



De metastabiliteit van stoffen als gevolg van dispersie

<https://hdl.handle.net/1874/308729>

A. qu. 192, 1932.

DE METASTABILITEIT VAN
STOFFEN ALS GEVOLG
VAN DISPERSIE

Diss.
Utrecht
1932

H. GOEDHART

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

DE METASTABILITEIT VAN
STOFFEN ALS ONTOEGANG VAN
ENERGIE

DE METASTABILITEIT VAN STOFFEN ALS GEVOLG VAN DISPERSIE

PROEFSCHRIFT

TER VERRIJPIJNG VAN DEN GRAD VAN
DE METASTABILITEIT VAN
STOFFEN ALS GEVOLG VAN
DISPERSIE

DOOR
HERMAN COEDHART
GEBOREN EN AMSTERDAM

HERMAN COEDHART
GEBOREN EN AMSTERDAM

DRUCKER J. VAN ROESTEN — UTRECHT — 1937

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT

DE METASTABILITEIT VAN STOFFEN ALS GEVOLG VAN DISPERSIE

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
Dr. L. S. ORNSTEIN, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG
25 JANUARI 1932, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

HERMAN GOEDHART

GEBOREN TE ARNHEM

DRUKKERIJ J. VAN BOEKHOVEN — UTRECHT — 1932

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Bij het verschijven van dit geschrift is het mij een
blijde mijn hartelijken dank te betuygen aan allen, die
het mijne voortzettingen van mijnne hebben bijgedragen.
Hierbij wend ik mij in de eerste plaats tot U, Hoog-
wonderde Lieve, Hoogwonderde Prinses.

Uw brieven van 14, dat het mij niet mogelijk is, de ge-
nevens van dankbaarheid, die mij jegens U, vertallen,
in enkele woorden weer te geven. Dit zij het getuise, dat
mij heel doordringen van de goede waarde van het goed
uitgevoerd experiment.

De afdrone wijer, waarvan het van het eerste bij het
laatste openlijk met het wel en niet van mijnne onderzoek
aankomst. Uw dankbaarheid streekt bij het onderzoek
van verkregen resultaten en het uitbreiden van mijnne
proeven, dit alles heeft het laatste gedeelte van mijnne studie-
tijd overvrijgesteld gemaakt.

Gehoeft en al wederom is de kwalificatie van mijnne
eijner overgang, die het verken van de handeling van
„wetenschappelijke proeven“ aanduidt.

Van alles, wat ik te verstaan heb over, wordt met
U, als met Hoogwonderde Lieve het onderzoek, het is niet
dat het de grootste dankbaarheid overvloedig.

Hoogwonderde Kintje. Uw college is P. Kintje en
K. Kintje. U is een van de meest en de meest
aankomst in de eerste plaats; zij worden in de eerste
plaats van mijnne voortzettingen van mijnne
UW dankbaar mijnne spreken heel dankbaar.

Hoogwonderde Kintje. U is een van de meest en de meest
UW dankbaar mijnne spreken heel dankbaar.

AAN MIJN OUDERS
AAN MIJN AANSTAANDE VROUW

Bij het verschijnen van dit proefschrift is het mij een behoefte mijn hartelijken dank te betuigen aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

Hierbij wend ik mij in de eerste plaats tot U, Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte Promotor.

Ten volle beseft ik, dat het mij niet mogelijk is, de gevoelens van dankbaarheid, die mij jegens U vervullen, in enkele woorden weer te geven. Gij zijt het geweest, die mij hebt doordrongen van de groote waarde van het goed uitgevoerd experiment.

De zeldzame wijze, waarop Gij van het eerste tot het laatste oogenblik met het wel en wee van mijn onderzoek medeleefdet, Uw dagelijksche steun bij het interpreteren van verkregen resultaten en het ontwerpen van nieuwe proeven, dit alles heeft het laatste gedeelte van mijn studietijd onvergetelijk gemaakt.

Geheel en al onderschrijf ik de qualificatie van eenige mijner voorgangers, die het werken onder Uw leiding een „wetenschappelijk genoegens” noemden.

Aan alles, wat ik in persoonlijken omgang, zoowel met U, als met Mevrouw COHEN heb ondervonden, zal ik niet dan met de grootste dankbaarheid terugdenken.

Hooggeleerde KRUYT, Uw colleges in Phasenleer en Kolloïdchemie zijn voor mij meer dan een voortreffelijk onderricht in die vakken geweest; zij vormen een belangrijk gedeelte van mijn natuurwetenschappelijke opvoeding.

Wil daarvoor mijn oprechten dank aanvaarden.

Hooggeleerde RUZICKA, U ben ik zeer erkentelijk voor Uw theoretisch en practisch onderwijs in de Organische Chemie.

Doch ook Uw lessen, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, zullen mij in aangename herinnering blijven.

Hooggeleerde RUTTEN, door de hulp en gastvrijheid, in Uw Laboratorium ondervonden bij de uitvoering van een kristallographisch onderzoek, gevoel ik mij zeer aan U verplicht.

Hooggeleerde SCHOORL, Uw groote hulpvaardigheid, mij bij de bewerking van dit proefschrift betoond, stel ik op zeer hoogen prijs.

Zeergeleerde MOESVELD, Uw scherpe kritiek heeft mij dikwijls voor overijld oordeelen behoed. Vooral ook door de prettige wijze, waarop Gij steeds bereid waart, mij met Uw raad terzijde te staan, ben ik U zeer veel dank verschuldigd.

Uw voortdurende steun en voorlichting, Zeergeleerde KOLKMEIJER, zijn mij van onschatbaar voordeel geweest. Aan Uw vriendschappelijken omgang behoud ik de prettigste herinnering.

Ten slotte betuig ik mijn hartelijken dank aan het personeel van het VAN 'T HOFF-Laboratorium voor de groote medewerking, die ik steeds heb ondervonden.

INHOUD

INLEIDING.		Blz.
DOEL VAN HET ONDERZOEK	1	
HOOFDSTUK I.		
OUDERE OPLOSBAARHEIDSBEPALINGEN VAN SALICYLZUUR ..	4	
HOOFDSTUK II.		
EIGEN OPLOSBAARHEIDSBEPALINGEN.		
A. Algemeene opmerkingen	10	
B. Analyse der verzadigde oplossingen	12	
C. De gebruikte stoffen	13	
D. Onderzoek naar de Nauwkeurigheid onzer Bepalingen..	15	
E. Gang en Berekening eener Proef	15	
HOOFDSTUK III.		
EERSTE OPLOSBAARHEIDSBEPALINGEN. CONCLUSIES	17	
HOOFDSTUK IV.		
HET „METASTABIELE” EN HET „STABIELE” SALICYLZUUR.		
A. Bepaling van de oplosbaarheid van het zuur: „KAHL- BAUM für kalorimetrische Bestimmungen”	22	
B. Bepaling van de oplosbaarheid van het „gestabiliseerde” zuur: „KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen”	24	

	Blz.
C. De chemische Zuiverheid van het door ons gebruikte Salicylzuur	26
D. Oplosbaarheidsbepalingen bij 0°.0 C.	26
E. Stabilisatie door verhitting	28
F. Polymorphie of verschil in Dispersie?	29

HOOFDSTUK V

ONDERZOEK VAN ANDERE SALICYLZUUR-PRAEPARATEN	31
--	----

HOOFDSTUK VI.

DE OPLOSBAARHEID VAN OMGEKRISTALLISEERD SALICYLZUUR.

A. Salicylzuur uit Water omgekristalliseerd	37
B. Salicylzuur uit eenige organische oplosmiddelen omgekristalliseerd	40

HOOFDSTUK VII.

HET BEREIDEN VAN METASTABIEL SALICYLZUUR	43
--	----

HOOFDSTUK VIII.

DE OPLOSBAARHEDEN VAN GESUBLIMEERD SALICYLZUUR.

A. Het praeparaat „KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen”	49
B. Het praeparaat „X”	51
C. Het praeparaat „Usines du Rhône”	52
D. Sublimatie tegen een glaswand bij zeer lage Temperatuur (vloeibare lucht)	54
E. Stabilisatie van metastabiel Salicylzuur, dat door Sublimatie was bereid	56
F. De Sublimatie van omgekristalliseerd Salicylzuur	57
G. De onbekende Verontreiniging van „KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen” is niet Para-oxybenzoëzuur	59

H. Sublimatieproeven, waarbij de damp minder sterk werd „abgeschreckt”	Blz. 61
I. Conclusies	62

HOOFDSTUK IX.

RÖNTGENOGRAPHISCH ONDERZOEK	65
-----------------------------------	----

HOOFDSTUK X.

„TIJDELIJKE” EN „BLIJVENDE OPLOSBAARHEID”	76
---	----

HOOFDSTUK XI.

SALICYLZUUR ALS STANDAARDSTOF IN DE CALORIMETRIE ..	77
---	----

SAMENVATTING	79
--------------------	----

INLEIDING.

DOEL VAN HET ONDERZOEK.

Ongeveer zes jaar geleden begonnen ERNST COHEN en W. J. D. VAN DOBBENBURGH ¹⁾ een onderzoek, dat ten doel had de stabiliteitsbetrekkingen tusschen de verschillende modificaties van salicylzuur aan het licht te brengen.

Tijdens dit onderzoek kwamen zij echter in aanraking met zoo merkwaardige verschijnsels, dat zij de uitvoering van hun oorspronkelijk plan voorloopig staakten, ten einde die nieuwe verschijnsels quantitatief te bestudeeren (n.l. den invloed van uiterst geringe sporen water op oplossingsevenwichten).

In de literatuur treft men slechts enkele korte aanwijzingen aan, die doen vermoeden, dat salicylzuur in meer dan één modificatie kan optreden. De onderzoekingen, gedurende de laatste twintig jaren door ERNST COHEN en zijn medewerkers uitgevoerd, rechtvaardigen echter de meening, dat, in aansluiting aan deze korte aanwijzingen, bij nauwkeurig onderzoek inderdaad zou blijken, dat ook salicylzuur polymorph is, en zich dikwijls, zoo niet altijd, als metastabiel mengsel in onze handen bevindt.

Mocht dit inderdaad het geval zijn, dan zou hieraan een bijzondere beteekenis toegekend moeten worden,

¹⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **34**, 518 (1925); Proc. Acad. Sci. Amsterdam **28**, 702 (1925); Z. physik. Chem. **118**, 37 (1925).

omdat in de laatste jaren het gebruik van salicylzuur als (secundaire) standaardstof bij het ijken van calorimetrische systemen, in het bijzonder wanneer het om de bepaling van verbrandingswarmten gaat, is aanbevolen ¹⁾.

Om deze reden hebben in den laatsten tijd verschillende onderzoekers zich met de nauwkeurige bepaling van de verbrandingswarmte van salicylzuur bezig gehouden.

De boven vermelde korte aanwijzingen, die polymorphie van salicylzuur doen vermoeden, zijn de volgende:

1e. A. H. RICHARD MÜLLER ²⁾ schreef (1914) in zijn verhandeling: „Ueber total instabile Formen”: „Bei der Salizylsäure ist die instabile Form stets nur für einen Augenblick sichtbar und wird sofort von der stabilen Form vernichtet.”

2e. Bij een microscopisch onderzoek van 550 organische praeparaten uit de verzameling van het Universiteitslaboratorium te Marburg constateerden SCHAUM, SCHAEILING en KLAUSING ³⁾ bij salicylzuur monotropie en dimorphie.

3e. Weliswaar kunnen vele van de tot heden verrichte oplosbaarheidsbepalingen van salicylzuur in water bij bepaalde temperatuur den toets der kritiek niet doorstaan, toch zijn de verschillen tusschen de gevonden waarden ook in de met voldoende voorzorgsmaatregelen uitgevoerde bepalingen zóó groot, dat deze het bestaan van verschillende „Bodenkörper” bij dezelfde temperatuur doen vermoeden.

¹⁾ P. E. VERKADE en J. COOPS Jr., Rec.trav.chim. **43**, 561 (1924).

²⁾ Z. physik. Chem. **86**, 177 (1914), speciaal blz. 233.

³⁾ Ann. **411**, 161 (1916).

Wij stelden ons nu ten doel door eigen, zoo nauwkeurig mogelijk uitgevoerde, metingen der oplosbaarheid een eventueele polymorphie van salicylzuur op te sporen.

Daar de resultaten, langs dien weg verkregen, nog verschillende mogelijkheden open lieten, trachtten wij langs röntgenographischen weg een beslissing te verkrijgen, hetgeen ons, gelijk zal blijken, inderdaad is gelukt.

Daarbij kregen wij tevens aanwijzingen voor het bestaan van een tot dusverre niet bekende werking van röntgenstralen, welke, zooals nader zal worden uiteengezet, bij het onderzoek van metastabiele toestanden een belangrijke rol kan spelen.

HOOFDSTUK I.

OUDERE OPLOSBAARHEIDSBEPALINGEN VAN SALICYLZUUR.

De temperatuur, bij welke wij onze nader te beschrijven oplosbaarheidsbepalingen uitvoerden, was 25°.00 C.

In Tabel 1 zijn de oudere bij die temperatuur verkregen resultaten samengevat.

BOURGOIN beperkt de beschrijving van de techniek zijner oplosbaarheidsbepalingen tot de volgende mededeelingen:

„J'ai pris les précautions les plus minutieuses pour me mettre à l'abri de toute cause d'erreur. Les dissolutions saturées ont été filtrées sur du papier dit rapide, et reçues dans un flacon exactement taré, bouché à l'émeri, de manière à éviter toute évaporation.

La quantité d'acide dissoute a été déterminée à l'aide d'une dissolution étendue d'eau de baryte.”

Tenslotte deelt hij nog mede, een „acide de synthèse très-pur” gebruikt te hebben.

BOURGOIN schrijft de veel lagere waarde, die onderzoekers vóór hem vinden, toe, aan de moeilijke bevochtiging van salicylzuur door water, een verschijnsel, waarvan wij bij onze oplosbaarheidsbepalingen nooit eenig nadeel hebben ondervonden. (Zie blz. 19).

Fig. 1 geeft de oplosbaarheidskromme van salicylzuur, zooals die door BOURGOIN is gevonden. Gelijk men ziet, treedt bij B een plotselinge verandering in den temperatuurcoëfficiënt der oplosbaarheid in, hetgeen volgens BOURGOIN aan het optreden van een andere modificatie moet worden toegeschreven: „par suite sans doute de quelque modification physique survenue dans la molécule

TABEL I.

Oplosbaarheid van Salicylzuur in Water
(gr. in 100 gr. water) bij 25°.00 C.

Naam van den Onderzoeker	gr. salicylzuur in 100 gr. water	Opmerkingen
BOURGOIN ¹⁾ (1879)	0.325	direct gevonden
PAUL ²⁾ (1894)	0.2261	” ”
WALKER en WOOD ³⁾ (1898)	0.224	uit een interpolatieformule berekend.
HOFFMANN en LANGBECK ⁴⁾ (1905)	0.2211	direct gevonden
	(temp. 24°.9 C.)	
RIKEN ⁵⁾	0.2223	” ”
KARPLUS ⁶⁾ (1907)	0.2219	” ”
SAVORRO ⁷⁾ (1912)	0.248	” ”
BAILEY ⁸⁾ (1925)	0.222	uit een interpolatieformule berekend.
MIYAKE ⁹⁾ (1931)	0.2219	direct gevonden

¹⁾ Ann. chim. phys. (5) **15**, 161 (1878); Bull. Soc. Chim. **31** (1), 53 (1879).

²⁾ Z. physik. Chem. **14**, 105 (1894).

³⁾ J. Chem. Soc. **73** (II), 618 (1898).

⁴⁾ Z. physik. Chem. **51**, 385 (1905).

⁵⁾ Niet gedrukte dissertatie, Berlin, zonder jaartal.

⁶⁾ Dissertatie Berlin (1907).

⁷⁾ Atti Accad. Sci. Torino **48**, 948 (1913).

⁸⁾ J. Chem. Soc. **127** (II), 1915 (1925).

⁹⁾ Memoirs of the College of Engineering, Kyushu Imperial University, Vol. **6**, No. 1 (1931).

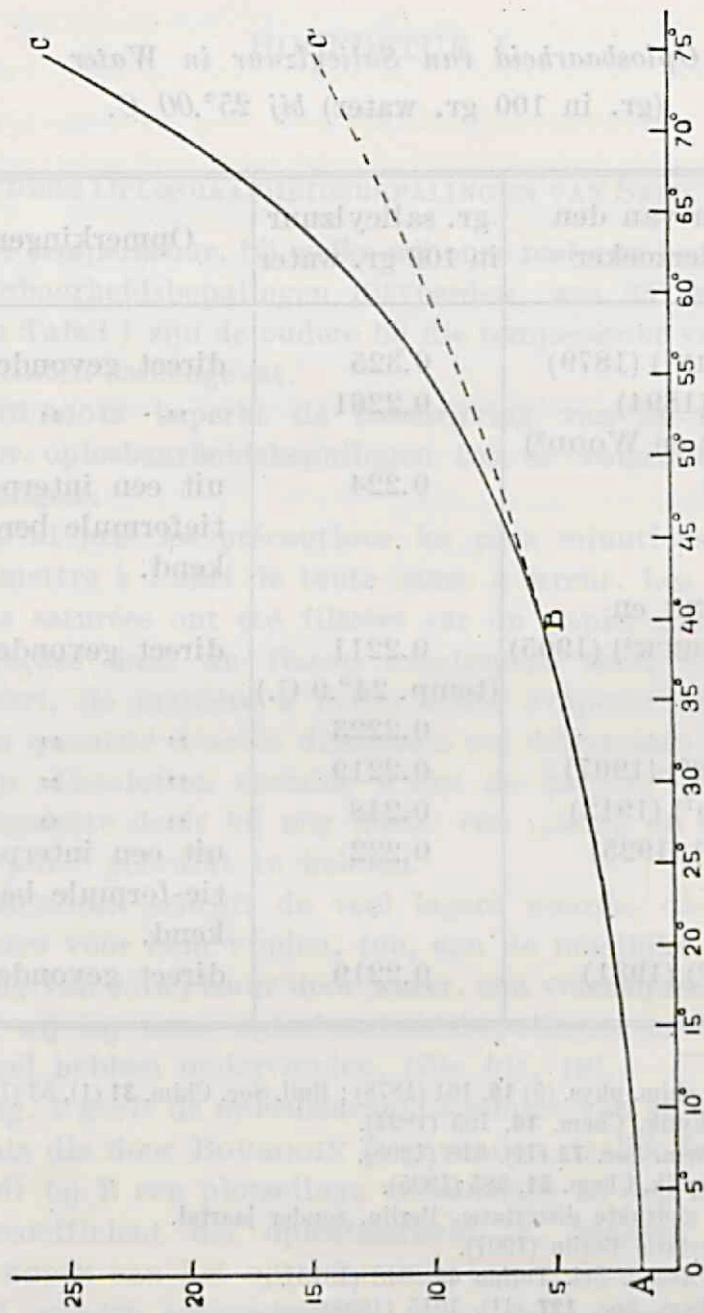


Fig. 1.

A B C — oplosbaarheidskromme van salicylzuur; A B — parabool; B C — vervolg van de parabool.

sous l'influence du calorique, elle (la courbe) change de nature."

BOURGOIN's cijfers zijn alle ongeveer 50 % hooger dan die van alle andere onderzoekers.

WALKER en WOOD ¹⁾, het onderzoek van BOURGOIN besprekend, schrijven: "An examination of BOURGOIN's paper shows no source of error. But in consideration of the fact that his values for the solubility differ, not only from ours, but from those of all other observers, we are forced to conclude that his numbers are affected by some error in a constant ratio. The only probable assumption to make is, that he did not work with pure salicylic acid at all, although he states that the acid he employed was a very pure synthetic acid; the solubilities of the other isomerides are greater than the solubility of salicylic acid, and the para-acid was a likely impurity in a salicylic acid, prepared synthetically twenty years ago. If, therefore, BOURGOIN's acid contained para-hydroxybenzoic acid as an impurity, it would give numbers for the solubility in excess of those obtained for pure salicylic acid; the excess of 50 per cent is, however, almost too great and too constant to be explicable in this way."

PAUL ²⁾ heeft in zijn studie „Ueber fraktionierte Fällung" oplosbaarheidsbepalingen van eenige organische zuren, waaronder salicylzuur, uitgevoerd. Ook hij is zeer spaarzaam in mededeelingen over de techniek van zijne metingen. „Zu diesem Zwecke beschickte ich Glasflaschen mit Wasser und überschüssiger Säure und liess sie im Thermostaten bei 25° so lange rotieren, bis durch Titrieren keine weitere Aciditätszunahme nachgewiesen werden konnte."

¹⁾ J. Chem. Soc. **73** (II), 618 (1898).

²⁾ Z. physik. Chem. **14**, 105 (1894).

Hij heeft ook bepalingen uitgevoerd, waarbij hij „van de andere zijde”, dus van de oververzadigde oplossing uit, tot den evenwichtstoestand kwam. Hierbij werd gevonden „die unerwartete Erscheinung, dass die Lösungen mit grosser Zähigkeit übersättigt blieben.” Bij salicylzuur was na 8 dagen schudden (steeds met „Bodenkörper”) het evenwicht nog niet bereikt. Bij onze oplosbaarheidsbepalingen „van de andere zijde” hebben wij nooit iets dergelijks geconstateerd.

Of bij PAUL de verschijnsels, die in de volgende hoofdstukken uitvoerig zullen worden besproken, een rol hebben gespeeld, kan, door het ontbreken van gegevens over de voorgeschiedenis der door hem gebruikte praeparaten, thans niet meer worden vastgesteld.

Betreffende de bepalingen der andere onderzoekers kunnen wij met enkele woorden volstaan.

WALKER en WOOD ¹⁾ voerden bepalingen uit met een zuiver zuur, bereikten het evenwicht van twee zijden, bepaalden evenals anderen de concentratie der verzadigde oplossing door titratie met een verdunde barytoplossing en gebruikten als indicator congo-rood, dat, zooals zij mededeelden, “yielded excellent results; this indicator changes colour sharply when the carboxyl group is neutralized and remains quite unaffected by the presence of the phenolic hydroxyl group.”

Bij enkele titraties, die wij met congo-rood als indicator verrichtten, konden wij echter geen bevredigende resultaten verkrijgen.

HOFFMANN en LANGBECK ²⁾, KARPLUS ³⁾ en MIYAKE ⁴⁾ hebben nauwkeurige bepalingen uitgevoerd, gingen op

¹⁾ J. Chem. Soc. **73** (II), 618 (1898).

²⁾ Z. physik. Chem. **51**, 385 (1905).

³⁾ Dissertatie Berlin (1907).

⁴⁾ Memoirs of the College of Engineering, Kyushu Imperial University, Vol. **6**, No. 1 (1931).

ongeveer dezelfde wijze te werk, titreerden met phenolphthaleïne als indicator, en vonden goed overeenstemmende uitkomsten, die uitstekend bij onze waarnemingen aansluiten.

Mej. SAVORRO ¹⁾ vindt eenige knikken in de oplosbaarheidscurve van salicylzuur, die niet correspondeeren met een of andere phase-verandering.

De oplosbaarheid, die zij vindt bij 25° (0.248), is zonder eenigen twijfel te hoog. Waarschijnlijk zijn hare te hooge waarden te wijten aan de gevolgde analyse-methode: voor het titreeren der verzadigde oplossing gebruikte zij 3.5 cc. $\frac{1}{10}$ N. NaOH-oplossing.

Dat een dergelijke analyse-methode (gebruiken van een geringe hoeveelheid van een geconcentreerde titer-vloeistof) groote nauwkeurigheid niet toelaat, ligt voor de hand.

Het is wel opmerkelijk, dat zij scherpe kritiek oefent op BOURGOIN's wijze van werken, terwijl haar eigen uitkomsten het gemiddelde zijn van telkens twee bepalingen, die onderling soms meer dan 8% uiteenloopen.

BAILEY's ²⁾ resultaten komen met die van HOFFMANN en LANGBECK en tevens met die van KARPLUS en die van MIYAKE overeen.

In verband met het zooeven medegedeelde stelden wij ons allereerst ten doel de oorzaak te vinden voor de zoo groote verschillen tusschen de gevonden waarden der oplosbaarheid van salicylzuur bij gegeven temperatuur.

¹⁾ Atti Accad. Sci. Torino **48**, 948 (1913).

²⁾ J. Chem. Soc. **127** (II) 1951 (1925).

HOOFDSTUK II.

EIGEN OPLOSBAARHEIDSBEPALINGEN.

A. *Algemeene opmerkingen.*

Het salicylzuur schudden wij met water in fleschjes, (inhoud ± 50 cc.), die te voren met een stoomstraal waren behandeld. Nadat de vaste stof en het oplosmiddel daarin

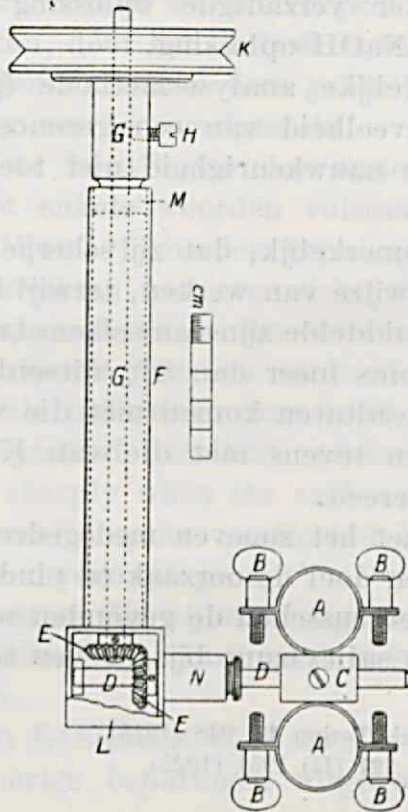


Fig. 2.

waren gebracht, sloot men ze met een gummistopje en plaatste ze in het acatène-schudapparaat (Fig. 2), be-

schreven door ERNST COHEN en H. R. BRUINS ¹⁾. In den thermostaat, waarin dit toestel was geplaatst, bevond zich steeds een thermometer volgens BECKMANN, in $\frac{1}{100}$ graden verdeeld, die vergeleken was met een instrument (in $\frac{1}{10}$ graden verdeeld), dat door de Physikalisch-

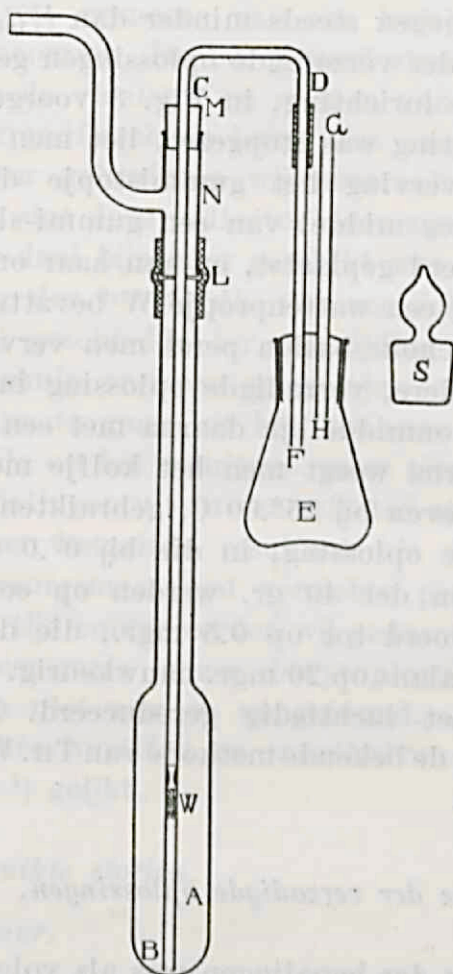


Fig. 3.

Technische Reichsanstalt te Charlottenburg was gecontroleerd. De temperatuurregeling geschiedde met behulp

¹⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 25, 1277 (1917); ook Z. physik. Chem. 93, 43 (1918).

van een regulator volgens OSTWALD (inhoud van het reservoir ± 500 cc.), dien wij met tetrachlooraethaan vulden ¹⁾).

De temperatuurschommelingen van het water in den thermostaat gedurende de bereiding der verzadigde oplossingen bedroegen steeds minder dan $1/100$ graad.

Het tappen der verzadigde oplossingen geschiedde met behulp van de inrichting, in Fig. 3 voorgesteld. Nadat de schudinrichting was stopgezet, liet men de vaste stof bezinken en verving het gummistopje door de buis BCDF, die door middel van een gummi-slangetje L op het fleschje werd geplaatst, en aan haar onderzijde vóór de vernauwing een wattenpropje W bevatte. Met behulp van een caoutchouc-ballon perst men vervolgens de gefiltreerde, heldere, verzadigde oplossing in het gewogen kolfje E, dat onmiddellijk daarna met een stop S wordt gesloten. Daarna weegt men het kolfje met inhoud.

In onze proeven bij $25^{\circ}.00$ C. gebruikten wij ± 40 gr. der verzadigde oplossing, in die bij $0^{\circ}.0$ C. ± 100 gr.

De wegingen der 40 gr. werden op een balans van BUNGE uitgevoerd tot op 0.5 mgr., die der 100 gr. op een grootere balans op 20 mgr. nauwkeurig. Alle wegingen werden op het luchtledig gereduceerd. De gewichten waren volgens de bekende methode van TH. W. RICHARDS ²⁾ gecontroleerd.

B. *Analyse der verzadigde oplossingen.*

De techniek der bepalingen was als volgt : Na weging der verzadigde oplossing in het kolfje E, dat met de stop S was gesloten, bepaalden wij de hoeveelheid opgelost salicylzuur door titratie. Hiervoor maakten wij ge-

¹⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **34**, 377 (1925): speciaal § 6.

²⁾ Z. physik. Chem. **33**, 605 (1900).

bruik van een op barnsteen- en adipinezuur ¹⁾ nauwkeurig gestelde barytoplossing, die in een ± 8 L. bevattende voorraadflesch, voorzien van een buis, gevuld met natronkalk, werd bewaard.

Deze voorraadflesch was verbonden met een in $\frac{1}{10}$ cc. verdeelde buret, eveneens van een buisje, gevuld met natronkalk, voorzien. De buret werd steeds gevuld door opzuigen van de vloeistof na openen van de kraan, die tusschen voorraadflesch en buret was aangebracht.

Als indicator gebruikten wij neutraalrood, daar ons was gebleken, dat deze indicator door zijn scherpen omslag voor ons doel bijzonder geschikt was.

De aflezing der buret (die van een Schellbach-streep was voorzien) geschiedde ter vermindering van parallaxfouten met behulp van een spiegeltje.

Ten einde na te gaan, of het koolzuur van de lucht invloed oefende op het resultaat onzer titraties, voerden wij eenige bepalingen uit in een stikstof-atmosfeer. Deze leverden echter hetzelfde resultaat als de zonder genoemden voorzorgsmaatregel verrichte proeven.

Van tijd tot tijd controleerden wij gedurende het onderzoek de concentratie onzer barytoplossing. Veranderingen konden niet worden aangetoond.

Alle gebruikte buretten en maatkolven waren op de bekende wijze ²⁾ geijkt.

C. De gebruikte stoffen.

1. Salicylzuur.

In den beginne gebruikten wij uitsluitend een preparaat „KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen”, dat ons in 1925 was geleverd.

¹⁾ Zie F. TH. VAN VOORST, Chem. Weekblad **25**, 22 (1928).

²⁾ TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, blz. 453 (Leipzig und Wien, 11e druk, 1930).

Een ingewogen hoeveelheid van dit zuur titreerden wij met een 0.03910 N. barytoplossing.

0.1258 gr. salicylzuur hadden 23.29 cc. dezer oplossing noodig ter neutralisatie (indicator neutraalrood). Hieruit berekent men voor het moleculair gewicht van salicylzuur 138.1.

Berekend voor $C_7H_6O_3$: 138.05. (C = 12.000; H = 1.008; O = 16.000).

Bovendien bleek uit het latere onderzoek (Zie blz. 26), dat para- en meta-oxybenzoëzuur in het praeparaat niet aanwezig waren.

2. *Water.*

Het gebruikte water was langzaam uit een zwaarvertind apparaat gedestilleerd. Daarna waren door koken de nog aanwezige gassen verwijderd. 75 cc. van dit water gaven reeds met minder dan 0.01 cc. barytoplossing 0.03910 N. een sterken omslag met neutraalrood.

3. *Barnsteenzuur.*

Het handelsproduct was eenmaal uit gedestilleerd water, en daarna eenmaal uit „geleidingsvermogenwater” omgekristalliseerd. Het smeltpunt was $182^{\circ}.2$ C.

4. *Adipinezuur.*

Wij gebruikten een praeparaat, bereid door F. TH. VAN VOORST¹⁾ door het handelsproduct twee keer uit de vijfvoudige hoeveelheid kokend, gedestilleerd water om te kristalliseeren, en daarna bij 130° C. te drogen. Het smeltpunt was $152^{\circ}.05$ C.

¹⁾ Chem. Weekblad 25, 22 (1928).

D. *Onderzoek naar de Nauwkeurigheid onzer Bepalingen.*

Ten einde ons een denkbeeld te vormen van de fouten der door ons gevolgde methode (fout bij het manipuleeren in den thermostaat, weegfout, titreerfout, afleesfout) brachten wij in een schudflesch van ± 250 cc. een nauwkeurig ingewogen hoeveelheid salicylzuur in oplossing, persten op de boven beschreven wijze eenige malen ± 40 cc. van de zich niet ver van den verzadigingstoestand bevindende oplossing af en analyseerden deze door titratie.

In 242.01 gr. water hadden wij opgelost 0.4689 gr. salicylzuur.

In 100 gr. oplosmiddel was dus aanwezig :

$$\frac{100 \times 0.4689}{242.01} = 0.1937 \text{ gr. salicylzuur.}$$

In 3 achtereenvolgende proeven werd nu gevonden 0.1932 gr., 0.1934 gr. en 0.1934 gr. salicylzuur per 100 gr. water.

Bij een tweede proef brachten wij in 242.44 gr. water 0.4831 gr. salicylzuur in oplossing.

In 100 gr. oplosmiddel was dus aanwezig :

$$\frac{100 \times 0.4831}{242.44} = 0.1993 \text{ gr. salicylzuur.}$$

In 3 achtereenvolgende proeven vonden wij : 0.1988 gr., 0.1992 gr. en 0.1991 gr. salicylzuur per 100 gr. water.

E. *Gang en Berekening eener Proef.*

Wij vulden een schudfleschje met 2 gr. salicylzuur en ± 45 gr. water en schudden het daarna in het acatène-apparaat gedurende 4 uren. Hoewel ook kortere schudtijden reeds voldoende waren gebleken om den verzadigingstoestand te bereiken (Zie Tabellen 2 en 3), schudden wij in onze meeste proeven gedurende 4 uren.

Na het schudden werd het acatène-apparaat stop gezet, en zooveel omhoog geschoven, dat de hals van het schudfleschje boven de oppervlakte van het thermostaatwater kwam.

Stop en hals van het fleschje droogde men zorgvuldig af en verving daarna de stop zoo snel mogelijk door het persapparaatje (Fig. 3). Daar uit bij 25° C. verzadigde salicylzuur-oplossingen bij kamertemperatuur niet dan na langen tijd salicylzuur uitkristalliseert, bleek het niet noodig de verzadigde oplossing in den thermostaat onder water in het daarvoor bestemde kolfje over te persen.

Na het overpersen in het gewogen Erlenmeyer-kolfje van 300 cc., dat meestal ± 1 minuut duurde, sloot men het kolfje met de stop S en bepaalde het gewicht der verzadigde oplossing.

Onmiddellijk na de weging titreerden wij laatstgenoemde.

We laten hier een voorbeeld volgen:

Gewicht Erlenmeyer-kolf + stop	=	95.148 gr.
id. + verzadigde oplossing	=	133.986 gr.
		<hr/>
Ongecorrigeerd gewicht der oplossing	=	38.838 gr.
Correctie.	=	0.041 gr.
		<hr/>
Gecorrigeerd gewicht der oplossing.	=	38.879 gr.

Ter neutralisatie zijn noodig 16.29 cc. barytoplossing 0.03910 N.

38.879 gr. verz. opl. bevatten dus :

$$\frac{16.29 \times 0.03910 \times 138.05}{1000} = 0.08793 \text{ gr. salicylzuur.}$$

De oplossing bevatte 38.879 — 0.088 = 38.791 gr. water.

In 100 gr. water is dus opgelost $\frac{100 \times 0.08793}{38.791} = 0.2267$ gr. salicylzuur.

HOOFDSTUK III.

EERSTE OPLOSBAARHEIDSBEPALINGEN. CONCLUSIES.

Bij onze eerste proeven gebruikten wij als „Bodenkörper” het zonder meer uit de voorraadflesch genomen zuur; dit was dus *niet* gepoederd.

We merken nog op, dat bij al onze volgende bepalingen, tenzij een andere hoeveelheid is opgegeven, steeds ± 2 gr. „Bodenkörper” (d.i. een 9-voudige overmaat aan zuur) werd gebruikt.

Gelijk uit Tabel 2 blijkt, gelukte het ons niet, bij verschillende schudtijden, overeenstemmende resultaten te verkrijgen.

TABEL 2.

Temperatuur 25°.00 C.

No. der proef	Schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
2	15	0.2242
3	18	0.2235
7	12	0.2265
12	2	0.2266

Daar de onderlinge verschillen de proeffout (Zie blz. 15) verre overtreffen, werd aan de mogelijkheid gedacht, dat de „Bodenkörper” in de verschillende schudfleschjes in zeer verschillende verdeeling voorhanden zouden kunnen geweest zijn.

Zooals bekend ¹⁾, is de oplosbaarheid van een stof c. p. bij zeer fijne verdeeling grooter dan bij grovere verdeeling. Wij besloten daarom in nieuwe proeven zoo-veel mogelijk in denzelfden toestand van verdeeling verkeerend materiaal te gebruiken, door het zuur te voren in een agaten mortier fijn te poederen.

De met dit *gepoederde* zuur verkregen resultaten zijn in Tabel 3 samengevat.

TABEL 3.

Temperatuur 25°.00 C.

No. der proef	Schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
16	2	0.2232
17	2	0.2226
18	21	0.2233
19	21	0.2226
		Gem. 0.222 ⁹

Voor deze daling der oplosbaarheid ten gevolge van het poederen in het mortier is drieërlei verklaring mogelijk.

¹⁾ P. CURIE, Bull. Soc. franç. minéral. **8**, 145 (1885); J. WILLARD GIBBS, Thermodynamics, London, 1906, blz. 321; W. OSTWALD, Z. physik. Chem. **34**, 495 (1900); G. A. HULETT, Z. physik. Chem. **37**, 385, (1901); **47**, 357 (1904); G. A. HULETT en L. E. ALLEN, J. Am. Chem. Soc. **24**, 667 (1902); F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. **44**, 199 (1903); K. SCHICK, Z. physik. Chem. **42**, 155 (1903); W. BÖTTGER, Z. physik. Chem. **46**, 521 (1903); P. PAWLOW, Z. physik. Chem. **75**, 48 (1911); W. J. JONES, Z. physik. Chem. **82**, 448 (1913); EMIL PODSZUS, Z. physik. Chem. **92**, 227 (1918); H. L. J. BÄCKSTRÖM, Z. physik. Chem. **97**, 179 (1921); D. BALAREW, Z. Anorg. Chem. **145**, 122 (1925); **151**, 68 (1926); **154**, 170 (1926); S. G. LIPSETT, F. M. G. JOHNSON en O. MAASS, J. Am. Chem. Soc. **49**, 925, 1940 (1927).

In de eerste plaats zou hier een rol kunnen spelen de minder goede bevochtiging van het salicylzuur door het water, door BOURGOIN ¹⁾ reeds ter sprake gebracht.

Ten einde deze mogelijkheid na te gaan, wreven wij in het agaten mortier ons salicylzuur met water samen, en brachten het aldus verkregen „papje” in ons schudfleschje.

De bij deze proeven verkregen resultaten sluiten deze mogelijkheid op zeer besliste wijze uit, hetgeen uit Tabel 4 moge blijken.

TABEL 4.

Temperatuur 25°.00 C.

No. der proef	Schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
20	17	0.2236
21	17	0.2236
22	17	0.2234
36	46	0.2231
		Gem. 0.223 ⁴

Volgens het op blz. 15 medegedeelde omtrent de nauwkeurigheid onzer bepalingen is dit resultaat als identiek met dat van de metingen uit Tabel 3 te beschouwen, m. a. w.: invloed van de wijze, waarop het zuur wordt bevochtigd, kan hier niet worden geconstateerd.

In de tweede plaats kan men hier denken aan een stabilisatie van den oorspronkelijken „Bodenkörper”, die dan zou hebben plaats gehad bij het poederen in het mortier.

¹⁾ Ann. chim. phys. (5) **15**, 161 (1878); Bull. Soc. Chim. **31** (1), 53 (1879).

Dergelijke gevallen zijn reeds meer geconstateerd. Algemeen bekend is het geval van het beneden 127° C. metastabiele HgJ_2 , dat zich bij gewone temperatuur door wrijven onmiddellijk in de stabiele, roode modificatie omzet, zoomede dat van het explosieve antimoon, dat zich reeds bij aanraking met harde voorwerpen stabiliseert ¹⁾. Verder vonden SCHLEEDE en GANTZCKOW ²⁾, dat zinksulfiede (wurtziet) zich bij fijndrukken in een mortier in de bij gewone temperatuur stabiele modificatie (blende) omzet, hetgeen zij door röntgenfoto's van de beide materialen vaststelden.

Heeft er dus door wrijven stabilisatie van ons, zonder meer uit de voorraadflesch genomen, zuur plaats gehad, dan is dit als een zuivere metastabiele vorm van het zuur, of als een mengsel daarvan met het stabiele zuur te beschouwen.

De derde mogelijke verklaring ligt minder voor de hand.

Men moet zich echter rekenschap geven van hetgeen er bij het manipuleeren in het mortier met de kristal-deeltjes kan gebeuren.

Men kan n.l. ook uitgaan van de onderstelling, dat de hoogere oplosbaarheid van het niet gepoederde zuur het gevolg is van fijnere dispersie van een kleiner of grooter percentage van het in onze voorraadflesch aanwezige zuur.

Wat gebeurt er nu, wanneer dit praeparaat in het mortier fijn gewreven wordt, m. a. w. wanneer er op de deeltjes een hoge druk wordt geoefend? De grootere kristallen zullen worden fijn gewreven, maar de zeer

¹⁾ ERNST COHEN en W. E. RINGER, Z. physik. Chem. **47**, 1 (1904); ERNST COHEN, E. COLLINS en TH. STRENGERS, Z. physik. Chem. **50**, 291 (1904); ERNST COHEN en TH. STRENGERS, Z. physik. Chem. **52**, 129 (1905); ERNST COHEN en C. C. COFFIN, Z. physik. Chem. A. **149**, 417 (1930).

²⁾ Z. Physik. **15**, 184 (1923).

fijn gedispergeerde stofdeeltjes kunnen zich vereenigen tot grootere.

Men verkrijgt dus een praeparaat met geringere variatie in grootte der deeltjes, en het is zeer goed denkbaar, dat juist van het wegnemen van de allerkleinste deeltjes een daling der oplosbaarheid het gevolg zal zijn.

Zooals later blijken zal, steunen de resultaten van het röntgenonderzoek deze opvatting.

Wij hebben ons nu allereerst ten doel gesteld het gevonden verschijnsel nauwkeurig in cijfers vast te leggen, en de proeven bij een andere temperatuur te herhalen.

TABEL 2

Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water	Schijf in mm	No. der proef
0.2282	1	1
0.2282	1	2
0.2282	1	3
0.2282	1	4
0.2270	1	5
0.2282	1	6

In deze en volgende tabellen is de oplosbaarheid van de stof in water bij 20°C. opgegeven. De oplosbaarheid in andere vloeistoffen is niet bepaald. De oplosbaarheid in water bij andere temperaturen is niet bepaald.

HOOFDSTUK IV.

HET „METASTABIELE” EN HET „STABIELE” SALICYLZUUR.

A. *Bepaling van de oplosbaarheid van het zuur: „KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen”.*

In Tabel 5 zijn de resultaten samengevat van de bepalingen, die wij uitvoerden met bovengenoemd *niet gepoederd* zuur als „Bodenkörper”.

Wij namen bij deze proeven een korten schudtijd om het zuur gedurende de verzadiging zoo weinig mogelijk gelegenheid te geven zich te stabiliseeren.

TABEL 5.
Temperatuur 25°.00 C.

No. der proef	Schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
60*	4	0.2262
61*	4	0.2262
62	4	0.2267
88	4	0.2262
90	4	0.2270
112	4	0.2262
113	4	0.2262
		<hr style="width: 20%; margin: auto;"/> Gem. 0.226 ⁴

Het teeken * in deze en volgende tabellen beteekent, dat de bedoelde oplossing vóór het schudden oververzadigd was; het evenwicht werd dus van beide zijden bereikt.

Dat de genoemde „Bodenkörper” ook gedurende langer schudtijden zijn metastabiliteit kan behouden (wij laten nu voorloopig in het midden of die metastabiliteit veroorzaakt wordt door modificatie- of dispersie-verschillen, Zie blz. 20), blijkt uit Tabel 6, waarin een aantal resultaten zijn samengevat, verkregen door het, zonder meer uit de voorraadflesch genomen, zuur gedurende veel langere tijden met het oplosmiddel te schudden.

TABEL 6.

Temperatuur 25°.00 C.

No. der proef	Schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
23	18	0.2264
24	18	0.2268
25	18	0.2268
26	18	0.2264
29	17	0.2265
30	17	0.2264
38	22	0.2267
57	120	0.2263
		Gem. 0.226 ⁵

Bij proef 57 worde het volgende opgemerkt: voor deze proef gebruikten wij den „Bodenkörper” van proef 38, nadat de verzadigde oplossing daarvan was afgeperst, en een nieuwe hoeveelheid water was toegevoegd. Deze „Bodenkörper” had zich dus na $22 + 120 = 142$ uren nog niet volledig gestabiliseerd, een bewijs hoe hardnekkig deze vertragsingsverschijnselen bij salicylzuur kunnen zijn.

Bij het groote aantal proeven, welke wij uitvoerden met verschillende schudtijden, waren er echter ook vele, die een lagere oplosbaarheid opleverden. Wij stellen een verklaring van dit verschijnsel uit tot het einde van dit hoofdstuk (Zie blz. 30) en vermelden hier slechts de resultaten dier proeven (Tabel 7).

TABEL 7.

Temperatuur 25°.00 C.

No. der proef	Schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
31	46	0.2253
32	46	0.2253
56	120	0.2228
58	120	0.2242
63	4	0.2248
65	18	0.2235
	(„Bodenkörper” van proef 63)	
127	4	0.2234
	(„Bodenkörper” van proef 112) (Zie Tab. 5)	

B. *Bepaling van de oplosbaarheid van het „gestabiliseerde” zuur: „KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen”.*

In Hoofdstuk III is reeds medegedeeld, dat wrijven in een mortier de oplosbaarheid van het zuur doet dalen, m. a. w., dat dit wrijven een volkomen of gedeeltelijke stabilisatie van het materiaal ten gevolge heeft.

Het is natuurlijk mogelijk, dat deze stabilisatie niet quantitatief geschiedt; dit zou dan hieruit moeten blijken, dat met zulk gedeeltelijk gestabiliseerd materiaal uitgevoerde oplosbaarheidsbepalingen een hoogere waarde opleveren dan die, welke met totaal gestabiliseerd materiaal uitgevoerd worden, en zij eerst dan het „stabile” cijfer geven, wanneer men den bij deze proeven gebruikten „Bodenkörper” door telkens herhaald schudden met versch oplosmiddel van het aanwezig meta-stabiel materiaal heeft ontdaan.

In Tabel 8 zijn deze proeven samengevat.

TABEL 8.
Temperatuur 25°.00 C.

No. der proef	1e schudtijd in uren	Conc. in gr. in 100 gr. water	2e schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water	3e schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
71	4	0.2241	16 $\frac{1}{2}$	0.2230	—	—
72	4	0.2243	16 $\frac{1}{2}$	0.2227	—	—
73*	4	0.2242	16 $\frac{1}{2}$	0.2230	16 $\frac{1}{2}$	0.2231
74*	4	0.2246	16 $\frac{1}{2}$	0.2232	16 $\frac{1}{2}$	0.2226
85	16	0.2233	16 $\frac{1}{2}$	0.2233	—	—
86	16	0.2232	16 $\frac{1}{2}$	0.2233	—	—
114	4	0.2240	16	0.2226	—	—
115	4	0.2235	16	0.2228	—	—

Dat het echter ook vaak gelukte alleen door wrijven *volledige* stabilisatie te bewerkstelligen, bewijzen de cijfers van Tabel 9. In de proeven, daarin vermeld, werd dadelijk na het wrijven de „stabile oplosbaarheid” gevonden, zooals ook het geval was in de proeven 85 en 86 uit Tabel 8.

TABEL 9.

Temperatuur 25°.00 C.

No. der proef	Schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
33	46	0.2234
35	46	0.2228
36	46	0.2231
59	120	0.2232

Het gemiddelde uit de resultaten van die oplosbaarheidsbepalingen, waarin wij tot aanwezigheid van totaal gestabiliseerd zuur mogen besluiten (berekend uit de Tabellen 8 en 9), bedraagt bij 25°.00 C. 0.223° gr. zuur in 100 gr. water.

C. *De chemische Zuiverheid van het door ons gebruikte Salicylzuur.*

In Hoofdstuk II deelden wij mede, dat het door ons gebruikte zuur inderdaad correspondeert met de formule $C_7H_6O_3$.

Er restte ons nog te bewijzen, dat het praeparaat de in water veel meer oplosbare isomeren meta- en para-oxybenzoëzuur niet bevatte.

De proeven 85 en 86 (Tabel 8), alsmede 128 en 129 (Tabel 12, blz. 28), leveren dit bewijs, daar zij doen zien, dat het volledig gestabiliseerde zuur in achtereenvolgende oplosbaarheidsbepalingen (waarbij elken keer nieuw oplosmiddel werd gebruikt) identieke waarden levert.

D. *Oplosbaarheidsbepalingen bij 0°.0 C.*

Ter contrôle van de zoo juist besproken proeven voerden wij geheel analoge bepalingen bij 0°.0 C. uit. De

TABEL 10.
Temperatuur 0°.0 C.

No. der proef	Schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
66	8	0.0950
67	8	0.0949
68*	8	0.0948
69*	8	0.0944
		Gem. 0.094 ⁸

TABEL 11.
Temperatuur 0°.0 C.

No. der proef	1e schudtijd in uren	Conc. in gr. in 100 gr. water	2e schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water	3e schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
40	4	0.0922	—	—	—	—
41	4	0.0921	—	—	—	—
42	5	0.0923	—	—	—	—
43*	5	0.0918	—	—	—	—
45	4	0.0925	—	—	—	—
47	4	0.0917	—	—	—	—
51	3	0.0927	—	—	—	—
54	5	0.0923	—	—	—	—
55	5	0.0929	—	—	—	—
119	5	0.0926	5	0.0911	5	0.0913
120	5	0.0929	5	0.0916	5	0.0919
121	5	0.0931	5	0.0916	5	0.0909
122	5	0.0934	5	0.0921	5	0.0918
				Gem. 0.091 ⁶		Gem. 0.091 ⁵

met „Bodenkörper” en oplosmiddel gevulde fleschjes schudden wij daartoe in een thermostaat, die met fijn geklopt ijs en water was gevuld, dat door de rotatie der flesschen in voortdurende beweging werd gehouden. De resultaten van de met het *niet* gewreven zuur genomen proeven zijn in Tabel 10, die van de met het *fijn gepoederde* zuur uitgevoerde in Tabel 11 samengevat.

E. Stabilisatie door verhitting.

Het in het voorafgaande beschreven gedrag van salicylzuur deed de vraag rijzen, of ook voorafgaande verwarming van ons droge zuur een daling der oplosbaarheid daarvan zou kunnen veroorzaken, doordien die verwarming het zuur zou kunnen stabiliseeren. Daar wij (indien wij met een geval van polymorphie te doen hadden) niet wisten, of de modificaties van salicylzuur in de verhouding van enantiotropie of monotropie tot elkaar stonden, bleef de keuze van de te gebruiken stabilisatie-temperatuur voorloopig een vrij willekeurige. Wij kozen 75° C., daar wij het zuur, teneinde chemische ontleding te vermijden, niet te hoog wilden verwarmen.

TABEL 12.

Stabilisatie van salicylzuur bij 75° C.
Oplosbaarheidsbepaling bij $25^{\circ}.00$ C.

No. der proef	Duur der stabilisatie in uren	1e schudtijd in uren	Conc. in gr. in 100 gr. water	2e schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
79	120	$16\frac{1}{2}$	0.2258	—	—
80	120	$16\frac{1}{2}$	0.2247	—	—
128	408	4	0.2227	16	0.2227
129	408	4	0.2227	16	0.2229

Wij hielden het zonder meer uit de voorraadflesch genomen zuur in een gesloten fleschje gedurende verschillende tijden in een electriche droogstoof op 75° C. en bepaalden daarna de oplosbaarheid bij $25^{\circ}.00$ C.

Tabel 12 bevat de resultaten van deze bepalingen.

De Tabel doet duidelijk zien, hoe langzaam de stabilisatie van het zuur in drogen toestand verloopt. Dat het zich ongeveer 6 jaren bij kamertemperatuur in onze voorraadflesch bevindende zuur in dezen tijd niet geheel gestabiliseerd was, is met deze waarnemingen geheel in overeenstemming.

F. *Polymorphie of verschil in Dispersie?*

Wij willen thans nagaan of de beide in Hoofdstuk III (blz. 19) genoemde verklaringen het gedrag van salicylzuur, zooals dat tot uiting komt in de Tabellen 2—12 volledig begrijpelijk kunnen maken. Nemen wij het bestaan van verschillende modificaties aan, dan beteekent dat, dat de gevonden waarden 0.223^0 ($25^{\circ}.00$ C.) en 0.091^5 ($0^{\circ}.0$ C.) de oplosbaarheid van de stabiele modificatie van salicylzuur bij die temperaturen voorstellen.

Welke beteekenis hebben dan de oplosbaarheidscijfers 0.226^5 ($25^{\circ}.00$ C.) en 0.094^8 ($0^{\circ}.0$ C.). Deze representeren *niet* de oplosbaarheid van de metastabiele modificatie van salicylzuur bij $25^{\circ}.00$ C. en $0^{\circ}.0$ C. Immers, zij hebben niet betrekking op het evenwicht: „Bodenkörper“-verzadigde oplossing. De „Bodenkörper“ is n.l. samengesteld uit een stabiel en een metastabiel gedeelte, en een oplossing, die met beiden in evenwicht is, bestaat niet. De waarde, die men vindt, is dus een toevalscijfer, dat afhankelijk is van de percentages der beide modificaties, waarin deze bij het eindigen van het schudden in den „Bodenkörper“ aanwezig zijn, en tevens van de oplosnelheid der metastabiele en de kristallisationsnelheid der stabiele modificatie.

De gevonden „tusschenwaarden” (Zie Tabel 7) kunnen in dezen gedachtengang gemakkelijk worden verklaard: tijdens het schudden van het metastabiele mengsel met water kan stabilisatie plaats hebben. Het is echter zeer waarschijnlijk, dat deze stabilisatie niet quantitatief verloopt en een willekeurig, van den schudduur afhankelijk percentage der metastabiele modificatie aanwezig blijft. Na het zoeven gezegde is het duidelijk, dat stabilisatie van een grooter of kleiner hoeveelheid metastabiel zuur de concentratie van de met den „Bodenkörper” in schijnbaar evenwicht verkeerende oplossing zal verlagen.

Eveneens echter is het complex van waarnemingen verklaarbaar, indien men den term „metastabiele modificatie” vervangt door „kleinere deeltjes”, m. a. w. het is ook mogelijk alle beschreven verschijnsels aan dispersie-verschillen van de door ons onderzochte praeparaten toe te schrijven.

De daling der oplosbaarheid door wrijven werd reeds in Hoofdstuk III besproken, en de in Tabel 12 vermelde resultaten kunnen zoowel het gevolg zijn van rekristallisatie der fijn gedispergeerde deeltjes, als van stabilisatie eener metastabiele modificatie.

Het blijkt dus niet mogelijk, op grond van de tot dusverre verkregen resultaten een beslissing te nemen omtrent het bovengenoemd alternatief.

Zooals later zal blijken, hebben wij getracht langs röntgenographischen weg deze beslissing te verkrijgen.

Alvorens tot de bespreking dier onderzoekingen over te gaan, willen wij eerst de merkwaardige verschijnsels behandelen, die zich bij voortgezet onderzoek, zoowel van het „KAHLBAUM-zuur”, als van andere praeparaten, hebben voorgedaan.

HOOFDSTUK V.

ONDERZOEK VAN ANDERE SALICYLZUUR-PRAEPARATEN.

Het kwam ons voor van belang te zijn ook andere salicylzuur-praeparaten aan hetzelfde onderzoek te onderwerpen.

Achtereenvolgens hebben wij in den kring onzer onderzoekingen betrokken praeparaten van VON HEYDEN, USINES DU RHÔNE, en een praeparaat, dat wij „X”¹⁾ zullen noemen.

A. Het praeparaat „VON HEYDEN”.

0.1272 gr. van dit zuur hadden ter neutralisatie 22.74 cc. van een 0.04038 N. barytoplossing noodig. Hieruit berekent men voor het moleculair gewicht van salicylzuur 138.53. Berekend voor $C_7H_6O_3$: 138.05. Wij hebben dit praeparaat op grond der belangrijke afwijking tusschen het gevonden en berekend moleculair gewicht niet nader bestudeerd.

B. Het praeparaat „USINES DU RHÔNE”.

0.1313 gr. van dit zuur hadden ter neutralisatie 23.54 cc. van een 0.04038 N. barytoplossing noodig. Hieruit berekent men voor het moleculair gewicht van salicylzuur 138.13. Berekend voor $C_7H_6O_3$: 138.05. Met dit praeparaat voerden wij oplosbaarheidsbepalingen uit bij 25°.00 C. op de in Hoofdstuk II beschreven wijze. De

¹⁾ Op verzoek van den fabrikant wordt de herkomst van dit praeparaat niet vermeld.

schudtijd bij deze en volgende bepalingen bedroeg steeds, tenzij een andere tijd is opgegeven, 4 uren.

Voor het *niet* gepoederde zuur werd in twee bepalingen gevonden: 0.2228 en 0.2226.

Het in het agaten mortier *gepoederde* praeparaat leverde: 0.2228 en 0.2232.

Ten einde na te gaan, of dit praeparaat de meer oplosbare isomeren para- en meta-oxybenzoëzuur niet bevatte, voerden wij twee bepalingen uit met het niet gepoederde zuur, dat de waarde 0.2228 had geleverd, als „Bodenkörper” en *versch* water.

In twee bepalingen werd gevonden: 0.2225 en 0.2229.

Wij vinden dus, dat het praeparaat „USINES DU RHÔNE” de bovengenoemde isomeren *niet* bevat.

Bij vergelijking van deze cijfers met die der Tabellen 8 en 12 blijkt, dat het praeparaat „USINES DU RHÔNE” als geheel stabiel is te beschouwen.

C. *Het praeparaat „X”.*

0.1178 gr. van dit zuur hadden ter neutralisatie 21.10 cc. van een 0.04038 N. barytoplossing nodig. Hieruit berekent men voor het moleculair gewicht van salicylzuur 138.26. Berekend voor $C_7H_6O_3$: 138.05.

De met dit zuur bij 25°.00 C. uitgevoerde oplosbaarheidsbepalingen hadden de volgende resultaten:

Niet gepoederd: 0.2231 en 0.2228.

Wel gepoederd: 0.2227 en 0.2227.

Beide „Bodenkörper” leverden dus de waarde der oplosbaarheid van het stabiele zuur.

Ten einde vast te kunnen stellen of ook het praeparaat „X” het para- en meta-zuur niet bevatte, gebruikten wij den „Bodenkörper”, die de waarde 0.2231 had geleverd, voor volgende bepalingen, door na afpersen der

verzadigde oplossing dienzelfden „Bodenkörper’’ telkens met versch water te schudden.

Deze proeven leverden de resultaten, vermeld in Tabel 13.

TABEL 13.

Temperatuur 25°.00 C.

No. der proef	Schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
144	18	0.2238
146	24	0.2240
148	20	0.2254
149	22	0.2257
154	23	0.2242
155	5	0.2214

Geheel tegen de verwachtingen (onveranderd blijven of daling der oplosbaarheid) werd in deze bepalingen, die wij, gelijk reeds medegedeeld is, allen met *denzelfden* „Bodenkörper’’ uitvoerden, een sterke stijging, gevolgd door een daling der oplosbaarheid geconstateerd.

Wij hebben deze proeven herhaald, waarbij wij ± 4 gr. „Bodenkörper’’ gebruikten, ten einde een lange reeks bepalingen te kunnen uitvoeren.

In Tabel 14 hebben wij de resultaten van de drie door ons uitgevoerde reeksen samengevat.

Wij hebben deze proeven herhaald met praeparaten uit dezelfde voorraadflesch, die wij gedurende 144 uur op 85° C. hadden verwarmd, en daarna met materiaal uit dezelfde voorraadflesch, dat niet verwarmd, maar in een agaten mortier fijn gepoederd was.

Bij deze proeven kon een stijging der oplosbaarheid in achtereenvolgende bepalingen *niet* worden geconstateerd, gelijk Tabel 15 doet zien.

TABEL 14.
Oplosbaarheidsbepalingen van praeparaat „X” steeds met
denzelfden „Bodenkörper” bij 25°.00 C.

No. der proef	Schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water	No. der proef	Schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water	No. der proef	Schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
161	4	0.2235	252	4	0.2229	253	4	0.2232
165	17	0.2242	—	17	niet bepaald	—	17	niet bepaald
168	22	0.2247	257	5	0.2234	258	5	0.2235
171	22	0.2260	—	17	niet bepaald	—	17	niet bepaald
174	17	0.2259	259	4	0.2242	260	4	0.2234
185	15	0.2275	—	19	niet bepaald	—	19	niet bepaald
188	45	0.2290 (!)	262	4	0.2246	263	4	0.2246
193	17½	0.2242	—	19	niet bepaald	—	19	niet bepaald
197	44	0.2227	265	4	0.2240	266	4	0.2246
			—	17	niet bepaald	—	17	niet bepaald
			270	47	0.2245	271	47	0.2253
			—	4	niet bepaald	—	4	niet bepaald
			274	19	0.2218	275	19	0.2220

TABEL 15.
Temperatuur 25°.00 C.

Gedurende 144 uren op 85° C. verwarmd zuur „X”			Gepoederd zuur „X”		
No. der proef	Schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water	No. der proef	Schudtijd in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
268	17	0.2219	164	4	0.2225
272	4	0.2214	167	17	0.2217
276	19	0.2217	169	22	0.2219
280	17	0.2220	172	22	0.2216

Een mogelijke verklaring van het zoo juist besproken verschijnsel (Tabellen 13 en 14) zou kunnen zijn: verhooging der oplosbaarheid ten gevolge van het bij het schudden vrijkomende, door de kristallen ingesloten oplosmiddel, dat voor de zuivering van het praeparaat door omkristalliseeren werd gebruikt. Men kan zich voorstellen, dat bij verwarming of poederen in een mortier dit ingesloten oplosmiddel wordt verwijderd.

Op onze aanvraag deelde de fabrikant van het praeparaat „X” ons mede, dat dit door herhaald omkristalliseeren uit alcohol was gezuiverd.

Wij gingen nu na, welk percentage alcohol het oplosmiddel zou hebben moeten bevatten, om de hoogste oplosbaarheid (0.2290) te kunnen leveren, die in onze proeven van Tabel 14 werd bereikt.

Daartoe schudden wij het zuur „USINES DU RHÔNE” (dat zich normaal had gedragen) met water, waaraan nauwkeurig bekende hoeveelheden absolute alcohol waren toegevoegd.

In Tabel 16 hebben wij de resultaten dezer proeven samengevat.

Hier blijkt, dat in de bij elke oplosbaarheidsbepaling

TABEL 16.
Temperatuur 25°.00 C.

Hoeveelheid abs. alcohol in cc. per liter water	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
0.20	0.2226—0.2226
2.00	0.2232—0.2232
10.00	0.2281—0.2283

gebruikte bijna 50 cc. oplosmiddel 0.5 cc. = \pm 0.4 gr. alcohol aanwezig zou moeten geweest zijn, om de waargenomen verhooging der oplosbaarheid te kunnen verklaren.

Het gebruikte praeparaat zou dan 0.4 gr. alcohol per 2 gr., d.i. 20% alcohol hebben moeten bevatten.

Het op blz. 32 medegedeelde omtrent de zuiverheid van het zuur „X” sluit deze mogelijkheid met volkomen zekerheid uit.

Als eenige verklaring blijft slechts over, dat men aanneemt, dat een metastabiele kristalkern door een korst van stabiel materiaal is omhuld. Ten gevolge van het oplossings-proces zal tijdens het schudden het oplosmiddel langzamerhand de korst afslijpen, waarna het metastabiel gedeelte in aanraking met de vloeistof komt, hetgeen ten gevolge zal hebben, dat de analyses der oplossingen, die uitgevoerd worden in dit stadium van het afslijp-proces, een hooger cijfer zullen leveren, dan die waarbij het oplosmiddel nog slechts alleen met de stabiele korst in aanraking was.

Dat verwarming gedurende zekeren tijd of poederen in een agaten mortier dit verschijnsel doet verdwijnen, is na het in de Hoofdstukken III en IV medegedeelde, zonder meer begrijpelijk.

Uit het voorafgaande blijkt wel duidelijk, welke tot dusverre niet bekende complicaties bij het bepalen van oplosbaarheden van vaste stoffen kunnen optreden.

HOOFDSTUK VI.

DE OPLOSBAARHEID VAN OMGEKRISTALLISEERD SALICYLZUUR.

A. *Salicylzuur uit Water omgekristalliseerd.*

Wij hebben het onderzoek voortgezet met de praeparaten „KAHLBAUM” en „USINES DU RHÔNE”, en hebben allereerst bepaald de oplosbaarheid, die deze praeparaten leveren, na één of meer malen uit water te zijn omgekristalliseerd.

Daartoe losten wij een zekere hoeveelheid van ons standaard-paerparaat op in de ± 20 -voudige hoeveelheid gedestilleerd water van $\pm 95^\circ \text{C.}$, filtreerden de oplossing door een watje, lieten deze daarna tot kamertemperatuur afkoelen, en scheidden de kristal massa van de moederloog door afzuigen op een filter van gesinterd glas.

Het aldus verkregen praeparaat werd in een vacuum-exsiccator gedroogd boven zwavelzuur, daarna boven P_2O_5 .

Daar wij de oplosbaarheid wilden vastleggen van *niet* en van *wel* fijn gepoederd materiaal, verdeelden wij het na omkristalliseeren verkregen zuur in een gedeelte, dat wij zonder meer droogden en een gedeelte, dat tijdens het droogproces telkens in een agaten mortier werd fijn gewreven.

De schudtijd (4 tot 17 uren) bleek bij deze oplosbaarheidsbepalingen niet van eenigen invloed; wij hebben daarom den schudduur in onze Tabellen niet nader vermeld.

In Tabel 17 vindt men de oplosbaarheid van 1 en 3 maal omgekristalliseerd zuur „KAHLBAUM”, in Tabel

18 die van 1 en 3 maal omgekristalliseerd zuur „USINES DU RHÔNE”, van beiden zoowel in niet gepoederden, als in wel gepoederden toestand.

TABEL 17.

Temperatuur 25°.00 C. „KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen”.

1 maal uit water omgekristalliseerd		3 maal uit water omgekristalliseerd	
niet gepoederd	gepoederd	niet gepoederd	gepoederd
0.2220	0.2234	0.2215	0.2225
0.2218	0.2230	0.2218	0.2230
Gem. 0.221 ⁹	Gem. 0.223 ²	0.2224	0.2233
		Gem. 0.221 ⁹	0.2230
			0.2230
			Gem. 0.223 ⁰

TABEL 18.

Temperatuur 25°.00 C. „USINES DU RHÔNE”

1 maal uit water omgekristalliseerd		3 maal uit water omgekristalliseerd	
niet gepoederd	gepoederd	niet gepoederd	gepoederd
0.2212	0.2216	0.2206	0.2213
0.2209	0.2215	0.2201	0.2216
0.2213	Gem. 0.221 ⁶	0.2207	0.2218
Gem. 0.221 ¹		Gem. 0.220 ⁵	0.2218
			0.2215
			Gem. 0.221 ⁶

Uit deze Tabellen blijkt :

- 1e. Het praeparaat „KAHLBAUM für kalorimetriscbe Bestimmungen" is door omkristalliseeren uit water geheel gestabiliseerd. Immers, de oplosbaarheid van *niet* omgekristalliseerd, *niet* gepoederd „KAHLBAUM-zuur" bedroeg 0.226⁵ (Tabellen 5 en 6, blz. 22 en 23).
- 2e. De invloed van de grootte der deeltjes op de oplosbaarheid treedt in de Tabellen 17 en 18 zeer duidelijk voor den dag.
- 3e. De oplosbaarheid van het gepoederde, 3 maal omgekristalliseerde zuur „KAHLBAUM", stemt volkomen overeen met de in de Tabellen 8 en 12 gevonden waarde voor het gestabiliseerde, niet omgekristalliseerde zuur.
- 4e. De oplosbaarheid van het omgekristalliseerde zuur „USINES DU RHÔNE" is lager dan die van het zonder meer uit de voorraadflesch genomen zuur. (Zie blz. 32).

Uit het onder 3e. en 4e. meegedeelde volgt, dat in het „KAHLBAUM-zuur" een door het omkristalliseeren *niet* verwijderde verontreiniging aanwezig is, terwijl in het praeparaat „USINES DU RHÔNE" een andere, door omkristalliseeren *wel* verwijderde verontreiniging voorkomt.

Vergelijking van het smeltpunt van het één of drie malen omgekristalliseerde zuur „USINES DU RHÔNE" met dat van het zonder meer uit de flesch genomen praeparaat bevestigde inderdaad, dat het laatstgenoemde een verontreiniging bevat. Immers, het smeltpunt van dit zuur bleek eenige tienden graden lager te liggen, dan dat van het omgekristalliseerde.

Dat deze onbekende verontreinigingen het gedrag van salicylzuur in hooge mate beïnvloeden, zelfs beslissend zijn voor het optreden van deze stof in metastabielen toestand, zal later blijken (Zie Hoofdstuk VIII).

B. *Salicylzuur, uit eenige organische oplosmiddelen omgekristalliseerd.*

Hierna hebben wij de oplosbaarheid bestudeerd van salicylzuur-paerparaten, die uit een organisch oplosmiddel waren omgekristalliseerd.

Wij onderzochten achtereenvolgens zuur, dat uit aether, chloroform of uit aceton omgekristalliseerd was. Vooral de studie van de eerstgenoemde twee oplosmiddelen kwam ons van belang voor, omdat bij de bepalingen der verbrandingswarmte gewoonlijk uit één van deze oplosmiddelen ter zuivering van het zuur wordt omgekristalliseerd.

Het was ons er dus om te doen, vast te stellen of uit deze oplosmiddelen omgekristalliseerd salicylzuur in metastabielen toestand voor den dag komt, m. a. w. of aldus verkregen paerparaten het hooge oplosbaarheids-cijfer leveren.

Het is een bekend feit, dat het ontstaan van metastabiele modificaties in hooge mate afhankelijk is van het oplosmiddel, dat men voor het omkristalliseeren van de betrokken stof bezigt.

Zoo verkregen ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD¹⁾ bij omkristalliseeren van CdJ_2 uit methylalcohol een hooger percentage van de metastabiele modificatie, dan wanneer ze aethylalcohol of aceton als oplosmiddel gebruikten.

GRAF²⁾ vond bij een onderzoek van rietsuiker, dat hetzelfde zuivere paerparaat, uit aethylalcohol omgekristalliseerd, bij $179-180^\circ \text{C.}$, uit methylalcohol omgekristalliseerd, bij $160-170^\circ \text{C.}$ smelt.

W. D. HELDERMAN³⁾ onderzocht dichtheid en oploswarmte van rietsuikerpaerparaten, die uit bovengenoemde

¹⁾ Z. physik. Chem. **94**, 471 (1920).

²⁾ Z. angew. Chem. **14**, 1077 (1901).

³⁾ Z. physik. Chem. **130**, 396 (1927).

oplosmiddelen waren omgekristalliseerd, en kon de hierbij optredende groote verschillen in physische eigenschappen verklaren door het bestaan van (ten minste) twee allotrope modificaties aan te nemen.

Wij zorgden er voor de temperatuur gedurende het omkristalliseeren laag te houden, ten einde een eventuele stabilisatie van metastabiel materiaal zooveel mogelijk tegen te gaan.

Om dit te bereiken, bereidden wij bij kamertemperatuur nagenoeg verzadigde oplossingen van salicylzuur in het gebruikte oplosmiddel; bij aether en aceton, waarin salicylzuur zeer goed oplosbaar is, geschiedde dit door een Erlenmeyer-kolf, gevuld met overmaat zuur en het genoemde oplosmiddel, in de hand te schudden, bij chloroform, waarin salicylzuur weinig oplost, door schudfleschjes, gevuld met chloroform en salicylzuur in het acatène-apparaat bij kamertemperatuur gedurende eenige uren te doen roteeren. Alle oplosmiddelen waren door drogen en vervolgens destilleeren gezuiverd. De oplossingen werden door een watje gefiltreerd en opgevangen in een dikwandige Erlenmeyer-afzuigkolf van 300 cc., waarna het oplosmiddel verwijderd werd door, met behulp van de waterstraalpomp, een luchtstroom door de oplossing te zuigen. De lucht was door voorafgaand stroomen door een met vast KOH en CaCl₂ gevulden droogtoren en twee waschfleschjes met geconcentreerd H₂SO₄ van koolzuur en water ontdaan.

Het doorzuigen der lucht werd ook na verwijdering van het oplosmiddel nog \pm 30 minuten voortgezet. De karakteristieke reuk van het gebruikte oplosmiddel was dan geheel verdwenen.

Het aldus verkregen zuur kon gemakkelijk uit de Erlenmeyer-afzuigkolf worden verwijderd, en werd onder een vacuum-klok bewaard.

De voor de hieronder vermelde oplosbaarheidsbepalingen gebruikte praeparaten werden te voren *niet* gepoederd, ten einde te voorkomen, dat eventueel in metastabielen toestand verkeerd materiaal zich stabiliseerde.

In Tabel 19 vindt men de resultaten der genoemde oplosbaarheidsbepalingen vermeld.

TABEL 19.

Temperatuur 25°.00 C.

Omgekristalliseerd uit:	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
Aether	0.2222
„	0.2224
Chloroform	0.2220
„	0.2224
„	0.2212
Aceton	0.2218
„	0.2217

Voor het omkristalliseeren uit aether hadden we het zuur „KAHLBAUM”, voor het omkristalliseeren uit chloroform en aceton „USINES DU RHÔNE” gebruikt.

Er blijkt dus, dat omkristalliseeren uit water, zoowel als uit de genoemde organische stoffen metastabiel materiaal niet levert.

HOOFDSTUK VII.

HET BEREIDEN VAN METASTABIEL SALICYLZUUR.

Daar gebleken was, dat alleen het praeparaat „KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen” in metastabielen toestand verkeerde, wendden wij ons tot de firma „KAHLBAUM”, Berlin, met het verzoek ons mede te deelen op welke wijze bovengenoemd praeparaat gezuiverd was. Het antwoord luidde: „dass die Herstellung der Salicylsäure für kalorimetrische Zwecke auf die Weise geschieht, dass Salicylsäure einer mehrfachen Reinigung durch Sublimation unterworfen wird”.

Wij stelden ons dus ten doel, zelf door sublimatie metastabiel salicylzuur te bereiden, en na te gaan, of een dergelijk praeparaat inderdaad een steeds te hooge waarde der oplosbaarheid levert. In eerste instantie sublimeerden wij salicylzuur-paeparaten van verschillende herkomst in een ± 6 cm. wijd glazen vat, op welks bodem een kristalliseerschaaltje, gevuld met salicylzuur, geplaatst was. Het vat was afgesloten met een caoutchouc stop, voorzien van een doorboring, die een ± 3 cm. wijde glazen buis doorliet, tegen welke wand het salicylzuur gesublimeerd werd.

Door deze buis voerden wij een voortdurenden stroom koud water. Het wijde vat was voorzien van een zijbuis, verbonden met een Cenco-Hyvacpomp. Het geheel plaatste men in een bekersglas, gevuld met paraffine-olie.

Nadat de pomp in werking was gebracht, verhitten wij het paraffine-olie-bad op $\pm 150^{\circ}$ C. Het sublimeren van 2 gr. salicylzuur eischte onder deze omstandigheden ongeveer 30 minuten.

Het zuur zette zich in den vorm van kleine kristalletjes op den glaswand af, en kon gemakkelijk daarvan verwijderd worden.

Wij sublimeerden op deze wijze de praeparaten „KAHLBAUM” en „X”. Het gesublimeerde „KAHLBAUM-zuur” gaf in twee oplosbaarheidsbepalingen bij $25^{\circ}.00$ C. de waarden: 0.2234 en 0.2242.

Het zuur „X”, na dezelfde bewerking 0.2225 en 0.2226. De „Bodenkörper” „X” leverde na afpersen der verzadigde oplossing, en toevoegen van een nieuwe hoeveelheid oplosmiddel, de cijfers 0.2217 en 0.2225. Het bleek dus, dat het zuur „X” de eigenaardige eigenschap van een stijgende oplosbaarheid te geven bij achtereenvolgende bepalingen met één en denzelfden „Bodenkörper” (Zie Hoofdstuk V) door sublimatie had verloren.

Tevens bleek het „KAHLBAUM-zuur” sterk in oplosbaarheid te zijn gedaald, (Zie Tabellen 5 en 6, blz. 22 en 23) m. a. w. deze wijze van sublimeren is niet in staat ons metastabiël salicylzuur te leveren.

Dit feit zou het gevolg kunnen zijn van twee oorzaken:

- 1e. Mogelijk was de temperatuur van den glaswand (11° C.), waarop het zuur zich uit den damp afzette, niet gunstig geweest voor de vorming van een metastabielen vorm, of
- 2e. Heeft in eerste instantie gevormd metastabiël salicylzuur zich gestabiliseerd ten gevolge der hooge temperatuur, waarop het gesublimeerde zuur, dat zich op de binnenste buis had afgezet, gedurende de proef bleef.

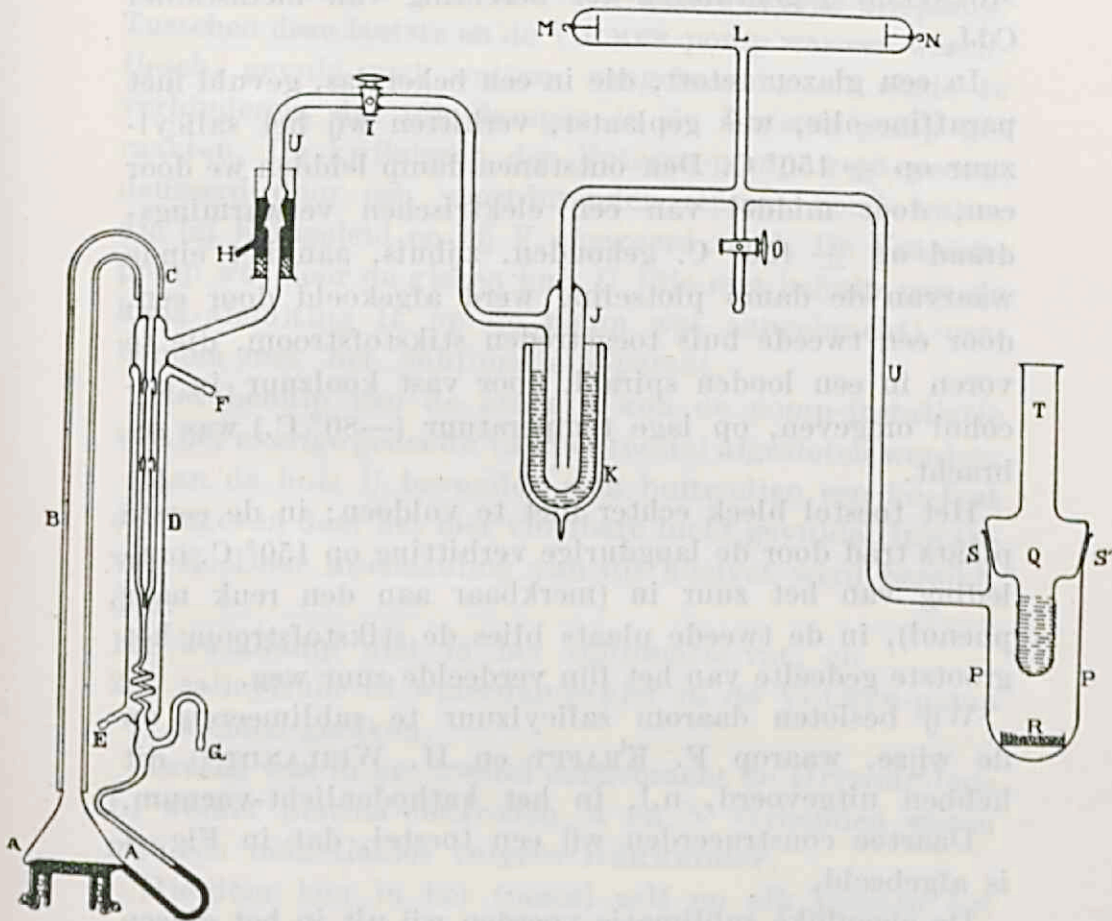


Fig. 4.
 Sublimatie-toestel.
 (Op $\frac{1}{7}$ der ware grootte).

Om aan deze bezwaren tegemoet te komen, construeerden wij voor het sublimeren een toestel, geheel overeenkomstig het apparaat, dat ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD ¹⁾ gebruikten ter bereiding van metastabiel CdJ_2 .

In een glazen retort, die in een bekersglas, gevuld met paraffine-olie, was geplaatst, verhitten wij het salicylzuur op $\pm 150^\circ \text{C}$. Den ontstanen damp leidden we door een, door middel van een elektrischen verwarmingsdraad op $\pm 130^\circ \text{C}$. gehouden, zijbuis, aan het einde waarvan de damp plotseling werd afgekoeld door een, door een tweede buis togetreden stikstofstroom, die te voren in een looden spiraal, door vast koolzuur in alcohol omgeven, op lage temperatuur (-80°C .) was gebracht.

Het toestel bleek echter niet te voldoen: in de eerste plaats trad door de langdurige verhitting op 150°C . ontleding van het zuur in (merkbaar aan den reuk naar phenol), in de tweede plaats blies de stikstofstroom het grootste gedeelte van het fijn verdeelde zuur weg.

Wij besloten daarom salicylzuur te sublimeren op de wijze, waarop F. KRAFFT en H. WEILANDT ²⁾ dit hebben uitgevoerd, n.l. in het kathodenlicht-vacuum.

Daartoe construeerden wij een toestel, dat in Fig. 4 is afgebeeld.

De eigenlijke sublimatie voerden wij uit in het glazen vat PP, op welks bodem het kristalliseer-schaaltje R, gevuld met salicylzuur, stond. De damp zette zich af op den wand van de buis Q, die door middel van een slijpstuk SS' in het vat PP was bevestigd.

¹⁾ Z. physik. Chem. **94**, 471 (1920); ERNST COHEN, Physikalisch-chemische Metamorphose und einige piezochemische Probleme, Leipzig 1927, blz. 33 e.v.

²⁾ Ber. **29**, 1316, 2240 (1896).

Het vereischte vacuum verkregen wij met behulp van de VOLMER-pomp ABCD (bestaande uit één kwikdampstraal-pomp en twee kwikdampdiffusie-pompen), die bij G verbonden was met een Cenco-Hyvac-oliepomp. Tusschen deze laatste en de VOLMER-pomp was een waschflesch, gevuld met watten, aangebracht, ten einde te verhinderen, dat olie-dampen in de VOLMER-pomp geraakten. De kwikdamp der VOLMER-pomp werd gecondenseerd door een voortdurenden stroom koud water, die bij E ingeleid en bij F afgevoerd werd. De VOLMER-pomp was door de glazen buis U (die met behulp van de kwik-afsluiting H op de pomp was aangebracht) verbonden met het sublimatie-apparaat.

Met behulp van de kraan I kon de pomp-installatie van het overige gedeelte van het toestel afgesloten worden.

Aan de buis U bevonden zich buitendien een koelvat J, omgeven door het met vloeibare lucht gevulde DEWAR-vat K. Door inschakeling van dit koelvat werd bereikt, dat:

- 1e. kwikdamp niet in het sublimatie-vat, en
- 2e. salicylzuur of waterdamp niet in de VOLMER-pomp konden geraken.

Tevens was in het toestel aangebracht de HITTORF-buis L, welker platina-electroden M en N verbonden waren met een inductieklos volgens RÜHMKORFF.

Hierdoor kon in het toestel zelf op elk tijdstip het vacuum worden gecontroleerd.

De kraan O tenslotte stelde ons in staat lucht, nadat zij door twee waschfleschjes, gevuld met geconcentreerd zwavelzuur, was gestroomd, in het apparaat toe te laten.

Slijpstukken en kranen waren voorzien van een dunne laag gummi-vet, dat wij hadden bereid door rubber in gesmolten paraffine op te lossen, onder toevoeging van een geringe hoeveelheid vaseline ter vermindering van de hardheid.

De uitvoering eener sublimatie geschiedde als volgt:
Nadat het bakje R met de ruw afgewogen hoeveelheid salicylzuur (2 gram) op den bodem van het vat PP was geplaatst, werd dit laatste met de glazen buis Q afgesloten.

Men stelde vervolgens de beide pompen in werking, opende de kraan I, en vulde daarna de buis Q met de voor het „Abschrecken” van den damp te bezigen stof (in de meeste gevallen vast koolzuur + alcohol).

Nadat het vereischte vacuum was bereikt (de groene fluorescentie in de HITTORF-buis was dan verdwenen), plaatste men het sublimatie-vat in een bekersglas, gevuld met paraffine-olie, en verwarmde dit tot $\pm 110^{\circ}$ C. Deze temperatuur was gekozen, ten einde eenerzijds ontleding van het zuur te vermijden, anderzijds het sublimeren met niet te geringe snelheid te doen plaats vinden.

In een uur tijds was het salicylzuur geheel gesublimeerd.

Hierna sloot men de kraan I, stelde de pompen buiten werking, verwijderde het warme paraffine-oliebad, en eveneens het koolzuur-alcohol-mengsel uit de buis Q.

Vervolgens liet men langzaam droge lucht in het toestel toe, door de kraan O voorzichtig te openen. Nadat het toestel zich geheel met lucht had gevuld, nam men de buis Q uit het sublimatie-vat.

Het gesublimeerde zuur kon dan met behulp van een hoornen lepeltje gemakkelijk van den glaswand worden verwijderd.

De resultaten van de oplosbaarheidsbepalingen, die wij uitvoerden met op deze wijze gesublimeerd salicylzuur als „Bodenkörper”, zullen in het volgende Hoofdstuk worden besproken.

HOOFDSTUK VIII.

DE OPLOSBAARHEDEN VAN GESUBLIMEERD SALICYLZUUR.

A. *Het praeparaat „KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen“.*

In de eerste plaats hebben wij een groot aantal oplosbaarheidsbepalingen uitgevoerd, waarbij wij als „Bodenkörper“ 2 gr. *niet* omgekristalliseerd „KAHLBAUM-zuur“ gebruikten, dat wij op de in Hoofdstuk VII beschreven wijze hadden gesublimeerd.

In deze en volgende proeven werd de glaswand, waarop het zuur zich afzette, door middel van een mengsel van vast koolzuur en alcohol, op -80° C. gehouden.

De gesublimeerde praeparaten schudden wij onmiddellijk, nadat ze bereid waren, met water in het acatène-apparaat. De schudtijd bedroeg bij deze en volgende bepalingen weer 4 uren.

De resultaten zijn in Tabel 20 vermeld.

TABEL 20.
Temperatuur $25^{\circ}.00$ C.

No. der proef	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
224	0.2261
234	0.2269
284	0.2261
382	0.2267
385	0.2266
396	0.2266
398	0.2267
	Gem. 0.226 ⁵

Deze cijfers komen geheel overeen met die, welke wij gevonden hebben voor de oplosbaarheid van het niet-gepoederde „KAHLBAUM-zuur”, d.w.z. het zuur, zooals het door KAHLBAUM in den handel wordt gebracht. (Zie Tabellen 5 en 6, blz. 22 en 23).

Wij willen hier nog een merkwaardigheid vermelden, die zich bij het uitvoeren dezer bepalingen voordeed.

Om dezelfde hoeveelheid metastabiël salicylzuur in korten tijd te verkrijgen, sublimeerden wij eenige malen 4, in plaats van 2 gr. Er vormde zich dus een ongeveer tweemaal zoo dikke laag op den afgekoelden glaswand.

Deze 4 gr. gesublimeerd zuur waren voldoende voor twee oplosbaarheidsbepalingen.

Geconstateerd werd, dat de proeven, waarbij het *buitenste gedeelte* van de salicylzuurlaag als „Bodenkörper” dienst deed, lagere oplosbaarheidscijfers leveren, dan die, waarbij het zuur, dat zich *direct* tegen den glaswand had afgezet, werd gebruikt: dit blijkt uit Tabel 21.

TABEL 21.
Temperatuur 25°.00 C.

No. der proef	Aard van den „Bodenkörper”	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
226	Buitenste gedeelte	0.2250
227	Binnenstedeelte	0.2269
232	Buitenste gedeelte	0.2238
233	Binnenste gedeelte	0.2268

Hieruit blijkt, dat het buitenste gedeelte van de laag gesublimeerd zuur een grooter percentage stabiel zuur bevatte dan het binnenste ten gevolge van het feit, dat

de temperatuur aan den buitenkant niet voldoende laag was om het ontstaan van metastabiel zuur te bewerkstelligen.

Dit is begrijpelijk, wanneer men overweegt, dat de laag metastabiel zuur, die zich op den kouden glaswand der buis Q had afgezet, isoleerend werkt ten opzichte van het zich later, tijdens het sublimeeren, daarop vormende zuur.

In de volgende proeven hebben we dan ook nooit meer dan 2 gram in één proef gesublimeerd.

B. *Het praeparaat „X”.*

Op geheel analoge wijze voerden wij oplosbaarheidsbepalingen uit van gesublimeerd zuur „X”.

Tabel 22 bevat de verkregen resultaten:

TABEL 22.

Temperatuur 25°.00 C.

No. der proef	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
239	0.2260
245	0.2263
286	0.2264
	Gem. 0.226 ²

Deze Tabel leert, dat het zuur „X” [dat, zooals boven (blz. 35) reeds werd medegedeeld, uit alcohol was omgekristalliseerd] na sublimeeren het hooge oplosbaarheidscijfer geeft, terwijl de bepalingen, die wij hadden uitgevoerd met „Bodenkörper”, die zonder meer uit de flesch genomen was, ons dit praeparaat in eerste instantie als geheel stabiel hadden doen kennen (blz. 32).

Men ziet dus, dat de wijze van sublimeeren, zooals wij die toepasten, zeer geschikt bleek voor het bereiden van een metastabiël zuur.

De mededeeling van „KAHLBAUM”, dat het door hem geleverde praeparaat door sublimatie was gezuiverd, doet nu begrijpen, waarom juist *dit* praeparaat het hooge oplosbaarheidscijfer 0.226⁵ leverde.

C. *Het praeparaat „USINES DU RHÔNE”.*

Tenslotte hebben wij ook bovengenoemd, *niet* omgekristalliseerd, praeparaat op dezelfde wijze gesublimeerd en de oplosbaarheid van het aldus verkregen materiaal vastgesteld.

Eenige dezer bepalingen zijn in Tabel 23 samengevat.

TABEL 23.

Temperatuur 25°.00 C.

No. der proef	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
235	0.2290
237	0.2298
251	0.2286
367	0.2289
375	0.2287
	Gem. 0.229 ⁰

Het praeparaat „USINES DU RHÔNE” bleek dus na sublimatie een veel hooger oplosbaarheidscijfer te leveren, dan de hiervóór onderzochte (Zie Tabellen 20 en 22). Dit behoeft ons, bij onze huidige kennis van het gedrag

van metastabiele stoffen, niet te verwonderen. Uiterst geringe sporen verontreinigingen kunnen immers op het ontstaan van metastabiele vormen een enormen invloed oefenen. We herinneren hier slechts aan de mededeelingen van JOHNSTON, MERWIN en WILLIAMSON ¹⁾, die er op hebben gewezen, dat natuurlijk calciëet (de stabiele modificatie van CaCO_3) meestal zeer zuiver is, natuurlijk aragoniet (de metastabiele modificatie) daarentegen meestal niet, en aan het onderzoek van W. REINDERS ²⁾, wien het niet gelukte in zuiveren aethylalcohol bij 25°C . oplosbaarheidsbepalingen van het bij die temperatuur metastabiele (gele) HgJ_2 uit te voeren, terwijl het zout in metastabielen toestand bleef bestaan, indien hij het met aceton, dat bepaalde verontreinigingen bevatte, gedurende 4 uren bij die temperatuur schudde.

Zoo wordt dus begrijpelijk, dat de in het praeparaat „USINES DU RHÔNE” aanwezige verontreinigingen (Zie blz. 39) de hoeveelheid zich vormend metastabiel salicylzuur vergrooten.

Hebben we hier met een verschil in grootte van deeltjes te doen, dan kan men zich voorstellen, dat de verontreinigingen òf de grootte van de ontstane deeltjes sterk beïnvloeden òf het percentage der „kleine deeltjes” in het gesublimeerde praeparaat vergrooten.

Bij voortgezet onderzoek bleek het genoemde praeparaat een enkele maal, ook na sublimatie op de beschreven wijze, het oplosbaarheidscijfer 0.226⁵ te leveren.

Om te kunnen vaststellen of hier soms van kiemwerking van in het sublimatievat nog aanwezig zuur „KAHLBAUM” (oplosbaarheid 0.226⁵) sprake kan geweest zijn, voerden wij de volgende proef uit: eerst sublimeerden wij een zeer dun laagje „KAHLBAUM” op den glaswand, daarna

¹⁾ Sill. Amer. Journ. of Science **16** (4), 504 (1916).

²⁾ Z. physik. Chem. **32**, 494 (1900), in 't bijzonder blz. 514.

bracht men 2 gr. „USINES DU RHÔNE” in het kristalliseerschaaltje, en sublimeerde dit op het dunne laagje „KAHLBAUM”. De oplosbaarheid van het aldus verkregen product bedroeg: 0.2267. Hier komt dus, geheel volgens verwachting, weer het zuur met de oplosbaarheid 0.226⁵ voor den dag.

Bij deze proef was echter de buis Q (Zie Fig. 4), nadat het laagje „KAHLBAUM-zuur” daarop was gesublimeerd, van het sublimatie-vat PP losgemaakt en gedurende eenige minuten in aanraking met de buitenlucht geweest, in welken tijd het kristalliseerschaaltje opnieuw werd gevuld. In dezen tijd had zich een ijslaagje gevormd op het salicylzuur, dat zich reeds door sublimatie op den glaswand van Q afgezet (tengevolge van de aanwezigheid van het koolzuur-alcohol-mengsel), zoodat ook de aanwezigheid van dit ijs het ontstaan van een zuur met een oplosbaarheid van 0.229⁰ had kunnen hebben verhinderd.

Inderdaad bleek dit laatste het geval te zijn. Immers, toen wij de vorming van een ijslaagje belet hadden door de buis Q op kamertemperatuur te brengen, alvorens haar met de lucht in aanraking te doen komen, werd weer het oplosbaarheidscijfer 0.229⁰ gevonden.

Toen wij echter 2 gr. „USINES DU RHÔNE” tegen den glaswand sublimeerden, na daarop eerst een ijslaagje te hebben aangebracht, (dus *zonder* aanwezigheid van „KAHLBAUM-zuur”), vonden wij in twee oplosbaarheidsbepalingen de waarden: 0.2270 en 0.2269.

Deze proeven leeren ons dus, dat de aanwezigheid van ijs het ontstaan van een metastabiel salicylzuur sterk beïnvloedt.

D. *Sublimatie tegen een glaswand bij zeer lage Temperatuur (Vloeibare lucht).*

Wij hebben een aantal bepalingen uitgevoerd, waarbij als „Bodenkörper” gebruikt werden praeparaten, die

gesublimeerd waren tegen een glaswand, die op ongeveer -185° C. was afgekoeld.

Daartoe vulden wij de buis Q met vloeibare lucht door overpersen uit een DEWAR-vat. Het verlies aan vloeibare lucht door verdamping gedurende het sublimeren werd steeds gecompenseerd door bijpersen van een nieuwe hoeveelheid.

Dat de temperatuur, waarbij de kristallen zich tegen den glaswand uit den damp afzetten, van grooten invloed is op de oplosbaarheid van het gesublimeerde zuur, blijkt wel bij vergelijking van de cijfers der Tabellen 20 en 23 met die uit Tabel 24, in welke laatste wij de resultaten samenvatten der bepalingen, die wij met de (niet omgekristalliseerde) zuren „KAHLBAUM” en USINES DU RHÔNE (sublimatie bij de temperatuur van vloeibare lucht) hebben uitgevoerd.

TABEL 24.
Temperatuur $25^{\circ}.00$ C.

„KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen”		„USINES DU RHÔNE”	
No. der proef	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water	No. der proef	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
282	0.2307	369	0.2305
283	0.2305	372	0.2304
424	0.2308		

Men ziet dus, dat de oplosbaarheden van de op deze wijze behandelde zuren „KAHLBAUM” en „USINES DU RHÔNE” identiek zijn.

Tenslotte gingen wij na of de oplosbaarheidsbepalingen een nog hooger cijfer zouden leveren, indien wij den glaswand, waarop het zuur zich afzette, nog sterker afkoelden.

Wij voerden dit uit door de vloeibare lucht in de buis Q snel te doen verdampen. Daartoe plaatsten wij op den hals T (Zie Fig. 4) een caoutchouc stop, voorzien van drie doorboringen:

De eerste liet een omgebogen buis door, die naar een „Kapselpumpe” leidde; door de tweede staken we een dubbel omgebogen buis, welker ± 1 M. lang been in een bakje uitmondde, met kwik gevuld. Deze buis had dus een tweeledig doel: zij diende als veiligheidsbuis en tevens als manometer.

Door de derde buis werd de ééne soldeerplaats van een thermo-element, bestaande uit een ijzer- en een mangaanindraad, gestoken. Met behulp van een LEEDS and NORTHRUP-micro-ampèremeter en een tusschengeschakelden weerstand van 2000 Ohm, kon de temperatuurdaling in de vloeibare lucht, op eenige graden nauwkeurig, worden gemeten.

Wij voerden een tweetal proeven op de boven beschreven wijze uit. Er werd een temperatuurdaling van $\pm 15^\circ$ C. geconstateerd, zoodat de temperatuur van den glaswand ongeveer -200° C. bedroeg.

In twee bepalingen met het praeparaat „KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen” vonden wij voor de oplosbaarheid de waarden: 0.2316 en 0.2315.

Overeenkomstig de verwachting werd hier dus opnieuw een stijging der oplosbaarheid geconstateerd, daar in de proeven, vermeld in Tabel 24 de waarde 0.230⁵ was gevonden.

E. *Stabilisatie van metastabiel Salicylzuur, dat door Sublimatie was bereid.*

Ter contrôle hebben wij getracht enkele van onze, door sublimatie verkregen, praeparaten door verwarming te stabiliseeren, op geheel analoge wijze als in Hoofdstuk IV is besproken.

Wij verwarmden daartoe 4 gr. „KAHLBAUM”, dat (bij -80° C.) gesublimeerd was tegen den met vast koolzuur en alcohol gekoelden glaswand (oplosbaarheid 0.2265), gedurende langen tijd in een elektrische droogstoof op $\pm 85^{\circ}$ C.

Zooals Tabel 25 doet zien, is tengevolge van deze bewerking het zuur geheel gestabiliseerd.

TABEL 25.

Temperatuur $25^{\circ}.00$ C.

No. der proef	Duur der verwarming op 85° C. in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
261	138	0.2222
264	162	0.2220

Wij hebben vervolgens een aldus gestabiliseerd zuur weer op de steeds gevolgde wijze (afkoeling door vast koolzuur en alcohol) gesublimeerd.

De oplosbaarheidsbepaling leverde daarna de waarde: 0.2266.

Duidelijk blijkt dus, dat men het volkomen in de hand heeft, het salicylzuur in stabielen of in metastabielen toestand te doen ontstaan.

F. De Sublimatie van omgekristalliseerd Salicylzuur.

In Hoofdstuk VI hebben wij de proeven beschreven, die wij uitvoerden met de praeparaten „KAHLBAUM” en „USINES DU RHÔNE”, nadat deze één of meer malen uit water waren omgekristalliseerd.

Wij hebben nu eenige sublimatie-proeven uitgevoerd met uit water omgekristalliseerde praeparaten, die te voren alle scherp gedroogd waren door bewaren boven P_2O_5 , terwijl tijdens het droogproces de praeparaten telkens in een agaten mortier werden fijn gewreven.

In de proeven, welker resultaten in Tabel 26 zijn samengevat, gebruikten wij als „Bodenkörper” 2 gr. van het genoemde zuur, dat op de bekende wijze tegen een, met vast koolzuur en alcohol gekoelden, glaswand was gesublimeerd.

TABEL 26.

Temperatuur 25°.00 C.

„USINES DU RHÔNE”				„KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen”			
1 × uit water omgekristalliseerd		3 × uit water omgekristalliseerd		1 × uit water omgekristalliseerd		3 × uit water omgekristalliseerd	
No. der proef	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water	No. der proef	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water	No. der proef	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water	No. der proef	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
248	0.2213	323	0.2218	309	0.2266	321	0.2262
267	0.2225			312	0.2269	324	0.2265
314	0.2219			313	0.2270		Gem.
317	0.2221			318	0.2264		0.226 ⁴
	Gem. 0.221 ⁹		“		Gem. 0.226 ⁷		

Bij beschouwing van de in deze Tabel vermelde resultaten komt het merkwaardige verschil tusschen de praeparaten „KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen” en „USINES DU RHÔNE” zeer duidelijk voor den dag.

In Hoofdstuk VI (Tabel 17) was immers gebleken, dat het „KAHLBAUM-zuur” een verontreiniging bevatte, die door omkristalliseeren uit water *niet* kon worden verwijderd. Inderdaad blijkt het (1 of 3 maal) omgekristalliseerde zuur na sublimatie dezelfde waarde der oplosbaarheid te leveren, als het zonder meer uit de voorraadflesch genomen zuur (0.226⁵, Zie Tabellen 5 en 6, blz. 22 en 23).

Het zuur „USINES DU RHÔNE” daarentegen bevatte een verontreiniging, die zich door omkristalliseeren wél liet verwijderen. En dit, van die verontreiniging bevrijde, zuur blijkt nu na sublimatie dezelfde oplosbaarheid te leveren als een niet gesublimeerd praeparaat.

Wij vinden hier dus een nieuw en zeer sprekend voorbeeld van de reeds op blz. 53 vermelde eigenschap van uiterst geringe sporen van een (onbekende) verontreiniging, om het ontstaan van metastabiele toestanden van stoffen sterk te beïnvloeden.

Hier bleek zelfs het salicylzuur het vermogen, om in metastabielen toestand voor den dag te komen, geheel te hebben verloren, zoodra het door omkristalliseeren van de aanwezige spoortjes verontreiniging was bevrijd.

Dat dit verschijnsel niet kan worden verklaard door aan te nemen, dat de verontreiniging in het niet omgekristalliseerde praeparaat met het salicylzuur sublimeert en dan als zoodanig in het sublimaat de oplosbaarheidsverhooging geeft, wordt bewezen door hetgeen onder E op blz. 56 is meegedeeld.

G. *De onbekende verontreiniging van „KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen” is niet Para-oxybenzoëzuur.*

Daar para-oxybenzoëzuur een veel voorkomende verontreiniging is in salicylzuur (een door Prof. SCHOORL onderzocht praeparaat „KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen”, dat in 1927 was geleverd, bevatte

± 2 % para-oxybenzoëzuur), kwam het ons niet onwaarschijnlijk voor, dat dit zuur, dat in water een ongeveer drie maal zoo groote oplosbaarheid bezit als salicylzuur, in het door ons onderzochte „KAHLBAUM-*praeparaat*” in mengkristallen aanwezig was, en dus het in metastabielen toestand optreden van salicylzuur veroorzaakte.

Mocht zulks inderdaad het geval zijn, dan moest het mogelijk wezen, een volkomen zuiver salicylzuur te veranderen in een zuur met dezelfde eigenschappen als het „KAHLBAUM-*praeparaat*,” door het zuivere salicylzuur met het para-zuur te doen kristalliseeren, m. a. w. er zou dan een zuur moeten ontstaan met een oplosbaarheid 0.223⁰ (Tabel 17), die na sublimatie van dit *praeparaat* 0.226⁵ (Tabel 26) zou moeten worden.

Om na te gaan, of dit inderdaad het geval is, hebben wij een mengsel van 13 gr. drie maal uit water omgekristalliseerd zuur „USINES DU RHÔNE” en 0.2 gr. d. i. ± 1.4 % para-oxybenzoëzuur (SCHUCHARDT, smeltpunt 211–212°C.) uit de 20-voudige hoeveelheid gedestilleerd water omgekristalliseerd. Het aldus verkregen *praeparaat* droogden en poederden wij op de gewone wijze.

In twee bepalingen vond men voor de oplosbaarheid bij 25°.00 C. de waarden: 0.2218 en 0.2218, een waarde, die overeenkomt met het cijfer voor het zuivere zuur „USINES DU RHÔNE” (0.221⁶, zie Tabel 18) gevonden.

Het was dus zeer onwaarschijnlijk, dat het aldus verkregen zuur na sublimatie de oplosbaarheid 0.226⁵ zou opleveren.

In twee bepalingen, uitgevoerd met het op bovengenoemde wijze bereide en daarna gesublimeerde zuur als „Bodenkörper”, vonden we : 0.2229 en 0.2228.

Uit deze proeven blijkt, dat para-oxybenzoëzuur *niet* de in ons *praeparaat* „KAHLBAUM für kalorimetriscche Bestimmungen” aanwezige verontreiniging kan zijn, welke van zoo beslissenden invloed is gebleken op het ontstaan van ons metastabiel zuur.

H. *Sublimatieproeven, waarbij de damp minder sterk werd „abgeschreckt”.*

De tot dusverre verkregen resultaten toonden aan, dat sterker afkoeling van den glaswand, waarop de salicylzuurdamp condenseert, de oplosbaarheid van het tegen dien wand gesublimeerde zuur verhoogt.

Wij vatten de in deze richting tot dusverre verkregen resultaten in Tabel 27 samen.

TABEL 27.

Temperatuur 25°.00 C.

Temperatuur van den glaswand in C°.	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
—80	0.226 ⁵
—185	0.230 ⁵
—200	0.231 ⁵

Verwacht kon dus worden, dat gesublimeerde praeparaten een lager oplosbaarheidscijfer zouden leveren, indien de damp zich op een minder sterk gekoelden glaswand zou moeten afzetten. Reeds onze eerste sublimatieproeven (*niet* in kathodenlicht-vacuum) toonden dit aan (Zie Hoofdstuk VII, blz. 44).

Wij hebben nu op volkomen analoge wijze als in de andere, in dit Hoofdstuk uitgevoerde, sublimatieproeven, twee maal 2 gr. „KAHLBAUM-zuur” gesublimeerd op een glaswand, die eenmaal op 0° C. (ijs), een ander maal op —10° C. (mengsel van ijs en CaCl₂) was gekoeld.

Tengevolge van den grooten warmte-toevoer (het sublimatievat werd immers van onderen steeds op ongeveer 110° C. gehouden, zie blz. 48) kon laatstgenoemd

mengsel niet op de temperatuur van het kryohydraat (-55° C.) worden gehouden. De gemiddelde temperatuur was -10° C.

De oplosbaarheid bij $25^{\circ}.00$ C. van het tijdens het sublimeren op 0° C. gekoelde praeparaat bleek 0.2239 te zijn, die van het op -10° C. gekoelde: 0.2243.

Inderdaad kwamen hier de verwachte „tusschenwaarden” voor den dag, die dus opnieuw doen zien, dat de oplosbaarheid van ons gesublimeerd salicylzuur een functie is van de temperatuur van den glaswand, waartegen men den damp doet condenseeren.

In Tabel 28 zijn de gemiddelde resultaten van alle oplosbaarheidsbepalingen van gesublimeerde „KAHLBAUMpraeparaten” (gesublimeerd tegen een glaswand, welks temperatuur varieerde tusschen 0° C. en -200° C.) samengevat.

TABEL 28.

Temperatuur $25^{\circ}.00$ C.

Temperatuur van den glaswand in C° .	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
0	0.223 ⁹
-10	0.224 ³
-80	0.226 ⁵
-185	0.230 ⁵
-200	0.231 ⁵

I. *Conclusies.*

In het voorafgaande hebben wij de „Bodenkörper”, die een oplosbaarheidscijfer, hooger dan 0.223⁰, leverden, metastabiël genoemd, daarbij echter geheel in het midden latend, of we met polymorphie of verschil in dispersie te doen hadden.

Dit was trouwens noodzakelijk, omdat alle waargenomen verschijnsels zoowel op de eene als op de andere wijze kunnen worden verklaard.

Echter kan niet ontkend worden, dat het merkwaardige gedrag van salicylzuur, zooals wij dat tijdens het hiervoor beschreven onderzoek hebben leeren kennen, het bestaan van een tweede modificatie dezer stof waarschijnlijk maakt.

Vooral de typische invloed van kleine verontreinigingen op het ontstaan van het metastabiele zuur is daarvoor een sterke aanwijzing.

Echter is van den invloed, dien sporen eener veelal onbekende stof op het ontstaan van kristallen oefenen, weinig bekend. Het is zeer goed mogelijk, dat, bij voortgezet onderzoek op dit gebied, deze invloed van groote beteekenis zal blijken te zijn.

Wij herinneren in dit verband aan de onderzoekingen van MARC en medewerkers ¹⁾ over den invloed van kleurstoffen op de kristallisatiesnelheid, en aan die van W. G. FRANCE ²⁾ over den invloed van adsorptie op de kristalstructuur, zoomede aan het door A. L. TH. MOESVELD medegedeelde feit ³⁾, dat sporen H₂ en O₂ grooten invloed oefenen op de groeisnelheid van ijskristallen.

Deze overwegingen brengen ons dus niet nader tot het door ons gestelde doel: vast te stellen op welke wijze de term „metastabiel” hier moet opgevat worden, m. a. w. uit te maken, of de enorme verschillen ($\pm 4.5\%$) in de waarden der oplosbaarheid van salicylzuurpraeparaten,

¹⁾ Z. physik. Chem. **68**, 104 (1910); **73**, 685 (1910); **75**, 710 (1911); **79**, 71 (1912).

²⁾ Colloid Symposium Annual, New-York, Vol. VII, blz. 59 (1929).

³⁾ Dr. A. L. TH. MOESVELD, Rapport omtrent de methoden ter ijsbestrijding en hare toepassing van Prof. Dr. H. T. BARNES te Montreal. Amsterdam 1930, blz. 26.

welke sporen van verontreiniging bevatten, aan het optreden van één of meer nieuwe modificaties zijn toe te schrijven, of dat „metastabiel” hier identiek is met „fijner gedispergeerd”.

De resultaten van het, in het volgend Hoofdstuk te behandelen, röntgenographisch onderzoek hebben, zooals wij zullen zien, een beslissing mogelijk gemaakt.

HOOFDSTUK IX.

RÖNTGENOGRAPHISCH ONDERZOEK.

Het röntgenographisch onderzoek, dat wij instelden, had dus, zooals wij in het voorafgaande vermeldden, ten doel, uit te maken, of de in de vorige Hoofdstukken beschreven verschijnsels aan polymorphie, dan wel aan dispersie-verschillen van de door ons onderzochte salicylzuur-paerparaten toegeschreven moesten worden.

Wij hebben getracht dit doel te bereiken, door van eenige der door ons gesublimeerde, metastabiele paerparaten röntgenogrammen op te nemen en deze te vergelijken met een röntgenogram van het volledig gestabiliseerd zuur.

Indien de hogere oplosbaarheid van onze gesublimeerde paerparaten werd veroorzaakt door de aanwezigheid eener nieuwe modificatie van salicylzuur, zou dit in het röntgenogram tot uiting moeten komen door de aanwezigheid van nieuwe lijnen.

Alle röntgenogrammen werden onder leiding van Dr. N. H. KOLKMEIJER opgenomen door de Heeren J. C. L. FAVEJEE, J. KONING, G. E. VAN GILS en P. DE HAAS; gaarne breng ik hun te dezer plaatse een woord van hartelijken dank voor de welwillende medewerking, welke ik steeds van hen heb ondervonden.

De gebruikte apparatuur en de gevolgde methode zijn uitvoerig beschreven door N. H. KOLKMEIJER en A. L. TH. MOESVELD ¹⁾.

¹⁾ Z. Krist. 80, 63 (1931).

Wij namen dus allereerst een röntgenogram op van volledig gestabiliseerd salicylzuur, waarvoor wij gebruikten een praeparaat „KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen”, dat wij gedurende 408 uur op 75° C. hadden verwarmd (Zie Tabel 12, blz. 28, proeven 128 en 129), en vervolgens in een agaten mortier hadden gepoederd (Oplosbaarheid 0.2227). Het van dit praeparaat opgenomen röntgenogram (Zie Fig. 5a) vertoonde in plaats van lijnen stippen, hetgeen er op wees, dat het praeparaat, niettegenstaande het poederen in het mortier, nog betrekkelijk grof gedispergeerd was. Eerst nadat het poederen in het agaten mortier gedurende langeren tijd was voortgezet, werd van dit praeparaat een röntgenogram verkregen, waaruit de stippen vrijwel waren verdwenen (Fig. 5b).

Vervolgens namen wij röntgenogrammen op van praeparaten, verkregen door het „KAHLBAUM-zuur” op de bekende wijze te sublimeren (temperatuur van den glaswand -80° C., oplosbaarheid 0.226⁵). Deze bleken, wat de plaats der lijnen betreft, volkomen identiek te zijn met het röntgenogram, dat het stabiele zuur (Oplosbaarheid 0.2227) ons had geleverd.

Deze identiteit der röntgenogrammen (bij uitgesproken verschil in oplosbaarheid der praeparaten) kan verschillende oorzaken hebben:

- 1e. Niet-aanwezigheid eener metastabiele modificatie; de hogere oplosbaarheid wordt dan veroorzaakt door fijnere dispersie van het materiaal.
- 2e. Er is niet voldoende metastabiël-zuur aanwezig (minder dan 10—15 %), om in het röntgenogram door eigen lijnen tot uiting te kunnen komen ¹⁾.

¹⁾ N. H. KOLKMEIJER, Z. physik. Chem. **136**, 45 (1928).

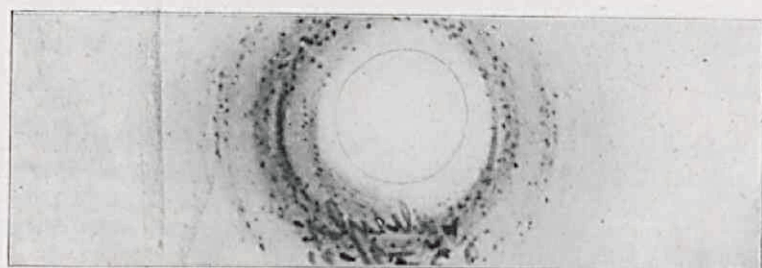


Fig. 5a.

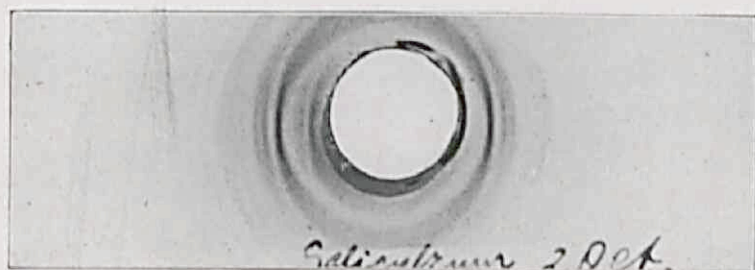


Fig. 5b.



Fig. 5c.

Röntgenogrammen van salicylzuur.

3e. Het vóór de bestraling aanwezige metastabiele zuur is door de röntgenstralen geheel of gedeeltelijk gestabiliseerd.

4e. Er heeft een chemische ontleding van het vóór de bestraling aanwezige metastabiele zuur plaats gehad.

Allereerst behooren de onder 3e. en 4e. genoemde mogelijkheden te worden overwogen.

Ad 3. SMITS en SCHOENMAKER ¹⁾ hebben bij hunne onderzoekingen over zwaveltrioxyd het volgende medegedeeld:

“Finally we investigated the X-ray diagrams of the two metastable modifications of sulphur trioxide — the ice-like form and the low-melting, asbestos-like form. Not only were the films obtained identical, but the X-ray diagram in each case was that of the high-melting, asbestos-like form considered above.

Hence X-rays, besides effecting the establishment of the inner equilibrium of sulphur trioxide, transform the metastable states into the stable state, i. e., the high-melting, asbestos-like modification. *The only X-ray diagram obtainable is accordingly that of the stable modification in inner equilibrium.*”

Wel is waar mist de door hen beschreven proef voldoende bewijskracht, daar zij niet mededeelen of, en met welk resultaat zij hunne proeven hebben herhaald, maar bovendien hebben zij hunne waarneming niet door een blinde proef gecontroleerd.

Men kan zich echter ook voorstellen, hoewel dit, voor zoover ons bekend, nog nooit is gevonden, dat röntgenstralen een rekristallisatie van zeer fijn gedispergeerd materiaal versnellen of veroorzaken, m. a. w. de kleinere deeltjes (met de grootere oplosbaarheid) uit een metastabiel mengsel geheel of gedeeltelijk doen verdwijnen.

¹⁾ J. Chem. Soc. **129**, 1603 (1926).

Mocht hier inderdaad stabilisatie van metastabiel materiaal een rol hebben gespeeld, dan komen wij tot de conclusie, dat, zoowel voor het geval men te doen heeft met een metastabiele modificatie, als wanneer het een sterk gedispergeerd materiaal geldt, behandeling van een dergelijk praeparaat met röntgenstralen daling der oplosbaarheid ten gevolge moet hebben.

Ten einde vast te stellen, of dit verschijnsel hier inderdaad een rol speelde, vulden wij een klein kartonnen cilindertje (Zie Fig. 6), (middellijn van het grondvlak



Fig. 6.

Kartonnen cylinder voor bestraling van salicylzuur.

15 mm., hoogte 16 mm.) met ± 1.3 gr. gesublimeerd zuur (Oplosbaarheid 0.226⁵), sloten grond- en bovenvlak af met cigarettenpapier (dat de röntgenstralen niet absorbeerde) en stelden dit cilindertje gedurende eenige uren aan de werking van denzelfden röntgenbundel bloot, die bij het opnemen der

röntgenogrammen tot dusverre had dienst gedaan. De temperatuur in den röntgenbundel verschilde niet van die der omgeving.

Ter contrôle plaatsten wij onmiddellijk onder bovengenoemd cilindertje een tweede van dezelfde afmetingen, gevuld met een even groote hoeveelheid van hetzelfde gesublimeerd salicylzuurpraeparaat. Dit laatste cilindertje werd echter *niet* bestraald.

Nadat de bestraling had plaats gevonden, bepaalden wij de oplosbaarheid van den inhoud van de beide cilindertjes opnieuw.

De resultaten der eerste proeven, die wij op deze wijze uitvoerden, zijn samengevat in Tabel 29.

Inderdaad bleek dus de oplosbaarheid van de *bestraalde* praeparaten te zijn gedaald, m. a. w. de röntgenstralen hadden het metastabiele salicylzuur gedeeltelijk gestabiliseerd.

TABEL 29.
Temperatuur 25°.00 C.

No. der proef	Tijd van bestraling in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
284	6	0.2245
285	niet bestraald	0.2261
384	3	0.2255
385	niet bestraald	0.2266
395	6	0.2244
396	niet bestraald	0.2266

Ad 4. Men zou nu nog aan de mogelijkheid kunnen denken, dat ten gevolge der bestraling het metastabiele zuur een *chemische* verandering had ondergaan en de waargenomen daling der oplosbaarheid een gevolg van deze omzetting is geweest. Dat zulk een *chemische* verandering niet heeft plaats gehad, bewijst de volgende proef, die, wat de bestraling betreft, op volkomen dezelfde wijze werd uitgevoerd, als die, welke in Tabel 29 zijn geresumeerd. Na de bestraling bleek het met salicylzuur gevulde cylindertje 0.0056 gr. in gewicht te zijn afgenomen.

De gewichtsvermindering van het *niet* bestraalde contrôle-cylindertje bedroeg 0.0052 gr.

Hieruit blijkt dus, dat gewichtsverandering door eventuele ontleding in phenol en kooldioxyde (ten gevolge van de bestraling) niet had plaats gevonden.

Bij titratie bleek, dat 0.1055 gr. salicylzuur voor neutralisatie met een 0.03847 N. baryt-oplossing 19.86 cc. noodig hadden. Hieruit berekent men voor het moleculair gewicht van salicylzuur 138.01. Berekend voor $C_7H_6O_3$: 138.05.

Daar een omzetting in de veel meer oplosbare isomeren para- en meta-oxybenzoëzuur al bij voorbaat was uitgesloten (de oplosbaarheid *daalt* immers door bestraling), kon van chemische inwerking der röntgenstralen dus geen sprake geweest zijn.

Bovendien bleek, dat bestraling gedurende 6 uren van een geheel stabiel praeparaat „USINES DU RHÔNE” de oplosbaarheid niet had gewijzigd. Voor het bestraalde praeparaat vonden wij n.l. de waarde: 0.2222, voor het *niet* bestraalde: 0.2219.

Onze röntgenogrammen (van de verschillende praeparaten), welke, gelijk boven reeds werd vermeld, wat de plaats der lijnen betreft, geheel identiek bleken te zijn, waren alle opgenomen met stralen met een minimum-golflengte van 0.24 \AA , terwijl de vonklengte 2.5 cm. had bedragen.

Als vanzelf rees de vraag, of ook stralen van grooter minimum-golflengte zwakker effect op de stabilisatie van metastabiel materiaal zouden oefenen. Ten einde dit nader te onderzoeken, plaatsten wij twee cylindertjes, gevuld met dezelfde hoeveelheden van eenzelfde praeparaat, als in de proeven van Tabel 29 was gebruikt, in onzen röntgenbundel, thans van een minimum-golflengte van 0.40 \AA bij een vonklengte van 1 cm. gebruik makend. De bestraling geschiedde gedurende denzelfden tijd (6 uren). Na de proef vonden wij voor de oplosbaarheid de waarden 0.2259 voor het bestraalde praeparaat, 0.2267 voor het *niet* bestraalde.

Bij vergelijking van deze cijfers met die van Tabel 29 (blz. 69) blijkt, dat de daling der oplosbaarheid ten gevolge van bestraling (gedurende denzelfden tijd) is verminderd.

Tenslotte voerden wij twee proeven uit, waarbij wij stralen gebruikten met een minimum-golflengte van 0.47 \AA , bij een vonklengte van 0.8 cm.

Tabel 30 geeft een overzicht van de resultaten dezer metingen.

TABEL 30.

Temperatuur 25°.00 C.

No. der proef	Tijd van bestraling in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
401	6	0.2268
402	niet bestraald	0.2268
421	6	0.2267
422	niet bestraald	0.2267

Zooals Tabel 30 doet zien, hebben de bij deze proeven gebruikte röntgenstralen het metastabiele zuur *niet* gestabiliseerd.

Het totaalresultaat der in de Tabellen 29 en 30 vermelde proeven was dus, dat de stabiliseerende werking der röntgenstralen afneemt bij toeneming hunner minimum-golflengte en dat die werking zelfs tot nul kan dalen (Zie Tabel 30).

Toen wij, ten einde die stabiliseerende werking der harde stralen (minimum-golflengte 0.24 Å, vonkengte 2.5 cm.) nogmaals te constateeren, de proeven, in Tabel 29 vermeld, herhaalden, trad, gelijk Tabel 31 doet zien, de oplosbaarheidsvermindering *niet* in, m. a. w. er bleek, dat het bedoelde effect niet steeds optreedt bij objecten, die, voor zoover men beoordeelen kon, geheel identiek waren en op geheel dezelfde wijze waren bestraald.

Een dergelijk gedrag van metastabiele vormen is ook op ander gebied sinds lang bekend. Zoo treedt, om slechts

TABEL 31.
Temperatuur 25°.000 C.

No. der proef	Tijd van bestraling in uren	Oplosbaarheid in gr. in 100 gr. water
419	6	0.2265
420	niet bestraald	0.2272
423	12	0.2299
424	niet bestraald	0.2306
		} gesublimeerd door afkoelen met vloeibare lucht
425	6	0.2269
426	niet bestraald	0.2269

een enkel zeer sprekend voorbeeld te noemen, bij afkoeling van het beneden 13° C. metastabiele witte tin op temperaturen beneden die overgangstemperatuur gelegen, soms wel, soms niet, stabilisatie tot den stabielen vorm (grauw tin) in, zonder dat onze hedendaagsche kennis van dergelijke omzettingen daarvoor een geheel bevredigende verklaring weet te geven.

Ook hier blijft dus een uitgebreider onderzoek zeer gewenscht.

Wij hebben na deze ervaringen het röntgenographisch onderzoek voortgezet met behulp van de „zachte” stralen (minimum-golf lengte 0.47 Å, vonk lengte 0.8 cm.), van welke wij thans weten (Zie Tabel 30), dat zij niet stabiliseerend werken.

Wij maakten eenige röntgenogrammen van metastabiele salicylzuur-paerparaten, zoowel van de oplosbaarheid 0.226⁵ (sublimatie tegen vast koolzuur + alcohol), als van de oplosbaarheid 0.231⁵ (sublimatie tegen snel verdampende vloeibare lucht).

Het resultaat was, dat ook deze röntgenogrammen, wat de plaats der lijnen betreft (Zie Fig. 5c), *volkomen identiek* waren met het röntgenogram, dat wij van het stabiele praeparaat hadden verkregen.

Aleer wij de vraag, aan welke oorzaak ten slotte de in de vorige Hoofdstukken beschreven oplosbaarheidsverschijnsels moeten worden toegeschreven, definitief kunnen beantwoorden, moet de prealabele vraag worden beantwoord, of, niettegenstaande de gevonden identiteit der röntgenogrammen, aanwezigheid eener metastabiele modificatie daarvoor verantwoordelijk kan worden gesteld. Immers, indien van zulk een modificatie hoeveelheden, geringer dan 10 à 15 percent in onze praeparaten van hooger oplosbaarheid aanwezig waren geweest, zouden zij zich in de röntgenogrammen waarschijnlijk toch niet hebben kunnen manifesteren. De door ons in bepaalde gevallen gevonden oplosbaarheidsverhooging van 4.5 % zou dan echter toch aan de aanwezigheid van die 10 à 15 % metastabiele modificatie moeten worden toegeschreven, d. w. z. dat aan de zuivere metastabiele modificatie een oplosbaarheid zou moeten worden toegeschreven, welke die der stabiele in nog meerdere mate zou overtreffen.

Reeds in Tabel 28 (blz. 62) zagen wij, dat de oplosbaarheid sterk toenam bij steeds meer verlagen van de temperatuur van den glaswand, op welken men den damp deed condenseeren.

Ook was het röntgenogram, dat wij van het praeparaat met de hoogste, door ons bereikte oplosbaarheid (0.2316) opnamen, wat de plaats der lijnen betreft, identiek met dat van het stabiele zuur (Fig. 5c).

Wel echter was een verschil in de breedte der lijnen te constateeren.

De verbreding der lijnen (zooals die in Fig. 5c duidelijk zichtbaar is) wijst op grootere fijnheid van verdeling,

geheel in overeenstemming dus met de door ons gevonden stijging der oplosbaarheid.

Waar dus eenerzijds bij zeer groote verschillen in oplosbaarheid het optreden van nieuwe lijnen ontbreekt, en anderzijds de verbreeding der lijnen een sterke aanwijzing is voor het optreden van kleinere deeltjes, komen wij tot de conclusie, dat de oplosbaarheidsverschijnsels, beschreven in de voorafgaande Hoofdstukken, inderdaad aan dispersieverschillen der door ons gebruikte praeparaten moeten worden toegeschreven.

Tevens blijkt, dat de stabiliseerende werking der röntgenstralen, zooals die in Tabel 29 tot uiting komt, bestaat in het versnellen of veroorzaken der rekristallisatie van de fijn gedispergeerde deeltjes.

Er restte ons nu na te gaan, of de uitspraken van MÜLLER ¹⁾ en van SCHAUM, SCHAEILING en KLAUSING ²⁾, die bij microscopisch onderzoek een tweede modificatie van salicylzuur waargenomen meenden te hebben, juist waren.

Inderdaad bleek ons, dat, indien men uit een oplossing van salicylzuur in benzol, xylol, chloroform of aceton het zuur op een objectglaasje doet kristalliseeren, men in het polarisatie-microscop waarneemt, dat het aldus verkregen praeparaat bestaat uit een aantal recht-uitdoovende „veertjes” en een aantal scheef-uitdoovende „korte staafjes”. In de meeste gevallen zijn na enkele uren, alle op het objectglaasje aanwezige, kristalletjes scheef-uitdoovend geworden, waardoor het dus niet mogelijk is, een röntgenogram van de recht-uitdoovende kristalletjes op te nemen.

Het is den Heer VAN GILS echter gelukt, een praeparaat te bereiden, nagenoeg geheel bestaande uit recht-uitdoovende kristallen, welke als zoodanig weken lang

¹⁾ Z. physik. Chem. 86, 77 (1914), speciaal blz. 233.

²⁾ Ann. 411, 161 (1916).

houdbaar waren, door een mengsel van salicylzuur en zaponlak in aceton op te lossen, en uit deze oplossing het salicylzuur te doen kristalliseeren.

Door een praeparaat-buisje, zooals dat bij het opnemen van röntgenogrammen gebruikt wordt, in deze oplossing te brengen, kon men, nadat het oplosmiddel verdampt was, direct een röntgenogram van de aldus verkregen recht-uitdoovende kristalletjes vervaardigen.

Ook na afloop der bestraling werd rechte uitdooving geconstateerd.

Er bleek nu, dat het aldus verkregen röntgenogram eveneens volkomen identiek was met dat van geheel gestabiliseerd salicylzuur.

Hieruit moet men dus afleiden, dat de door MÜLLER ¹⁾ en de door SCHAUM, SCHÄELING en KLAUSING ²⁾ waargenomen verschijnsels waarschijnlijk niet aan polymorphie maar aan pseudomorphie van de door hen onderzochte praeparaten zijn toe te schrijven.

Er behoeft, bij onze huidige kennis van metastabiele toestanden, nauwelijks op gewezen te worden, dat door onze onderzoekingen *niet* is aangetoond, dat salicylzuur niet in meer dan één modificatie kan optreden. Het is zeer goed denkbaar, dat, bij gebruikmaking van geheel andere methoden van onderzoek zou blijken, dat salicylzuur onder bepaalde omstandigheden in een metastabiele modificatie voor den dag kan komen.

Alleen kan men als vaststaand aannemen, dat de enorme verschillen, die door ons bij oplosbaarheidsbepalingen van salicylzuur-paeparaten gevonden zijn, *niet* aan polymorphie, maar aan verschillen in dispersie moeten worden toegeschreven.

¹⁾ Z. physik. Chem. **86**, 177 (1914), speciaal blz. 233.

²⁾ Ann. **411**, 161 (1916).

HOOFDSTUK X.

„TIJDELLIJKE” EN „BLIJVENDE OPLOSBAARHEID”.

Indien men, zooals gewoonte is, de oplosbaarheid eener stof (bij gegeven temperatuur en druk) in een gegeven oplosmiddel definieert als de concentratie der oplossing, welke in evenwicht is met een bepaalden „Bodenkörper”, ontkomt men niet aan de moeilijkheid, aan elke stof oneindig veel „oplosbaarheden” te moeten toekennen. Immers, elke grootte van korrel correspondeert met een bepaalde „oplosbaarheid”.

Deze moeilijkheid kan worden uit den weg geruimd, indien men de begrippen „tijdelijke” en „blijvende oplosbaarheid” invoert.

Onder „tijdelijke oplosbaarheden” verstaan wij dan die waarden der oplosbaarheid, welke men vindt bij „Bodenkörper”, in metastabielen toestand verkeerende, voor welke de tijd, noodig tot volkomen stabilisatie, zeer groot is in vergelijking met dien, noodig tot bereiking van het oplossingsevenwicht.

Hieruit volgt, dat alle, in de voorafgaande Hoofdstukken door ons gevonden „hooge oplosbaarheden” van salicylzuur als „tijdelijke” moeten worden beschouwd.

Van „blijvende oplosbaarheid” moet worden gesproken, indien men te doen heeft met „Bodenkörper”, welke in stabielen toestand verkeereren.

Zoowel in het geval van metastabiele modificaties als in dat van grooten dispersiegraad kan een „tijdelijke oplosbaarheid” optreden.

HOOFDSTUK XI.

SALICYLZUUR ALS STANDAARDSTOF IN DE CALORIMETRIE.

In de Inleiding hebben wij reeds medegedeeld, dat salicylzuur in de laatste jaren, in het bijzonder door P. E. VERKADE en J. COOPS Jr. ¹⁾ als (secundaire) standaardstof voor ijking van calorimetrische systemen is aanbevolen.

Om deze reden brengen verschillende chemische fabrieken een speciaal praeparaat voor dit doel (dikwijls met opgave van de verbrandingswarmte per gram stof) in den handel.

Uit het, in de vorige bladzijden beschreven, onderzoek blijkt nu, dat, afhankelijk van bereiding en voorgeschiedenis van het gebruikte praeparaat, salicylzuur in verschillende graden van dispersie kan optreden, hetgeen tot uiting kan komen in de fysische constanten van het zuur, dus ook in de verbrandingswarmte en de oploswarmte.

Ten einde de vraag te kunnen beantwoorden, of de verdeelingsenergie invloed op de waarde van bovengenoemde warmtehoeveelheden kan oefenen, is dus bepaling van één dezer calorische grootheden noodig, zoowel van grofkorrelig materiaal (Oplosbaarheid 0,221⁶), als van een door sublimatie zeer fijn gedispergeerd zuur (Oplosbaarheid 0.231⁶).

Wij merken echter op, dat in de tot dusverre uitgevoerde bepalingen van de verbrandingswarmte van dit zuur vrijwel steeds een door omkristalliseeren verkregen praeparaat werd gebruikt, dat men bovendien vóór de

¹⁾ Rec. Trav. Chim. **43**, 561 (1924).

proef fijn poederde, om er vervolgens een pastille van te slaan.

Uit ons onderzoek blijkt (Zie Hoofdstuk VI), dat het zeer waarschijnlijk is, dat het onderzochte materiaal dientengevolge nimmer een zoo hoogen graad van dispersie heeft gehad, dat van eenigen invloed op de waarde der verbrandingswarmte sprake kan zijn geweest.

Tevens hebben onze onderzoekingen geleerd, dat het gevaarlijk is de standaardpraeparaten, die ter bepaling der verbrandingswarmte in den handel worden gebracht, zonder meer te gebruiken. Immers, indien zij door sublimatie zijn gezuiverd, loopt men de kans materiaal in handen te hebben, dat tengevolge van de aanwezigheid van zeer fijn gedispergeerd zuur, een hoogere waarde bij het verbranden levert dan het grof verdeelde, stabiele zuur.

Het zal echter in de toekomst op grond van onze onderzoekingen steeds mogelijk zijn, om geheel stabiel salicylzuur als standaardstof voor calorische metingen te gebruiken.

Men behoeft daartoe het te gebruiken praeparaat (geheel afgezien van de methoden van bereiding en zuivering) slechts ruim 100 uren op $\pm 85^{\circ}$ C. te verwarmen, om eventueel fijn gedispergeerd materiaal tot rekristallisatie te brengen, en dus geheel te stabiliseeren (Zie Tabel 25, blz. 57).

SAMENVATTING.

Daar in de literatuur enkele aanwijzingen voorkomen, die het bestaan van meer dan één modificatie van salicylzuur doen vermoeden, en, mocht dit inderdaad het geval blijken, hieraan een bijzondere beteekenis zou moeten worden toegekend wegens het gebruik van salicylzuur als standaardstof in de calorimetrie, was het gewenscht, een onderzoek in te stellen, dat ten doel had de stabiliteitsbetrekkingen tusschen de modificaties van bovengenoemde stof aan het licht te brengen.

Nadat gewezen was op de groote verschillen tusschen de in de literatuur opgegeven waarden der oplosbaarheid van salicylzuur in water bij gegeven temperatuur en druk, hebben wij, door middel van nauwkeurig uitgevoerde oplosbaarheidsbepalingen, aangetoond, dat een praeparaat „KAHLBAUM für kalorimetrische Bestimmungen" in metastabielen toestand verkeerde, daar dit zuur een oplosbaarheid bezat, die door verwarming of poederen van den „Bodenkörper" sterk daalde.

Vervolgens bleek, dat door sublimatie in kathodenlicht-vacuum en „abschrecken" van den damp op lage temperaturen, zoowel het „KAHLBAUM-zuur", als andere door ons bestudeerde praeparaten zeer hooge oplosbaarheidscijfers kunnen leveren, welke grootte geheel afhangt van de temperatuur van den glaswand, waarop men den damp doet condenseeren.

Tevens werd aangetoond, dat de oplosbaarheid van een, van verontreinigingen geheel bevrijd zuur, bij sublimatie niet meer veranderde.

Het was echter niet mogelijk uit te maken of men hier met polymorphie, dan wel met dispersie-verschillen van de door ons onderzochte salicylzuur-paerparaten te doen had.

Bij röntgenographisch onderzoek bleek echter, dat röntgenogrammen van een volkomen gestabiliseerd zuur en die van gesublimeerde paerparaten (die dus een zeer hoog oplosbaarheidscijfer leverden) geheel identiek waren, wat de plaats der lijnen betreft, terwijl in het laatste geval verbreeding der lijnen werd vastgesteld.

Alle door ons waargenomen verschijnsels moesten aan dispersieverschillen van de bestudeerde paerparaten toegeschreven worden.

Het zal echter in de toekomst op grond van onze onderzoekingen steeds mogelijk zijn, om, onafhankelijk van deze verschillen in dispersie, geheel stabiel salicylzuur voor calorische metingen te gebruiken.

Ten einde aan de moeilijkheid te ontkomen, aan elke stof oneindig veel „oplosbaarheden” te moeten toekennen, hebben wij de begrippen „tijdelijke” en „blijvende oplosbaarheid” ingevoerd.

Verder werd vastgesteld, dat de conclusies van onderzoekers, die op grond van microscopische waarnemingen salicylzuur polymorph hadden genoemd, waarschijnlijk onjuist zijn.

Ten slotte hebben wij aanwijzingen gevonden voor het bestaan van een tot dusverre niet bekende eigenschap der röntgenstralen, n.l. het versnellen of veroorzaken der rekristallisatie van fijn gedispergeerd materiaal.

STELLINGEN.

I

In het algemeen mag men slechts dan besluiten tot het bestaan van een nieuwe monotrope modificatie eener stof, indien dit door röntgenographisch onderzoek is bevestigd.

II

De conclusies, die STAUDINGER trekt uit de resultaten zijner viscositeitsmetingen aan polystyrol-oplossingen, zijn niet gerechtvaardigd.

H. STAUDINGER und W. HEUER, Ber. **62**, 2933 (1929);
63, 222 (1930).

H. STAUDINGER, Z. physik. Chem. A **153**, 391 (1931).

III

De door BAKER gevonden afhankelijkheid van de dampdrukken van sommige vloeistoffen van hare thermische voorgeschiedenis moet aan de aanwezigheid van verontreinigingen in de door hem gebruikte stoffen toegeschreven worden.

W. A. WEST en A. W. C. MENZIES,
J. phys. Chem. **33**, 1893 (1929).

IV

Het is niet aan te bevelen, alliages, welker röntgenogrammen „Ueberstrukturlinien” vertoonen, als mengkristallen te beschouwen.

G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **107**, 1 (1919).

U. DEHLINGER, Ergebnisse der exakten Naturwiss. **10**, 325 (1931).

V

De wijze, waarop RUZICKA en medewerkers getracht hebben de formule van abiëtinezuur vast te stellen, is aan bedenkingen onderhevig.

L. RUZICKA, M. W. GOLDBERG, H. W. HUYSER und
C. F. SEIDEL, *Helv. chim. Acta* **14**, 545 (1931).

VI

Het CO-molecuul bevat een drievoudige binding.

A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH,
Ber. **63**, 251 (1930).

VII

Het Academisch Statuut eischt herziening in dien zin, dat bij het Candidaats-examen in de Chemie Wiskunde als verplicht examenvak worde ingevoerd.

