

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Leiden).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.

Nr. 43. Amsterdam, 24 October 1908. 5^e Jaargang.

INHOUD: Dr. W. P. A. JONKER, Het sublimeren van arsenicum. — Boek-aankondigingen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz. — Chemisch Jaarboekje 1908-'09. — Aanvullingen en verbeteringen Chem. Jaarb. 1908-'09. — Correspondentie.

Het Sublimeeren van Arsenicum.

DOOR

W. P. A. JONKER.

Wanneer een vaste stof door verwarming overgaat in een gas zonder eerst te smelten, dan wordt dit verschijnsel gewoonlijk sublimeren genoemd.

Het is volkomen te vergelijken met het verdampen en koken van een vloeistof. Teekent men den dampdruk van een vaste stof als functie van de temperatuur, dan ontstaat een lijn, die geheel en al hetzelfde verloop heeft als de dampspanningslijn van een vloeistof. En evenals een vloeistof kookt, wanneer de dampspanning gelijk geworden is aan die van de atmosfeer, evenzoo sublimeert in een dergelijk geval de vaste stof.

Het kookpunt van een vloeistof en het sublimatiepunt van een vaste stof zullen beide afhangen van den dampkringsdruk. Maar neemt men den druk konstant, dan is ook het sublimatiepunt bepaald.

Dit volgt direct uit den faseregels; is in $F = n + 2 - r$ aantal fasen $r = 2$; het aantal componenten $n = 1$, dan is het aantal vrijheidsgraden $F = 1$, dus voor den druk $p = 760$ m.M. is de sublimatie-temperatuur geen variabele meer, maar bepaald.

Maar van sublimeren spreekt men bovendien bij het verdampen van een vaste stof bij een druk lager dan 1 atmosfeer, dus bij het verschijnsel, dat bij een vloeistof verdampen wordt genoemd. Dit geeft aanleiding tot verwarring; spreekt men bij de vaste stof bij

elken druk van sublimeeren, dan moest men bij de vloeistof steeds van koken spreken.

Gaat een stof bij verwarming direct in damp over, dan spreekt men wederom van sublimeeren, ingeval die damp zich bij afkoeling weer in een vaste stof omzet; zoo spreekt men b.v. van sublimatie van zwavel. Bij onderzoek zal evenwel blijken dat men in een dergelijk geval dikwijls eigenlijk niet met een gekristalliseerden toestand, maar met een pseudo-vaste of onderkoelde vloeistof te doen heeft.

Om alle verwarring te voorkomen, zou het aanbeveling verdienen onder sublimatie alleen te verstaan: het verdampen van een vaste stof bij 1 atmosfeer druk. In dat geval kan men ook alleen van een sublimatiepunt spreken. Bij andere drukken kan men dan eenvoudig het woord „verdampen” gebruiken.

De verschillende beteekenissen van sublimeeren zullen wel oorzaak zijn van het feit, dat er zulke uiteenlopende opgaven bestaan voor het sublimatiepunt van arsenicum.

Meestal vindt men daarvoor het getal 449° — 450° . Dit is afkomstig van CONECHY ¹⁾; maar hoewel hij zelf alleen meedeelt, dat bij die temperatuur een merkbaar sublumaat ontstaat, is toch deze opgave in de literatuur overgegaan als het sublimatiepunt. Andere onderzoekers geven een veel lagere temperatuur op, b.v. ERDMANN ²⁾ 360° — 365° .

Het spreekt vanzelf dat, wanneer de laagste temperatuur bepaald wordt, waarbij As verdampt, deze afhankelijk is van den tijd. Zoo kon dan ook ZENGHELES ³⁾ aantonen, dat bij gewone temperatuur As verdampt, door in een afgesloten ruimte, waarin As aanwezig was, gedurende eenige maanden een stuk zilverblad te hangen; het bleek, dat het zilver na verloop van dien tijd As bevatte.

Nog een andere oorzaak is er, waardoor foutieve opgaven zijn ontstaan. Men verwarmt n.l. dikwijls een vaste stof in een stroom van een inert gas. Doordat we nu met 2 componenten te maken hebben, wordt het aantal vrijheidsgraden met één vermeerderd, zoodat er nu geen bepaald sublimatiepunt kan gevonden worden, maar een sublimatielijn, de meetkundige plaats van de verschillende sublimatiepunten, welke afhankelijk zijn van de hoeveelheid inert gas.

Het beloop van deze lijn kan kwantitatief berekend worden uit de formule:

¹⁾ Chem. News 41, 189 (1880).

²⁾ Z. f. anorg. Chem. 52, 437 (1902).

³⁾ Z. f. ph. Chem. 57, 92 (1906).

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{RT_0}{q} \log. (1-x)}$$

Hierin is T_0 de sublimatietemperatuur, q de sublimatiewarmte en x de hoeveelheid inert gas.

Deze formule is door VAN LAAR ¹⁾ afgeleid voor het algemeene beloop van een smeltlijn, door gelijkstelling van de thermodynamische potentialen in de fasen vloeistof-vast. Dezelfde afleiding gaat door voor de fasen vast-gasvormig.

Uit de formule volgt, dat wanneer x toeneemt, de noemer van de breuk hoe langer hoe grooter wordt, dus de waarde van T hoe langer hoe kleiner.

Zoolang $(1-x)$, dus de hoeveelheid gasvormig As, een waarneembare grootheid is, zal de sublimatietemperatuur door een inert gas onbepaald verlaagd worden.

Bij mijn onderzoek over het stelsel arseen en zwavel ²⁾, begon ik met aan te nemen, dat het sublimatiepunt van 450° juist was. Daar evenwel bleek, dat een verzadigde oplossing van As in realgar kookt bij een temperatuur van 534° , moest, volgens de theorie van de binaire mengsels, het sublimatiepunt van As hooger dan die temperatuur liggen.

De juiste sublimatietemperatuur kon heel gemakkelijk bepaald worden, door in een open buis arsenicum te verhitten en in de vaste stof een thermoëlement te plaatsen. Dit element bestond uit saamgesmolten draden van platina en een alliage van platina en iridium in moeilijk smeltbaar glas.

Aan de draden waren koperdraden gesoldeerd, die met een spiegelgalvanometer van CARPENTIER in verbinding stonden, en waardoor de thermostroom kon gemeten worden. De soldeerplaatsen werden door ijs op 0° gehouden. De galvanometer werd geijkt op de smeltpunten van tin, cadmium, zink en antimoon.

Bij het verwarmen van de buis met arsenicum bleef de uitslag van den galvanometer konstant bij een temperatuur van 616° ; eerst toen de vaste stof verdampt was, steeg de temperatuur weer.

Het sublimatiepunt (bij één atmosfeer druk) van arsenicum is dus 616° .

Goes, Sept. 1908.

1) Verslag Kon. Akad. Jan. 1903, pag. 480.

2) Dissertatie Leiden 1908.

Boekaankondigingen.

Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrien,
Band I: Laboratoriumsbuch für den Eisenhüttenchemiker, von MAX
ORTHEY, Halle a. S., WILHELM KNAPP, 1907, 49 p.p., M. 1.80.

De verschijning van deze reeks laboratoriumboeken voldoet zeer zeker in een bestaande behoefte. Het voor ons liggende werkje van de hand van MAX ORTHEY, die verleden jaar een boek over „Die Eisenhütten-Chemie” in het licht deed zien, maakt den indruk zich geheel aan de praktijk aan te sluiten. Niet alleen worden de ijzererts-, ruwijzer- en slakkenanalyses behandeld; ook het onderzoek van de toeslagen, brandstoffen, vuurvaste producten en gassen wordt besproken. De schrijver deelt mede, dat hij slechts beproefde methoden vermeldde, die snel en toch voldoende nauwkeurig werken toelaten.

* *

Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrien,
Bd. II: Laboratoriumsbuch für den Metallhüttenchemiker von Dipl.
Ing. H. NISSENSON und Dr. W. POHL, Halle a. S., WILHELM KNAPP,
1907, 86 p.p., M. 3.—.

Ook dit is weer een werkje, dat zijn weg, ook in Universiteitslaboratoria, wel zal vinden. De kwalitatieve en kwantitatieve scheiding en bepaling van een 17-tal metalen, benevens arseen en antimoon, in ertsen of alliages wordt behandeld, en wel in overeenstemming met de eischen der praktijk. De beschrijvingen zijn kort maar duidelijk.

* *

Thermoelemente und Thermosäulen, ihre Herstellung und Anwendung, von Prof. Dr. FRANZ PETERS, Dozent an der königlichen Bergakademie zu Berlin; mit 192 in den Text gedruckten Abbildungen;
WILHELM KNAPP, Halle a. S., 1908, 184 p.p., M. 10.—.

Dit boek, verschenen als Bd. XXX van de „Monographien über angewandte Elektrochemie”, geeft een samenvattend overzicht van de thermo-elementen en de uit hen samengestelde thermo-zuilen. Een korter overzicht was reeds opgenomen in het eerste deel van schrijvers „Angewandte Elektrochemie” (1896), terwijl praktisch alles, wat over dit onderwerp sedert 1900 verscheen, te vinden is in het „Centralblatt für Accumulatoren Technik und verwandte Gebiete”. Toch heeft hij zeker velen aan zich verplicht door deze monografie.

Na een inleiding over thermo-stroomen, wordt het samenstellen van thermo-elementen behandeld en wel 1°. uit één metaal; 2°. uit twee metalen (of metalloïden) of legeringen (electroden van aluminium, antimoonlegeringen, cerium- en zirkoonmetalen, metalen der chroomgroep, ijzer, koper, nikkel en nikkellegeringen, platina, silicium, telluur, bismuth, zink; 3°. uit andere stoffen (zwavelkoper, zwavellood, zwavelijzer en andere sulfiden, bruinsteen, fosphiden, arseniden, boride, siliciden, seleniden, telluriden, kool, enz.).

Vervolgens komt de vervaardiging der elementen en het samenvoegen tot zuilen uitvoerig ter sprake en ten slotte de toepassingen (waarbij men

o.a. een literatuur-overzicht aantreft betreffende het meten van hooge temperaturen met thermo-elementen).

* * *

Die Bedeutung der Lehre von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit für die angewandte Chemie, von Privatdozent Dr. JULIUS MEYER, Assistent am Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München; Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., 1908, 64 p.p.

Deze brochure heeft haar ontstaan te danken aan een aantal voordrachten door den schrijver te München in den „Verein für Naturkunde” en den „Polytechnischer Verein” gehouden. Zij is als „populair-wetenschappelijk” bedoeld, vermeldt tal van meer of minder bekende voorbeelden en is vlot geschreven.

* * *

Beknopt leerboek der scheikunde door P. VAN HOEK (behoorende tot de „Geïllustreerde Land- en Tuinbouwbibliotheek”), tweede deel, tweede druk, Groningen, J. B. WOLTERS, 1908, 180 blz., 31 fig., f0.90.

Bij het bewerken van dezen tweeden druk is door den schrijver o.a. gebruik gemaakt van opmerkingen, ontvangen van deskundige chemische zijde. Gebruikt onder chemische leiding, zal het wel aan het doel beantwoorden, dat de schrijver zich heeft gesteld. Voor zelfonderricht lijkt het ons minder geschikt; daarvoor is het te beknopt en deze beknoptheid kan tot onjuiste opvattingen leiden. Zoo vindt men bijv. bij het kwalitatief onderzoek kortweg opgemerkt: „Calciumzouten zijn kleurloos. Magnesiumzouten zijn kleurloos. Kalium-, natrium- en ammoniumzouten zijn kleurloos.” Hier en elders heeft het streven naar beknoptheid den schrijver parten gespeeld.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Lid:

Dr. K. H. MERTENS, Nyhoffstraat 2, Nijmegen.

Adresveranderingen:

J. B. DE GROOT, technoloog aan de oliefabriek U. Twynstra, te Franeker (p/a. Mej. POSTHUMUS, Kanaalweg).

Dr. C. M. VAN MARLE, verbonden aan de firma M. SAVRY & ZOON, te Haarlem, fabriek van standolie en vernissen; persoonlijk adres: „Onder de Beuken”, Aerdenhout bij Zandvoort.

H. BAUCKE, Ch. I., *Secretaris*,
Amsterdam, Da Costakade 104.

Personalialia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Prof. Dr. N. SCHOORL, benoemd hoogleeraar in de faculteit der wis- en natuurkunde aan de Universiteit te Utrecht, zal 2 November zijn ambt aanvaarden met een redevoering in het groot-auditorium der hoogeschool

* * *

De Heer F. STEENSMA, arts, benoemd tot lector in de chemische diagnostiek, heeft zijn ambt aanvaard met het houden eener openbare les op Maandag 19 October te 3¹/₄ uur, in het groot-auditorium van het universiteitsgebouw te Utrecht.

* * *

De Heer Dr. P. C. E. MEERUM TERWOGT werd voor vast benoemd als leeraar in de scheikunde aan het gymnasium te Alkmaar. Tot dusver was de Heer MEERUM TERWOGT aldaar tijdelijk werkzaam.

* * *

Door Mej. A. GILTAY is met ingang van 1 November e.k. eervol ontslag aangevraagd uit hare betrekking van assistente aan de pharmaceutisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium aan de Universiteit van Amsterdam.

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het candidaatsexamen scheikunde de Heer J. W. J. J. JACOBS.

Bij Kon. Besl. is, met ingang van 21 November 1908, aan den Heer B. H. VAN RUIJVEN, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend als leeraar aan de Rijks H.B.S. te Heerenveen.


Het Genootschap ter bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam heeft den 17^{den} dezer de gouden medaille van het Genootschap toegekend aan Prof. J. D. v. D. WAALS en Prof. H. KAMERLINGH ONNES voor hun werk in verband met de vloeibaarmaking van het helium. Het aandeel van eerstgenoemde daarin was, zooals bekend is, alleen van theoretischen aard. Den invloed, die beiden op elkaars werk hebben uitgeoefend, vindt men duidelijk uitgesproken in het „Gedenkboek aangeboden aan H. KAMERLINGH ONNES op 10 Juli 1904” (Leiden, EDUARD IJDO, 1904).

Evenals verleden jaar is ook voor den cursus 1908/9 vergunning verleend aan de Sociaal-Technische Vereeniging van Demokratische Ingenieurs en Architecten tot het doen houden van een reeks voorlezingen (als bedoeld in art. 183 der Hooger Onderwijswet) over de sociale en technische Hygiëne aan de Technische Hoogeschool te Delft. Ook ditmaal heeft zich daartoe de Heer L. HEIJERMANS, arts te Amsterdam, welwillend beschikbaar gesteld. Het eerste college is gehouden op Donderdag 15 Oct., des avonds ten 7 ure.

Door de Heeren Dr. W. F. PROOST, scheikundige, en P. H. PROOST, particulier te Amsterdam, is opgericht de „Naamlooze Vennootschap chemisch-technische Handelsmaatschappij te Amsterdam”. Maatsch. kapitaal f100000 in 100 aandeelen, geplaatst 25 aandeelen bij elk der oprichters. De vennootschap heeft ten doel het exploiteeren van chemische en technisch-chemische procédés, het drijven van handel in chemische producten, een en ander in den ruimsten zin, en het verrichten van zoodanige handelingen, als met de exploitatie en dien handel in een onmiddellijk verband staat.

De statuten der N. V. zijn opgenomen als bijvoegsel tot de St.Crt. van 3 Oct.

Chemisch Jaarboekje 1908—'09.

 Allen chemici, die dit boekje ter hand nemen, wordt beleefd, doch dringend verzocht, in de adreslijsten te willen nazien, of hun naam, hun adres en hun ambt of betrekking volledig daarin zijn vermeld. Voor een opgaaf van het ontbrekende houdt de redactie zich zeer aanbevolen.

Aanvullingen en verbeteringen Chem. Jaarb. 1908—'09.

Blz. 174 achter „Suikerindustrie (De)” is een der twee *Mu's* te vervangen door *T*.

Blz. 318 toe te voegen: de Coöperatieve Gist- en Spiritusfabriek te Bergen op Zoom.

Correspondentie.

Daar de afleveringen, in de eerste negen maanden van dezen jaargang verschenen, den normalen omvang van 39×16 blz. belangrijk deden overschrijden, zullen in de laatste 3 maanden verscheidene afleveringen van kleinen omvang het licht zien.