijkbaar te hoog geweest. Beide hydraten zijn hier t. o. v. het 4 aq zeer sterk, zelfs ook t. o. v. het 5 aq metastabiel. Hij krijgt hier omzetting in één van deze lagere hydraten, waarschijnlijk het 4 aq.

Komen we ten slotte nog eens terug op de omzettingproeven bij 40° en lagere temperaturen. Het niet uitkristalliseeren van het stabiele hydraat kan verschillende oorzaken hebben. Daar we steeds bij alle proeven goed geschud hebben, kunnen we concentratieverval in de oplossing uitschakelen. Dan blijven dus de mogelijkheden over:

1. dat de evenwichten tusschen de hydraten in de vloeistof zich niet of zeer langzaam instellen;
2. dat de vaste stof zich heel moeilijk op het tralie afzet;
3. dat de onder 1 en 2 genoemde oorzaken beide optreden.

We zullen zien, dat het feit, dat de oplossing, die in contact is met de beide hydraten, de oplosbaarheid van den metastabielen vorm aanneemt, wijst op een vlugge evenwichtsinstelling tusschen de hydraten in de oplossing.

Stellen we n.l. eerst het geval, dat de evenwichten in de vloeistof zich zeer langzaam instellen, wat kan samengaan met een kleine of een groote kristallatiesnelheid. In ieder geval moet het stelsel nu ternair worden opgevat en fig. 5 kan het oplosbaarheidsdiagram voor een bepaalde temperatuur aangeven. Het hoekpunt W stelt zuiver water voor. De twee niet geteekende hoekpunten zijn beide anhydrisch cerosulfaat. P is dan het punt, dat de samenstelling van het achthydraat aangeeft; Q stelt het negenhydraat voor. A geeft de samenstelling van de vloeistof, die verzadigd is aan negenhydraat; B de samenstelling van de vloeistof, verzadigd aan achthydraat. Deze vloeistofsamenstellingen zijn nu uitgedrukt in grammoleculen $Ce_2(SO_4)_3$ op 1 mol stof als vloeistof.

Wanneer we nu verwaarloosbare kristallatiesnelheden aannemen, en uitgaan van de vloeistof A, verzadigd aan 9 aq naast dit negenhydraat, waaraan we vast achthydraat toevoegen, dan zal de samenstelling van de oplossing door het oplossen van het achthydraat zich langs AP verplaatsen, tot het punt R is bereikt. Dit punt ligt op BC of op het verlengde hiervan, d. w. z. op de oplosbaarheidsisotherm van het achthydraat. De bij deze vloeistof R behorende concentratie van anhydrisch cerosulfaat, voorgesteld door R_1R_2 , zal zoowel verschillen van de concentratie van

de vloeistof A, als van die van de vloeistof B, wat dus niet in overeenstemming is met de resultaten van de proeven.

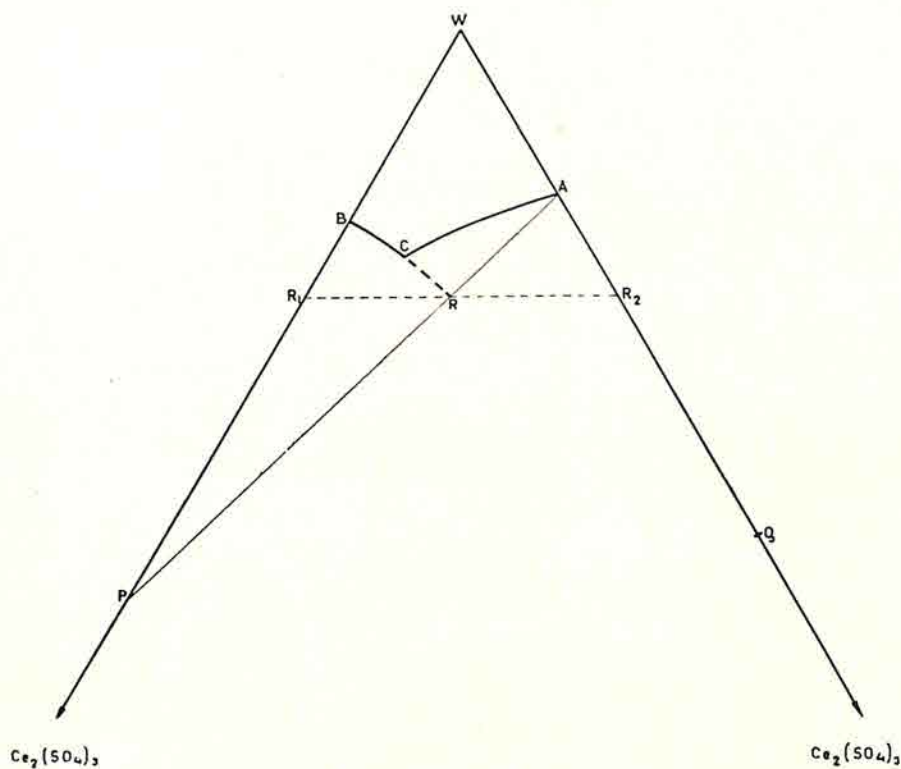


Fig. 5.

Ook wanneer we de kristallisatiesnelheden groot aannemen, zullen we in fig. 5 tot een vloeistofsamenstelling moeten komen, die verschilt van de concentraties aan anhydrisch cerosulfaat van de oplossingen A en B. Immers nu zal, uitgaande van vloeistof A naast 9 aq, door toevoeging van 8 aq de vloeistof naast de beide vaste hydraten de samenstelling C aannemen.

Nemen we nu echter het geval van een zeer snelle evenwichtsinstelling tusschen de hydraten in de vloeistof aan. We kunnen met hetzelfde diagram als in fig. 5 werken, mits er een lijn WDE in wordt geteekend (zie fig. 6). Deze lijn geeft dan de verhouding van de hoeveelheden cerosulfaat aan, die als negenhydraat en

als achthydraat in de vloeistof voorkomen. Het snijpunt D met CA geeft dan de samenstelling van de oplossing, die verzadigd is

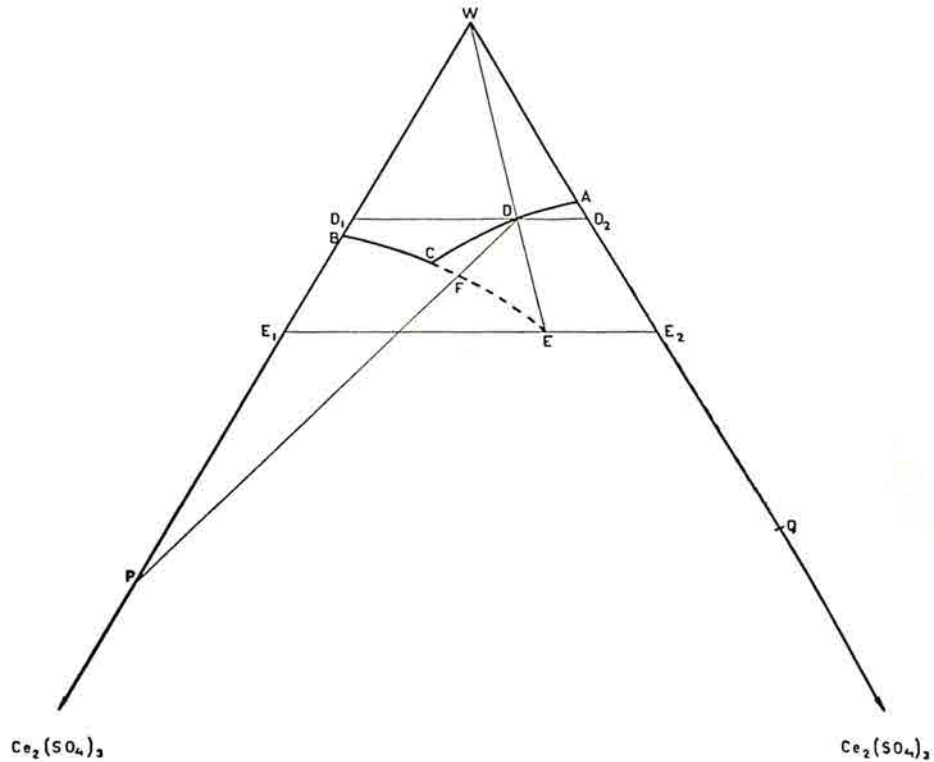


Fig. 6.

met 9 aq; D_1D_2 is de hoeveelheid cerosulfaat op 1 mol van deze vloeistof. Eveneens is E_1E_2 de hoeveelheid cerosulfaat per mol van de oplossing E, die verzadigd is aan 8 aq. Is nu de kristallisatiesnelheid meetbaar, dan zullen we bij toevoegen van 8 aq aan een evenwicht van de vloeistof D met 9 aq de concentratie van de oplossing zien oplopen, door een maximum gaan en weer teruglopen tot de eindconcentratie D. Dit werd bij 45° ook gevonden.

Is de kristallisatiesnelheid klein, dan zal ook 8 aq oplossen, de oplossing moet echter op WDE blijven, de concentratie van de

oplossing zal dus stijgen tot in E de oplosbaarheid van de metastabiele vorm is bereikt.

We kunnen ons ook het geval voorstellen, dat de constanten van de evenwichtsinstelling in de vloeistof en van de kristallisatiesnelheid van dezelfde orde van grootte, maar klein t. o. v. de oplosbaarheid van de hydraten zijn. We zullen dan afhankelijk van de omstandigheden verschillende dingen kunnen waarnemen. De concentratie van de oplossing zal waarden aannemen, gelegen tusschen die, welke correspondeeren met de punten C en E. Is echter bijv. het oppervlak van het aanwezige negenhydraat zeer klein, waardoor ook de kristallisatiesnelheid zeer klein zal worden t. o. v. die van de instelling van het inwendig evenwicht in de vloeistof, dan zullen we weer de concentratie van het punt E vinden. Is daarentegen, zooals bij onze proeven het geval was, het oppervlak van het stabiele negenhydraat zeer groot, waardoor de kristallisatiesnelheid groot wordt t. o. v. die van de instelling van het inwendig evenwicht, dan zal de concentratie van het punt C worden bereikt.

De onder omzettingproeven vermelde resultaten wijzen er dus wel op, dat we het stelsel als een binair stelsel moeten opvatten, dat oplossingen van dezelfde concentratie, maar verkregen door het oplossen van verschillende hydraten, dus identiek zijn onder dezelfde uitwendige omstandigheden.

Intusschen waren wij in de gelegenheid gekomen de spectra met veel grooter dispersie te fotografeeren en bleek ons preparaat niet vrij van lanthaan te zijn. Om zeker te zijn van de opgegeven oplosbaarheden zijn we toen begonnen met een onzuiver ceriumpreparaat, dat in een flinke hoeveelheid in het laboratorium aanwezig was, te zuiveren, met het doel de oplosbaarheden met dit zuivere preparaat bij enkele temperaturen te controleeren. De zuivering zal eerst in het volgende hoofdstuk beschreven worden.

HOOFDSTUK III.

DE BEREIDING VAN EEN ZUIVER CERIUMPREPARAAT.

Als grondstof voor de bereiding van het zuivere cerosulfaat hadden we een hoeveelheid ceriumoxalaat Deutsch. Ap. Ver. E. M. tot onze beschikking. Daar we niets van de herkomst van dit preparaat wisten, hebben we een proefje er van in oxyde omgezet en dit spectraalanalytisch onderzocht. Alle ook verderop volgende spectra zijn gefotografeerd met behulp van een traliespectrograaf van de firma HILGER, volgens EAGLE opgesteld. Een eerste orderspectrum van bovengenoemd preparaat hebben we van 3500—5600 Å doorgemeten. Om dit doormeten te vergemakkelijken hebben we als vergelijksspectrum het cerium spectrum van het preparaat van MERCK gebruikt, waarmee de oplosbaarheidsbepalingen zijn uitgevoerd. Op één film werden dus twee spectra gefotografeerd, n.l. het onbekende spectrum en hieronder, maar zoo, dat de spectra nog over een zeer kleine hoogte samenvielen, het spectrum van het Merckpreparaat. De belangrijke ceriumlijnen uit laatstgenoemd preparaat liepen dus verzwakt in het onbekende spectrum door en zijn als bekende golflengten bij het doormeten aangenomen. De waarden van deze golflengten hebben we ontleend aan de metingen van KLEIN¹⁾. We zullen de gemeten golflengten niet vermelden; met behulp van de tabel van KAYSER: „Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente”, kwam echter vast te staan, dat we met een mengsel van de oxalaten van alle zeldzame aarden te doen hadden, dat de ceriumgroep de hoofdvertegenwoordiger was, en verder bleek uit de intensiteit van de lijnen, dat behalve cerium een aanzienlijke hoeveelheid lanthaan aanwezig was, minder neodym en nog minder praseodym en samarium. Thoriumlijnen werden niet gevonden.

¹⁾ Z. für wissenschaftliche Phot. 1918 18 45.
Zie ook KAYSER, Handbuch der Spektroskopie, Bd. VII.

Ten einde meer contrôle te hebben over de zuivering, hebben we eerst het ceriumgehalte van het oxalaatmengsel bepaald. Dit kan gewichtsanalytisch en titrimetrisch. Daar de gewichtsanalytische methode en de zuivering vrijwel op hetzelfde neerkomen en deze dus moeilijkheden meebrengt, verdient de titrimetrische weg dus zeker de voorkeur. We hebben dan de keuze tusschen verschillende methodes, waarvan de voornaamste zijn:

- die van BUNSEN;
- „ „ VON KNORRE;
- „ „ MEYER en SCHWEITZER;
- „ „ BROWNING en PALMER;
- „ „ METZGER;

terwijl LESSNIG hier kort geleden nog een ferroammoniumsulfaatmethode aan toevoegde. Deze en de methode van BUNSEN hebben dit gemeen, dat men uitgaat van een mengsel van de gegloeide oxyden. BUNSEN brengt hier zoutzuur en kaliumjodide bij en titreert de bij het oplossen afgescheiden en overgedestilleerde hoeveelheid jodium. LESSNIG brengt de afgewogen oxyden in een erlenmeyer met verdund zwavelzuur en een bepaalde hoeveelheid ferroammoniumsulfaatoplossing van bekende sterkte samen, vult het vat met koolzuur, verhit in een koolzuurstroom, tot alles is opgelost, laat afkoelen in koolzuurstroom, verdunt met water en titreert de overmaat ferrosulfaat met kaliumpermanganaat. Daar de gegloeide oxyden steeds peroxyden van praseodym bevatten, zullen de resultaten van beide methodes te hoog uitvallen, wanneer praseodym in merkbare hoeveelheid aanwezig is.

De methode van MEYER is een alkalische permanganaatmethode, die, gezien het feit, dat men over veel betere ceriumtitratiemethodes beschikt, beter uit de litteratuur geschrapt kan worden. Ze berust op het gemakkelijk oxydeerbaar zijn van het cerohydroxyde en veronderstelt de aanwezigheid van het cerium in den cerovorm in oplossing. In plaats van nu kaliumpermanganaat te brengen bij de, door magnesiumoxyde, alkalisch gehouden cero-oplossing, brengt MEYER het met water aangerode magnesiumoxyde met het kaliumpermanganaat samen en voegt bij een temperatuur van 60—70° C van dit mengsel, de cero-oplossing, tot het verdwijnen van de permanganaatkleur, toe. Het voordeel van deze werkwijze zou zijn, dat men lucht oxydatie van het cerium, die

men krijgt, wanneer men magnesiumoxyde bij de cero-oplossing heeft, en waardoor dus te weinig permanganaat bij de titratie wordt gebruikt, zou worden voorkomen. Hier staan weer andere moeilijkheden tegenover. Gebruikt men geen zuiver kaliumpermanganaat, dan krijgen we ontleding hiervan door de verhoogde temperatuur en het samenbrengen met magnesiumoxyde, waardoor de titratieuitkomsten veel te hoog zullen worden. Om deze ontleding zoo veel mogelijk te voorkomen, moet men dus met zuiver permanganaat werken. De titer hiervan moet men stellen met behulp van een zuiver cerozout.

BROWNING en PALMER oxydeeren eveneens in alkalisch milieu met kaliumferricyanide. Het neergeslagen cerihydroxyde wordt afgefiltreerd en in het filtraat het, door de oxydatie gevormde, kaliumferrocyanide, na aanzuren met zwavelzuur, met kaliumpermanganaat getitreerd.

Bij de drie andere methodes, n.l. die van VON KNORRE, WAEGNER en MÜLLER en die van METZGER, wordt het cerium in oplossing tot den vierwaardigen vorm geoxydeerd.

VON KNORRE doet dit in zwavelzuurmilieu met ammoniumpersulfaat, vernietigt door koken de overmaat hiervan en titreert de verkregen cerioplossing met waterstofperoxyde, waarvan een kleine overmaat wordt toegevoegd, die men met kaliumpermanganaat terugtitreert. Omdat bij deze methode de zuurgraad bij de oxydatie van belang is, maar deze door VON KNORRE niet nauwkeurig wordt opgegeven, en omdat men ten slotte moet koken tot alle persulfaat ontleed is, waarvoor men zonder blanco-proeven weinig aanwijzing heeft, oxydeeren

WAEGNER en MÜLLER in sterk salpeterzuurmilieu in de kou met bismuthperoxyde, verdunnen, laten bezinken, filtreren af en titreren de verkregen cerioplossing ook met waterstofperoxyde.

METZGER oxydeert in zwavelzuurhoudende oplossing het cerium met natriumbismuthaat. Daar ons deze methode in de uitvoering het eenvoudigst voorkwam, hebben we haar toegepast en zullen daarom het voorschrift van METZGER wat uitvoeriger vermelden:

Wanneer de oplossing van de zeldzame aarden deze niet als sulfaten bevat, dampst men ze, na toevoeging van 20 cm³ sterk zwavelzuur, in, tot het zwavelzuur begint te verdampen; dan koelt men af, voegt 80 cm³ water en 2 gram ammoniumsulfaat toe en

verhit de verkregen oplossing met 1 gram natriumbismuthaat tot koken, koelt af, voegt 50 cm³ 2 % zwavelzuur toe, filtreert door een Goochsche kroes en wast met 100—200 cm³ 2 % zwavelzuur. Hierna titreert men het filtraat met $\frac{1}{10}$ n ferrosulfaat, waarvan een kleine overmaat met permanganaat wordt teruggetitreerd. Heeft men wel sulfaten, dan zorgt men bij de oxydatie in een zwavelzuurmilieu van 1 op 4 te werken. Het ammoniumsulfaat dient om de hydrolyse van het bismuthsulfaat te voorkomen. Uit het neerslag van het basische zout kan men n.l. nooit meer volledig het cerium wegwasschen, waardoor de resultaten te laag uitvallen.

SOMEYA ¹⁾ heeft deze methode nog nader gecontroleerd. Hij oxydeerde dus volgens METZGER en titreerde de verkregen cerisulfaatoplossing electrometrisch met ferrosulfaat. Hij wijst er op, dat de resultaten te hoog uitvallen, wanneer men oxydeert in een milieu, waarvan de zuurgraad kleiner dan 6 n is. Dit zal zijn oorzaak wel vinden in een achterblijven van een rest van het oxydatiemiddel in de oplossing.

Wij hebben bij onze titraties dus steeds geoxydeerd in een zwavelzuurmilieu, waarvan de sterkte bedroeg: 1 volume sterk zwavelzuur op 3 volume water. Het natriumbismuthaat hebben we bereid volgens het voorschrift van SCOTT, „Standard methods of chemical analysis”, blz. 263. Bij de eerste titraties, die we met het achthydraat van de oplosbaarheidsbepalingen uitvoerden, vielen de resultaten nogal verschillend uit. We hebben toen aan een weer ontleden van het gevormde cerisulfaat gedacht, door de hoge temperatuur en onderzocht in hoeverre de oxydatie-temperatuur van invloed op de uitkomsten was. Van een cerisulfaatoplossing werden dus telkens 25 cm³ bij een bepaalde temperatuur geoxydeerd. De oxydatie werd steeds zoo lang voortgezet, dat de aanvankelijk door het bismuthaat donkerbruin-gekleurde oplossing de gele kleur van het cerisulfaat had aangenomen en geen gasbellen meer ontweken, zoodat dus kon worden besloten, dat de overmaat bismuthaat was ontleed. De uitkomsten bleken voor verschillende temperaturen dezelfde te zijn. Zoo bedroeg het aantal cm³ ferrosulfaat, dat bij de titratie werd verbruikt, voor:

¹⁾ SOMEYA, Z. f. anorg. Ch. 168 (1927) blz. 56.

70° oxydatietemperatuur	39.32 cm ³ ;
80° „	39.18 „ ;
80° „	39.27 „ ;
87° „	39.34 „ ;
88° „	39.33 „ ;
90° „	39.25 „ ;
97° „	39.30 „ ;
100° „	39.26 „ ;
op de vrije vlam verhit tot bruin- kleuring was verdwenen	39.25 „ .
eindtemperatuur = 90°.	

Lieten we de cerisulfaatoplossing enkele minuten koken, dan vonden we als ferrosulfaatverbruik:

39.12 cm³;
 39.21 „ ;
 39.00 „ ;
 39.19 „ .

Twee blancobepalingen, bij 90° uitgevoerd, op dezelfde manier als boven, leverden als resultaat op, dat geen oxydatiemiddel meer in oplossing aanwezig was. We hebben dus verder bij de oxydaties op de vrije vlam verhit, tot de donkerbruine kleur verdwenen was, en vonden zoo, dat:

0.3557 gram Ce₂(SO₄)₃ 8 aq 34.15cm³ ferrosulfaatoplossing
 0.02883 n verbruikten;
 0.3310 gram Ce₂(SO₄)₃ 8 aq gebruikten 31.71 cm³ ferrosulfaat,
 waaruit men resp. berekent, dat het cerosulfaat van de oplosbaar-
 heidsbepalingen 98.68 en 98.47 procentig was.

0.9132 gram van het onzuivere oxalaat werd afgerookt met sterk zwavelzuur en geoxydeerd. Het ferrosulfaatverbruik bedroeg 41.94 cm³, terwijl de normaliteit van deze oplossing 0.02706 bedroeg. Hieruit volgt een ceriumgehalte van

$$\frac{41.94}{1000} \cdot 0.02706 \cdot \frac{724.7}{2} \cdot \frac{100}{0.9132} \% = 45.03 \% .$$

0.8334 gram oxalaat gaven een cerioplossing, die 38.39 cm³

van de ferrosulfaatoplossing verbruikte. Het percentage cerium, dat hieruit volgt, is dus:

$$\frac{38.39}{1000} \cdot 0.02706 \cdot \frac{724.7}{2} \cdot \frac{100}{0.8334} = 45.17 \%$$

724.7 = moleculair gewicht van $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{ aq.}$

We hebben hier geen verklaring kunnen vinden voor het feit, dat zoo nu en dan een titratie veel te laag uitviel (bijv. 92.5 % in plaats van 98.5 voor het Merckpreparaat). We komen hier echter na de zuivering op terug.

Belangrijkste methodes om het cerium af te scheiden.

We zullen eerst een overzicht geven van de belangrijkste afscheidings- en zuiveringsmethodes voor het cerium, die vrijwel allemaal berusten op het feit, dat de vierwaardige vorm veel zwakker basisch is dan de driewaardige.

1. De basische nitraat-sulfaatmethode¹⁾.

Dit is één van de langst bekende methodes, die in 1885 al door BRAUNER werd toegepast. Ze berust hierop, dat cerinitraat en sulfaat in waterige oplossing gemakkelijk hydrolyseeren en daarbij neerslagen geven van basische nitraten en sulfaten.

Wanneer men dus een oxalaatmengsel van de zeldzame aarden heeft neergeslagen, kan men dit eerst gloeien tot de oxyden en bij een ceriumgehalte van het mengsel kleiner dan 50 % is het oxydemengsel oplosbaar in sterk salpeterzuur. Men brengt de oxyden dan in kleine hoeveelheden tegelijk in een hoeveelheid koud, sterk salpeterzuur, die vier maal hun eigen gewicht bedraagt. Tegen het eind verwarmt men dan tot 50—60°, laat bezinken (24 uur) en schenkt van een eventueel klein onopgelost deel af. We hebben dan een sterk zure, donkerroode oplossing gekregen, die op het waterbad wordt ingedampt tot een stroop, die bij afkoelen geheel vast wordt. Deze stroop brengt men in een hoeveelheid water, gelijk aan dertig maal het gewicht van de gebruikte oxyden, waaraan per liter water 1 gram ammoniumsulfaat wordt toe-

¹⁾ Zie o. a. BRAUNER, Z. anorg. Ch. 1903 34 103 en 207.
STERBA, Ann. Chim. Phys. 1904 (VIII) 2, 193.

gevoegd. Zuiver cerinitraat geeft volgens STERBA een volumineus, slecht filtreerbaar neerslag. Toevoeging van sulfaat aan de oplossing maakt het neerslag beter filtreerbaar en ook minder oplosbaar. Kookt men deze zeer verdunde oplossing een kwartier, dan slaat vrijwel al het cerium neer als basisch nitraat-sulfaat, een bleekgeel neerslag, dat afgefiltreerd wordt en gewassen met een oplossing, die per liter water 50 gram ammoniumnitraat en 10 gram ammoniumsulfaat bevat, of wel met warm water. Wanneer men de salpeterzure oplossing tot het juiste punt heeft ingedampt, slaat zoo vrijwel al het cerium neer. Het afgefiltreerde neerslag wordt opnieuw in salpeterzuur opgelost, de oplossing weer op het waterbad tot een stroop ingedampt en weer door koken met water, waaraan nu echter geen ammoniumsulfaat meer toegevoegd behoeft te worden, hydrolytisch neergeslagen.

In de oplossingen achtergebleven cerium, meestal in den cerovorm, kan men op de volgende manieren nog afscheiden. Men voegt langzaam een mengsel van waterstofperoxyde en ammoniak toe, waarbij cerihydroxyde, meest met de andere hydroxyden verontreinigd, neerslaat, of wel, men voegt bij de kokende oplossing, na toevoeging van natriumacetaat, in kleine hoeveelheden ammoniumpersulfaat, waardoor de rest van het cerium als basisch cerisulfaat neerslaat.

2. De bromaatmethode ¹⁾.

Deze is van veel jonger datum dan de vorige. Men gaat hier uit van een liefst geconcentreerde, vrijwel neutrale oplossing van de nitraten, waarin het cerium in den driewaardigen vorm aanwezig is. De oplossing wordt gekookt en er wordt kaliumbromaat toegevoegd. Zoodra er broomdamp begint te ontwijken, voegt men enkele stukken marmer toe. Deze moeten de oplossing neutraal houden, zoodat het gevormde cerizout kan hydrolyseeren en neerslaan. Men kookt één of twee uur en als de peroxydereactie in een proefje van de gefiltreerde oplossing op een gering ceriumgehalte wijst, verwijdert men het marmer en laat bezinken. Men hevelt de vloeistof af en wast het precipitaat met een 5 % ammoniumnitraatoplossing. Wanneer men van een geconcen-

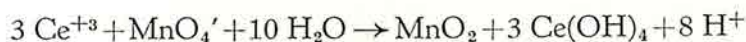
¹⁾ JAMES en PRATT, J. Amer. Chem. Soc. 1911 33 1326.

treerde oplossing uitgaat, bezinkt het neerslag vlug, laat zich gemakkelijk wasschen en bevat weinig onzuiverheden. Het kan een basisch nitraat of bromaat zijn, afhankelijk van de gebruikte hoeveelheid kaliumbromaat. Het filtraat kookt men met een nieuwe hoeveelheid bromaat en slaat nu al het nog aanwezige cerium met een kleine hoeveelheid van de andere aarden neer. Dit neerslag voegt men, na oplossen in salpeterzuur, bij een volgende hoeveelheid te zuiveren materiaal.

3. De permanganaatmethode.

De permanganaatmethode is weer veel langer bekend dan de bromaatmethode, maar is in 1911 door ROBERTS¹⁾ gewijzigd.

Wanneer aan een warme neutrale oplossing van ceronitrat kaliumpermanganaat wordt toegevoegd, dan oxydeert dit het cerium tot den cerivorm. Er slaat cerihydroxyde naast mangaandioxyde neer:



De oplossing wordt hierbij dus zuur. Er komt echter een moment, dat het toegevoegde permanganaat niet meer met het cerion reageert, tenzij men gelijktijdig wat loog of soda toevoegt om het zuur te binden. ROBERTS past dit nu toe om het cerium met permanganaat in zuur milieu af te scheiden. Een neutrale oplossing van de zeldzame aardnitraten wordt gekookt en hierbij wordt permanganaat gevoegd, tot de kleur niet meer verdwijnt. Dan gaat men over tot het langzaam toevoegen van een oplossing, die op 1 grammol permanganaat 4 grammol soda bevat. Het verder gevormde zuur wordt door de soda gebonden en we houden dus den zuurgraad, dien we bij het begin van het toevoegen van het mengsel hebben. Men controleert den zuurgraad telkens met lakmoes. Wanneer al het cerium is neergeslagen, krijgt de oplossing een roode kleur van het niet meer verbruikte permanganaat. De hoeveelheid mee neergeslagen hydroxyden van de andere zeldzame aarden zal hier dus zeker kleiner zijn, dan bij de oude permanganaatmethode, waar men in eens het mengsel van permanganaat en soda toevoegde, of m. a. w. waar men in minder zuur milieu werkte. Het cerium moet nu van mangaan worden gescheiden.

¹⁾ ROBERTS Z. anorg. Ch. 71 305 1911.

Volgens ROBERTS moet deze methode twee maal worden toegepast.

4. De ceriammoniumnitraatmethode.

Deze ook al oude methode berust op de kleine oplosbaarheid van het dubbelzout $Ce(NO_3)_4 \cdot 2 NH_4NO_3$ in koud sterk salpeterzuur. Aan een salpeterzuurhoudende warme oplossing van de nitraten, verkregen door de gegloeide oxyden met salpeterzuur in oplossing te brengen, voegt men de benodigde hoeveelheid fijngespoederd ammoniumnitraat toe. Bij het afkoelen van de oplossing kristalliseert het dubbelzout uit. Dit bevat dan $\pm 5\%$ verontreiniging, wordt afgefiltreerd, met sterk salpeterzuur gewaschen en herhaalde malen uit salpeterzuur omgekristalliseerd.

Zuivering van het ceriumoxalaat D. Ap. Ver. E. M.

De gemakkelijkste manier om de oxalaten in oplossing te brengen is ze te gloeien tot de oxyden en deze in sterk salpeterzuur op te lossen. Dit is hier mogelijk, omdat we een oxalaatmengsel hebben, waarin slechts 45 % cerium aanwezig is. Hoe groot n.l. het percentage cerium, hoe minder de oxyden in salpeterzuur oplosbaar zijn. Is het Ce-gehalte groot, dan kan men of bij het behandelen van de oxyden met sterk salpeterzuur tevens waterstofperoxyde toevoegen, waardoor men een nitraatoplossing krijgt, waarin het cerium in den driewaardigen vorm voorkomt, of de oxalaten direct met sterk zwavelzuur afrooken. De sulfaten zijn echter vooral bij de zuivering geen prettige vorm, omdat ze bij temperatuurverhoging gehydrateerd neerslaan. Ze moeten dan ook weer in de nitraten worden omgezet. Hiervoor vindt men wel in de litteratuur aangegeven ze te behandelen met bariumnitraat. Dit is echter af te raden met het oog op het insluiten van de driewaardige zeldzame aarden, dus ook van het cerium, in het bariumsulfaat. Beter kan men met ammoniak de hydroxyden neerslaan, deze affiltreren, goed uitwassen en met salpeterzuur weer in oplossing brengen. Wascht men het ammoniumsulfaat niet voldoende uit de hydroxyden weg, dan kunnen zich bij het oplossen dubbelammoniumsulfaten vormen, die onoplosbaar achterblijven.

Wij hebben dus 200 gram oxalaten tot oxyden gegloeid en in salpeterzuur opgelost. De overmaat salpeterzuur werd op het waterbad grootendeels verwijderd. Na verdunnen van de zoo

verkregen stroop met water, werd waterstofperoxyde toegevoegd om het ceri tot cero te reduceeren, daarna werd loog toegevoegd tot een beginnende troebeling, die met wat salpeterzuur weer in oplossing werd gebracht. Deze oplossing werd voor de kaliumpermanganaatmethode gebruikt, nadat echter eerst het absorptiespectrum visueel was gemeten. Dit vertoonde absorptiebanden bij de volgende golflengten:

625 $\mu\mu$ [6250; Nd]

622 „ „ [6220; Nd]

een breeden band, die zwak begint bij 591 $\mu\mu$ en het donkerst is van 585—570 $\mu\mu$ [5870; 5830; 5800; 5780; 5750; 5740; 5710; Nd]

532 $\mu\mu$ [5310; Nd]

528 „ „ [5250; Nd]

525—520 „ „ [5250; 5210; 5200; Nd]

512 „ „ [5120; Nd]

509 „ „ [5090; Nd]

481 „ „ [4800; Nd] [4815; Pr]

475 „ „ [4750; Nd]

469 „ „ [4690; Pr]

461 „ „ [4610; Nd]

446—441 „ „ [4435; Pr]

427 „ „ [4274; Nd]

Zoals uit de tusschen haken in Ångströmeenheden aangegeven waarden voor de maxima in de absorptiebanden van neodym en praseodym blijkt, vertoont de oplossing op deze wijze dus slechts het absorptiespectrum van deze twee zeldzame aarden. Aan deze oplossing werd volgens voorschrift eerst een permanganaat-, later een permanganaat-sodaoplossing toegevoegd. De litteratuur schrijft voor het cerium uit het verkregen mengsel van MnO_2 en $Ce(OH)_4$ met salpeterzuur in oplossing te brengen. We hebben er de voorkeur aan gegeven het met zoutzuur in zijn geheel op te lossen, omdat na een langdurige behandeling met salpeterzuur het MnO_2 toch nog een belangrijke hoeveelheid cerium bleek te bevatten. Uit de verkregen oplossing van mangano- en cerochloride werd met oxaalzuur \pm 90 gram oxalaat neergeslagen. Als ceriumgehalte van dit oxalaat werd als gemiddelde van twee titraties 97.8% gevonden. Het cerium wordt dus vrijwel volledig afgescheiden. Het oxalaat

werd via het sulfaat en het hydroxyde weer als nitraat in oplossing gebracht. Om dit langdurige afrooken met zwavelzuur te vermijden, hebben we in 't vervolg uit de zoutzure mangano- en cerochlorideoplossing het cerium niet meer als oxalaat, maar als hydroxyde met ammoniak neergeslagen. Hiervoor werd de genoemde oplossing eerst gekookt, ten einde chloor en lucht te verwijderen, dan neergeslagen met ammoniak en vlug gefiltreerd, waarna het hydroxyde in salpeterzuur werd opgelost, waarbij wat waterstofperoxyde moest worden toegevoegd om den cerovorm te krijgen. Van de verkregen oplossing werd een deel afgezonderd en met oxaalzuur neergeslagen om materiaal voor de titraties en de spectraalanalyse te leveren.

De nitraatoplossing van het éénmaal gezuiverde cerium vertoonde nog de neodymb absorptiebanden bij 522 en 574 $\mu\mu$. Na een tweede uitvoering van de permanganaatzuivering werd voor het percentage cerium in het verkregen product 99.6 gevonden. Uit het filtraat van de tweede zuivering, waarin dus de verontreinigende aarden achterblijven, werd een oxalaat neergeslagen, dat de rose neodymkleur nog vertoonde. De oplossing, waarmee voor de derde maal de permanganaatzuivering zou worden uitgevoerd, en die een concentratie had, overeenkomende met 180 gram nitraat per liter, vertoonde in een laagdikte van 20 cm nog zeer zwak de groene en gele neodymb absorptie, dus bij 522 en 574 $\mu\mu$. Na de derde zuivering werd bij de titratie 100.7 % cerium gevonden. Uit het filtraat van de derde zuivering werd een kleine onzuivere fractie neergeslagen, die 47.6 % cerium bevatte. Dat we hier boven de 100 % cerium titreeren, zal vermoedelijk zijn oorzaak vinden in een klein mangaangehalte van het gezuiverde cerium.

Behalve door de titraties hebben we de zuivering ook met behulp van het emissiespectrum gecontroleerd en inderdaad bleek uit de spectra, dat het gezuiverde cerium wat mangaan bevatte. Om dit spectraalanalytische onderzoek niet al te tijdroovend te maken, hebben we ons tevreden gesteld met het doormeten van het golflengtetraject, gelegen tusschen den 2den en 3den cyaanband van het spectrum van den koolboog zelf, dus te beginnen bij 3888 Å, even voorbij den 1sten kant bij ± 3884 Å van den 3den cyaanband en te eindigen bij 4094 Å, waar de arceering van den 2den band voor het meten te hinderlijk wordt. In dit traject

liggen de in hoofdstuk I genoemde laatste lijnen van lanthaan; bovendien komen er ook sterke neodym- en praseodymlijnen in voor. Gaan we nu de verandering van dit stuk van het spectrum tijdens de zuivering na, dan blijkt het volgende:

in het éénmaal gezuiverde product komen de volgende golflengten van verontreinigingen voor:

3894.65 Nd	3973.67 Nd	4030.76 Mn
3901.87 Nd	3976.84 Nd	4031.70 La
3921.54 La	3986.24 Nd	4033.07 Mn
3929.21 La	3988.52 La	4034.49 Mn
3936.20 La	3991.76 Nd	4042.92 La
3949.10 La	3995.75 La	4077.35 La
3951.15 Nd	4015.44 ?	4086.71 La
3963.12 Nd	4020.88 Nd	
3973.28 Nd	4021.76 Nd	

In het twee maal gezuiverde product had dit aantal lijnen van verontreinigingen zich gereduceerd tot de volgende:

3949.10 La	en weer dezelfde mangaanlijnen:	
3995.75 La		4030.76
4031.70 La		4033.07
4086.71 La		4034.49

Na drie maal zuiveren waren de lanthaanlijnen 3949.10 en 3995.75 verdwenen, 4031.70 en 4086.71 waren nog wel zwak aanwezig, maar wijzen niet meer op een lanthaangehalte. Nadat namelijk een foto was gemaakt van den boog tusschen koolspitsen met, ter oriëntering, een zwak ceriumspectrum er over heen, bleek, dat laatstgenoemde golflengten in het boogspectrum voorkomen. Van de kleine onzuivere fractie van de derde zuivering werd eveneens een spectrum opgenomen. Hierin bleken vele golflengten van verontreinigingen voor te komen, n.l.:

3891.54 ?	3920.96 Nd	3949.10 La
92.06 Nd	21.54 La	51.15 Nd
94.65 Nd	22.41 ? zwak	57.45 ? zwak
3901.87 Nd	27.09 Nd	63.12 Nd
05.90 Nd	29.21 La	73.28 Nd
07.84 Nd	36.20 La	73.67 Nd
11.16 Nd	38.85 Nd	76.84 Nd

3979.49 Nd	4020.88 Nd	4051.15 Nd
86.24 Nd	21.34 Nd	56.60 Pr ?
88.52 La	21.76 Nd	59.95 Nd
91.76 Nd	30.76 Mn	61.09 Nd
94.70 Nd	31.70 La	67.39 La
95.75 La	33.07 Mn	75.29 Nd
4012.28 Nd	34.49 Mn	77.35 La
12.79 ?	42.92 La	86.71 La
15.44 ?	50.09 La	

Hierin zitten alle sterke lanthaan- en neodymlijnen, die aanwezig kunnen zijn op dit traject, uitgezonderd enkele, waarvan de golflengten te weinig van ceriumgolflengten verschillen om ze nog te kunnen waarnemen. Slechts één aanwijzing voor de aanwezigheid van praseodym is voorhanden, 4056.60, en deze nog slechts zeer zwak.

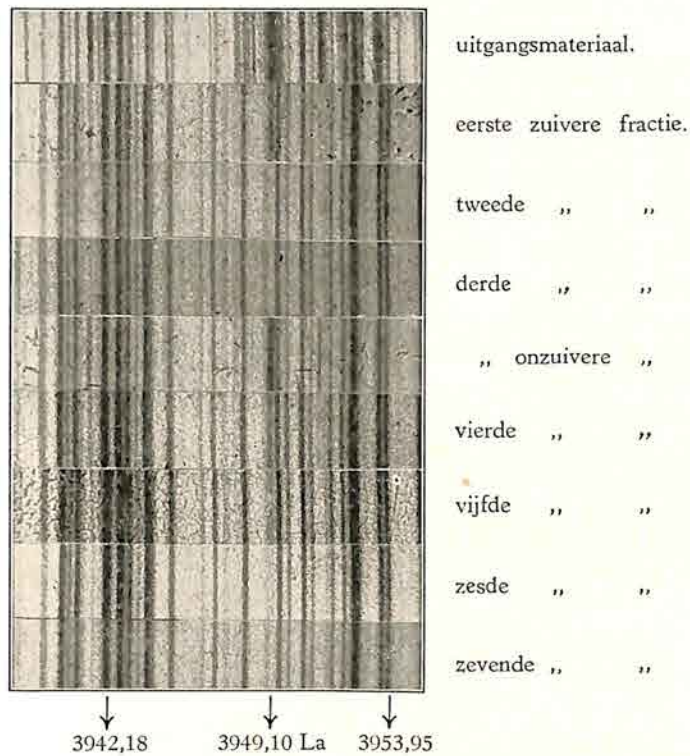
We hebben nog een vierde zuivering uitgevoerd, met het doel om alleen de onzuivere fractie te onderzoeken en eventueel met zuiveren nog door te gaan, tot de verkregen onzuivere fractie een spectrum zou geven, dat volkomen vrij van lijnen van andere zeldzame aarden zou zijn. Daar het nu om een ophooping van heel kleine hoeveelheden van onzuiverheden in de onzuivere fractie gaat, moest vooral de toevoeging van het permanganaatsodamengsel aan het te zuiveren preparaat op het juiste moment beëindigd worden. Dit eindpunt is n.l. wel eens lastig te bepalen. De in de oplossing achterblijvende eindfractie mag in geen geval te groot worden. De onzuivere fracties, die wij bij de nu nog volgende zuiveringen verkregen, waren meest net voldoende om een spectraal-onderzoek mee uit te voeren. De vierde zuivering gaf zoo na gloeien van het verkregen oxalaat een oxyde, waarvan de kleur de aanwezigheid van Nd nog deed veronderstellen, en inderdaad vonden we in het spectrum nog de volgende verontreinigingen:

3920.96 Nd zeer zwak	3991.76 Nd	4034.49 Mn
49.10 La	95.75 La	42.92 La
51.15 Nd zeer zwak	4021.76 Nd	86.71 La
73.28 Nd	30.76 Mn	
73.67 Nd	31.70 La	
88.52 La	33.07 Mn	

Na vijf maal zuiveren zijn behalve de mangaanlijnen nog slechts de volgende lanthaanlijnen aanwezig:

3949.10	4031.70
88.52	86.71
95.75	

Hiervan was na zes maal zuiveren slechts 3949.10 nog zeer vaag aanwezig, terwijl evenals boven 4031.70 en 4086.71 nog wel



Plaat 2.

zwak aanwezig waren, maar niet meer op een lanthaangehalte wezen. Zoals te verwachten was, kon na de zevende zuivering geen enkele verontreiniging meer in het doorgemeten deel van het spectrum worden aangetoond.

Plaat 2 geeft de verandering van een klein deel van het spectrum tijdens de zuivering weer.

Het verkregen cerium moest nu nog van mangaan worden gescheiden. We hebben het cerium daarvoor eenige malen, als vroeger beschreven, met ammoniak neergeslagen, zijn daarna overgegaan tot het neerslaan als oxalaat uit zure oplossing. We hebben in het filtraat van het oxalaatneerslag op mangaan gereageerd door alkalisch te maken, af te filtreren, het neerslag op te lossen in salpeterzuur en de verkregen oplossing met PbO_2 en salpeterzuur te koken, waarbij aanwezigheid van mangaan door het optreden van de permanganaatkleur wordt aangetoond.

Het cero-oxalaat werd dan afgerookt met zwavelzuur, het sulfaat opgelost en aangezuurd en weer neergeslagen als oxalaat, tot het filtraat geen mangaanreactie meer vertoonde.

Van het verkregen cerium hebben we de volgende golflengten gevonden, weer over hetzelfde traject van 3888—4094 Å, waar we de door KLEIN gemeten golflengten achter vermelden. Verschillende van deze laatste golflengten werden in plaats van een vergelijksspectrum als vaste punten in ons spectrum aangenomen.

Achter de golflengten hebben we de intensiteiten van de lijnen aangegeven, die door schatting werden vastgesteld.

zw. = zwak.

h. zw. = heel zwak.

door ons gemeten		KLEIN	door ons gemeten		KLEIN		
3888,39	4	3888,393	4 N	3908,11	3	3908,100	3
89,01	3	88,996	4	08,42	4	08,415	7
89,31	3	89,304	8	08,54	4	08,545	6
89,46	3	89,478	3	08,77	3	08,765	2
90,01	7	89,994	8	09,07	1	09,045	2
90,52	2	90,525	2	09,31	4	09,317	6
90,75	4	90,757	5	09,75	3	09,754	3
90,97	4	90,986	6	09,94	3	09,937	4
91,54	zw.			10,71	3	10,700	3 v.
91,76	2	91,777	2	11,32	3	11,302	4
92,06	zw. B.			11,69	h. zw.		
92,53	zw. B.			12,18	4	12,197	5
93,25	4	93,236	4	12,44	6	12,434	9
93,84	2	93,856	1	14,00	2	13,997	2
94,29	2	94,298	1	14,16	1	14,171	4
95,13	7	95,122	6	14,95	2	14,955	3
95,48	1	95,450	1	15,52	5	15,529	5
95,79	h. zw. B.			16,15	5	16,146	6 r.
96,69	zw.	96,641	1	16,70	3		
96,83	7	96,808	7	16,92	3	16,939	4 N.
97,44	1			17,25	2	17,258	3
		98,017	2	17,65	3	17,647	5
98,28	7	98,279	6	18,28	6	18,279	8 r.
98,68	1	98,675	1	19,78	6	19,811	6
98,97	7	98,949	4—5	21,75	6	21,739	7 r.
99,41	3	99,391	2	22,87	3 B.		
[99,72	h. zw.]			23,13	6	23,108	6
3900,22	3	3900,207	2	23,51	h. zw. B.		
01,34	3	01,309	3	24,31	h. zw. B.		
01,62	3	01,656	1	24,65	6	24,650	7
02,52	1 B.			24,80	3	24,797	3
02,71	2			26,15	1	26,159	2
03,36	4	03,345	4	26,26	1	26,275	2
03,94	3 B.			27,00	1	26,999	2
04,17	h. zw.			27,37	2	27,387	4
04,35	4	04,349	5	27,55	2	27,572	3 N.
04,60	3	04,583	2	28,33	3	28,316	4
05,32	2	05,306	2	28,86	1	28,844	2 v.
05,52	zw.			29,13	1	29,121	3 Fe.
05,91	h. zw. B.			29,98	2	29,962	3
06,10	h. zw. B.			30,33	zw.		
06,47	2 B.			30,63	zw.		
06,93	4	06,926	4	30,80	4	30,802	4
07,29	5	07,294	8	31,09	7	31,092	8
07,57	3			31,37	5	31,371	6

door ons gemeten		KLEIN		door ons gemeten		KLEIN	
3931,83	5	3931,831	5	3951,46	1 B.		
32,15	5	32,146	4	51,63	2	3951,622	3
32,84	h. zw.	32,790	1	52,11	2	52,109	3
32,98	2	32,980	1	52,57	10	52,568	9 R.
33,72	10	33,723	10 v.	53,65	5	53,661	5
34,07	1	34,072	3	53,95	5	53,957	4 v.
34,49	zw.			54,42	h. zw.		
34,75	2	34,755	2	55,37	5	55,364	6
35,26	2	35,251	1	55,93	3	55,917	4
35,52	2			56,07	4	56,049	6
		35,704	3	56,29	5	56,282	9
35,91	2	35,916	2	56,92	3	56,898	4
37,14	3	37,140	2	57,14	2	{ 57,144	2
37,62	3	37,629	2			{ 57,202	2
37,81	3	37,809	3	57,97	4	57,963	5
38,07	5	{ 38,088	7	58,27	4	58,260	6
		{ 38,162	2	58,86	4	58,865	5
38,59	2			59,60	3	59,610	4
39,12	zw.			59,81	3	59,795	4 r.
39,53	2	39,528	3 v.	60,37	3	60,375	3
39,67	2	39,662	3	60,91	5	60,912	7
40,35	5	40,341	9	61,61	2	61,655	1
40,65	3	40,665	3 v.	62,06	3	62,079	4
40,96	5	40,973	5	62,92	1	62,893	2
41,17	zw.			63,37	2	63,371	3
41,59	1/2	41,586	1	64,18	4	64,185	4
42,18	8	42,156	8	64,50	5	64,499	6
42,75	8	42,751	10	[65,09	h. zw.]		
42,98	1	43,002	3	65,92	„ B.		
43,14	4	43,142	5	67,07	5	67,048	7
43,49	2	43,493	2	67,19	3	67,177	4
43,88	5	43,891	8	67,54	3	67,531	3
44,11	3	44,099	3 v.	67,93	h. zw.		
44,90	4	44,920	4	68,49	7	68,468	3
46,20	1	46,186	1	69,23	3 B.		
46,73	3	46,706	3	70,04	4	70,045	4
47,11	1 B.			70,46	3	70,442	2
47,26	1 B.			70,65	4	70,646	5
47,63	h. zw.			71,68	5	71,686	7
47,99	4	47,975	5	71,89	3	71,873	3
48,91	1/2 B.			72,09	5	72,070	6
49,37	5	49,412	5	73,04	3	73,041	2
49,81	3	49,817	3	74,00	2 B.		
50,44	5	50,436	5	74,22	3	74,201	2
50,80	3	50,812	2	74,52	2 B.		

door ons gemeten		KLEIN	door ons gemeten		KLEIN		
3975,07	5	3975,066	6	4001,30	zw.	4001,240	4
76,05	1/2 B.			01,58	3	01,561	4
76,28	1/2 B.			01,75	3	01,723	5
76,74	1	76,775	2			01,821	5
77,12	1/2 B.			02,26	1/2		
77,55	1	77,537	2	02,82	3		
77,79	3	77,801	4	03,00	3	02,969	4
78,36	h. zw.			03,19	3	03,159	1
78,66	5	78,649	7	03,65	1	03,596	1
79,39	zw.			03,78	5	03,768	7
79,93	2	79,940	3	04,06	2	04,033	1
80,25	1	80,252	1	04,58	2	04,579	4 v.
80,91	5	80,894	7	05,24	2		
81,90	1	81,892	2	05,62	5	05,635	6
82,18	2	82,169	3			05,760	2
82,90	5	82,901	7	06,30	h. zw.		
83,29	5	83,287	6	06,75	h. zw.		
84,68	5	84,679	8	07,56	5	07,582	5
86,43	2	86,400	3	08,44	2	08,441	1 v.
87,85	1			08,65	2	08,659	2
89,44	3	89,442	6	09,08	2	09,087	3 R.
89,76	1			10,13	3	10,131	3
90,12	3	90,106	5	10,81	1/2		
90,42	1	90,411	3 v.	11,55	2	11,554	2
90,70	1	90,693	4	11,67	1		
91,32	1	91,328	3	12,16	1	12,146	1 v.
92,19	1	92,131	3	12,40	10	12,382	10
92,40	5	92,387	9	13,64	1		
92,92	4	92,911	6	13,86	1		
93,20	1	93,191	2	14,17	1		
93,39	h. zw.			14,31	1		
93,83	7	93,818	9	14,92	7	14,894	7
94,18	1			15,90	4	15,873	6
94,59	2	94,581	4	16,10	1		
94,79	1			16,43	1		
95,45	1	95,427	2	16,79	1/2		
96,49	2	96,474	4	17,20	2		
96,77	1			17,61	3	17,592	2
97,31	1/2			18,10	1		
97,51	1	97,472	3	18,21	1	18,213	1
97,71	2	97,712	4	18,68	1/2		
98,76	zw.			18,91	1	18,910	2 v.
99,25	10	99,234	10	19,08	3	19,054	5
4000,75	2	4000,676	2	19,31	2	19,267	2
01,08	3	01,048	4	19,47	2	19,467	2

door ons gemeten		KLEIN		door ons gemeten		KLEIN	
4019,91	4	4019,892	4	4043,47	1	4043,480	1
20,55	2	20,539	2	[43,80	1/2]		
21,25	1			[44,06	1/2]		
22,28	5	22,273	5	[44,35	1/2]		
22,45	2	22,446	1	45,28	3	{ 45,227	4
22,78	2					{ 45,322	2
22,97	2			45,83	1		
23,39	3	23,371	2	45,96	1 B.		
23,65	2			46,35	4	46,342	6
24,38	2			46,84	1/2		
24,48	7	24,493	7	47,27	3	47,276	4
25,14	6	25,145	5	47,41	1	47,394	1
25,89	2	25,883	2	47,67	1		
27,03	2	27,046	2	47,86	1		
27,60	4	{ 27,636	2	48,39	1	48,369	1
27,69	2	{ 27,696	3-4	49,04	2	49,033	3
27,90	2	27,870	2	49,21	1	49,196	2
28,00	2			49,35	1	49,366	2
28,22	1	28,202	2	49,81	1 B.		
28,40	6	28,408	8	50,32	1		
29,27	2	29,327	1	50,84	3	50,822	3
29,77	2			51,45	4	51,428	5
30,16	2	30,163	4	51,61	1		
30,35	4	30,349	4	52,02	3	{ 51,998	3} d
31,34	8	31,336	7			{ 52,058	2} d
[31,66	h. zw.]			52,66	1		
32,58	2 B.			53,10	1	53,066	1
33,79	2	33,78	2 N.	53,51	6	53,510	7
36,09	1			54,13	1/2		
36,49	1			54,69	1/2		
36,91	1			55,00	5	54,994	6
37,37	3	37,382	3	55,14	3	55,155	3
37,66	5	37,667	5	55,85	3	55,839	3
38,26	5			56,33	3	56,339	2
		38,744	2	56,92	4	56,901	4
39,32	1/2			57,33	1/2		
39,91	4	{ 39,878	3	57,53	1/2		
		{ 39,93	1	58,26	3	58,253	4
40,42	1			58,77	3 B.		
40,75	8	40,760	9	59,24	2	59,314	1
41,29	4	41,271	3	60,22	1 E.H.		
41,68	1/2			60,50	4	60,473	4
42,14	2	42,133	2	60,73	2 E.H.		
42,58	6	42,583	7	61,12	1		
		42,774	2	61,43	2	61,423	2

door ons gemeten		KLEIN		door ons gemeten		KLEIN	
4061,81	1			4078,56	6	{ 4078,510	4
62,23	5	4062,229	5			78,609	3
62,57	1			79,02	3	{ 79,001	2
62,96	5	62,949	3			79,042	1
63,51	1			79,27	2	79,284	1
63,94	3	63,913	3	79,66	4	79,682	4
64,93	3	64,910	3	80,46	4	80,449	5
65,15	3	65,167	3	80,57	?	80,563	2
65,54	1/2			81,23	8	81,224	9
66,19	2			81,59	1		
66,52	3	66,508	3	82,11	1		
66,93	1	66,915	1	83,06	1/2		
67,29	5	67,290	5	83,20	8	83,237	10
67,78	1			83,49	3	83,489	4
68,07	1			83,64	3	83,634	4
68,47	4	68,453	3	84,04	zw.		
68,83	6	68,844	6	84,70	1 w.		
[69,23	1/2]			85,25	7	85,246	7
[69,66	1/2]			85,80	1	85,749	1
70,10	3	70,098	2	86,44	3	86,441	3 v.
70,83	3	70,852	3 N.	[86,75	1]		
71,08	3	71,081	3 r.	87,34	4	{ 87,305	4}
71,35	1	71,355	2			{ 87,371	4}d
71,52	1			87,58	3	87,571	3
71,78	8 B.			88,61	2	88,592	2
		72,299	6	88,90	4	88,860	6
72,92	6			89,01	1	89,006	3
73,48	7	73,485	9	89,12	1		
73,73	6	73,754	5	89,76	3	89,747	3
74,10	1	74,126	1	89,86	3	89,853	3
74,64	2	74,653	2	90,48	3	90,474	3
		74,797	3	90,98	3	90,950	4
75,72	6	75,711	7	91,85	1		
75,85	6	75,855	7	92,11	2	92,089	3
76,23	5	76,243	5	92,72	3	92,723	4
76,85	1	76,862	1	93,31	2	93,293	3
77,45	6	77,479	6	93,96	5	93,963	5
78,33	6	78,331	7				

We zien, dat een groot aantal, meest zwakke lijnen in ons spectrum aanwezig is, dat niet bij KLEIN voorkomt, terwijl deze enkele lijnen gemeten heeft, die bij ons ontbreken. Sommige hiervan konden bij ons niet meer afzonderlijk worden waar-

genomen. We hebben deze waarden in de tabel van KLEIN van een accolade voorzien. Vergelijken we onze metingen met die van BAKOWSKY en die van EXNER en HASCHEK, dan vinden we hierin een gedeelte van ons te veel aan lijnen terug. We hebben deze golflengten in onze tabel resp. van een B. en E.H. voorzien.

Daar de spectra tijdens de zuivering alle in de derde orde van een concaaf-tralie zijn opgenomen, is het misschien niet uitgesloten, dat er andere ordelijnen tusschen zitten. We kunnen dan golflengten uit de 2de orde verwachten tusschen de grenzen 5830 \AA en 6150 \AA gelegen of 4de orde-lijnen, waarvan de grenzen 2920 \AA en 3075 \AA zijn. Waarschijnlijk leek de aanwezigheid van lijnen uit genoemde golflengtetrajecten niet, omdat een 1ste orderspectrum op dezelfde film gefotografeerd op geen van beide gebieden eenige zwarting vertoonde. We hebben echter de sterkste ceriumlijnen uit deze gebieden op 3de orde golflengten, waarmee ze samenvallen, omgerekend, echter zonder dat daardoor van onze golflengten kwamen te vervallen.

Dan hebben we nog met de mogelijkheid rekening te houden, dat er in ons spectrum nog verontreinigingen van het boogspectrum tusschen koolectroden zelf kunnen voorkomen.

We hebben daarom op één film eerst een boogspectrum gefotografeerd, daarna met een korten belichtingstijd een cerium-spectrum gedeeltelijk er overheen. De lijnen, die door deze meting kwamen te vervallen, zijn in de tabel in vierkante haken gezet; het zijn er niet veel. Tot de aardigste voorbeelden van deze lijnen behooren de siliciumlijn 3905.52 en de vroeger reeds genoemde golflengten 4031.70 en 4086.71 .

Misschien is de door ons gebruikte veel grootere stroomsterkte de oorzaak van de afwijking. KLEIN werkte met een stroomsterkte van 6 amp. ; de onze bedroeg 12 amp. , zoodat de temperatuur van onzen boog wel veel hoger zal zijn geweest. Bovendien werkte KLEIN met koperelectroden, die veel meer warmte afvoeren dan de door ons gebruikte koolectroden. Verder hebben we, teneinde de verontreinigingen goed te kunnen aantoonen, lang belicht, zoodat het grondspectrum overbelicht was. Opgaven, zooals we die in de litteratuur wel aantreffen, dat een ceriumpreparaat volkomen lanthaanvrij is, omdat het emissiespectrum geen lanthaanlijnen vertoont, hebben eigenlijk weinig zin, wanneer er niet de

minste aanwijzing is, dat voor het aantonen van lanthaan ook voldoende voorzorgen zijn genomen. Het opgeven van zeer zwakke lijnen uit het grondspectrum kan hiervoor een waarborg zijn.

Het spreekt vanzelf, dat het vele malen herhalen van een zuiveringsmethode niet gunstig op het rendement werkt. De permanganaatmethode eischt ook een scheiding van mangaan en cerium, ook tijdens het zuiveren. Het is van belang, om zoo min mogelijk mangaanzout naast het te zuiveren cerozout aanwezig te hebben, omdat we anders een veel grooter permanganaatverbruik krijgen. Daarom moet ook tusschen de opeenvolgende zuiveringen zooveel mogelijk het mangaan worden verwijderd, wat ook slecht voor het rendement is. Zoo verkregen we ± 50 gram zuiver cerioxalaat, waar we oorspronkelijk 90 gram in ons uitgangsmateriaal hadden.

De bromaatmethode mist de verontreiniging met mangaan. We hebben deze methode verder echter niet toegepast, omdat ons bleek, dat volledig afscheiden van het cerium volgens deze methode moeilijk is. Er slaat bij deze methode basisch cerinitraat neer en het moeilijk volledig neerslaan van het cerium zal wel met de groote oplosbaarheid van dit basische zout samenhangen. Verder bleek het neerslag ook slecht filtreerbaar te zijn. We hebben daarom liever de hydrolysemethode uitgevoerd.

Hydrolysemethode.

Ter oriëntering zijn we begonnen met 100 gram ceriumoxalaat Deutsch. Ap. Ver. E. M. tot oxyden te gloeien. De verkregen oxyden, 48 gram, werden in 140 cm³ salpeterzuur 1.4 opgelost, dus zooals bij de bespreking van de methode aan het begin van dit hoofdstuk is aangegeven. Van de verkregen oplossing werden 10 cm³ tot 100 cm³ verdund, en van deze verdunde oplossing werd 10 cm³ getitreerd met een waterstofsuperoxydeoplossing. Hiervoor werd 20.45 cm³, duplo 20.49 cm³, dus gemiddeld 20.47 cm³ H₂O₂ gebruikt.

Daarna werden 10 cm³ met natriumbismuthaat geoxydeerd en dan met H₂O₂ getitreerd, waarvan nu 23.35 en 23.27, gemiddeld 23.31 cm³ werden verbruikt. Er is dus slechts 88 % van het totaal aanwezige cerium in den cerivorm aanwezig. De oplossing werd

daarna ingedampt en in de verkregen stroop werd op dezelfde manier de verhouding ceri : totaal cerium bepaald. Gelijke volumina van een uit de stroop verkregen oplossing verbruikten zonder oxydatie met natriumbismuthaat:

$$\left. \begin{array}{l} 22.51 \\ 22.35 \end{array} \right\} 22.43 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2,$$

na oxydatie met natriumbismuthaat:

$$\left. \begin{array}{l} 26.51 \\ 26.55 \end{array} \right\} 26.53 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2.$$

Bij het indampen is dus de verhouding ceri : totaal cerium tot 85 % teruggelopen. Na verdunnen werd 2 gram ammoniumpersulfaat toegevoegd en de oplossing een kwartier gekookt, waarna werd afgefiltreerd en met warm water gewasschen.

Nu bleek, dat reeds na 2 maal zuiveren geen lanthaanlijnen meer in het gezuiverde product aanwezig waren. Stelt men, evenals bij de permanganaatmethode, den eisch, dat uit het filtraat van de laatste hydrolyse een kleine fractie oxalaat wordt neergeslagen, die een spectrum heeft, waarin geen lijnen van andere aarden meer voorkomen, dan blijkt dit na vijf maal hydrolyseeren het geval te zijn. Moet dus de permanganaatmethode zes maal worden toegepast, bij de hydrolysemethode is vier maal uitvoeren van de bewerking voldoende. Daartegenover staat, dat bij de hydrolysemethode vrij groote hoeveelheden cerium in de moederloogen blijven, die afzonderlijk moeten worden verwerkt. We hebben voor het winnen van het cerium uit de moederloogen de kaliumpermanganaatmethode toegepast. Ten slotte hebben we beide methoden gecombineerd toegepast en daarbij tevens het rendement gecontroleerd. Uitgegaan werd hierbij van 150 gram gemengd oxalaat, waarop de hydrolysemethode werd toegepast. Uit het filtraat van de eerste hydrolyse werd volgens de permanganaatmethode het nog aanwezige cerium afgescheiden. Dit werd weer opgelost, het ingedampte filtraat van de 2de hydrolyse er bij gevoegd, de permanganaatafscheiding herhaald, enz. Uit 150 gram oxalaat werd zoo door hydrolyse 37 gram zuiver ceriumoxalaat, volgens de permanganaatmethode 17 gram zuiver ceriumoxalaat

verkregen, zoodat we een rendement van $\frac{54}{67.5} = 80\%$ bereiken.

Verder werden 79 gram oxalaten van La, Nd, Pr, enz. neergeslagen, terwijl bij de overige permanganaatmethodes totaal ± 3 gram oxalaten als onzuivere fracties werden neergeslagen. Van de 150 gram oxalaten gingen dus bij de bewerkingen 14 gram verloren en wel als ceriumoxalaat.

HOOFDSTUK IV.

HET VINDEN EN VERWIJDEREN VAN THORIUM.

Titratie van de hydraten.

Van het verkregen cerosulfaat werd het acht- en het negenhydraat bereid. Omdat bij de oplosbaarheidsbepalingen de verzadigingsconcentraties van de beide hydraten snel worden bereikt, konden de contrôlebepalingen in den loop van een dag afloopen, en omdat dit bij de gewichtsanalytische bepalingswijze moeilijkheden zou geven, was het de bedoeling de oplosbaarheden titrimetrisch te bepalen. Daarom hebben we deze methode eerst gebruikt ter contrôle van de samenstellingen van de hydraten. Het titer van de kaliumpermanganaatoplossing werd met oxaalzuur bepaald en de gemiddelde waarde 0,02427 n gevonden uit drie bepalingen, n.l. 0,02428, 0,02428 en 0,02426 n.

De zwavelzure oplossing van ferrosulfaat, die onder koolzuur werd bewaard en ook met behulp hiervan in de buret werd opgeperst, werd op deze permanganaatoplossing gesteld en als titerverhouding ferrosulfaat : permanganaat werd gevonden 1,203, 1,206, 1,203 en 1,204, dus gemiddeld 1,204.

Nu werden op de bekende wijze enkele bepalingen voor het achthydraat uitgevoerd, dus een afgewogen hoeveelheid hiervan werd opgelost in 75 cm³ water; hierbij werd nog 2 gram ammoniumsulfaat opgelost en 25 cm³ sterk zwavelzuur (S.G. 1,84) toegevoegd. Aan deze oplossing werd 1 gram natriumbismuthaat toegevoegd, verhit tot begin van koken, afgekoeld, 50 cm³ 2 % zwavelzuur toegevoegd, gefiltreerd en met 100 cm³ 2 % zwavelzuur gewasschen.

0,4010 g 8 aq verbruikten na oxydatie 38,75 cm³ ferrosulfaat.

0,3983 „ „ „ „ „ 38,61 „ „

0,4026 „ „ „ „ „ 38,96 „ „

Berekent men voor het afgewogen achthydraat het percentage

cerosulfaat $8 \text{ H}_2\text{O}$, waarvoor dus 100,0 % gevonden behoort te worden, dan vinden we voor de eerste bepaling:

$$\frac{100}{0,4010} \frac{38,75}{1000} 1,204 0,02427 \frac{712,8}{2} = 100,7 \%$$

Op dezelfde manier vindt men voor no. 2 en 3 resp. 100,9 % en 100,8 %.

Deze te hoge titratie-uitkomst kan nu niet, zoals in hoofdstuk III, aan een mangaangehalte worden toegeschreven. Het ligt dus voor de hand om aan te nemen, dat er niet ontleed bismuthaat in de oplossing is achtergebleven, wat een te hoog ferrosulfaatverbruik ten gevolge zal hebben.

Volgens SOMEYA treedt dit immers vooral in zwak zure oplossingen op en om die reden werd ook de zuurgraad bij de oxydatie verhoogd. Er werden nu enkele blanco-proeven uitgevoerd en aan de verkregen zwavelzure oplossingen van ontleed bismuthaat werd eenzelfde hoeveelheid ferrosulfaat, als die, welke bij de titraties gebruikt was, toegevoegd. Nu bleek inderdaad voor de titratie van dit ferrosulfaat minder permanganaat nodig te zijn, dan wanneer in een gewone zwavelzuuroplossing zou zijn getitreerd. De titerverhouding ferrosulfaat tot permanganaat werd n.l. van 1,204 verlaagd tot 1,192. Werd bij de blancobepaling de verhitting voortgezet, zoodat 1 minuut werd gekookt, dan werd een titerverhouding 1,197 gevonden, terwijl na 2 minuten koken de waarde 1,204 weer was bereikt.

Bij een nu volgende bepaling van het achthydraat werd ook na de oxydatie twee minuten gekookt en nu verbruikten 0,3974 gram achthydraat na oxydatie $38,13 \text{ cm}^3$ ferrosulfaat, wat als boven berekend 99,9 % tot resultaat geeft.

Een bevestigingsbepaling moest met een nieuwe hoeveelheid natriumbismuthaat worden uitgevoerd. Het resultaat van drie achtereenvolgende bepalingen met dit bismuthaat was:

93,5 %, 74,1 % en 91,9 %, dus weer enkele van de in het vorige hoofdstuk even vermelde veel te lage uitkomsten.

Om zeker te zijn, dat dit niet het gevolg was van een kleinere activiteit van het bismuthaat, werd nog een bepaling uitgevoerd, waarbij weer niet werd gekookt.

0,4011 gram achthydraat verbruikten na oxydatie $38,77 \text{ cm}^3$

ferrosulfaat, waaruit een gehalte van 100,7 % volgt. Het bismuthaathat is dus voldoende actief.

Dan zou dit kunnen wijzen op een ontleding van de cerioplossing bij het koken, al lijkt dit op grond van vroegere bepalingen niet waarschijnlijk. Om dit te onderzoeken zal dus een cerioplossing, die echter niet bereid mag worden uit een cerioplossing door oxydatie, maar die moet zijn verkregen door het oplossen van cerisulfaat, worden gekookt. Daar we een cerisulfaatpreparaat van POULENC tot onze beschikking hadden, hebben we afgezien van de bereiding van dit zout uit CeO_2 en sterk zwavelzuur en hebben we van dit preparaat wat opgelost, onder toevoeging van wat zwavelzuur om geen hydrolyse te krijgen. Eenzelfde hoeveelheid van deze oplossing werd nu gebracht in:

a. een volume zwavelzuur gelijk aan dat, wat voor iedere titratie wordt gebruikt en van dezelfde sterkte;

b. de oplossing van 2 gram ammoniumsulfaat in 100 cm^3 zwavelzuur (1 : 3), waaraan 1 gram bismuthaathat was toegevoegd en die reeds tot kooktemperatuur verhit was geweest.

De oplossing onder a. vermeld verbruikte 24,78 en 24,84 cm^3 ferrosulfaat. Werde ze eerst gedurende twee minuten gekookt en na afkoelen getitreerd, dan werden 24,79 cm^3 ferrosulfaat gebruikt, terwijl twee minuten koken van de oplossing onder b. genoemd, dit tot 24,34 cm^3 terugbracht. Met een andere cerioplossing, die wel wat sterk bleek te zijn, werd dit herhaald en gevonden:

1. ferrosulfaatverbruik zonder koken (a) 70,98 cm^3 ;
71,09 „ ;
2. „ „ na 4 minuten koken, nadat 2 gram $(NH_4)_2 SO_4$ was toegevoegd 70,66 cm^3 ;
3. „ „ na 4 minuten koken in het milieu van het ontlede bismuthaathat (b) 70,57 cm^3 .

Werde dit laatste (3) herhaald met een bismuthaathat van POULENC, dan werd een ferrosulfaatverbruik van 73,08 cm^3 gevonden. Dit kan zijn oorzaak vinden in het feit, dat het opgeloste cerizout niet voor 100 % ceri- is, maar cerosulfaat bevat, gecombineerd met een veel minder snelle ontleding van dit preparaat tijdens de verhitting van de oplossing tot kooktemperatuur, waardoor nog zooveel van het oxydatiemiddel aanwezig is op het moment,

ferrosulfaatverbruik van de cerioplossing	29,41 cm ³ ;
„ „ „ „ na met 6 gram (NH ₄) ₂ SO ₄ twee min. te zijn gekookt	28,68 „ ;
„ van de cerioplossing na met 2 gram (NH ₄) ₂ SO ₄ twee min. te zijn gekookt	29,04 „ ;
„ van de cerioplossing na twee min. te zijn gekookt in het ontlede bismuthaatmilieu, waaraan echter het (NH ₄) ₂ SO ₄ ontbreekt	29,30 „ .

Na deze proeven ligt het dus voor de hand om aan te nemen, dat een onzuiverheid van het ammoniumsulfaat katalytisch op de ontleding van het cerisulfaat werkt, of dat misschien het ammoniumion zelf wordt geoxydeerd. We hebben daarom nog een reeks proeven gedaan, waarvan het resultaat hier volgt:

ferrosulfaatverbruik van de cerioplossing	28,53 cm ³ ;
„ „ „ „ „	28,61 „ .

Werd deze oplossing in het zwavelzuurmilieu van de oxydatie met 5 gram (NH₄)₂SO₄ gedurende vijf minuten gekookt, dan vonden we, dat 28,07 cm³ ferrosulfaat werd gebruikt. Werd met 5 gram (NH₄)₂SO₄ nu tien minuten gekookt, dan vonden we hetzelfde ferrosulfaatverbruik, n.l. 28,10 cm³.

Kookten we vijf minuten met 5 gram (NH₄)₂SO₄ pro analyse, dan vonden we 28,40 cm³ ferrosulfaat. Ter contrôle werd nog een keer alleen in het zwavelzuurmilieu van de oxydatie gekookt en hierbij werd weer geen ontleding van het cerisulfaat geconstateerd, er werd n.l. 28,59 cm³ ferrosulfaat bij de titratie verbruikt.

Na het koken in het ontlede bismuthaatmilieu, waaraan geen (NH₄)₂SO₄ was toegevoegd, vonden we: 28,47 en 28,40 cm³ ferrosulfaat. Dit wijst dus hierop, dat er een onzuiverheid van het ammoniumsulfaat door de cerioplossing wordt geoxydeerd. Het lijkt vreemd, dat dit niet reeds door het sterkere oxydatiemiddel, natriumbismuthaat, is gebeurd. Dit kan natuurlijk een tijd kwestie zijn. Het ammoniumsulfaat werd door METZGER toegevoegd om hydrolyse van het bismuthsulfaat bij het verdunnen te voorkomen. SOMEYA constateerde, dat wanneer de oxydatie verliep in oplossin-

gen met een zuurgraad, die kleiner is dan 6 n, de resultaten te hoog uitvielen. In verband hiermee hebben we ook den zuurgraad verhoogd. Gezien de storingen, die het ammoniumsulfaat kan veroorzaken, en het feit, dat in deze sterk zure oplossing van hydrolyse geen sprake is, hebben we het ammoniumsulfaat in 't vervolg weggelaten. Waar gebleken is, dat ook het koken in het milieu van het ontlede bismuthaat zonder ammoniumsulfaat verlies aan ceri kan geven, hebben we het verhitten bij de oxydatie verder tot kooktemperatuur voortgezet en blancobepalingen gedaan, teneinde een correctie te kunnen aanbrengen voor het eventueel nog aanwezige oxydatiemiddel. Dat de hoeveelheid hiervan niet alleen van den zuurgraad afhangt, maar ook in hooge mate van het bismuthaat zelf, is door het verschil, dat ons eigen preparaat tegenover dat van POULENC vertoonde, al komen vast te staan. Voor de nu volgende bepalingen was een hoeveelheid bismuthaat bereid, dat geen oxydatiemiddel in oplossing achterliet.

In gewoon zwavelzuurmilieu werd n.l. gevonden een titerverhouding ferrosulfaat tot permanganaat 1,200 en 1,199. Werd bij de blancobepaling 3 minuten gekookt, dan vonden we voor deze verhouding 1,200; bij 2 minuten koken 1,199; bij verhitten tot kooktemperatuur 1,201 en bij verhitten tot de bruinkleuring van het bismuthaat verdwenen was, wat bij 95° het geval was, 1,202. Een hierna uitgevoerde bepaling met het preparaat van POULENC, waarbij even gekookt werd, gaf 1,189.

Hoewel we met de nu te volgen werkwijze zeker kunnen zijn, dat de fouten, die door de methode gemaakt kunnen worden, tot een minimum zijn teruggebracht, hebben we nog steeds geen verklaring kunnen vinden voor de genoemde abnormaal lage titratieuitkomsten. Bij de nu volgende hydraattitraties echter kwam hiervoor een aanwijzing, toen bij één van de titraties van het negenhydraat, bij het toevoegen van het bismuthaat een vrij zwaar vlokkig neerslag in de oplossing ontstond, dat pas oploste na afloop van de oxydatie, toen met 2 % zwavelzuur werd verdund. Deze titratie gaf tot resultaat 79,5 %.

Het weglaten van het ammoniumsulfaat had ook dit voordeel gehad, dat aan het eind van de oxydatie de oplossing helder was, terwijl met ammoniumsulfaat steeds een neerslag aanwezig was, dat oploste bij het verdunnen met 2 % zwavelzuur. Aan het

ontbreken van dit neerslag was het dus te danken, dat de oorzaak van de lage titratieuitkomsten werd gevonden. Vermoedelijk zal het ontstane neerslag cero bevat hebben, dat dus aan de oxydatie onttrokken is geweest. We hebben de samenstelling van het neerslag niet nagegaan; ook niet de condities voor het optreden er van gezocht, daar bij voldoende verdunning geen sprake van het neerslag is.

Het titer van de kaliumpermanganaatoplossing werd opnieuw bepaald en bleek tot 0,02422 te zijn teruggelopen. De verhouding van de titers ferrosulfaat tot permanganaat was reeds bepaald op 1,200 (zie boven).

Nu werden een reeks bepalingen gedaan, waarvan het resultaat hier volgt; de tusschen vierkante haken geplaatste getallen werden bepaald met een permanganaattiter 0,02598 en een titerverhouding 1,017.

hydraat	afgewogen hoeveelheid	ferrosulfaat-verbruik	gevonden % van het hydraat
8 aq. uit cer. afkomstig van hydrolyse meth.	0,3987	38,63	100,3
	0,3970	38,54	100,6
	0,4002	38,79	100,4
	0,3979	38,64	100,6
8 aq. uit cer. afkomstig van de KMnO_4 methode	0,3976	38,40	100,0
	0,3984	38,59	100,3
	0,3978	38,55	100,4
	0,4023	39,04	100,6
	[0,3990	42,53	100,3]
9 aq.	0,3976	37,49	100,1
	0,4008	37,75	100,0
	0,3974	37,49	100,2
	0,4016	37,97	100,4
	[0,4008	41,52	100,0]

Daar nog steeds te veel cerium werd getitreerd, hebben we enkele

Gewichtsanalyses

uitgevoerd.

Voor het achthydraat, dat uit cerium, afkomstig van de permanganaatmethode, bereid was, werd gevonden:

Gewicht afgewogen hydraat:	0,7601 gram;
„ CeO ₂ :	0,3686 „ ;

waaruit volgt

Gewicht Ce ₂ (SO ₄) ₃ :	0,6082 „ ;
„ water:	0,1519 „ ;

zoodat op 1 grammol Ce₂(SO₄)₃ 142,0 gram water wordt gevonden en het kristalwatergetal dus 7,89 aq bedraagt.

Berekent men uit het gevonden gewicht van het ceriumdioxyde, op dezelfde manier als bij de titraties, het gewicht van het hiermee corresponderende hydraat, dan vindt men 100,3 % van de afgewogen hoeveelheid.

Een tweede bepaling gaf:

afgewogen hydraat:	0,4637 gram;
gewicht CeO ₂ :	0,2248 „ ;
dus gewicht Ce ₂ (SO ₄) ₃ :	0,3710 „ ;
dus gewicht water:	0,0927 „ ,

zoodat op 1 grammol Ce₂(SO₄)₃ 142,1 gram water wordt gevonden en het aq-getal dus 7,89 bedraagt.

Direct van het CeO₂ op het hydraat berekend vinden we 100,2 % van de afgewogen hoeveelheid.

Van het achthydraat, dat afkomstig was van het cerium volgens de hydrolysemethode bereid, werden de volgende analyses gedaan:

afgewogen hydraat:	0,7459 gram;
gevonden gewicht CeO ₂ :	0,3615 „ ;
dus gewicht Ce ₂ (SO ₄) ₃ :	0,5967 „ ;
dus gewicht water:	0,1492 „ ,

dus op 1 grammol Ce₂(SO₄)₃: 142,2 gram water of Ce₂(SO₄)₃ 7,90 aq als samenstelling van het hydraat.

We hebben getracht langs een anderen weg een reden te vinden voor deze te hooge resultaten. In hoofdstuk II zagen we, dat in de gloeirest van de bepalingen zwavel was aan te toonen, dat het sulfaat dus blijkbaar niet volkomen ontleedde. Om hiervan af te zijn, werd dus een afgewogen hoeveelheid hydraat in water opgelost en het cerium als oxalaat neergeslagen. Dit werd afgefiltreerd en gedroogd, het neerslag in een porceleinen kroes

gebracht, het filter verascht, de stof daarna tot CeO_2 gegloeid op een Téclubrander. Hierbij bleek, dat zeer lang moest worden gegloeid voor constant gewicht werd bereikt, en dat ook deze ontleding vooral op 't laatst dus niet zoo vlot verloopt. Na verhitten van het CeO_2 tot constant gewicht, was de leege kroes enkele tienden van milligrammen lichter geworden, waardoor we aan de gevonden cijfers weinig waarde konden hechten (al werden ook hier steeds te hooge gewichten voor het CeO_2 gevonden).

Voor de volgende bepaling was dit niet het geval:

Gewicht kroes vòòr de analyse:	10,6186 ⁵ gram;
afgewogen hydraat:	0,4877 „ ;
gewicht kroes + CeO_2 :	10,8547 ⁵ „ ;
gewicht CeO_2 :	0,2361 „ ;
gewicht $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$:	0,3896 „ ;
gewicht water:	0,0981 „ .

Op 1 grammol $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 143,2 gram water, of als samenstelling $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 7,96 aq.

Hierna werd van het acht- en het negenhydraat nog een analyse gedaan, waarbij het sulfaat eerst als gewoonlijk werd gegloeid tot ceriumdioxide, waarvan het gewicht werd bepaald. Daarna werd een deksel van een Rosekroes op de platinakroes gezet en het oxyde in een waterstofstroom verhit. Na ook hierin te hebben laten afkoelen werd gewogen. Dan werd wat van een verzadigde oplossing van oxaalzuur in de kroes gebracht, op het waterbad drooggedampt en opnieuw gegloeid. Het resultaat volgt hieronder:

Achthydraat.

afgewogen hydraat	0,6533 gram;
gewicht kroes	16,8507 ⁵ „ ;
„ kroes + CeO_2	17,1674 „ ;
„ CeO_2	0,3166 ⁵ „ ;
„ $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	0,5226 „ ;
„ water	0,1307 „ ,

dus op 1 grammol $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 142,2 gram water of een hydraat-samenstelling $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 7.90 aq.

Nadat in waterstof was verhit en afgekoeld, vonden we voor het gewicht van den kroes met het CeO_2 : 17,1672 g, wat niet meer

veranderde na de behandeling met oxaalzuur en het hierop volgende verhitten.

We krijgen dan een

gewicht CeO_2 :	0,3164 ⁵ gram;
„ $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$:	0,5223 „ ;
„ water:	0,1310 „ .

Op 1 grammol $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ wordt dan 142,7 gram water gevonden of een hydraatsamenstelling: $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 7,93 aq (100,2 %). Het gevonden gewicht voor het ceriumdioxide is dus ook nu nog 2 % te hoog.

Negenhydraat.

Afgewogen hydraat:	0,5325 ⁵ gram;
gewicht kroes:	16,4069 „ ;
„ kroes + CeO_2 :	16,6584 ⁵ „ ;
dus gewicht CeO_2 :	0,2515 ⁵ „ ;
gewicht $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$:	0,4153 „ ;
„ water:	0,1172 ⁵ „ ,

dus op 1 grammol $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ wordt 160,6 gram water gevonden of een hydraatsamenstelling $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 8,92 aq. Na reductie met waterstof vonden we voor het gewicht van den kroes + CeO_2 : 16,6584 gram; na behandelen met zuur en gloeien werd dit 16,6583 gram, zoodat het

gewicht CeO_2 :	0,2514 gram;
„ $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$:	0,4150 „ ;
„ water:	0,1175 ⁵ „ ;

zoodat op 1 grammol $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$: 161,1 gram water wordt gevonden of een hydraatsamenstelling $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 8,95 aq.

De bepaling van de zwavel in de gloeirest van de eerstgenoemde analyses leverde eveneens het resultaat, dat het teveel aan gewicht van het CeO_2 niet geheel op rekening van het zwavelgehalte mag worden gesteld. In de gloeirest werd n.l. volgens de reductie- en de boorzuurmethode van TER MEULEN¹⁾ de zwavel bepaald.

In het eerste geval werd dus een platinaschuitje met een afgewogen hoeveelheid CeO_2 in een kwartsbuis gebracht. Hierachter

¹⁾ H. TER MEULEN, Onderzoekingen over de bepaling van zwavel in anorganische verbindingen, bldz. 55—61.

werd een asbestprop geplaatst¹⁾. Er werd waterstof door geleid en eerst de asbestprop, daarna ook het schuitje sterk verhit. Daar we met sporen zwavel te maken hebben, werd de doorgestroomde waterstof door een hoeveelheid kaliumplumbiet geleid. Na afloop van de bepaling werd deze vloeistof met zuurstofvrij water tot een bepaald volume aangevuld, en de sterkte colorimetrisch bepaald door vergelijking met een oplossing van bekende sterkte. Deze werd steeds verkregen door aan 10 cm³ Pb(NO₃)₂ oplossing, die hiervan 1,596 mg bevatte, eerst KOH, daarna Na₂S toe te voegen, tot de kleur niet donkerder meer wordt en dan tot 100 cm³ aan te vullen.

Wij vonden:

1. afgewogen CeO₂: 0,2813 gram;
eindvolume van de onbekende oplossing 100 cm³;
de vergelijkingsoplossing werd 4 × zoo sterk gevonden.
De onbekende oplossing bevat dus:

$$\frac{1}{4} \frac{1,596}{331} 32 \text{ mg S} = 0,04 \text{ mg S.}$$

Stellen we, dat deze als SO₃ aanwezig is, dan is het gewicht hiervan 0,1 mg, terwijl het surplus van 2 ‰ zou eischen 0,56 mg.

2. afgewogen CeO₂: 0,2824 gram;
eindvolume van de onbekende oplossing 50 cm³;
de vergelijkingsoplossing bleek 2,5 × zoo sterk te zijn.
De onbekende oplossing bevat dus:

$$\frac{1}{5} \frac{1,596}{331} 32 \text{ mg S} = 0,03 \text{ mg S.}$$

In 0,2824 gram CeO₂ wordt dus 0,08 mg SO₃ gevonden (gevonden surplus 0,56 mg).

Bij de boorzuurmethode werd het CeO₂ met boorzuur gemengd in het platinaschuitje gebracht en dit in een kwartsbuis, waarin een koolstofprop, geplaatst. De laatste werd op 250—300° gebracht en het schuitje in een luchtstroom sterk verhit. De lucht werd door een druppel H₂O₂ gevoerd, waaraan methyloranje was toegevoegd, en deze oplossing neutraal gehouden met loog van 0,01 n uit een buret, verdeeld in honderdsten cm³s.

¹⁾ TER MEULEN, OPWYRDA, RAVENSWAAY, Chem. Wkbl. 1930, bldz. 19.

0,3444 gram CeO_2 verbruikten $0,425 \text{ cm}^3$ 0,01 n loog, dus bevatten $0,425 \times 0,01 \times \frac{80}{2} \text{ mg SO}_3 = 0,17 \text{ mg SO}_3$, terwijl het surplus 0,69 mg bedroeg.

0,1725 gram CeO_2 verbruikten $0,213 \text{ cm}^3$ 0,01 n loog; hierin was dus 0,09 mg SO_3 aanwezig, terwijl het surplus 0,35 mg bedroeg.

Röntgenspectrum.

De afwijkingen van de titraties en de gewichtsanalyses kunnen niet op een foutief atoomgewicht worden teruggebracht, daar dit voor de titraties verlaagd, voor de gewichtsanalyses verhoogd zou moeten worden. Oorzaak van de afwijkingen kan dus de aanwezigheid van een onzuiverheid zijn. Dit zal geen zeldzame aarde kunnen zijn, daar die volledig zijn verwijderd. Thorium zou zich echter bij de zuivering in het cerium opgehoopt kunnen hebben.

Professor COSTER heeft mij in de gelegenheid gesteld tegenwoordig te zijn, toen de Heer VAN ZUYLEN een Röntgenspectrum van het preparaat opnam.

Hiervoor werd een draaikristal vacuumspectrograaf gebruikt met calcietskristal (de straal van de camera bedroeg $\pm 58 \text{ mm}$). Bij de golflengte van $953,5 \text{ X}$ voor de La_1 -lijn van thorium behoort bij dit kristal een hoek van $9^\circ 3'$ tusschen het kristal en den invallenden bundel, berekend volgens $\sin a = \frac{n\lambda}{2d}$, waarin

$$n = 1, \lambda = 953,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}, d = 3,029 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

De schommeling van het kristal werd nu zoo geregeld, dat behalve deze thoriumlijn ook de K-absorptieband van broom, met een begrenzing van $917,9 \text{ X}$, waarvoor dus a berekend uit $\sin a = \frac{\lambda}{2d}$ $8^\circ 43'$ bedraagt, en de Ka_2 -lijn voor koper, met een golflengte $\lambda = 1541,2 \text{ X}$ en dus $a = 14^\circ 44'$, bij dezelfde opname werden gefotografeerd.

Dan kwamen ook CuKa_1 , $\text{K}\beta_1$, $\text{K}\beta_2$, afkomstig van de koperen antikathode en van wolfram La_1 , La_2 , $\text{L}\beta_1$ en $\text{L}\beta_2$ afkomstig van de gloeispiraal, die als kathode dienst deed, op de film.

Later werden dan, bij een tweede expositie, de ceriumlijnen

$K\alpha_1$ en $K\alpha_2$ met golflengten 355 en 360 XE en waarvoor α dus gemiddeld $\pm 3^\circ 23'$ bedraagt, op de film gezet.

De genoemde koper- en wolframlijnen werden gebruikt bij de berekening van den straal van den spectrograaf, dien we noodig hadden om de ceriumlijnen als zoodanig te identificeren. Bij het doormeten van het bij de eerste expositie verkregen spectrum werden ze met den broomkant als vaste punten gebruikt. Voor dit gedeelte werd lineaire interpolatie toegepast, wat niet geheel juist is, maar waarmee wel volstaan kan worden.

Het preparaat CeO_2 , in hoofdzaak afkomstig van het acht-hydraat, werd op de koperen antikathode gebracht en voor de eerste expositie werd bij een spanning van ± 35 kilovolt gedurende 2 uur belicht. Inderdaad was hier zeer zwak de thoriumlijn $L\alpha_1$ aanwezig.

Om zekerheid te hebben, dat dit thorium niet van de ontladingsbuis zelf afkomstig was, waarin immers bijv. steeds met wolframspiralen als kathode was gewerkt, werd een oxydegloedraad ingezet en nu een blancobepaling, dus zonder preparaat op de antikathode, daarna een gewone bepaling gedaan. Het verschil tusschen deze twee was zeer gering, maar toch was de conclusie, dat met de mogelijkheid van het aanwezig zijn van sporen thorium moest worden rekening gehouden.

Het verwijderen van thorium.

We hebben toen getracht hiervoor een bevestiging te vinden. Nu geven de handboeken, als NEWTON FRIEND, MELLOR, ABEGG, als afscheidingsmethoden voor thorium, wanneer dit naast zeldzame aarden, hoofdzakelijk de ceriumgroep, voorkomt in de eerste plaats de volgende werkwijzen:

1. thiosulfaatproces.

Aan een neutrale oplossing van het thoriumzout naast de zeldzame aarden wordt natriumthiosulfaat toegevoegd. Hierbij ontstaat door hydrolyse een neerslag van $Th(OH)_4$ en zwavel. Volledig krijgt men het thorium niet neergeslagen, terwijl ook zeldzame aarden mee neerslaan.

2. ammoniumoxalaatproces.

Aan de neutrale oplossing van het thoriumzout naast de zeldzame

aarden wordt een overmaat ammoniumoxalaat toegevoegd, waardoor de oxalaten van de zeldzame aarden neerslaan. Het thoriumoxalaat is oplosbaar in overmaat ammoniumoxalaat. Deze methode is nog minder dan de vorige.

3. waterstofperoxydeproces.

Hier wordt waterstofperoxyde gevoegd bij de neutrale oplossing van het thoriumzout naast de zeldzame aarden, waardoor het thorium wordt geoxydeerd en volledig neergeslagen. Hierbij zal echter altijd cerium mee neerslaan, wat niet wegneemt, dat deze methode veel beter is dan de twee eerstgenoemde methodes. Behalve door LECOQ DE BOISBAUDRAN en CLEVE werd deze methode ook door WYROUBOFF en VERNEUIL toegepast.

Daarna wordt een zeer groot aantal andere methodes genoemd om het thorium af te scheiden of om er op te reageeren. Hieronder wordt ook de methode van R. J. MEYER¹⁾ vermeld, die dit grootte voordeel boven de andere heeft, dat met gebruikelijke reagentia wordt gewerkt en die we daarom ook hebben toegepast om op thorium te reageeren.

Ze berust hierop, dat thoriumjodaat, evenals trouwens de jodaten van andere vierwaardige elementen als ceri en zirkoon, onoplosbaar zijn in sterk salpeterzuur bij overmaat jodaat, terwijl de jodaten van de driewaardige zeldzame aarden onder de juiste omstandigheden oplossen. Aan 2 cm³ van de te onderzoeken oplossing worden dan 5 cm³ van een oplossing van de volgende samenstelling toegevoegd:

15 gram KJO₃, 50 cm³ HNO₃ 1,4 en 100 cm³ water.

Hierbij ontstaat een neerslag van Th(JO₃)₄, wanneer thorium aanwezig is, met jodaten van zeldzame aarden.

Wordt nu 10 cm³ van een oplossing met de volgende samenstelling toegevoegd:

4 gram KJO₃, 100 cm³ HNO₃ 1,2 en 400 cm³ water en kookt men, dan lossen de driewaardige jodaten op, terwijl het thoriumjodaat onoplosbaar achterblijft.

Deze methode werd met succes toegepast op ons ceriumpreparaat, en hoewel dit niet quantitatief werd bepaald, bleek het achthydraat vrijwel geen thorium te bevatten, het negenhydraat

¹⁾ Z. anorg. Chemie 71 (1911) pag. 65.

wat meer, terwijl een moederloog van de achthydraatbereiding, waaruit ook reeds negenhydraat was gemaakt, het minst thoriumvrij werd gevonden. Daar voor het Röntgenonderzoek ceriumdioxide was gebruikt, dat in hoofdzaak afkomstig was van het achthydraat, is dit, wat betreft het vinden van thorium, dus onder ongunstige omstandigheden uitgevoerd. MEYER geeft van deze methode op, dat ook, wanneer de oplossing zeldzame aarden bevat, en het gehalte op R_2O_3 berekend hiervan 30 % bedraagt, per cm^3 oplossing nog 0,1 mg ThO_2 aantoonbaar is.

Bij het nu volgende verwijderen van het thorium, wat volgens de waterstofsperoxydemethode werd uitgevoerd, werden de pas vermelde moederloog, waarin het meeste thorium, en de weer in oplossing gebrachte hydraten, gescheiden gehouden. Beide werden met overmaat NH_4OH neergeslagen, het hydroxyde afgefiltreerd en goed uitgewassen, daarna met salpeterzuur op het waterbad in oplossing gebracht, waarbij iets waterstofsperoxyde moest worden toegevoegd om alles in den cerovorm te krijgen, drooggedampt en in water eventueel onder toevoeging van wat verdund salpeterzuur opgelost. Bij de verkregen heldere nitraatoplossing, die zoo geconcentreerd mogelijk werd gehouden, werd wat verdund NH_4OH gedruppeld tot een begin van troebeling ontstond. Daarna werd 10 % waterstofsperoxyde toegevoegd. Het hierbij ontstane witte neerslag kleurde zich bij verwarming geelrood en heeft dus zeker ook cerium bevat. Het werd afgefiltreerd en voor een deel met zwavelzuur afgerookt. Het ontstane sulfaat werd in water opgelost en om te constateeren, dat we werkelijk thorium verwijderd hadden, hierop de jodaatreactie toegepast, die dan ook positief uitviel. De rest van het neerslag werd gegloeid, teneinde later voor spectraalonderzoek te kunnen dienen.

Het filtraat werd op het waterbad ingedampt om het waterstofsperoxyde te verwijderen, weer in water opgelost en met NH_4OH geneutraliseerd tot beginnende troebeling, waarna opnieuw werd neergeslagen met waterstofperoxyde, enz.

Nadat deze bewerking driemaal was toegepast, viel de jodaatreactie in het derde neerslag nog wel positief, maar zeer zwak uit. In het derde filtraat viel de jodaatreactie negatief uit. Toen is nog een vierde neerslag met waterstofperoxyde gemaakt en dit is na gloeien voor een spectraalanalytisch onderzoek op thorium

gebruikt. De spectrograaf werd hiertoe in de derde orde scherp gesteld op golflengten tusschen 3000 en 4000 Å. Daar bij golflengten, kleiner dan 3350 Å, het spectrum te slap werd, en bij golflengten grooter dan 3760 Å de arceering van de derde cyaanband voor de metingen hinderlijk werd, hebben we het traject van 3350—3760 Å voor de metingen gebruikt.

Om tijd te sparen hebben we dit deel van het spectrum nu niet geheel doorgemeten, maar ons beperkt tot het onderzoeken, of de sterke thoriumlijnen, dus die, welke door KAYSER in zijn „Hauptlinien der Linienspektra” worden opgegeven, aanwezig zijn. Dit zijn de volgende:

1. 3392,05 B4;
2. 3469,94 B4;
3. 3511,64 B5;
4. 3538,75 B1;
5. 3601,05 B3;
6. 3609,45 B4;
7. 3617,07 B4;
8. 3659,51 B3;
9. 3679,71 B3;
10. 3721,84 B4;
11. 3741,21 B5;
12. 3752,58 B4.

Ter oriëntatie dienden weer de sterke ceriumlijnen, waarvan de waarden van de golflengten weer werden ontleend aan de metingen van KLEIN. Nu bleek, dat het spectrum van het vierde neerslag hiervan alleen de golflengten 3617,07 en 3741,21 bevatte; alle andere lijnen ontbraken.

Nadat een klein gedeelte van het vierde filtraat met oxaalzuur was neergeslagen en ook hiervan, na gloeien, een spectrum werd gefotografeerd, bleek, dat deze twee lijnen ook in dit spectrum met vergelijkbare intensiteit voorkwamen. Was in het vierde neerslag nog thorium aanwezig en waren deze lijnen aan thorium toe te schrijven, dan zou de intensiteit van deze lijnen in het neerslag veel grooter moeten zijn, dan die afkomstig van het vierde filtraat, waarin de verhouding cerium tot thorium dan van geheel andere grootte zou zijn. Uit de aanwezigheid van deze

lijnen mag dus niet tot een thoriumgehalte van het vierde neerslag worden besloten. Trouwens alle andere even sterke thoriumlijnen ontbreken in het spectrum van dit neerslag.

In het spectrum van het eerste thoriumhoudende neerslag daarentegen bleken behalve de genoemde lijnen, die in intensiteit toegenomen waren, ook de andere, met uitzondering van 3679,71, meer of minder duidelijk aanwezig te zijn.

Na dit resultaat hebben we het vierde filtraat met ammoniumoxalaat neergeslagen, het oxalaat gewasschen en afgerookt met zwavelzuur, waarna opnieuw de hydraten werden bereid.

HOOFDSTUK V.

CONTRÔLEBEPALINGEN.

1. *Hydraattitraties.*

Bij de oxydatie werd de temperatuur tot 100° C opgevoerd; dan werd afgekoeld en met 2 % zwavelzuur verdund, gefiltreerd, enz. Na iedere bepaling volgde een blancoproef onder volkomen dezelfde omstandigheden en bij de titratie in het milieu van de blancobepaling werd dan de hoeveelheid ferrosulfaat genomen, die bij de bepaling zelf was gebruikt.

We verkregen de volgende resultaten:

titer permanganaat 0,02479, als gemiddelde van 0,02477, 0,02478, 0,02481 en 0,02478.

a. 0,2704 gram 8 aq verbruikten na oxydatie 32,87 cm³ ferrosulfaat. Bij de blancobepaling verbruikten 33,00 cm³ ferrosulfaat, 30,67 cm³ permanganaat. Berekent men uit het ferrosulfaatverbruik het gewicht van het hiermee overeenkomende Ce₂(SO₄)₃ 8 aq, dan vindt men het volgende percentage van de afgewogen hoeveelheid:

$$\frac{100}{0,2704} \frac{32,87}{1000} \frac{30,67}{33,00} 0,02479 \frac{712,8}{2} = 99,84 \%$$

b. 0,3215 gram 8 aq verbruikten 38,91 cm³ ferrosulfaat; blancobepaling: 39,07 cm³ ferrosulfaat, 36,50 cm³ permanganaat.

Als boven berekend geeft dit 99,88 %.

c. 0,3295 gram 8 aq verbruikten 39,95 cm³ ferrosulfaat; blancobepaling: 40,02 cm³ ferrosulfaat, 37,33 cm³ permanganaat. Resultaat 99,91 %.

d. 0,3206 gram 8 aq verbruikten 38,96 cm³ ferrosulfaat; blancobepaling: 39,44 cm³ ferrosulfaat, 36,70 cm³ permanganaat. Resultaat 99,95 %.

Later werd voor het negenhydraat het volgende gevonden:
titer permanganaat 0,02472 n.

0,2594 gram 9 aq verbruikten 30,79 cm³ ferrosulfaat; blanco-
bepaling: 30,17 cm³ ferrosulfaat, 28,08 cm³ permanganaat.
Resultaat 99,77 %.

0,3182 gram 9 aq verbruikten 37,74 cm³ permanganaat; blanco-
bepaling: 38,11 cm³ ferrosulfaat, 35,58 cm³ permanganaat. Resultaat
100,0 %.

2. Contrôlebepalingen.

Hierna werd overgegaan tot de oplosbaarheidsbepalingen bij
45°, daarna bij 20°.

Het volgende werd gevonden (titer KMnO₄ 0,02479):

Temp.	hydraat	Tijd van schudden in uren	Gewicht van de oplossing in g	Ferro- sulfaat- verbruik in cm ³	Blancobepaling		Aan- wezig Ce ₂ (SO ₄) ₃ in g	g Ce ₂ (SO ₄) ₃ op 100 g water
					Ferro- sulfaat in cm ³	perman- ganaat in cm ³		
44.8	8 aq	1	5,001	37,20	37,51	34,96	0,2444	5,139
"	"	4	4,784	35,50	35,89	33,39	0,2328	5,114
"	"	6	5,013	37,33	37,04	34,52	0,2452	5,142
"	9 aq	1	4,724	34,76	35,03	32,54	0,2276	5,062
"	"	4	4,734	34,74	34,89	32,37	0,2272	5,041
"	"	6	4,987	36,48	37,04	34,52	0,2396	5,049
19,9	8 aq	1/2	2,889	38,07	38,03	35,54	0,2508	9,506
"	"	1 1/2	2,635	34,75	34,67	32,42	0,2290	9,517
"	"	6	2,902	38,24	38,03	35,54	0,2520	9,508
"	9 aq	3/4	2,508	34,20	33,11	30,98	0,2256	9,886
"	"	3 1/2	2,384	32,53	32,56	30,38	0,2139	9,856

Van de bepalingen bij 19,9° werden er nog twee gewichts-
analytisch uitgevoerd.

Deze leverden:

achthydraat, gewicht oplossing: 2,377 gram;
" CeO₂: 0,1251 " ;
" Ce₂(SO₄)₃: 0,2065 " .

Op 100 gram water dus 9,513 gram Ce₂(SO₄)₃.

negenhydraat, gewicht oplossing: 3,072 gram;
 „ CeO_2 : 0,1683 „ ;
 „ $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$: 0,2777 „ .

Op 100 gram water dus 9,942 gram $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$.

Bedenkt men, dat de gewichtsanalyses met 3 ‰ moeten worden verlaagd, de titraties met 1 ‰ moeten worden verhoogd, dan vinden we: bij 44,8°

voor het achthydraat 5,137 gram $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ per 100 g water,
 „ „ negenhydraat 5,056 „ „ „ 100 „ „ ;
 bij 19,9°

voor het achthydraat:
 titrimetrisch bepaald 9,519 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ per 100 g water,
 gewichtsanalytisch „ 9,486 „ „ „ 100 „ „ ,
 voor het negenhydraat:
 titrimetrisch bepaald 9,880 g „ „ 100 „ „ ,
 gewichtsanalytisch „ 9,912 „ „ „ 100 „ „ .

Het inverse smeltpunt wordt dus teruggevonden.

Vergelijken we de nu gevonden waarden met de in hoofdstuk II voor deze temperaturen gevonden oplosbaarheden, n.l.

bij 45° 8 aq 5,153 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ per 100 g water;
 9 aq 5,036 „ „ „ 100 „ „ ;
 bij 20° 8 aq 9,431 „ „ „ 100 „ „ ;
 9 aq 9,845 „ „ „ 100 „ „ ;

daarbij de laatste waarden op 44,8° en 19,9° omrekenend, met behulp van de temperatuurcoëfficiënten van de oplosbaarheden:

bij 45° voor 8 aq 0,011 per 0,1° voor 9 aq 0,012 per 0,1°;
 „ 20° „ „ 0,024 „ „ „ „ 0,030 „ „ ;

dan vinden we de volgende afwijkingen:

bij 45° voor 8 aq -0,038 voor 9 aq -0,004;
 „ 20° „ „ +0,047 „ „ +0,021.

De zuivering heeft dus weinig invloed op de oplosbaarheden gehad.

HOOFDSTUK VI.

THEORETISCHE BESCHOUWINGEN.

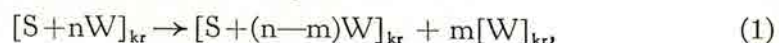
1. *Het verband tusschen inverse smeltpunten en teruglopende oplosbaarheidslijnen volgens BRÖNSTED.*

Bij de temperatuur van het overgangspunt, van het snijpunt van de oplosbaarheidslijnen van het acht- en het negenhydraat, zijn met elkaar in evenwicht: het achthydraat, het negenhydraat en de vloeistof L, aan beide verzadigd.

Daar de opvolgende samenstelling is: $8 \text{ aq} - 9 \text{ aq} - \text{L}$, zal de volgende transformatie bij het overgangspunt mogelijk zijn:

lager hydraat + vloeistof \rightleftharpoons hooger hydraat,

en de ligging van de oplosbaarheidslijnen wijst uit, dat bij warmte-toevoer het hogere hydraat wordt gevormd. BRÖNSTED¹⁾ heeft een dergelijk overgangspunt een „invers smeltpunt” genoemd en het voorkomen hiervan bij een geval van een sterk negatieve temperatuurcoëfficiënt van de oplosbaarheid is z.i. niet toevallig. „Um dieses zu beweisen, kann man am besten die *Umwandlungsaffinität* und ihre Änderung mit der Temperatur für einen allgemeinen Fall betrachten. Wir nehmen an, dasz ein Salzhydrat $[\text{S} + n\text{W}]$, aus einem Salz-molekül und n Wassermolekülen bestehend, in niedriges Hydrat $[\text{S} + (n-m)\text{W}]$ und Lösung zerfällt. Wir können diesen Vorgang als die Summe dreier anderer Vorgänge auffassen, nämlich zunächst die Spaltung der Verbindung in ihre kristallinen Komponenten nach dem Schema:

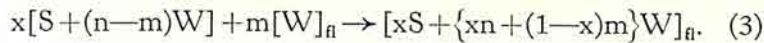


dann die Schmelzung des gebildeten Eises:



und schliesslich die Bildung einer gesättigten Lösung aus Wasser und niedrigern Hydrat nach dem Schema:

¹⁾ BRÖNSTED, Z. phys. Ch. 64, blz. 374 (1908).



Der ganze Vorgang ist somit durch die Gleichung ausgedrückt:



wo x die Zahl der Moleküle des Salzes bedeutet, die unter den gegebenen Bedingungen in m Wassermolekülen gelöst werden kann. Die Affinität der vier Vorgänge wird mit A_1 , A_2 , A_3 , bzw. A bezeichnet. Wir haben dann:

$$A = A_1 + A_2 + A_3$$

und

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dA_1}{dT} + \frac{dA_2}{dT} + \frac{dA_3}{dT}$$

Die Lösungsaffinität hängt nun sowohl von der Temperatur, als von der Konzentration ab, und wir können somit schreiben:

$$\frac{dA_3}{dT} = \left(\frac{\partial A_3}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial A_3}{\partial x}\right)_T \frac{dx}{dT}$$

und daher:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dA_1}{dT} + \frac{dA_2}{dT} + \left(\frac{\partial A_3}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial A_3}{\partial x}\right)_T \frac{dx}{dT}.$$

$\frac{dA_2}{dT}$, der Temperaturcoefficient des Schmelzvorganges, hat einen bekannten positiven Wert. Das Zeichen des ersten Temperaturcoefficienten $\frac{dA_1}{dT}$ ist nicht bestimmt, weil die Spaltung einer Verbindung in ihre kristallinen Komponenten sowohl durch Temperatursteigerung, als Temperaturerniedrigung hervorgebracht werden kann. Wir wissen doch, dass der numerische Wert von $\frac{dA_1}{dT}$ gewöhnlich klein gegen $\frac{dA_2}{dT}$ ist, und dass daher $\frac{dA_1}{dT} + \frac{dA_2}{dT}$ einen bedeutenden positiven Wert haben muss. Von den beiden partiellen Differentialquotienten der Lösungsaffinität ist $\left(\frac{\partial A_3}{\partial x}\right)_T$ immer positiv, und das Vorzeichen des Gliedes $\left(\frac{\partial A_3}{\partial x}\right)_T \frac{dx}{dT}$ fällt

somit zusammen mit dem Vorzeichen des Koeffizienten $\frac{dx}{dT}$, d.h. mit dem Vorzeichen der Löslichkeitsänderung mit der Temperatur. $\left(\frac{\partial A_3}{\partial T}\right)_x$ ist auch im Allgemeinen positiv und kann gewöhnlich nur dann negative Werte annehmen, wenn die Löslichkeit mit wachsender Temperatur abnimmt. Wir sehen somit aus dem Ausdruck für $\frac{dA}{dT}$, dass dieser Koeffizient immer positive Werte haben muss, wenn $\frac{dx}{dT}$ positiv ist, d. h. wenn die Löslichkeit des entstandenen Hydrates mit der Temperatur zunimmt. Wenn dagegen die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt, so sind die beiden letzten Glieder des Ausdruckes negativ, und es liegt dann die Möglichkeit vor — wenn der numerische Wert von $\frac{dx}{dT}$ genügend groß wäre —, dass auch $\frac{dA}{dT}$ selbst negativ werden könne. Weil nun das Vorzeichen des Koeffizienten $\frac{dA}{dT}$ für die Richtungsänderung des partiellen Schmelzvorganges massgebend ist, und zwar so, dass ein negativer Wert für $\frac{dA}{dT}$ eine durch Temperaturerniedrigung hervorbrachte Schmelzung notwendig macht, so ist hiermit der Nachweis erbracht, dass die letztgenannte Erscheinung nur dann zu erwarten ist, wenn die Löslichkeit des betreffenden Salzes mit zunehmender Temperatur abnimmt."

2. *Bestaat er een verband tusschen terugloopende oplosbaarheidslijnen en inverse smeltpunten?*

In de eerste plaats hebben we ons af te vragen, wat BRÖNSTED met de A's bedoeld heeft. Zijn dit de vrije energiever verschillen, behoorende bij de verschillende transformaties, dan is dus bijv. A voor verg. 4:

$$A = \psi_{\text{linkerlid 4}} - \psi_{\text{rechterlid 4}}$$

Beschouwen we een bepaalde hoeveelheid stof, bijv. zooveel, dat de samenstelling is $S + nW$, dan kan die hoeveelheid voorkomen in twee toestanden, n.l. of als vaste stof (linkerlid van verg. 4), of als een lager hydraat naast vloeistof (rechterlid van verg. 4). Welke van die 2 toestanden stabiel zal zijn, wordt bij constante temperatuur en constant volume door de vrije energie bepaald. De toestand met de kleinste vrije energie is de stabiele. Dit toepassende maken we echter een fout, omdat hier bij de transformatie een volumeverandering optreedt. Daar er sprake is van een gecondenseerd systeem is de fout niet groot, volkomen juist wordt echter de bewijsvoering, wanneer we, in aanmerking genomen, dat de druk constant blijft, met de Z functie, dus $U - T\eta + pv$, werken in plaats van met de ψ functie.

Ter toelichting diene fig. 7, een ζx figuur bij de temperatuur van het overgangspunt. x varieert van zuiver water W tot anhydrisch zout Z resp. van 0 tot 1 en stelt dus voor het aantal grammoleculen anhydrisch zout op $1-x$ grammoleculen water of op 1 mol stof in totaal.

De x volgorde L, H_2, H_1 is in overeenstemming met het vrijwel algemeen voorkomende geval bij kristalwaterhoudende zouten gekozen. We zouden ons de volgorde H_2, L, H_1 kunnen voorstellen, dan zou dus het hydraat H_2 bij een bepaalde temperatuur met een vloeistof van dezelfde samenstelling in evenwicht kunnen zijn. Het optreden van een eigen smeltpunt behoort echter tot de uitzonderingen. De als ordinaat uitgezette ζ -waarden zijn de waarden voor $U - T\eta + pv$ weer op 1 mol stof in totaal betrokken. Daar de samenstellingen van de hydraten onveranderlijk zijn, zullen dus H_2B en H_1A resp. voorstellen ζ_{H_2} en ζ_{H_1} , dus de $U - T\eta + pv$ waarden per mol stof als hydraat.

Voor de vloeistof krijgen we de kromme C , die dus de afhankelijkheid van ζ van de samenstelling aangeeft.

Het is duidelijk, dat deze kromme zal moeten beginnen in P , het punt, dat ζ voor water aangeeft, en verder onder PB zal moeten liggen; immers bij het oplossen van het hydraat H_2 in water tot een onverzadigde oplossing, zal ζ -daling optreden. Een oververzadigde oplossing zal zich onder ζ -daling splitsen in het hydraat H_2 en verzadigde oplossing. Uit B moet dus een raaklijn aan de kromme C zijn te trekken. Het raakpunt D geeft samenstelling

en ζ van de verzadigde oplossing. Hetzelfde geldt voor H_1 naast oplossing. De lijn AB is dus raaklijn aan de ζ -kromme voor de vloeistof en de thermodynamische potentialen van de 2 componenten in de 3 fasen worden aangegeven door de stukken, die worden afgesneden van de ζ -assen $x=0$ en $x=1$ ¹⁾.

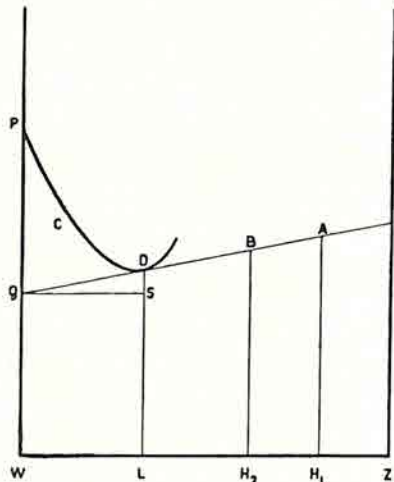


Fig. 7.

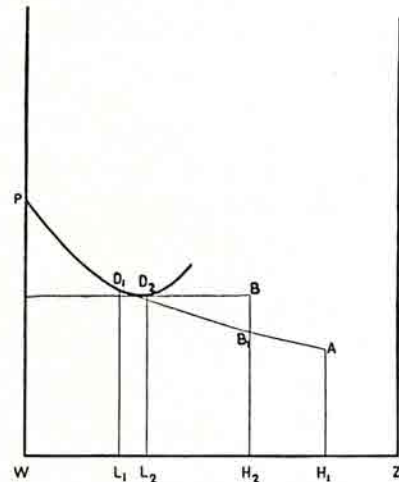
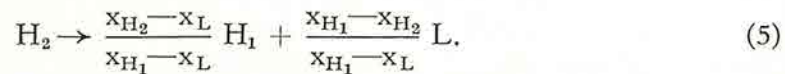


Fig. 8.

Wanneer 1 mol stof als hydraat H_2 , dus met de samenstelling x_{H_2} , zich omzet in vloeistof met de samenstelling x_L en hydraat H_1 met de samenstelling x_{H_1} , zal deze transformatie moeten worden voorgesteld door de volgende vergelijking:



Bij de temperatuur van het overgangspunt zal deze omzetting zonder ζ -verandering plaats hebben. Blijkens fig. 7 is immers:

$$LH_1 \times H_2B = LH_2 \times H_1A + H_1H_2 \times LD$$

of

$$H_2B = \zeta_{H_2} = \frac{x_{H_2} - x_L}{x_{H_1} - x_L} \zeta_{H_1} + \frac{x_{H_1} - x_{H_2}}{x_{H_1} - x_L} \zeta_L.$$

¹⁾ Zie v. D. WAALS-KOHNSTAMM, Lehrbuch der Thermodynamik I.

Zowel de ζ voor 1 mol stof als hydraat H_2 , als die voor het evenwicht $H_1 + L$, dat er uit kan ontstaan, wordt dus bij het overgangspunt door H_2B voorgesteld. De vraag is, wat er gebeurt, wanneer we bij constanten druk de temperatuur verhoogen.

Laat fig. 8 het ζ - x -diagram bij die verhoogde temperatuur voorstellen. AB kan hier natuurlijk geen raaklijn aan de ζ_L -kromme zijn, maar we hebben 2 raaklijnen uit A en B , en de raakpunten D_1 en D_2 geven de samenstellingen van de vloeistoffen, die resp. met H_1 en H_2 in evenwicht kunnen zijn. 1 mol stof met een x -waarde x_{H_2} kan voorkomen of als hydraat H_2 en heeft dan een $\zeta = H_2B$, of als een evenwicht tusschen H_1 en L , in moleculaire hoeveelheden als in verg. 5 aangegeven, en heeft dan een $\zeta = H_2B_1$.

De laatste toestand zal dan hier de stabiele zijn, omdat bij deze temperatuur en druk ζ de kleinste waarde heeft.

Voor een invers smeltpunt zal bij een temperatuur boven het overgangspunt $H_2B_1 > H_2B$ moeten zijn, of anders gezegd:

Voor een invers smeltpunt zal bij een kleine temperatuurverhoging boven het overgangspunt de verschuiving naar positieve ζ -richting voor het hogere hydraat H_2 kleiner moeten zijn dan voor het evenwicht H_1-L , dat er uit kan ontstaan, of:

$$\left(\frac{\partial \zeta_{\text{linkerlid 5}}}{\partial T}\right)_p < \left(\frac{\partial \zeta_{\text{rechterlid 5}}}{\partial T}\right)_p$$

of:

$$\left(\frac{\partial \zeta_{H_2}}{\partial T}\right)_p < \left(\frac{\partial \frac{x_{H_2} - x_L}{x_{H_1} - x_L} \zeta_{H_1}}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \frac{x_{H_1} - x_{H_2}}{x_{H_1} - x_L} \zeta_L}{\partial T}\right)_p$$

heter. evenw. heter. evenw.

Werken we dit uit, dan wordt het 1ste lid, omdat

$$d\zeta_{H_2} = -\eta_{H_2} dT + v_{H_2} dp,$$

$$\left(\frac{\partial \zeta_{H_2}}{\partial T}\right)_p = -\eta_{H_2}$$

Het 2de lid wordt:

$$\left[\begin{aligned} & \zeta_{H_1} \frac{x_{H_2} - x_{H_1}}{(x_{H_1} - x_L)^2} \left(\frac{\partial x_L}{\partial T} \right)_P + \frac{x_{H_2} - x_L}{x_{H_1} - x_L} \left(\frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial T} \right)_P + \\ & + \zeta_L \frac{x_{H_1} - x_{H_2}}{(x_{H_1} - x_L)^2} \left(\frac{\partial x_L}{\partial T} \right)_P + \frac{x_{H_1} - x_{H_2}}{x_{H_1} - x_L} \left[\left(\frac{\partial \zeta_L}{\partial T} \right)_{P, x_L} + \left(\frac{\partial \zeta_L}{\partial x_L} \right)_{P, T} \left(\frac{\partial x_L}{\partial T} \right)_P \right] \end{aligned} \right]_{x_L = x_{\text{verz.}} \text{ heter. evenw.}}$$

Bedenken we dat:

$$\left(\frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial T} \right)_P = -\eta_{H_1},$$

$$\left(\frac{\partial \zeta_L}{\partial T} \right)_{P, x_L} = -\eta_L \text{ en } \left(\frac{\partial \zeta_L}{\partial x_L} \right)_{P, T} = \frac{\zeta_{H_1} - \zeta_L}{x_{H_1} - x_L} \text{ (zie fig. 7),}$$

dan wordt dus het 2de lid:

$$-\frac{x_{H_2} - x_L}{x_{H_1} - x_L} \eta_{H_1} - \frac{x_{H_1} - x_{H_2}}{x_{H_1} - x_L} \eta_L.$$

De voorwaarde voor het inverse smeltpunt gaat dus over in:

$$-\eta_{H_2} < -\frac{x_{H_2} - x_L}{x_{H_1} - x_L} \eta_{H_1} - \frac{x_{H_1} - x_{H_2}}{x_{H_1} - x_L} \eta_L,$$

of

$$\eta_{H_2} - \frac{x_{H_2} - x_L}{x_{H_1} - x_L} \eta_{H_1} - \frac{x_{H_1} - x_{H_2}}{x_{H_1} - x_L} \eta_L > 0.$$

Transformatie 5 moet dus onder entropiedaling verlopen, en we kunnen er de volgende voorwaarde voor in de plaats stellen:

Bij het uiteenvallen van hooger hydraat in lager hydraat + vloeistof moet warmte vrijkomen.

We hadden dit op grond van het beginsel van VAN 'T HOFF-LECHATÉLIER ook wel in eens kunnen concluderen. De fout, door BRÖNSTED gemaakt, is echter wel een voldoende motief om de afleiding in zijn geheel te vermelden. De term met $\frac{\partial x}{\partial T}$ valt dus uit de voorwaarde voor het inverse smeltpunt weg en we zullen nu overgaan tot een:

3. *Vergelijking van BRÖNSTED's beschouwingen met de bovenstaande.*

BRÖNSTED werkte met de volgende vier transformaties:

$$1. [S+nW]_{kr} \rightarrow [S+(n-m)W]_{kr} + m[W]_{kr}$$

$$2. m[W]_{kr} \rightarrow m[W]_{fl}$$

$$3. x[S+(n-m)W]_{kr} + m[W]_{fl} \rightarrow [xS + \{xn + m(1-x)\}W]_{fl}$$

en de som van deze drie:

$$4. [S+nW]_{kr} \rightarrow (1-x)[S+(n-m)W]_{kr} + [xS + \{xn + (1-x)m\}W]_{fl},$$

waarin dus x was het aantal grammoleculen lager hydraat, noodig om met m grammoleculen water een verzadigde oplossing te geven. We houden ons nu aan zijn notatie en moeten dus bedenken, dat 1 grammol hier, niet zoals in de vorige §, betrekking heeft op 1 mol stof in totaal, maar dat, met bijv. 1 grammol $[S+nW]$ bedoeld wordt zooveel gram stof als door het moleculairgewicht wordt aangegeven.

We moeten hiermee rekening houden bij het opmaken van de Z waarden, want als eisch voor een invers smeltpunt hebben we weer:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P_{\text{linkerlid 4}}} < \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P_{\text{rechterlid 4}}},$$

of

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P_{\text{linkerlid 4}}} - \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P_{\text{rechterlid 4}}} < 0,$$

BRÖNSTED schrijft dit:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P_{\text{linkerleden 1+2+3}}} - \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P_{\text{rechterleden 1+2+3}}} < 0$$

en berekent deze grootheden ook voor de drie eerste transformaties afzonderlijk. Voor transformatie 1 wordt dan:

$$Z_{i.l.} - Z_{r.l.} = Z_{[S+nW]_{kr}} - Z_{[S+(n-m)W]_{kr}} - mZ_{ijs},$$

dus:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P_{i.l.}} - \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P_{r.l.}} = -\eta_{[S+nW]_{kr}} + \eta_{[S+(n-m)W]_{kr}} + m\eta_{ijs}$$

en voor transformatie 2:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,l.l.} - \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,r.l.} = -m \eta_{ijs} + m \eta_{water}$$

Bij transformatie 3 hebben we x grammol lager hydraat, die met m grammol water een verzadigde oplossing geven, dus:

$$Z_{l.l.} - Z_{r.l.} = m Z_{water} + x Z_{hydr.} - Z_{opl.}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, \substack{l.l. \\ \text{heter. evenw.}}} - \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, \substack{r.l. \\ \text{heter. evenw.}}} &= -m \eta_{water} - x \eta_{hydraat} + \\ &+ Z_{hydr.} \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{P, \text{heter. evenw.}} - \left(\frac{\partial Z_{opl.}}{\partial T}\right)_{P, \text{heter. evenw.}} \end{aligned}$$

$Z_{opl.} = Z$ voor een oplossing, die bestaat uit x grammol lager hydraat en m grammol water.

$$\begin{aligned} dZ_{opl.} &= -\eta_{opl.} dT + v_{opl.} dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{PTm} dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial m}\right)_{PTx} dm \\ \left(\frac{\partial Z_{opl.}}{\partial T}\right)_{P, \text{heter. evenw.}} &= \left(\frac{\partial Z_{opl.}}{\partial T}\right)_{Pm} = -\eta_{opl.} + \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{PTm} \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{Pm} \end{aligned}$$

Nu is $\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{PTm}$ = de thermodynamische potentiaal van het hydraat in de oplossing, en omdat de oplossing verzadigd is, dus gelijk aan de thermodynamische potentiaal van het vaste hydraat, dus gelijk aan $Z_{hydr.}$.

Voor transformatie 3 wordt dus ten slotte:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, \substack{l.l. \\ \text{heter. evenw.}}} - \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, \substack{r.l. \\ \text{heter. evenw.}}} &= -m \eta_{water} - x \eta_{hydr.} + \eta_{opl.} + \\ &+ (Z_{hydr.} - Z_{hydr.}) \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{P, \text{heter. evenw.}} \\ &= -m \eta_{water} - x \eta_{hydr.} + \eta_{opl.} \end{aligned}$$

De factor van $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{P, \text{heter. evenw.}}$, door BRÖNSTED aangegeven als

$\left(\frac{\partial A_3}{\partial x}\right)_T$ is dus niet, zoals deze zegt, positief, maar = 0 en de term met $\frac{\partial x}{\partial T}$ komt dus in de conditie voor het inverse smeltpunt niet voor.

Voor de 3 transformaties gesommeerd wordt dus:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,l.} - \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,r.} = -\eta_{[S+nW]_{kr}} + (1-x)\eta_{[S+(n-m)W]_{kr}} + \eta_{opl.}$$

en deze grootheid zal dus bij een invers smeltpunt een negatieve waarde moeten hebben. In overeenstemming met onze vorige afleiding leidt dus ook de verhandeling van BRÖNSTED, als boven gewijzigd, tot onze vroegere uitspraak:

Voor een invers smeltpunt is alleen noodig, dat de transformatie:

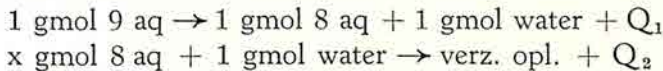
hooger hydraat \rightarrow lager hydraat + vloeistof
 onder warmteontwikkeling verloopt.

4. Inverse smeltpunten en oploswarmten.

We willen nu die warmteontwikkeling wat nader bekijken.

Wanneer 1 grammol $Ce_2(SO_4)_3$ 9 aq zich splitst in $(1-x)$ grammol $Ce_2(SO_4)_3$ 8 aq en een verzadigde oplossing, zal er een hoeveelheid warmte ontwikkeld moeten worden, die we door Q voorstellen, dus:
 $1 \text{ gmol } 9 \text{ aq} \rightarrow (1-x) \text{ gmol } 8 \text{ aq} + \text{verz. opl. } [x \text{ gmol } 8 \text{ aq in } 1 \text{ gmol water}] + Q.$

We kunnen ons deze transformatie ook in tweeën gesplitst denken, n.l.:

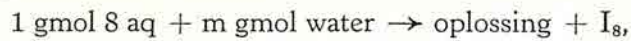


Dan zal dus:

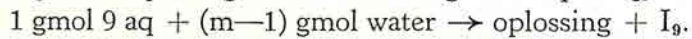
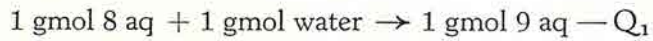
$$Q = Q_1 + Q_2$$

Q_1 is de warmte, die vrijkomt bij de splitsing van het hoogere in het lagere hydraat en water. Van dit warmte-effect is bekend, dat het altijd negatief is, hoewel er geen reden is om aan te nemen, dat het niet positief zou kunnen zijn. Het teken er van is echter indirect te bepalen door het meten van oploswarmten. Lost men n.l. achtereenvolgens 1 grammol hooger en 1 grammol lager hydraat op in zooveel water, dat de eindconcentraties van anhydrisch zout in de verkregen oplossingen gelijk zijn, dan levert het verschil van de verkregen warmte-effecten ons Q_1 . We meten dan de integrale oploswarmten, die we in 't vervolg met I zullen aanduiden, met den index 8 of 9, wanneer het warmte-effect voor het acht- of het negenhydraat is bedoeld.

Dus:



maar:



Zoodat:

$$I_8 = I_9 - Q_1, \text{ of}$$

$$Q_1 = I_9 - I_8.$$

Q_2 is de warmte, die vrijkomt, wanneer bij de temperatuur van het overgangspunt het afgesplitste water met een gedeelte (x gmol) van het lagere hydraat een verzadigde oplossing geeft, en is dus de integrale oploswarmte voor het achthydraat bij de temperatuur en de concentratie van de oplossing, die we bij het overgangspunt hebben, vermenigvuldigd met x .

Wanneer een oplosbaarheidslijn terugloopt, dan volgt hieruit, dat de differentieele oploswarmte positief is, dat er dus warmte vrij zou komen, wanneer 1 grammol van de vaste phase in een oneindig groote hoeveelheid verzadigde vloeibare phase werd opgelost. Is echter de differentieele oploswarmte positief, dan is vrijwel altijd voor dezelfde concentratie van de oplossing de integrale oploswarmte grootter positief en de vraag rijst nu:

5. Is er meer kans op een *invers smeltpunt* bij *positieve* of bij *negatieve* $\frac{dx}{dT}$?

Ter verduidelijking diene fig. 9, een entropie-samenstelling-diagram bij de temperatuur van het overgangspunt.

Evenals in fig. 7 en 8 stelt x weer voor een aantal grammoleculen anhydrisch zout op $1-x$ grammol water of op 1 mol stof totaal. In overeenstemming hiermee worden de entropiewaarden ook weer gegeven per mol stof totaal, zoodat:

$$AD = \eta_{8 \text{ aq}} \quad \text{per mol stof;}$$

$$BE = \eta_{9 \text{ aq}} \quad \text{'' '' '' ;}$$

$$CL = \eta_L \quad \text{'' '' '' ;}$$

$$WO = \eta_{\text{water}} \quad \text{'' '' '' ;}$$

$$GO = \eta_{\text{waterdamp}} \quad \text{'' '' '' .}$$

Het diagram is afgebroken bij een x -waarde $OD = x_g$, dus op een negende deel van de breedte en is, wat betreft de samenstellingen van de vloeistof en het negenhydraat, verre van op schaal geteekend.

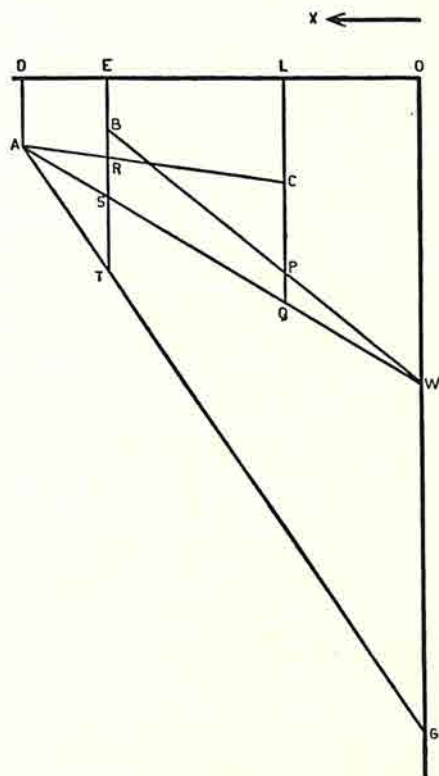
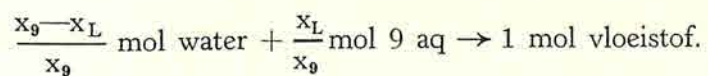


Fig. 9.

Wanneer 1 mol van de verzadigde oplossing wordt gevormd uit 9 aq en water, hebben we van deze twee de volgende hoeveelheden nodig:



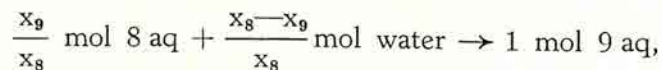
Nu stelt PL de gezamenlijke entropie voor van $\frac{x_g - x_L}{x_g}$ mol

water + $\frac{x_L}{x_9}$ mol 9 aq, terwijl LC de waarde van de entropie van 1 mol stof als vloeistof voorstelt.

PL — LC is dus de afname van de entropie bij het oplossen en dus gelijk aan de integrale oploswarmte van 1 mol stof als negenhydraat, gedeeld door de temperatuur van het overgangspunt. QC is op dezelfde manier de integrale oploswarmte van 1 mol stof als achthydraat, gedeeld door de temperatuur van het overgangspunt.

Er moet op gewezen worden, dat deze integrale oploswarmten hier op andere hoeveelheden stof worden betrokken dan in de vorige paragraaf. Daar was het de warmte, die vrijkwam, wanneer een grammolecule 8 aq, resp. 9 aq, werd opgelost in de bijbehorende hoeveelheid water, zoodat de verkregen oplossing van gegeven eindconcentratie in totaal 1 grammol anhydrisch zout bevatte, terwijl hier in de verkregen eindoplossing slechts x_L grammolecule daarvan aanwezig is. Zouden we de in de vorige paragraaf bedoelde integrale oploswarmten in de tekening willen brengen, dan zouden het de stukken zijn, die van de niet geteekende η -as voor $x = 1$ worden afgesneden door de verlengden van WP en WC en door die van WQ en WC.

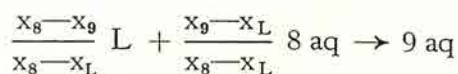
Wanneer de volgende hydratatie plaats heeft:



krijgen we een entropie-afname:

$$\frac{x_9}{x_8} \eta_{8\text{aq}} + \frac{x_8 - x_9}{x_8} \eta_{\text{water}} - \eta_{9\text{aq}} = \frac{1}{T} \times \text{hydratatie-warmte} = \text{BS}.$$

Bij de transformatie:



is de entropie-afname:

$$\frac{x_8 - x_9}{x_8 - x_L} \eta_L + \frac{x_9 - x_L}{x_8 - x_L} \eta_{8\text{aq}} - \eta_{9\text{aq}} = \text{RB},$$

en $\text{RB} = \frac{1}{T} \times \text{warmte-effect bij de transformatie}$. Het teeken van

dit warmte-effect bepaalt nu het al of niet invers zijn, of wel de onderlinge ligging van de punten A, B en C in het ηx -diagram voor de temperatuur van het overgangspunt bepaalt, of het smeltpunt al of niet invers is.

Gaan we nu na, hoe de punten A, B, C en W t. o. v. elkaar moeten liggen voor het normale en het inverse geval bij teruglopende en bij stijgende oplosbaarheidslijnen, dan krijgen we de zes in fig. 10 geteekende gevallen. No. 1, 2 en 3 zullen voorkomen bij teruglopende oplosbaarheidslijnen, omdat de differentieele oploswarmten hier positief zijn.

Wanneer we n.l. de laatste in de teekening willen brengen, hebben we hiervoor de in stippellijn aangegeven ηx -kromme voor de vloeistof nodig, die in W begint en door C gaat (zie No. 1).

We hebben in fig. 10 aangenomen, dat we met een normaal verloop van een positieve mengwarmtekromme te maken hebben, in welk geval n.l. de differentieele oploswarmten kleiner zullen zijn dan de integrale. We vinden de differentieele oploswarmten door de raaklijn CG in C aan de ηx -kromme voor de vloeistof te trekken. AG zal dan de differentieele oploswarmte voor het achthydraat voorstellen en deze is dus kleiner dan AH, de integrale oploswarmte voor dit hydraat betrokken op 1 mol stof er van. Evenzoo is de differentieele oploswarmte BF voor het negenhydraat kleiner dan BK, de integrale oploswarmte per mol stof voor dit hydraat.

Gaan we nu over tot stijgende oplosbaarheidslijnen, dan zullen de differentieele oploswarmten negatief moeten zijn. Nemen we ook de integrale negatief, dan krijgen we de in fig. 10 No. 4 en 5 geteekende liggingen van de punten A, B, C en W. Ook hier is weer, onder aanname van een normale positieve mengwarmtekromme, de ηx -lijn voor de vloeistof zóó geteekend, dat de differentieele oploswarmten wat kleiner zijn dan de bijbehorende integrale. De ligging van de punten A, B, C en W van fig. 10 No. 1 zal voorkomen bij teruglopende oplosbaarheidslijnen voor het gewone niet inverse geval; de transformatie $9 \text{ aq} \rightarrow 8 \text{ aq} + \text{L}$ eischt warmte, bij de hydratatie komt warmte vrij. Gaat deze vierhoeksligging over in de driehoeksligging van No. 2, dan krijgen we het inverse smeltpunt. Bij de transformatie $9 \text{ aq} \rightarrow 8 \text{ aq} + \text{L}$ komt warmte vrij, terwijl de hydratatiwarmte nog positief is.

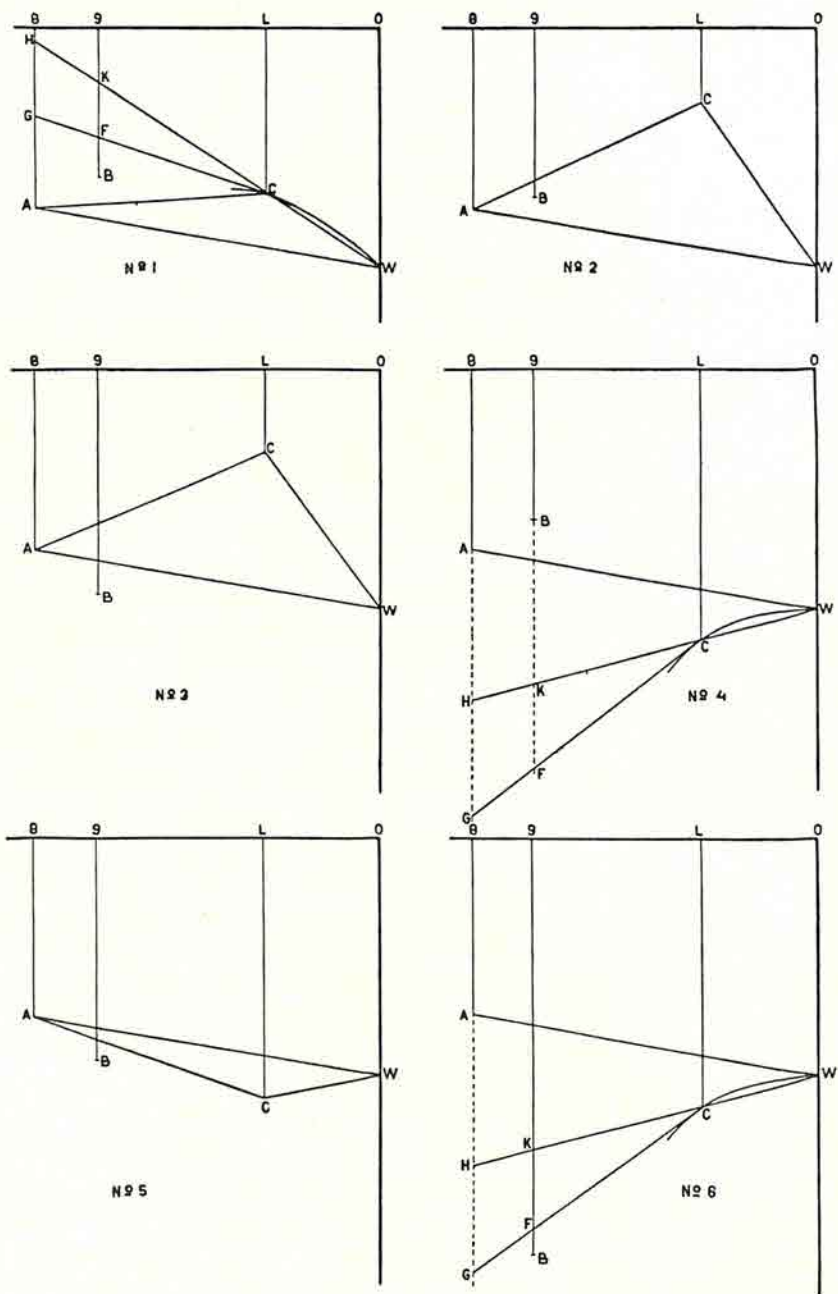


Fig. 10.

Ook No. 3 geeft een mogelijkheid van de ligging van de punten A, B, C en W bij een invers smeltpunt. Hier is ook het teken van de hydratatiewarmte omgedraaid.

De gewone ligging bij stijgende oplosbaarheidslijnen zal zijn als in No. 4, n.l. positieve hydratatiewarmte en negatieve transformatiewarmte voor de omzetting $9 \text{ aq} \rightarrow 8 \text{ aq} + \text{L}$. In tegenstelling met de teruglopende oplosbaarheidslijnen zal, vooropgesteld dat de integrale oploswarmten inderdaad negatief zijn, bij stijgende oplosbaarheidslijnen eerst de hydratatiewarmte van teken moeten veranderen voor het inverse smeltpunt kan optreden. Komt B dus in $\triangle AWC$, dan hebben we nog normale snijding van de oplosbaarheidslijnen, maar negatieve hydratatiewarmte. In No. 5 vinden we de ligging voor een invers smeltpunt. Zou de entropie van het negenhydraat zoo groot worden, dat C binnen $\triangle ABW$ komt te liggen, No. 6, dan zou een stijgende oplosbaarheidslijn voor het lagere hydraat gesneden worden door een teruglopende van het hoogere. We komen dus tot de volgende conclusie:

Bij een groote oplosbaarheid, dus een groote waarde van x_L , zooals in fig. 10, zal de kans voor het optreden van een invers smeltpunt grooter zijn bij teruglopende dan bij stijgende oplosbaarheidslijnen.

Bij verdunde oplossingen, zooals bij de cerosulfaten, waar dus C in de onmiddellijke nabijheid van W ligt, en dus $\triangle ACW$ practisch een lijn is geworden, zullen gelijktijdig de transformatiewarmte voor $9 \text{ aq} \rightarrow 8 \text{ aq} + \text{L}$ en de hydratatiewarmte voor $8 \text{ aq} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 9 \text{ aq}$ van teken omdraaien. In dit geval moet het inverse smeltpunt dus aan een hooge entropie van het negenhydraat worden toegeschreven.

De uitspraak van KOPPEL¹⁾: „Theoretisch ist gegen die geschilderten Stabilitätsverhältnisse von 8- und 9-Hydrat nichts einzuwenden; sie würden nur bedingen dasz die Umwandlung von 8- in 9-Hydrat, d. h. Wasseraufnahme unter Absorption von

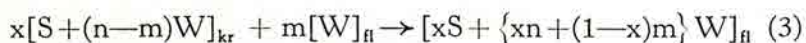
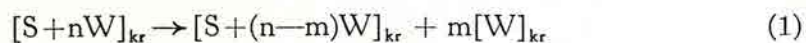
¹⁾ KOPPEL, Z. anorg. Ch. 41 (1904) blz. 402.

Wärme verläuft," is dus juist, omdat de oplossing bij het overgangspunt zeer verdund is.

Door het meten van de integrale oploswarmten voor de beide hydraten zouden we een bevestiging van het hier besprokene kunnen vinden. Er zal dan moeten blijken, dat de integrale oploswarmte van het negenhydraat grooter is dan van het achthydraat.

6. Slotbeschouwing.

Wanneer we nu nog eens teruggaan naar de in § 1 van dit hoofdstuk vermelde beschouwingen van BRÖNSTED, dan kunnen we ons op de volgende manier voorstellen, hoe zijn gedachtengang naar alle waarschijnlijkheid is geweest, en hoe hij tot zijn foutieve conclusie zal zijn gekomen:



en gesommeerd



$$A = A_1 + A_2 + A_3$$

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dA_1}{dT} + \frac{dA_2}{dT} + \left(\frac{\partial A_3}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial A_3}{\partial x}\right)_T \frac{dx}{dT}$$

A_3 is de „affiniteit" bij het oplossen van x grammol lager hydraat in m grammol water bij de temperatuur en druk van het overgangspunt. Wijzelf hebben hiervoor ingevuld:

$$A_3 = xZ_{hydr.} + mZ_{water} - Z_{opl.}$$

Nu is dit:

$$A_3 = x\psi_{hydr.} + m\psi_{water} - \psi_{opl.} + xpv_{hydr.} + mpv_{water} - pv_{opl.},$$

waarbij Σpv voor dit gecondenseerde systeem is te verwaarloozen t. o. v. het ψ -verschil. Dit laatste is voor deze omzetting, die bij constante temperatuur verloopt, $\int pdv$ langs omkeerbaren weg. Denken we ons dus het oplossen omkeerbaar te geschieden op de gewone manier, n.l. onder in een cylinder x grammol vast hydraat, waarop een zuiger rust, doorlaatbaar voor water, niet

doorlaatbaar voor het hydraat, die is belast met een gewicht, oneindig weinig kleiner dan de osmotische druk van de verzadigde oplossing bedraagt, terwijl zich boven den zuiger m grammol water bevinden. De maximale arbeid is dan:

$$A_3 = \int p dv = p_{\text{osm.}} (v_{\text{opl.}} - v_{\text{kr.}})$$

en daar voor de verdunde oplossing

$$p_{\text{osm.}} = x \frac{RT}{v_{\text{opl.}}}$$

wordt, wanneer we $v_{\text{kr.}}$ verwaarloozen t. o. v. $v_{\text{opl.}}$,

$$A_3 = x RT.$$

Het ligt nu voor de hand de conclusie te trekken, dat $\left(\frac{\partial A_3}{\partial x}\right)_T = RT$ dus positief is, maar dit is niet juist, want $A_3 = xRT$ geldt alleen, wanneer x de verzadigingsconcentratie is, die volkomen door de temperatuur is bepaald. A_3 is dus een zuivere temperatuurfunctie, die niet naar x gedifferentieerd mag worden.

Anders zou dit zijn, wanneer we A_3 hadden opgeschreven als $f(x, T)$, waarbij x variabel is, wanneer dus x grammol hydraat in m grammol water werden opgelost. Dan is als boven: $A = \int p dv$ en dit geeft: $A = xRT - RTx \ln \frac{x}{x_{\text{verz.}}}$, waarbij $x_{\text{verz.}}$ het aantal grammol hydraat is, dat in de gegeven omstandigheden met m grammol water een verzadigde oplossing geeft.

Nu bestaan de differentiaalquotienten $\left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_T$ en $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x$ wel, en is

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x = xR - xR \ln \frac{x}{x_{\text{verz.}}} + \frac{RTx}{x_{\text{verz.}}} \frac{dx_{\text{verz.}}}{dT}$$

en
$$\left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_T = -RT \ln \frac{x}{x_{\text{verz.}}}.$$

Dit laatste gaat, in overeenstemming met het resultaat in § 3 verkregen, voor $x = x_{\text{verz.}}$ over in

$$\left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{T, x=x_{\text{verz.}}} = 0,$$

terwijl voor $x = x_{\text{verz.}}$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x = xR + RT \frac{dx_{\text{verz.}}}{dT} = \frac{dA_3}{dT},$$

en wanneer inderdaad „ $\frac{dA_1}{dT} + \frac{dA_2}{dT}$ “ einen bedeutenden positiven

Wert haben musz,“ wat dus een positieve hydratatiwarmte beteekent, kan alleen bij teruglopende oplosbaarheidslijnen, wan-

neer $\frac{dx}{dT}$ maar een behoorlijke negatieve waarde heeft, een invers

smeltpunt optreden. Aangezien $\frac{d \ln x}{dT}$ een eindige waarde heeft,

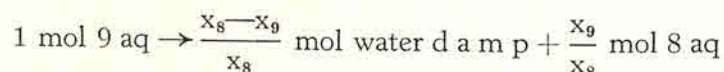
zal, wanneer x klein is, ook $\frac{dx}{dT}$ klein moeten zijn en in dat geval

$\frac{dA_3}{dT} = 0$ zijn. Het teeken van $\frac{dA}{dT}$ wordt dus door het teeken van

$\frac{dA_1}{dT} + \frac{dA_2}{dT}$ bepaald, of wel door het teeken van de hydratatiwarmte.

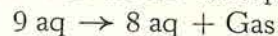
7. Het quadrupelpunt bij een invers smeltpunt.

Het quadrupelpunt voor een invers smeltpunt is door SCHEFFER besproken¹⁾. Hier is aan toe te voegen, dat het daar besproken quadrupelpunt niet het meest waarschijnlijke is. Er wordt n.l. verondersteld, dat de entropie van het negenhydraat grooter is dan TE (zie fig. 9). Bij de transformatie:



zou dus warmte vrijkomen. Dit volgt echter niet uit de door KOPPEL bepaalde oplosbaarheden.

Hoe het quadrupelpunt er uit zal zien, wanneer we t. o. v. de vloeistof een invers smeltpunt hebben, maar de transformatie



nog warmte zal eischen, en dus de entropie van het negenhydraat

¹⁾ SCHEFFER, K. Ak. v. W. 1912, blz. 457 en volgende.

van de ontbrekende vierde phase, en we geven de entropieveranderingen, die optreden bij de transformaties tusschen de drie phasen door $\Delta\eta$ aan, dan zal het duidelijk zijn, dat:

$$\begin{aligned}\eta_A - \eta_Q &= AQ = \Delta\eta_{[R]} \\ \eta_B - \eta_Q &= BQ = \Delta\eta_{[S]} \\ \eta_C - \eta_Q &= -CQ = \Delta\eta_{[P]}\end{aligned}$$

Deze laatste grootheid geeft dus de entropieverandering voor de transformatie tusschen de phasen Q, R en S, wanneer hieraan 1 mol Q deelneemt.

$\Delta\eta_{[Q]}=RD$ en is betrokken op 1 mol R. We lezen nu uit de figuur af:

$$\frac{AB}{RD} = \frac{\Delta\eta_{[R]} - \Delta\eta_{[S]}}{\Delta\eta_{[Q]}} = \frac{x_Q - x_P}{x_R - x_P}$$

en

$$\frac{AC}{RD} = \frac{\Delta\eta_{[R]} - \Delta\eta_{[P]}}{\Delta\eta_{[Q]}} = \frac{x_S - x_Q}{x_S - x_R}$$

Daar uit het volume—x—diagram volkomen dezelfde betrekkingen voor de volumeveranderingen afgelezen kunnen worden, zal dus:

$$\frac{\Delta\eta_{[R]} - \Delta\eta_{[S]}}{\Delta\eta_{[Q]}} = \frac{\Delta v_{[R]} - \Delta v_{[S]}}{\Delta v_{[Q]}} \quad \text{of}$$

$$\frac{\Delta v_{[R]} \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[R]} - \Delta v_{[S]} \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[S]}}{\Delta v_{[Q]} \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[Q]}} = \frac{\Delta v_{[R]} - \Delta v_{[S]}}{\Delta v_{[Q]}}$$

of:

$$\left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[Q]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[R]} \right] \Delta v_{[R]} = \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[Q]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[S]} \right] \Delta v_{[S]}.$$

Uit

$$\frac{\Delta\eta_{[R]} - \Delta\eta_{[P]}}{\Delta\eta_{[Q]}} = \frac{\Delta v_{[R]} - \Delta v_{[P]}}{\Delta v_{[Q]}} \quad \text{vinden we:}$$

$$\left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[Q]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[R]} \right] \Delta v_{[R]} = \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[Q]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[P]} \right] \Delta v_{[P]}$$

Daar dit betrekkingen zijn, waarin uitsluitend entropie- en volumeveranderingen voorkomen, moeten ze ook direct uit het ηv -diagram afgelezen kunnen worden.

In fig. 12 stellen de abscissen van de punten P, Q, R en S de moleculaire volumina, de ordinaten de moleculaire entropieën van de fasen P, Q, R en S voor. Op de lijn PS, die de fasen van de uiterste samenstellingen verbindt, zijn twee punten C en D aangegeven. De beteekenis van het punt D is, dat het een mengsel

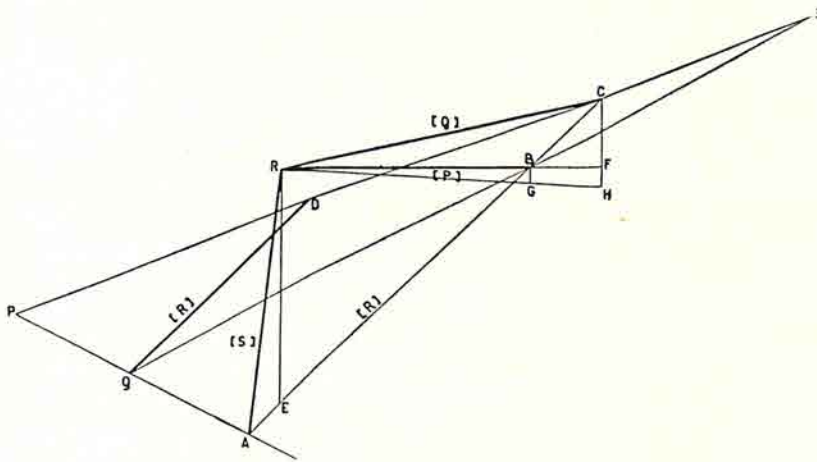


Fig. 12.

van de fasen P en S aangeeft, waarin 1 mol Q zich kan transformeeren, eveneens geeft η_C de entropie, v_C het volume van een mengsel van P en S, waarin 1 mol R kan overgaan. Nu is blijkens de ligging van bijv. C op PS:

$$\eta_C = \frac{CS}{PS} \eta_P + \frac{CP}{PS} \eta_S,$$

terwijl de volgende transformatie van R in P+S mogelijk is:

$$1 \text{ mol R} \rightarrow \frac{x_R - x_S}{x_P - x_S} \text{ mol P} + \frac{x_P - x_R}{x_P - x_S} \text{ mol S}.$$

De ligging van C op PS is dus door de samenstellingen bepaald en wel op de volgende manier:

$$CS : CP = (x_R - x_S) : (x_P - x_R)$$

Het zal duidelijk zijn, dat

$$\eta_C - \eta_R = \Delta\eta_{[Q]}$$

$$v_C - v_R = \Delta v_{[Q]}$$

en dat dus de lijn RC de helling van de driefasenlijn [Q] aangeeft.

Evenzoo geeft QD de waarde van $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[R]}$ aan.

Behalve in evenwicht met P en S, kan de phase R nog in evenwicht met Q en S en met P en Q voorkomen. Uit de ligging van de punten P, D, C en S op PS volgt, dat de samenstellingen van de fasen geleidelijk zullen veranderen, gaande van P naar Q, naar R, naar S. Evenals op PS zal dus op QS een punt B aangegeven kunnen worden, dus een mengsel van de fasen Q en S, dat dezelfde totaalsamenstelling heeft als 1 mol R en waarin dus

1 mol R zich kan transformeeren. RB geeft dan weer $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[P]}$.

Ook op PQ zal een dergelijk punt A moeten voorkomen, met dit verschil echter, dat A niet tusschen P en Q zal kunnen liggen. Voor het evenwicht P, Q en R heeft Q immers de middelsamenstelling en zal dus op PR een mengsel van P en R zijn aan te geven van dezelfde totaalsamenstelling als 1 mol Q. Door uit Q een lijn naar dit punt op PR te trekken, vinden we $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[S]}$.

Echter ook RA stelt $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[S]}$ voor; we betrekken dan n.l. de volume- en entropieverandering voor de transformatie tusschen P, Q en R op dergelijke hoeveelheden stof, waarbij 1 mol R wordt omgezet. A zal nu ook weer uit de fasen P en Q opgebouwd gedacht kunnen worden, n.l. door $\frac{AQ}{PQ}$ mol P te onttrekken aan $\frac{AP}{PQ}$ mol Q. Er blijft dan 1 mol van dezelfde samenstelling als R over.

Daar nu zoowel A, als B, als C mengsels van fasen voorstellen van dezelfde totaalsamenstelling als R, zal het mengsel van P en S, voorgesteld door C, zich kunnen transformeeren in

het mengsel van Q en S, voorgesteld door B, maar dan zal BC dus $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[R]}$ aangeven, en op dezelfde manier geven ook BA en CA $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[R]}$, m. a. w. de punten A, B en C moeten op een rechte lijn liggen, de helling van deze lijn geeft $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[R]}$.

Uit deze ligging van de vier driefasenlijnen leest men nu gemakkelijk het reeds afgeleide $\frac{dp}{dT}$ verband af.

Bijvoorbeeld:

$$\frac{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[R]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[P]}}{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[R]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[Q]}} = \frac{CF + RE}{RE} = \frac{RH}{RG} = \frac{\Delta v_{[Q]}}{\Delta v_{[P]}} \quad \text{enz.}$$

Natuurlijk kan een soortgelijke combinatie van de vier driefasenlijnen ook in de punten P, Q en S geplaatst worden en we vinden dan:

$$\begin{aligned} \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[P]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[Q]} \right] \Delta v_{[Q]} &= \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[P]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[R]} \right] \Delta v_{[R]} = \\ &= \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[P]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[S]} \right] \Delta v_{[S]} \\ \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[Q]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[P]} \right] \Delta v_{[P]} &= \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[Q]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[R]} \right] \Delta v_{[R]} = \\ &= \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[Q]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[S]} \right] \Delta v_{[S]} \\ \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[S]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[P]} \right] \Delta v_{[P]} &= \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[S]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[Q]} \right] \Delta v_{[Q]} = \\ &= \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[S]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[R]} \right] \Delta v_{[R]} \end{aligned}$$

Daar P en S de fasen met de uiterste samenstellingen voorstellen, zullen vanuit P alleen driefaselijnen geteekend kunnen worden naar de verlengden van RS, QS en QR, evenals we S zullen moeten verbinden met punten op de verlengden van PQ, PR en QR om resp. $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[R]}$, $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[Q]}$ en $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[P]}$ in de teekening te brengen.

9. *Uitbreiding van het $\frac{dp}{dT}$ -verband tot een n-componentenstelsel.*

Het genoemde $\frac{dp}{dT}$ -verband zal ook gelden voor een stelsel met een willekeurig aantal (n) componenten. Hier zullen bij het nonvariante evenwicht dus n+2 fasen, A, B, C N, O, P, voorkomen, waarvan iedere phase in n+1 verschillende monovariante evenwichten voorkomt.

Schrijven we nu de n+1 transformatievergelijkingen voor deze n+1 monovariante evenwichten, die alle de phase A gemeenschappelijk hebben, op en wel steeds op dergelijke hoeveelheden betrokken, dat 1 mol van de phase A wordt omgezet, dan zal dus:

$$\begin{array}{l} A + c_1C + d_1D + \dots + o_1O + p_1P = 0 \\ A + b_2B + d_2D + \dots + o_2O + p_2P = 0 \\ A + b_3B + c_3C + \dots + o_3O + p_3P = 0 \quad \text{enz.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Nu zal } \eta_{A_1} = c_1\eta_C + d_1\eta_D + \dots + o_1\eta_O + p_1\eta_P \\ v_{A_1} = c_1v_C + d_1v_D + \dots + o_1v_O + p_1v_P \end{array}$$

weer een punt van het ηv -vlak voorstellen met dezelfde totaalconcentratie als 1 mol A; alleen zal de ligging van dit punt nu niet eenvoudig op de verbindingslijn van twee van de fasen zijn, zooals bij het binaire stelsel.

Eveneens zullen:

$$\begin{array}{l} \eta_{A_2} = b_2\eta_B + d_2\eta_D + \dots + o_2\eta_O + p_2\eta_P \\ v_{A_2} = b_2v_B + d_2v_D + \dots + o_2v_O + p_2v_P \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \eta_{A_3} = b_3\eta_B + c_3\eta_C + e_3\eta_E + \dots + o_3\eta_O + p_3\eta_P \\ v_{A_3} = b_3v_B + c_3v_C + e_3v_E + \dots + o_3v_O + p_3v_P \quad \text{enz.} \end{array}$$

alle dergelijke punten in het ηv vlak zijn, en zullen ook al deze

$n+1$ punten op eenzelfde rechte lijn moeten liggen, waarvan de helling $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[A]}$ aangeeft, en we kunnen dus weer aflezen:

$$\left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[A]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[B]}\right] \Delta v_{[B]} = \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[A]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[C]}\right] \Delta v_{[C]} = \dots \text{enz.}$$

Algemeen is dus:

$$\left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[L]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[M]}\right] \Delta v_{[M]} = \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[L]} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{[N]}\right] \Delta v_{[N]} = \dots \text{enz.,}$$

waarbij de Δv voor het betreffende monovariante evenwicht op dergelijke hoeveelheden stof moet worden berekend, dat steeds 1 mol van de phase L wordt omgezet¹⁾.

10. Verandering van het ηv -diagram en van het quadrupelpunt.

In fig. 12 kunnen de punten P, Q, R en S achtereenvolgens het achthydraat, het negenhydraat, de vloeistof en de gasphase voorstellen. Het quadrupelpunt is dan een type voor het niet inverse geval van twee zouthydraten naast vloeistof en gas (fig. 13, No. 1). De vraag is dus, hoe dit quadrupelpunt zal veranderen, wanneer de transformatie $9 \text{ aq} \rightarrow 8 \text{ aq} + \text{L}$ invers wordt, wat het omdraaien van het teeken van dit warmte-effect eischt, of wel eischt dat $\eta_A > \eta_R$ wordt, zie fig. 12.

Wanneer we nu hiertoe het punt Q laten stijgen, dus de entropie van het negenhydraat vergroten, dan zullen alle $\frac{dp}{dT}$ waarden, uitgezonderd $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[Q]}$, veranderen. Het verband tusschen de hellingen van de driephasenlijnen blijft echter bestaan, omdat het $v-x$ -diagram niet gewijzigd wordt, en dit uit zich in fig. 12 zoo, dat met Q zich A en B verticaal omhoog zullen bewegen, en daarbij steeds met C op eenzelfde rechte lijn zullen blijven. Het zal dan ook duidelijk zijn, dat bij deze verandering de hellingen van de

¹⁾ Zie ook de algebraïsche samenvatting hiervan in het 1ste deel van de publicatie: KORVEZEE-VOOGD-SCHEFFER, Rec. Trav. Chim. 1931, blz. 253.

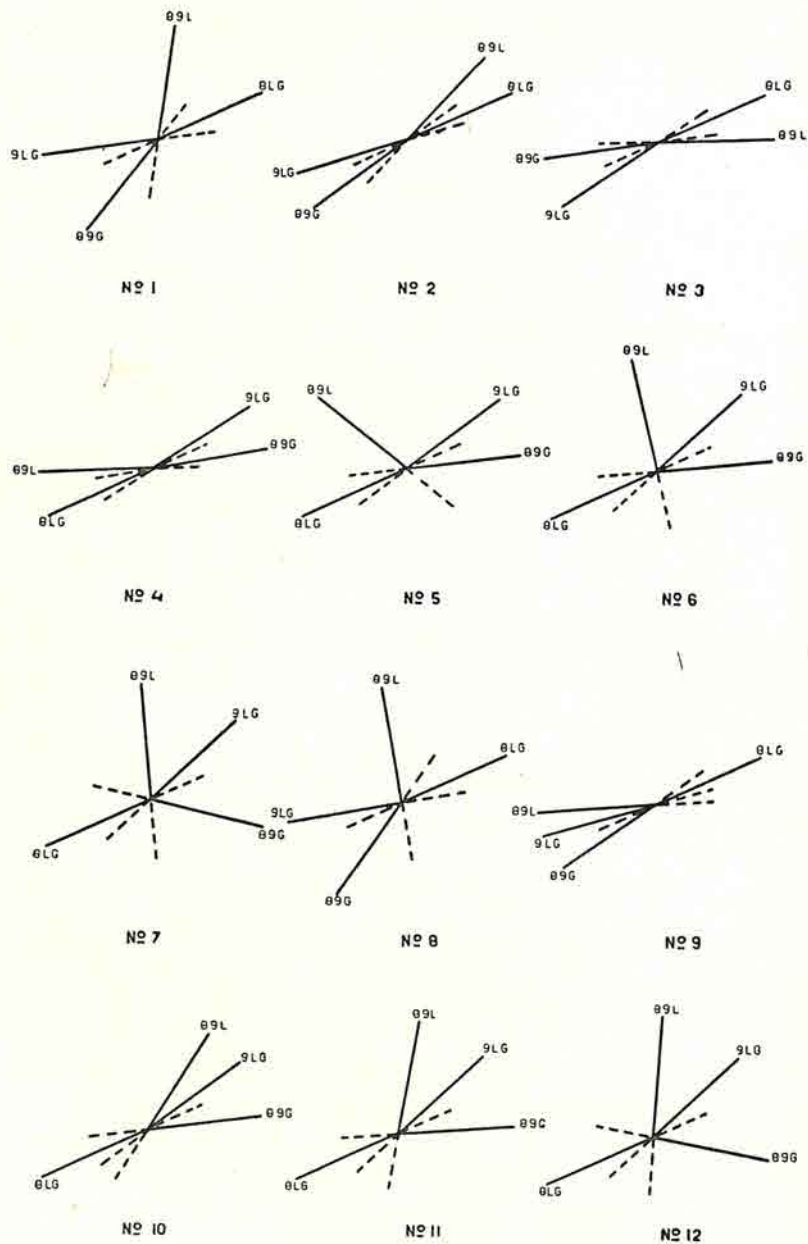


Fig. 13.

driephasenlijnen [P], [R] en [S] steeds meer naderen tot die van de driephasenlijn [Q].

Wanneer η_Q een dergelijke waarde heeft aangenomen, dat A op het verlengde van RC ligt, hebben alle driephasenlijnen in het quadrupelpunt eenzelfde gemeenschappelijke raaklijn. Vóór dit bijzondere geval is bereikt, zal het quadrupelpunt er uitzien als fig. 13, No. 2. Gaan we verder met de verandering en komt A boven het verlengde van RC uit, dan zouden we het quadrupelpunt No. 3 uit fig. 13 krijgen. Dit quadrupelpunt is echter in strijd met den quadrupelpuntsregel ¹⁾. Wel vinden we hier tusschen de driephasenlijnen 8 aq—9 aq—L en 9 aq—L—G, dus die, waarop coëxistentie van drie fasen met op elkaar volgende samenstellingen voorkomt, geen metastabiele verlengden van driephasenlijnen, maar de tweefasengebieden hebben alle hoeken aan 't quadrupelpunt, die grooter zijn dan 180°. Het quadrupelpunt No. 3 zal dus door verandering van alle stabiele in metastabiele deelen van driephasenlijnen en omgekeerd in No. 4 moeten overgaan.

Dit quadrupelpunt, met den zeer ongewonen loop van de driephasenlijn 8 aq—9 aq—L, is volgens de definitie van BRÖNSTED nog niet een quadrupelpunt, behoorende bij een invers smeltpunt, omdat de transformatie 9 aq → 8 aq + L nog warmte eischt. Bij een druk van 1 atm. kan het evenwicht 8 aq—L niet stabiel voorkomen.

Gaan we nu verder met de vergrooting van η_Q , dan zal eerst $\eta_A = \eta_R$ worden (fig. 12). De driephasenlijn 8 aq—9 aq—L krijgt dus een horizontale raaklijn in het quadrupelpunt, wat dus de overgang tot het inverse smeltpunt beteekent. AC, de driephasenlijn voor het evenwicht 8 aq—9 aq—G, zal nog een positieve helling houden, terwijl die van RB, 9 aq—L—G, bij verdere vergrooting van η_Q slechts grooter kan worden. No. 5, een quadrupelpunt met een eindige waarde van $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{8-9-L}$ zal dus zeker kunnen voorkomen. Wanneer Δv_{8-9-L} klein genoeg is, zal bij verdere vergrooting van η_Q de waarde van $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{8-9-L}$ zeer groot kunnen

¹⁾ SCHEFFER, K. Ak. v. W. 1912, blz. 457.

zijn, voordat $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{8-9-G}$ de waarde 0 heeft bereikt en No. 6 in fig. 13 geeft dus een 2de type quadrupelpunt voor een invers smeltpunt. Gaan we nog verder met de vergrooting van η_Q , dan zal ook de transformatie $9 \text{ aq} \rightarrow 8 \text{ aq} + G$ invers kunnen worden, en we krijgen het in fig. 13 No. 7 door SCHEFFER aangegeven quadrupelpunt.

Hadden we de volumeverandering bij de transformatie $9 \text{ aq} \rightarrow 8 \text{ aq} + L$ als een volumevermindering aangenomen, dan zou het quadrupelpunt No. 8 in plaats van No. 1 zijn gekomen. In dit geval zou bij de vergrooting van η_Q eerst A de waarde van η_R hebben bereikt en dus het invers worden zijn opgetreden vóór A op RC zou zijn gekomen en het quadrupelpunt weer de stabiele en metastabiele stukken van de driephasenlijnen verwisseld zou hebben.

No. 9 van fig. 13 geeft dus een mogelijkheid voor het quadrupelpunt bij een invers smeltpunt. Het evenwicht $9 \text{ aq} + L$ kan echter bij 1 atm. druk niet stabiel voorkomen bij dit type.

Nadat A, bij het gewijzigde vx-diagram, in fig. 12 RC is gepasseerd, zal dus No. 10 in fig. 13 met een eindige helling van de driephasenlijn $8 \text{ aq}-9 \text{ aq}-L$ een type quadrupelpunt geven, dat in No. 11 en 12 zal kunnen overgaan, wanneer $\Delta v_{8\text{aq}-9\text{aq}-L}$ klein zou zijn t. o. v. $\Delta \eta_{8\text{aq}-9\text{aq}-L}$.

11. Nadere beschouwing van het voorgaande.

Bij de verandering van het ηv -diagram in de vorige § is dus gebleken, dat bij het varieeren van de entropie van één van de fasen, deze een waarde kan bereiken, waarbij het quadrupelpunt vier gelijke hellingen van de driephasenlijnen krijgt, en dat bij nog verdere variatie van die entropie voorbij de genoemde waarde de richting van de stabiliteit van alle monovariante evenwichten omklapt. We kunnen ons eerst afvragen, welke betrekking er in dit overgangsgeval, van gelijke helling van alle monovariante evenwichten, tusschen de verschillende entropieën, volumina en samenstellingen van de fasen moet bestaan. We beschouwen daartoe het algemeene geval van n componenten, die dus in het

nonvariante punt in $n+2=p$ fasen voorkomen, welke we door A, B, C N, O, P voorstellen.

De omzetting, die bij het monovariante evenwicht [P] behoort, dus dat, waaraan de phase P ontbreekt, zal als volgt voorgesteld kunnen worden:

$$a_p A + b_p B + c_p C + \dots + n_p N + o_p O = 0$$

en de hierin voorkomende coëfficiënten a_p, b_p, \dots zullen aan de volgende samenstellingsvergelijkingen moeten voldoen:

$$a_p x_A + b_p x_B + c_p x_C + \dots + n_p x_N + o_p x_O = 0$$

$$a_p y_A + b_p y_B + c_p y_C + \dots + n_p y_N + o_p y_O = 0$$

$$a_p z_A +$$

\vdots
 \vdots

$$a_p + b_p + c_p + \dots + n_p + o_p = 0,$$

waarin dus x_A, x_B, \dots de moleculaire hoeveelheden van den eersten component per mol stof van de verschillende fasen voorstellen; y_A, y_B, \dots dezelfde grootheid voor den tweeden component, enz. Het zal duidelijk zijn, dat de volgende waarden voor a_p, b_p, \dots enz. aan dit stel vergelijkingen voldoen:

$$a_p = + \begin{vmatrix} x_B & x_C & x_D & \dots & x_N & x_O \\ y_B & y_C & y_D & \dots & y_N & y_O \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

$$b_p = - \begin{vmatrix} x_A & x_C & x_D & \dots & x_N & x_O \\ y_A & y_C & y_D & \dots & y_N & y_O \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

$$c_p = + \begin{vmatrix} x_A & x_B & x_D & \dots & x_N & x_O \\ y_A & y_B & y_D & \dots & y_N & y_O \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

enz.

De entropieverandering bij deze transformatie zal dus zijn:

$$\Delta\eta_{[P]} = a_p \eta_A + b_p \eta_B + c_p \eta_C + \dots + n_p \eta_N + o_p \eta_O \quad \text{of}$$

$$\Delta\eta_{[P]} = \eta_A \begin{vmatrix} x_B & x_C & x_D & \dots & x_N & x_O \\ y_B & y_C & y_D & \dots & y_N & y_O \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 \end{vmatrix} - \eta_B \begin{vmatrix} x_A & x_C & x_D & \dots & x_N & x_O \\ y_A & y_C & y_D & \dots & y_N & y_O \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 \end{vmatrix} + \eta_C \begin{vmatrix} x_A & x_B & x_D & \dots & x_N & x_O \\ y_A & y_B & y_D & \dots & y_N & y_O \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{enz.,}$$

waarin dus η_A , η_B , η_C , enz. de entropieën per mol stof van de fasen voorstellen.

We kunnen hiervoor het volgende schrijven:

$$\Delta\eta_{[P]} = \begin{vmatrix} \eta_A & \eta_B & \eta_C & \dots & \eta_N & \eta_O \\ x_A & x_B & x_C & \dots & x_N & x_O \\ y_A & y_B & y_C & \dots & y_N & y_O \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

en op dezelfde manier zal de volumeverandering $\Delta v_{[P]} = a_p v_A + b_p v_B + c_p v_C + \dots + n_p v_N + o_p v_O$ als volgt geschreven kunnen worden:

$$\Delta v_{[P]} = \begin{vmatrix} v_A & v_B & v_C & \dots & v_N & v_O \\ x_A & x_B & x_C & \dots & x_N & x_O \\ y_A & y_B & y_C & \dots & y_N & y_O \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

zoodat:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[P]} = \frac{\begin{vmatrix} \eta_A & \eta_B & \eta_C & \dots & \eta_N & \eta_O \\ x_A & x_B & x_C & \dots & x_N & x_O \\ y_A & y_B & y_C & \dots & y_N & y_O \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} v_A & v_B & v_C & \dots & v_N & v_O \\ x_A & x_B & x_C & \dots & x_N & x_O \\ y_A & y_B & y_C & \dots & y_N & y_O \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 \end{vmatrix}}$$

Eveneens is:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{[O]} = \frac{\begin{vmatrix} \eta_A & \eta_B & \eta_C & \dots & \eta_N & \eta_P \\ x_A & x_B & x_C & \dots & x_N & x_P \\ y_A & y_B & y_C & \dots & y_N & y_P \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} v_A & v_B & v_C & \dots & v_N & v_P \\ x_A & x_B & x_C & \dots & x_N & x_P \\ y_A & y_B & y_C & \dots & y_N & y_P \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 \end{vmatrix}}$$

enz.

Worden alle $\frac{dp}{dT}$ -waarden aan elkaar gelijk, dan zal dus gelden:

$$\begin{array}{c}
\eta_P \left| \begin{array}{cccccc} \eta_A & \eta_B & \eta_C & \dots & \eta_N & \eta_O \\ x_A & x_B & x_C & \dots & x_N & x_O \\ y_A & y_B & y_C & \dots & y_N & y_O \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 \end{array} \right| & \eta_O \left| \begin{array}{cccccc} \eta_A & \eta_B & \eta_C & \dots & \eta_N & \eta_P \\ x_A & x_B & x_C & \dots & x_N & x_P \\ y_A & y_B & y_C & \dots & y_N & y_P \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 \end{array} \right| \\
\hline
\eta_P \left| \begin{array}{cccccc} v_A & v_B & v_C & \dots & v_N & v_O \\ x_A & x_B & x_C & \dots & x_N & x_O \\ y_A & y_B & y_C & \dots & y_N & y_O \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 \end{array} \right| & \eta_O \left| \begin{array}{cccccc} v_A & v_B & v_C & \dots & v_N & v_P \\ x_A & x_B & x_C & \dots & x_N & x_P \\ y_A & y_B & y_C & \dots & y_N & y_P \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 \end{array} \right| \\
\hline
\end{array} = \text{enz.},$$

waarvoor ook geschreven kan worden:

$$\begin{array}{c}
\left| \begin{array}{cccccc} \eta_A & \eta_B & \eta_C & \dots & \eta_N & \eta_O & \eta_P \\ \eta_A & \eta_B & \eta_C & \dots & \eta_N & \eta_O & \eta_P \\ x_A & x_B & x_C & \dots & x_N & x_O & x_P \\ y_A & y_B & y_C & \dots & y_N & y_O & y_P \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 & 1 \end{array} \right| \\
\hline
\left| \begin{array}{cccccc} \eta_A & \eta_B & \eta_C & \dots & \eta_N & \eta_O & \eta_P \\ v_A & v_B & v_C & \dots & v_N & v_O & v_P \\ x_A & x_B & x_C & \dots & x_N & x_O & x_P \\ y_A & y_B & y_C & \dots & y_N & y_O & y_P \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 & 1 \end{array} \right|
\end{array}$$

en daar dit in 't algemeen een eindige waarde moet hebben, en de teller = 0 is, zal ook de noemer = 0 moeten zijn.

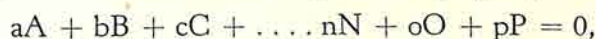
Wanneer dus

$$\begin{vmatrix} \eta_A & \eta_B & \eta_C & \dots & \eta_N & \eta_O & \eta_P \\ v_A & v_B & v_C & \dots & v_N & v_O & v_P \\ x_A & x_B & x_C & \dots & x_N & x_O & x_P \\ y_A & y_B & y_C & \dots & y_N & y_O & y_P \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & & 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} = 0 \text{ is,}$$

zullen alle monovariante evenwichten in het nonvariante punt éézelfde raaklijn hebben.

12. Het omklappen van de stabiliteiten.

In het nonvariante punt zijn oneindig veel transformaties tusschen de coëxisterende fasen mogelijk. Stellen we zoo'n transformatie n.l. door de volgende vergelijking voor:



dan eischt de constante hoeveelheid stof, dat aan de volgende samenstellingsvergelijkingen is voldaan:

$$1. \begin{cases} ax_A + bx_B + cx_C + \dots + px_P = 0 \\ ay_A + by_B + cy_C + \dots + py_P = 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ a + b + c + \dots + p = 0 \end{cases}$$

Daar dit n vergelijkingen met n + 1 onbekende verhoudingsgetallen zijn, zijn ze onbepaald. Stellen we er de voorwaarde bij, dat de reactie isovolumetrisch is, dan worden door de nieuwe conditie

$$2. av_A + bv_B + cv_C + \dots + pv_P = 0$$

de verhoudingsgetallen tusschen de coëfficiënten a, b, c, . . . , p bepaald.

Bij de isovolumetrische reactie behoort een bepaalde entropieverandering $\Delta\eta$, en we denken ons de teekens van de coëfficiënten a, b, c . . . p zoodanig, dat dit een entropiedaling is, dus:

$$3. a\eta_A + b\eta_B + c\eta_C + \dots + p\eta_P = \Delta\eta,$$

waarin dus aan $\Delta\eta$ een zekere positieve waarde zal moeten worden toegekend.

Met behulp van de vergelijkingen 1, 2 en 3 kunnen we dus de coëfficiënten a, b, \dots, p uitdrukken in de entropieën, de volumina en de samenstellingen van de fasen en in de positief gekozen grootheid $\Delta\eta$.

Van deze coëfficiënten a, b, c, \dots, p , zal een deel positief, een ander deel negatief zijn, en die fasen, welke een negatieve coëfficiënt hebben, zullen bij isovolumetrische warmtetoevoer verdwijnen, of wel die monovariante evenwichten, waaraan de fasen met de negatieve coëfficiënten in de entropievergelijking 3 ontbreken, gaan van het nonvariante punt naar hogere temperaturen; die waaraan de fasen met positieve coëfficiënten ontbreken gaan naar lagere temperaturen.

Uit de vergelijkingen 3, 2 en 1

$$4. \begin{cases} a\eta_A + b\eta_B + c\eta_C + \dots + o\eta_O + p\eta_P = \Delta\eta = \text{positief} \\ av_A + bv_B + cv_C + \dots + ov_O + pv_P = 0 \\ ax_A + bx_B + cx_C + \dots + ox_O + px_P = 0 \\ \vdots \\ a + b + c + \dots + o + p = 0 \end{cases}$$

volgt, dat:

$$l. = \frac{\begin{vmatrix} \eta_A & \eta_B & \dots & \eta_K & \Delta\eta & \eta_M & \dots & \eta_P \\ v_A & v_B & \dots & v_K & 0 & v_M & \dots & v_P \\ x_A & x_B & \dots & x_K & 0 & x_M & \dots & x_P \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & 1 & & 1 & 0 & 1 & & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \eta_A & \eta_B & \dots & \eta_K & \eta_L & \eta_M & \dots & \eta_P \\ v_A & v_B & \dots & v_K & v_L & v_M & \dots & v_P \\ x_A & x_B & \dots & x_K & x_L & x_M & \dots & x_P \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & 1 & & 1 & 1 & 1 & & 1 \end{vmatrix}}$$

en wanneer deze uitkomst positief is, dan loopt dus de stabiele lijn van het evenwicht [L] naar lagere temperatuur; is ze echter negatief, dan loopt het stabiele gedeelte naar hogere temperatuur.

Wanneer door een verschuiving van de punten, die de fasen voorstellen in de $\eta, v, x, y \dots$ ruimte de determinant D, die in den noemer van alle coëfficiënten $a \dots p$ voorkomt, gelijk nul wordt, dan zal tegelijk hiermee ook $\Delta\eta = 0$ moeten worden om de vergelijkingen 4 niet strijdig te doen zijn.

Gaat nu de noemer door nul, dan zullen in het algemeen de waarden van de tellers niet door nul gaan ($\Delta\eta$ is zoowel vóór als na de nulwaarde van den noemer positief). Alle coëfficiënten veranderen dus van teeken. Dit wil dus zeggen, dat wanneer D door verandering van de η 's, de v 's en de samenstellingen door nul gaat, daarbij alle monovariante evenwichten, die naar hogere temperatuur stabiel voorkwamen, nu hun stabielen tak naar lagere temperaturen zullen hebben en omgekeerd.

Volkomen op dezelfde manier kunnen we aan de samenstellingsvergelijkingen 1 de conditie voor de isentropische fasenreactie in het nonvariante punt toevoegen, n.l.

$$2' \quad a\eta_A + b\eta_B + c\eta_C + \dots + p\eta_P = 0,$$

waarbij we de coëfficiënten weer zoodanig van teeken denken, dat de volumeverandering

$$3' \quad av_A + bv_B + cv_C + \dots + pv_P = \Delta v \text{ positief is.}$$

De monovariante evenwichten, waaraan de fasen ontbreken, die met negatieve coëfficiënten in de verg. 3 voorkomen, zullen dus gaan naar lagere drukken; die, waaraan de fasen met positieve coëfficiënten ontbreken, zullen naar hogere drukken gaan.

Het teeken van de coëfficiënten $a, b \dots p$ in 3' wordt op dergelijke manier bepaald als boven, en bij verandering van de η 's, de v 's en de samenstellingen zullen, wanneer dezelfde determinant D als boven door nul gaat, de monovariante evenwichten, die stabiel voor-

kwamen naar lagere drukken nu stabiel worden naar hogere en omgekeerd.

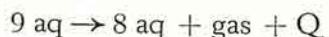
Wanneer door verschuiving van de punten, die de fasen voorstellen in de η , v , samenstellingsruimte, de determinant D door nul gaat, moeten daarbij alle stabiele takken van de monovariante evenwichten metastabiel worden en omgekeerd.

Onafhankelijk van het omklappen kunnen bij de verschuiving ook onderdeterminanten door nul gaan. Is er dit één in de η 's en de samenstellingen, dan gaat het bijbehorende monovariante evenwicht door de horizontaal; is het er één in de v 's en de samenstellingen, dan schuift een monovariant evenwicht door de verticaal.

13. *Het quadrupelpunt $Ce_2(SO_4)_3$ 8 aq— $Ce_2(SO_4)_3$ 9 aq—L—G.*

Voor dit quadrupelpunt hebben we de in fig. 13 door No. 5, 6, 7 en 9, 10, 11 en 12 gegeven mogelijkheden, waarvan No. 9 afvalt, omdat het evenwicht 9 aq—L bij gewonen druk dan niet stabiel zou zijn.

We zouden door de integrale oploswarmten te meten en gebruik te maken van het bekende volume-samenstellingsdiagram het type van dit quadrupelpunt direct kunnen aangeven. Uit het feit, dat we bij het overgangspunt een oplossing hebben, die zeer weinig cerosulfaat bevat, hebben we in § 5 van dit hoofdstuk reeds geconcludeerd, dat het inverse smeltpunt in dit geval zal moeten worden toegeschreven aan een verhoogde entropie van het negenhydraat. We zullen dus zeker vinden, dat de integrale oploswarmte voor het negenhydraat groter is dan van het achthydraat. Zou dit verschil een belangrijk bedrag blijken te zijn, dan zouden de in fig. 13 aangegeven typen No. 5 en 10 met een eindige helling van de driefasenlijn 8 aq—9 aq—L direct afvallen, omdat de volumeverandering voor de transformatie bij dit gecondenseerde systeem zeker klein is. In dit geval zouden we met behulp van de verdampingswarmte van water bij de temperatuur en druk van het overgangspunt moeten uitmaken, of ook de transformatiewarmte Q ,



positief is, in welk geval ten gunste van de typen No. 7 of No. 12 beslist zou zijn, of negatief is, waarbij we No. 6 of No. 11 zouden hebben. Ik ben nog niet in de gelegenheid geweest, om de integrale oploswarmten te meten; groot bezwaar is dit niet, daar wij ook op andere wijze het type quadrupelpunt kunnen vaststellen. Hiervoor kan het in de geciteerde verhandeling ¹⁾ aangegeven $\frac{dp}{dT}$ verband voor het geval van drie gecondenseerde fasen naast een verdunde gasphase dienen.

We moeten echter rekening houden met de mogelijkheid, dat de driephasenlijn 8 aq—9 aq—L een eindige helling heeft. Het nul stellen van $v_{[G]}$, dus van het transformatievolume $9 \text{ aq} \rightarrow 8 \text{ aq} + L$, zou in dit geval blijkens:

$$v_{[9aq]} \left\{ \frac{dp}{dT}_{[8aq]} - \frac{dp}{dT}_{[9aq]} \right\} = v_{[L]} \left\{ \frac{dp}{dT}_{[8aq]} - \frac{dp}{dT}_{[L]} \right\} = \\ = v_{[G]} \left\{ \frac{dp}{dT}_{[8aq]} - \frac{dp}{dT}_{[G]} \right\}$$

betekenen, dat de hellingen van de drie andere driephasenlijnen aan elkaar gelijk zouden worden. We zullen dus eerst met de ons ten dienste staande gegevens een indruk trachten te krijgen omtrent de helling van de driephasenlijn voor het evenwicht 8 aq—9 aq—L.

In hoofdstuk II hebben we de resultaten, verkregen bij de bepaling van de bivariate evenwichten achthydraat naast vloeistof en negenhydraat naast vloeistof, beide bij constanten druk, vermeld.

Voor deze evenwichten geldt de algemeene differentiaalvergelijking voor twee coëxisterende fasen in een binair stelsel, n.l.:

$$v_{21} dp = \eta_{21} dT + (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x_1^2} \right)_{pT} dx_1$$

en omdat de druk constant is:

$$-\eta_{21} dT = (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x_1^2} \right)_{pT} dx_1.$$

¹⁾ KORVEZEE—VOOGD—SCHEFFER, Rec. Trav. Chim. 1931, blz. 253.

Wanneer we in aanmerking nemen, dat de vloeistof zeer verdund is, kunnen we zoowel voor 8 aq naast L, als voor 9 aq naast L, dus eerst schrijven:

$$a. -\eta_{8L} dT = (x_8 - x_L) \frac{RT}{x_L(1-x_L)} dx_L^{8L} \quad \text{of} \quad -\frac{\eta_{8L}}{x_8 - x_L} dT = \frac{RT}{x_L} dx_L^{8L}$$

$$b. -\eta_{9L} dT = (x_9 - x_L) \frac{RT}{x_L(1-x_L)} dx_L^{9L} \quad \text{of} \quad -\frac{\eta_{9L}}{x_9 - x_L} dT = \frac{RT}{x_L} dx_L^{9L}$$

Hieruit volgt:

$$\frac{\eta_{9L}}{x_9 - x_L} - \frac{\eta_{8L}}{x_8 - x_L} = \frac{RT}{x_L} \left[\frac{dx}{dT_{8L}} - \frac{dx}{dT_{9L}} \right]$$

• Daar $\eta_{9L} = \eta_9 - \eta_L - (x_9 - x_L) \left(\frac{\partial \eta_L}{\partial x} \right)_{PT}$, enz., is:

$$\frac{\eta_9 - \eta_L}{x_9 - x_L} - \frac{\eta_8 - \eta_L}{x_8 - x_L} = \frac{RT}{x_L} \left[\frac{dx}{dT_{8L}} - \frac{dx}{dT_{9L}} \right]$$

Noemt men nu $\Delta\eta = \eta_9 - \frac{x_8 - x_9}{x_8 - x_L} \eta_L - \frac{x_9 - x_L}{x_8 - x_L} \eta_8$,

waaruit volgt:

$$\frac{\Delta\eta}{x_9 - x_L} = \frac{\eta_9 - \eta_L}{x_9 - x_L} - \frac{\eta_8 - \eta_L}{x_8 - x_L}, \text{ dan blijkt, dat:}$$

$$\frac{\Delta\eta}{x_9 - x_L} = \frac{RT}{x_L} \left[\frac{dx}{dT_{8L}} - \frac{dx}{dT_{9L}} \right]$$

Bedenken we, dat x_L t. o. v. x_9 is te verwaarloozen, en dat $\frac{\Delta\eta}{x_9} = \Delta\eta^1$ de omzettingentropie is voor het gecondenseerde systeem, betrokken op 1 grammoleculen negenhydraat, dan is dus:

$$\Delta\eta^1 = \frac{RT}{x_L} \left[\frac{dx}{dT_{8L}} - \frac{dx}{dT_{9L}} \right]$$

en wanneer we hierin de waarden, die in hoofdstuk II zijn vermeld, invullen en als temperatuur van het overgangspunt de in fig. 4 af te lezen waarde van $\pm 33^\circ \text{C}$ aannemen met een vloeistof-

samenstelling van $\pm 6,65$ g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ per 100 gram water, dan vinden we, dat:

$$\begin{aligned}\Delta\eta &= \frac{2 \times 306}{6,65} \left[-\frac{0,717}{4,6} + \frac{0,892}{5} \right] = \\ &= \frac{612}{6,65} \times 0,0225 = + 2,07 \text{ cal/celc. gr.} \\ &= + 2,07 \times 0,0427 \text{ liter atm./celc. gr.}\end{aligned}$$

Voor het transformatievolumen, betrokken op dezelfde hoeveelheid stof, dus op 1 grammolecule negenhydraat, vinden we met de gegevens:

$$\begin{aligned}\text{S.G. 8 aq} &= 2,89 & \text{mol gew. 8 aq} &= 712,8 \\ \text{S.G. 9 aq} &= 2,84 & \text{,, ,, 9 aq} &= 730,8 \\ \Delta v &= \frac{730,8}{2,84} - \frac{712,8}{2,89} - 18 = \pm -7 \text{ cm}^3,\end{aligned}$$

zoodat:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{8 \text{ aq}-9 \text{ aq}-L} = -\frac{2,07 \times 0,0427}{0,007} = \pm -12,5 \text{ atm/}^\circ\text{C.}$$

Van een eindige helling voor deze driefasenlijn is dus geen sprake, en we kunnen dus nu het $\frac{dp}{dT}$ — x-verband toepassen om tusschen No. 6 en No. 7 uit fig. 13 te beslissen.

14. *Toepassing van het $\frac{dp}{dT}$ — x-verband op het quadrupelpunt 8 aq—9 aq—L—G bij het systeem cerosulfaat—water.*

$$\frac{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{8-9-G} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{8-L-G}}{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{8-9-G} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{9-L-G}} = \frac{\Delta v_{9-L-G}}{\Delta v_{8-L-G}} = \frac{x_9 - x_L}{x_9 - x_G} \cdot \frac{x_8 - x_G}{x_8 - x_L}$$

en omdat $x_G = 0$ is, wordt dit: $\frac{x_8}{x_9} \frac{x_9 - x_L}{x_8 - x_L}$.

Vullen we nu $x_8 = 1/9$ en $x_9 = 1/10$ in, dan vinden we, na eenige omwerking:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{89G} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{9LG} + \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{8LG} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{9LG} \right] \left(\frac{1}{x_L} - 9\right)$$

en we zullen dus moeten nagaan, of dit negatief of positief is.

De $\frac{dp}{dT}$ waarden voor de evenwichten 8 LG en 9 LG zullen we uit de waterdampspanningen en de dampdruksverlagingen berekenen. We staan hierbij voor de moeilijkheid, dat we geen gegevens hebben over den ionisatiegraad en de wijze, waarop deze van de temperatuur afhangt. We zullen daarom voor twee gevallen de berekening maken, n.l. voor het geval dat er geen en voor het geval er volledige ionisatie is.

1. Geen ionisatie.

Voor de quadrupelpuntstemperatuur nemen we de reeds gebruikte waarde van 33° C aan.

Nu is: $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{9LG} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{water}} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{voor de dampdruksverlaging}}$
 evenzoo $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{8LG} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{water}} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{voor de dampdruksverlaging}}$

We kunnen dus $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{8LG} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{9LG}$ terugbrengen tot het verschil van de veranderingen van de dampdruksverlagingen met de temperatuur voor de evenwichten 8 LG en 9 LG.

Nu vonden we in hoofdstuk II de volgende oplosbaarheden voor de hydraten:

temp.	achthydraat	negenhydraat
30		7.241 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ per 100 g water
30.4	7.102 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ per 100 g water	
35	6.385 g " " 100 g "	6.349 g " " 100 g "
of:		
30		0.01274 mol $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ op 5.568 mol totaal
30.4	0.01249 mol $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ op 5.568 mol totaal	
35	0.01123 mol $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ op 5.567 mol totaal	0,01116 mol $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ op 5.567 mol totaal

wat met de volgende dampspanningsverlagingen overeenkomt:

temp.	achthydraat	negenhydraat
30		$\frac{0.01274}{5.568} 31.824 = 0.07281$ mm
30.4	$\frac{0.01249}{5.568} 32.618 = 0.07316$ mm	
35	$\frac{0.01123}{5.567} 42.175 = 0.08507$ mm	$\frac{0.01116}{5.567} 42.175 = 0.08455$ mm

Voor het achthydraat is dus gemiddeld over het temperatuurtraject van 30,4 tot 35° C de verandering van de dampspanningsverlaging per °C:

$$\frac{0,01191}{4,6} = 0,00258 \text{ mm/}^\circ\text{C},$$

voor het negenhydraat de overeenkomstige grootte van 30—35 °C gemiddeld:

$$\frac{0,01174}{5} = 0,00235 \text{ mm/}^\circ\text{C}.$$

Stellen we deze gemiddelde waarden gelijk aan $\frac{dp}{dT}$ voor de dampspanningsverlagingen bij het quadrupelpunt, dus bij 33° C, dan is dus:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{s, LG} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{g, LG} = -0,00258 + 0,00235 = -0,00023 \text{ mm/}^\circ\text{C}.$$

Verder vinden we voor $\frac{dp}{dT}$ voor zuiver water bij 33° C (bijv. vlg. tabel 81, Chem. jaarb. 1930):

$$\frac{dp}{dT_{\text{water}}} = 2,12 \text{ mm/}^\circ\text{C}.$$

De samenstelling van de vloeistof bij het quadrupelpunt nemen we weer op 6,65 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ op 100 gram water aan, zoodat

$$x_L = \frac{6,65}{568,7 \times 5,56}$$

of $\frac{1}{x_L} = 475.$

Nu is dus:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{8,9G} = 2,12 - 0,00235 - 0,00023(475 - 9)$$

en in dit geval dus zeker positief.

2. Volledige ionisatie.

We kunnen de betrekking

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{8,9G} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{9LG} + \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{8LG} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{9LG} \right] \left(\frac{1}{x_L} - 9 \right)$$

onveranderd toepassen, moeten alleen de door de volledige ionisatie gewijzigde dampspanningsverlagingen van water opnieuw berekenen. We vinden dus weer:

temp.	achthydraat	negenhydraat
30		7.241 g $Ce_2(SO_4)_3$ per 100 g water
30,4	7,102 g $Ce_2(SO_4)_3$ per 100 g water	
35	6,385 g „ „ 100 g „	6,349 g „ „ 100 g „

Voor het aantal deeltjes opgeloste stof (a) op een totaal aantal deeltjes (b) vinden we:

temp.	achthydraat		negenhydraat	
	a	b	a	b
30			0,06370	5,619
30,4	0,06245	5,618		
35	0,05615	5,612	0,05580	5,611

zoodat de dampspanningsverlagingen worden:

temp.	achthydraat	negenhydraat
30		$\frac{0,06370}{5,619} 31,824 = 0,3607 \text{ mm}$
30,4	$\frac{0,06245}{5,618} 32,618 = 0,3625 \text{ mm}$	
35	$\frac{0,05615}{5,612} 42,175 = 0,4220 \text{ mm}$	$\frac{0,05580}{5,611} 42,175 = 0,4194 \text{ mm}$

Gemiddeld is van 30,4—35° C dus $\frac{dp}{dT}$ voor de dampspanningsverlaging $\frac{0,0595}{4,6} = 0,01293$ voor het achthydraat en van 30—35° C voor het negenhydraat:

$$\frac{0,0587}{5} = 0,01174$$

Dus:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dp}{dT}\right)_{8,9G} &= \left(\frac{dp}{dT}\right)_{9LG} + \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{8LG} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{9LG} \right] \left(\frac{1}{x_L} - 9\right) \\ &= 2,12 - 0,012 + (-0,01293 + 0,01174)(475 - 9) \\ &= 2,12 - 0,012 - 0,00119 \times 464 \end{aligned}$$

en dus zeker positief.

We kunnen dus met zekerheid zeggen, dat het quadrupelpunt $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ 8 aq} - \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ 9 aq} - \text{L} - \text{G}$ van het type No. 6 fig. 13 zal zijn.

HOOFDSTUK VII.

ENKELE OPMERKINGEN OVER DE ANALYTISCHE BEPALINGEN.

BRAUNER heeft het cerosulfaat met acht moleculen kristalwater gebruikt bij zijn atoomgewichtsbepalingen van het cerium. Het was nu opvallend, dat diezelfde analyses, door mij gebruikt ter contrôle van de samenstellingen van de hydraten, steeds een te hoog gewicht aan cerioxyde gaven, en dat de correctie, aangebracht door het SO_3 gehalte van de gloeirest te bepalen, niet in staat bleek te zijn, dit te veel aan gewicht van het CeO_2 weg te nemen.

Ook bij het zeer zuivere preparaat bleef deze afwijking bestaan. BRAUNER schrijft aan het cerioxyde de eigenschap toe van lucht aan zijn oppervlak te kunnen condenseeren, waardoor men een belangrijk te hoog gewicht voor dit CeO_2 kan vinden.

Daarom volgt hij ten slotte bij zijn atoomgewichtsbepalingen de volgende werkwijze:

Het CeO_2 , verkregen door gloeien van een afgewogen hoeveelheid achthydraat, werd in een platinakroes gegloeid. Voor de weging van dezen kroes met CeO_2 in een weegfleschje werd als tarra een kroes van precies dezelfde afmetingen en gewicht gebruikt, die ook in een weegfleschje werd geplaatst. Deze kroezen werden 3 minuten na het beëindigen van het gloeien al gewogen, terwijl de toename van het gewicht van den kroes, gevuld met CeO_2 , gedurende een half uur werd vervolgd. De zoo verkregen gewichten worden tot in honderdsten van mg opgegeven. De kroes met CeO_2 blijkt dan belangrijk in gewicht te stijgen. Ten slotte wordt de waarde van het gewicht, dat de kroes met CeO_2 20 minuten na het beëindigen van het gloeien heeft, gebruikt, alhoewel volkomen willekeurig, voor de berekening van het atoomgewicht van het cerium.

Ten einde deze zaak nader te onderzoeken, heb ik enkele analyses op de volgende manier uitgevoerd:

De kroes met CeO_2 werd na gegloeid te zijn in een electrischen oven, waarvan de temperatuur constant werd gehouden, in een exsiccator gebracht, die zoo snel mogelijk werd geëvacueerd (± 2 mm). Na 1 uur afkoelen in vacuum, werd dan de kroes snel op de balans gebracht en het gewicht als functie van den tijd bepaald, tot dit constant was geworden. Van deze eindwaarde werden de gewichten op de verschillende tijdstippen verkregen afgetrokken, en de logaritmen van deze verschillen werden tegen de bijbehorende tijden uitgezet, waardoor meestal met behulp van rechte lijnige extrapolatie het gewicht op het tijdstip 0 kon worden bepaald.

Natuurlijk moest het gewicht van den kroes zelf op dezelfde manier bepaald worden en bovendien moest worden rekening gehouden met de gewichtsverandering van den kroes tijdens de analyse. Gloeit men een platinakroes op een Mékerbrander, dan krijgt men een gewichtsafname. Wij hebben de voorkeur gegeven aan gloeien in een electrischen oven (waarbij een gewichtstoename van den kroes werd gevonden), omdat het gewicht-tijdverloop hier regelmatig was dan bij gloeien op een blaasvlam.

De als boven gevonden waarden van de gewichten van den kroes + CeO_2 , op 't oogenblik, dat deze uit den exsiccator kwam, werden weer als functie van het aantal uren gloeien in den oven uitgezet en ook deze naar den tijd 0 geëxtrapoleerd. Een tweetal volgens deze zeer tijdroovende methode uitgevoerde analyses toonden wel aan, dat er geen verbetering in het te hooge analyse-resultaat kwam. De conclusie is dus, dat de absorptie geen rol speelt, of wel, dat ze binnen zoo'n korten tijd verloopt, dat ze op deze manier onbepaalbaar is.

Bij iedere weging werd het eerste gewicht meest op het tijdstip $\frac{3}{4}$ min. genoteerd. Als de absorptie er is, zou ze zich dus binnen dien tijd moeten afspelen.

Hiernaast heb ik getracht het cerosulfaat met 8 moleculen kristalwater volledig te ontwateren. Volgens BRAUNER laten de laatste sporen water zeer moeilijk los en komt men, om dit te bereiken, met de temperatuur bij het ontwateren dicht bij de dissociatietemperatuur van het sulfaat. Ik heb het ontwateren uitgevoerd met een platinaschuitje, dat in een kwartsbuis was geplaatst, en dat in een electrischen oven op de juiste temperatuur

kon worden verwarmd. Door de buis werd een stroom door P_2O_5 gedroogde lucht gevoerd. Om eventueel ontleed sulfaat te bepalen was een koolprop achter het schuitje in de buis geplaatst ¹⁾, die in een asbestkastje op $\pm 275^\circ$ verhit werd. De luchtstroom werd gevoerd door een druppel H_2O_2 , waaraan methylooranje was toegevoegd. Inderdaad bleken sporen water zeer lang vastgehouden te worden.

Wanneer het atoomgewicht van het cerium dus juist is, is een geheel volledige ontwatering van het 8 aq dus zeer lastig te bereiken en is voor analytische bepaling deze ontwatering dus minder aangewezen dan het gloeien tot CeO_2 .

¹⁾ Zie H. TER MEULEN, loc. cit.

STELLINGEN.

1.

Ten onrechte trekt SMITS uit het smeltdiagram van Fe—C volgens RUFF de conclusie, dat de driefasenlijn C—FeC—G een negatieve $\frac{dp}{dT}$ waarde moet hebben.

Z. Electrochem. **18** 365 (1912).

2.

De ceriumtitratie volgens R. J. MEYER geeft zeer onbetrouwbare uitkomsten.

Z. anorg. Chem. **54** 104 (1907).

3.

Wanneer KOPPEL met de mogelijkheid rekening had gehouden, dat het stelsel cerosulfaat 8 aq—cerosulfaat 9 aq—vloeistof als een ternair zou moeten worden opgevat, zou hij wellicht tot een rationeele bereidingswijze van het negenhydraat zijn gekomen.

Proefschrift, Hoofdstuk II.

4.

Een nauwkeurig onderzoek, volgens de methode in Hoofdstuk VII aangegeven, van het cerosulfaat 8 aq en 9 aq, waarvan de samenstellingen niet in overeenstemming zijn met het atoomgewicht, kan van belang zijn.

5.

Hoewel de caesium-aluminiumaluinreactie bij aanwezigheid van ijzer niet kan worden toegepast, is dit toch wel mogelijk, wanneer gebruik wordt gemaakt van de omzetting van het aluinkristal in het hydroxyde, waardoor pseudomorfose optreedt.

6.

De gewijzigde berekening van SCHUSTER voor de hoeveelheid tetraline, die toegevoegd moet worden om naphthalineverstopping te voorkomen, is wegens verkeerd gebruik van de wet van RAOULT-VAN 'T HOFF geen verbetering te noemen.

Glückauf (1930) 1334.

7.

De absorptiespectra van verbindingen zullen in verschillende gevallen een hulpmiddel kunnen zijn bij het afscheiden van elementen in zeer zuiveren vorm.

8.

De recente proeven omtrent nitrobenzol wijzen op het voorkomen van twee moleculesoorten in de vloeistof bij temperaturen weinig boven het smeltpunt.

MAZUR, Nature **126** 993 (1930).

WOLFKE, en MAZUR Nature **127** 741 en 893 (1931).

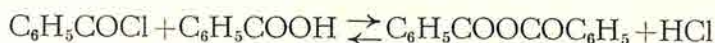
9.

Het verloop van de reacties, door MATHIEU, MATHIEU en PAIC aangegeven, wordt niet door het moleculair volume, maar door de stabiliteit bepaald.

Compt. rend. **192** 416 (1931).

10.

Dat ADÈR een reeks evenwichten zou hebben waargenomen tusschen:



bij verschillende temperaturen is niet aannemelijk.

Proefschrift Delft 1931.

11.

De beschouwingen, die Mej. DE MEESTER geeft over den temperatuurinvloed op de reactieconstante, staan op een verkeerden basis.

Proefschrift Utrecht 1928, Hfdst. II, B.

12.

De bezwaren van KOLTHOFF tegen de methode van KÖSZEGI voor de bepaling van hypophosphiet zijn door dezen niet voldoende weerlegd.

Z. anal. Ch. **70** 347 (1927).

13.

Aan de waarnemingen van LEHRER, betreffende het ijzer—ijzer-nitride—waterstof—ammoniakevenwicht, bij temperaturen van 600° en hooger, mag men niet veel waarde hechten.

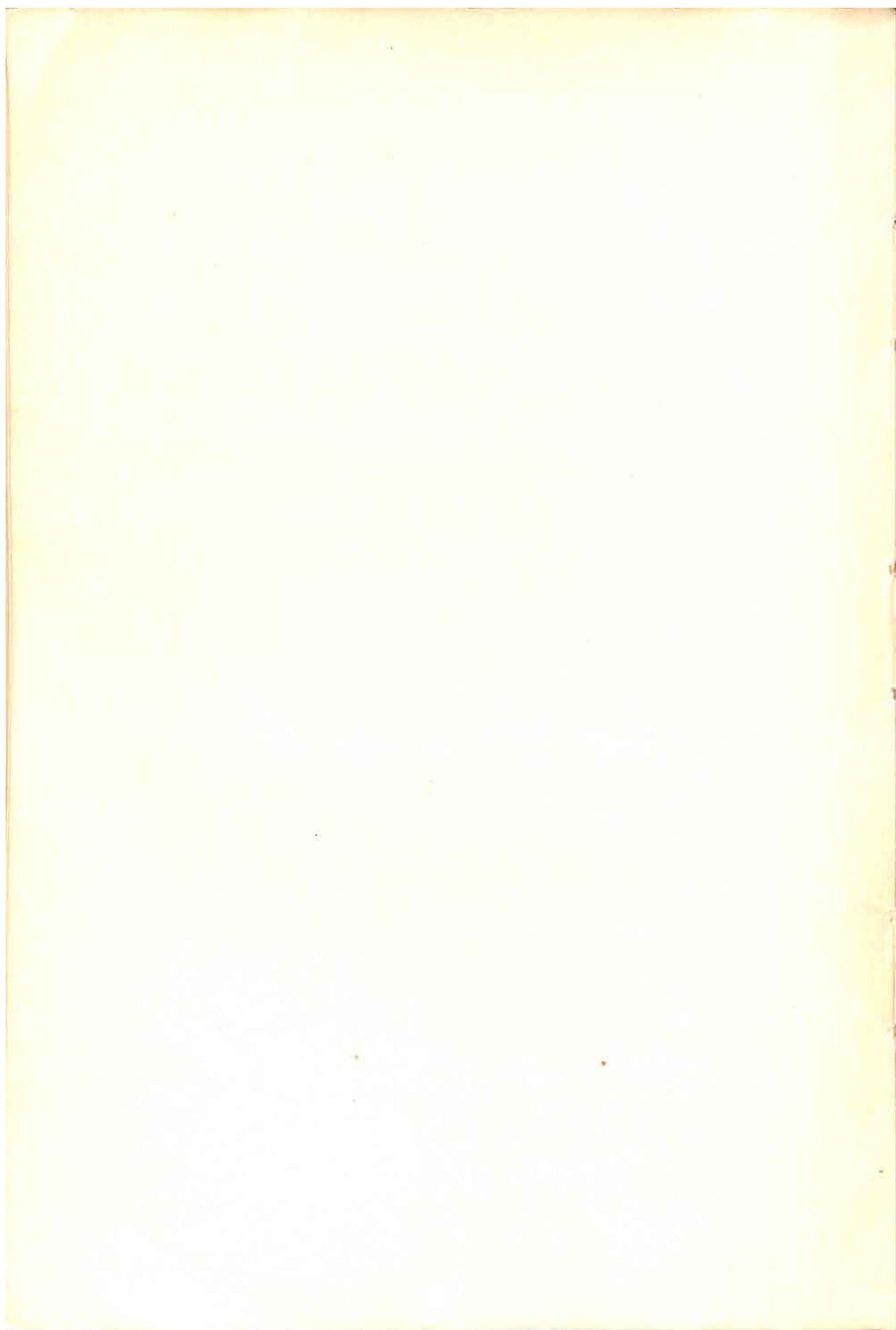
Z. Electrochem. **36** 383 (1930).

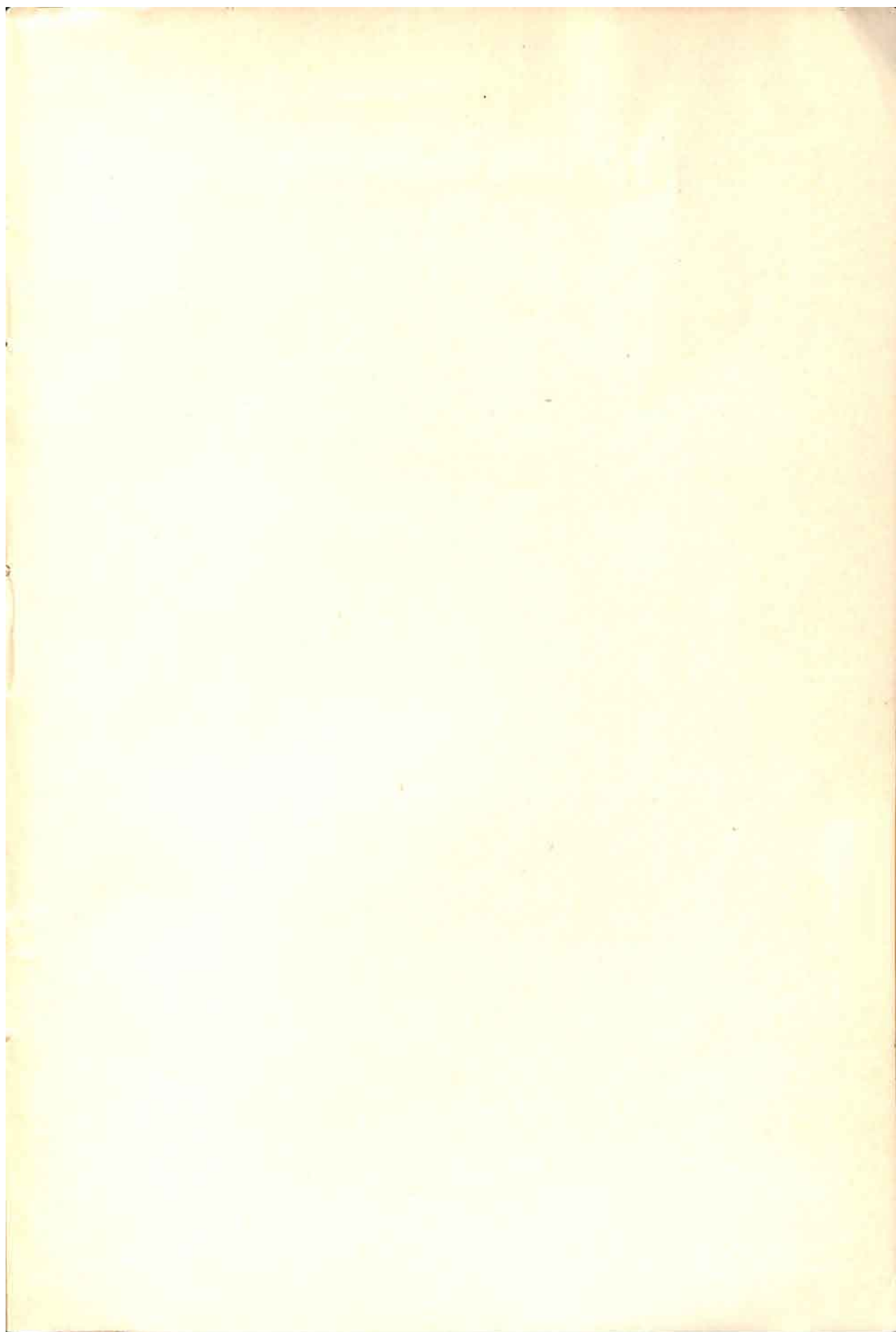
14.

De door ORLOW gegeven formule kan niet worden gezien als de oplossing voor een kinetische maat voor de agressiviteit.

Z. anorg. Chem. **191** 87 (1930).

TILLMANS en medewerkers, o. a. Z. anorg. Chem. **197** 182 (1931).





FECHA DE DEVOLUCION

El lector se obliga a devolver este libro
antes del vencimiento de préstamo señala-
do por el último sello.

--	--	--



