



Pyrofore stoffen : het pyrofore antimoon

<https://hdl.handle.net/1874/313731>

49u 192, 1933.

PYROFORE STOFFEN

HET PYROFORE ANTIMOON

Diss.
Utrecht
1933

EVERT BOS

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

PYROFORE STOFFEN

HET PYROFORE ANTIMOON

PROEFSCHRIEF

TER VERWIJZING VAN DEN ORAO
VAN DOCTOR IN DE WIS EN NATUUR
KUNDE AAN DE RIJCKS-UNIVERSITEIT TE
LEIDEN OF GEZOND VAN DEN RECTOR

PYROFORE STOFFEN

HET PYROFORE ANTIMOON

VERKEERD VAN DEN RECTOR DER UN-
VERSITEIT TERWIL DE BELENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS EN
NATUURKUNDE TE WEDERHOUDEN OP
MIJNDAAG 17 FEBRUARIJ 1844 DES NA-
MIGEN

HVERT HOS

LEIDEN 17 FEBRUARIJ 1844

DRUCKER VAN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DER RIJCKS-UNIVERSITEIT

DRUCKER DER
RIJCKS-UNIVERSITEIT
LEIDEN

PYROFORE STOFFEN

HET PYROFORE ANTIMOON

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD
VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUUR-
KUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE
UTRECHT OP GEZAG VAN DEN RECTOR-
MAGNIFICUS Dr. C. G. N. DE VOOYS,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER
LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS
BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNI-
VERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
MAANDAG 27 FEBRUARI 1933, DES NA-
MIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

EVERT BOS

GEBOREN TE UTRECHT

DRUKKERIJ J. VAN BOEKHOVEN — UTRECHT — AMSTERDAM

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Gaarne maak ik gebruik van de gelegenheid, mij door de verschijning van dit proefschrift geboden, mijn hartelijken dank uit te spreken aan allen, die aan mijn academische vorming hebben medegewerkt.

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

Onder Uwe leiding mocht ik mijn eerste eigen onderzoek uitvoeren, dat, gevolgd door meer, in mij het vaste voornemen deed ontstaan, mijn universitaire studie door het bewerken van een dissertatie af te sluiten.

Reeds toen trof mij de bijzondere wijze, waarop Gij iemand noodzaakt zich volle rekenschap te geven van hetgeen hij verricht. Nu heb ik daarnaast leeren waardeeren de groote vrijheid, die Gij Uw leerling liet in de keuze van den te volgen weg, waarbij Gij toch ieder oogenblik bereid waart, hem te helpen de talrijke moeilijkheden te overwinnen.

Het vele, dat ik van U heb mogen leeren, is niet alleen van grooten invloed geweest op mijn wetenschappelijke vorming, maar evenzeer op die van mijn persoonlijkheid.

Wil voor dit alles mijn oprechten dank aanvaarden.

Hooggeleerde KRUYT, hoe voortreffelijk Uw colleges over Phasenleer en Kolloïdchemie waren, ondervond ik eerst recht bij de nadere bestudeering van deze gebieden.

Wees overtuigd van mijn dank voor dit belangrijk onderricht.

Hooggeleerde VAN ROMBURGH, met genoegen herinner ik mij, hoe ik van U de beginselen der Organische Chemie mocht leeren. Maar vooral zeg ik U dank voor de wijze, waarop Gij de studie van dit gebied ook voor mij, wiens voornaamste belangstelling naar ander terrein uitging, aantrekkelijk wist te maken.

Hooggeleerde RUZICKA, ook U dank ik voor Uw onderwijs in de Organische Chemie.

Hooggeleerde ORNSTEIN, met groote voldoening denk ik terug aan den tijd, dien ik met onderzoek heb doorgebracht in Uw zoo uitmuntend ingericht Natuurkundig Laboratorium.

Hooggeleerde SCHOORL, zeer dank ik U voor de welwillendheid, waarmede Gij mij, die zich toch niet Uw leerling mocht noemen, met raad hebt ter zijde gestaan. Uw omvangrijke kennis der Analytische Chemie is voor mijn onderzoek van bijzondere beteekenis geweest.

Zeergeleerde MOESVELD, ten zeerste ben ik U erkentelijk voor allen steun en voor de groote vriendschap, door mij van U in den dagelijkschen omgang gedurende deze laatste jaren ondervonden.

Steeds waart Gij bereid Uw oordeel uit te spreken over de door mij verkregen resultaten en de nieuw ontworpen plannen. De vele wenken, gegrond op Uw groote wetenschappelijke ervaring, die ik daardoor mocht ontvangen, hebben zeer zeker belangrijken invloed op den loop van mijn onderzoek gehad.

Zeergeleerde KOLKMEYER, U ben ik veel dank verschuldigd voor de wijze, waarop Gij mij met het röntgenografisch onderzoek hebt ter zijde gestaan. Daarnaast heeft Uw zoo vriendschappelijke omgang voor mij groote waarde gehad.

Ook het personeel van het VAN 'T HOFF-Laboratorium blijf ik erkentelijk voor de hulp, die het mij steeds heeft verleend.

INHOUD.

INLEIDING.

	Blz.
Doel van het onderzoek	13

HOOFDSTUK I.

Over pyrofore verschijnselen	15
--	----

HOOFDSTUK II.

Bereiding van pyrofoor antimoon.

A. Gegevens uit de literatuur	26
B. De gebruikte inerte gasen en grondstoffen	26
C. Ontwikkeling van de methodiek der bereiding.	
a. Neerslaan van het antimoon	28
b. Drogen van het uitgewasschen antimoon	30
D. De definitief gekozen methode voor de bereiding van pyrofoor antimoon.	
a. De oplossing van SbCl_3	31
b. Neerslaan van het antimoon	32
c. Uitwasschen van het neergeslagen antimoon	33
d. Drogen van het uitgewasschen antimoon	36

HOOFDSTUK III.

Pogingen om langs anderen weg pyrofoor antimoon te bereiden.

a. Proeven met zink-amalgaam als reductiemiddel	39
b. Proeven met aceton als oplosmiddel	40
c. Proeven met phenylhydrazine als reductiemiddel	41

HOOFDSTUK IV.

Verontreinigingen in ons pyrofoor antimoon	42
--	----

HOOFDSTUK V.

Blz.

De dichtheid van pyrofoor antimoon.

A. Bepaling van de dichtheid in pyknometers, gevuld met xylol.	
a. De methodiek	48
b. Berekening van een bepaling	51
c. De verschillende bepalingen	51
B. Röntgenografisch onderzoek naar de densiteit	57
C. Bepaling van de densiteit van het niet-gedroogde preparaat in water	60

HOOFDSTUK VI.

Bepaling van het oxyde in pyrofoor antimoon	67
---	----

HOOFDSTUK VII.

Toepassing van de oxyde-bepaling op het vroegere onderzoek.

A. Toepassing op de bepaling van de densiteit in water . . .	71
B. Oxyde-gehalte van ons normale pyrofore antimoon . . .	73
C. De schijnbare verandering van de densiteit van pyrofoor antimoon in pyknometers onder xylol	74

HOOFDSTUK VIII.

Onderzoek naar de oorzaak van de gedeeltelijke oxydatie van pyrofoor antimoon tijdens de bereiding	78
--	----

HOOFDSTUK IX.

Slotbepalingen met pyrofoor antimoon van ééNZelfde bereiding . . .	84
--	----

HOOFDSTUK X.

Stabiliteit van pyrofoor antimoon	87
---	----

HOOFDSTUK XI.

Oorzaak van de pyrofore verschijnselen bij antimoon . . .	91
---	----

SAMENVATTING	94
------------------------	----

INLEIDING.

Doel van het onderzoek.

Bij een onderzoek, dat in hoofdzaak handelde over explosief antimoon, bereidde P. F. M. DE PAUW ¹⁾ ook fijn verdeeld antimoon, met het doel om na te gaan, of dit al of niet identiek was met „gewoon” antimoon.

Aan een zoutzure oplossing van SbCl_3 voegde hij daartoe zink toe. Het aldus neergeslagen antimoon werd zorgvuldig uitgewaschen en gedroogd en wel, met het oog op de fijne verdeling, zoo veel mogelijk onder uitsluiting van zuurstof.

Het bleek, dat het geheel droge product pyrofore ²⁾ eigenschappen bezat: aan de lucht gebracht, trad namelijk zelfontbranding van het metaal op. Dit was toen reden, dit deel van het onderzoek een weinig uit te breiden.

Het pyrofore product, dat volgens DE PAUW practisch zuiver antimoon was, vertoonde een densiteit, ruim 3 % geringer dan die van „gewoon” antimoon. Volgens DE PAUW wees dit op de aanwezigheid van een andere, klaarblijkelijk metastabiele modificatie, met grootere verbrandingswarmte dan die van het „gewone” antimoon. Deze zou dan mede oorzaak van het pyrofore verschijnsel zijn. Voordien had men steeds alleen de fijne verdeling van de stof als oorzaak van dergelijke zelfontbranding beschouwd.

Daar zich hier een nieuw gezichtspunt voordeed, leek het ons gewenscht, het pyrofore antimoon aan een nieuw, uitgebreid onderzoek te onderwerpen. Daarbij bleek het noodig de voorwaarden voor het ontstaan nauwkeurig vast te leggen.

¹⁾ De allotropie van antimoon, Proefschrift, Utrecht 1922.

²⁾ Afgeleid van: $\pi\tilde{\nu}\rho$ = vuur; $\varphi\phi\rho\acute{\epsilon}\omega$ = dragen.

Bij de bepaling van de dichtheid van ons pyrofore antimoon traden zulke merkwaardige, in het begin geheel onverklaarbare verschijnselen op, dat het onderzoek, in afwijking van de oorspronkelijke bedoeling, zich ten slotte bijna geheel concentreerde op de vraag, of in pyrofoor antimoon een andere modificatie dan de „gewone” aanwezig is.

Daar tot dusverre een monografie over pyrofore stoffen ontbreekt en de literatuur in vele tijdschriften verspreid voorkomt, hebben wij een kort overzicht van hetgeen op dit gebied bekend geworden is, aan de beschrijving van ons onderzoek doen voorafgaan.

Doel van het onderzoek.

In een onderzoek, dat in hoofdzak handelde over explosief antimoon, beschreef F. F. M. de Fawcett (1) ook zijn verscheidene antimonen. Het doel van het onderzoek was om te zien of het antimoon, dat in pyrofoor antimoon voorkomt, een andere modificatie is dan de „gewone”.

Deze vraag werd beantwoord door de Fawcett, die heeft gevonden, dat het pyrofore antimoon een andere modificatie is dan de „gewone”. Het onderzoek was gericht op de bepaling van de dichtheid van het pyrofore antimoon, die in pyrofoor voorkomt, en de vergelijking daarvan met de dichtheid van het „gewone” antimoon.

Het doel van het onderzoek was om te zien of het pyrofore antimoon een andere modificatie is dan de „gewone”. Het onderzoek was gericht op de bepaling van de dichtheid van het pyrofore antimoon, die in pyrofoor voorkomt, en de vergelijking daarvan met de dichtheid van het „gewone”.

Het pyrofore antimoon, dat volgens de Fawcett een andere modificatie is dan de „gewone”, was vervaardigd van de Fawcett, die heeft gevonden, dat het pyrofore antimoon een andere modificatie is dan de „gewone”. Het onderzoek was gericht op de bepaling van de dichtheid van het pyrofore antimoon, die in pyrofoor voorkomt, en de vergelijking daarvan met de dichtheid van het „gewone”.

Het pyrofore antimoon, dat volgens de Fawcett een andere modificatie is dan de „gewone”, was vervaardigd van de Fawcett, die heeft gevonden, dat het pyrofore antimoon een andere modificatie is dan de „gewone”. Het onderzoek was gericht op de bepaling van de dichtheid van het pyrofore antimoon, die in pyrofoor voorkomt, en de vergelijking daarvan met de dichtheid van het „gewone”.

Het pyrofore antimoon, dat volgens de Fawcett een andere modificatie is dan de „gewone”, was vervaardigd van de Fawcett, die heeft gevonden, dat het pyrofore antimoon een andere modificatie is dan de „gewone”. Het onderzoek was gericht op de bepaling van de dichtheid van het pyrofore antimoon, die in pyrofoor voorkomt, en de vergelijking daarvan met de dichtheid van het „gewone”.

1) De antimonen van pyrofoor. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1892, 1, 100-101.

HOOFDSTUK I.

Over pyrofore verschijnselen.

De geschiedenis van de pyrofore verschijnselen gaat tot den tijd van de alchemie terug.

In het begin van de zeventiende eeuw hield ook een schoenmaker uit Bologna, een zekere CASCIAROLO¹⁾, zich bezig met het zoeken naar den „Steen der Wijzen”. In de nabijheid van zijn woonplaats vond hij zwaarspaat, een hem onbekend gesteente. Thuis gekomen, gloeide hij dit met kool en zag, tot zijn groote verrassing, dat het aldus verkregen product in het donker lichtte. Als „Bologneesche steen” verwierf dit in dien tijd vrij groote bekendheid, omgeven als het was door een waas van geheimzinnigheid, wat de bereiding betrof.

Van pyrofore eigenschappen was bij het aldus ontstane calcium-sulfide, dat opgenomen licht weer uitstraalde, natuurlijk niet sprake. Hetzelfde geldt voor een anderen lichtenden steen, in 1674 beschreven door den Duitscher BALDEWEIN (gelatiniseerd: BALDUINUS)¹⁾, waarschijnlijk bereid uit zwavelhoudende kalksalpeter en later bekend onder den naam van „Phosphor van BALDUINUS”. Trouwens, reeds in 1680 wijst BOYLE²⁾ er op, dat beide genoemde stoffen enkel opgenomen licht weer uitzenden.

„Phosphoren” noemde men te dien tijde alle stoffen, die in het donker lichtten. Als een soort daarvan beschouwde men ook het toen ontdekte element fosfor. De alchemisten meenden namelijk uit urine een stof te kunnen bereiden, waarmee het mogelijk zou zijn, minder edele metalen in goud om te zetten. Met dergelijk „onder-

¹⁾ Zie: VANINO, Die künstlichen Leuchtsteine, Heidelberg 1906.

²⁾ Works of ROBERT BOYLE, London 1744, 4, blz. 19.

zoek" hield zich ook een verarmd koopman in Hamburg, BRAND geheeten, bezig. Omstreeks 1670 verkreeg hij, door destillatie uit ingedampde urine, een lichtgevende, vaste stof, die gemakkelijk ontvlambaar was: ons element fosfor. BRAND verkocht zijn geheim aan KRAFT, die daarbij zijn vriend KUNCKEL bedrogen schijnt te hebben ¹⁾. Deze laatste slaagde er toen door eigen onderzoek in fosfor te bereiden.

In 1679 bracht KRAFT een bezoek aan Londen en toonde daar „zijn" fosfor aan het hof van KAREL II. Hij bezocht ook BOYLE ²⁾ en vertrouwde dezen, bij het demonstreeren van den fosforus, toe: «that at least the principal matter of his phosphorus's was somewhat that belonged to the body of man». Uitgaande van deze vage mededeeling, wist BOYLE, in 1680, door destillatie van ingedampde urine met zand ook een dergelijk preparaat te bereiden. Hij kreeg een strooperige vloeistof met bezinksel, welk laatste vooral, door contact met de lucht, „sterk" licht kon geven. BOYLE noemde daarom zijn «self-shining substance»: Aerial Noctiluca. Het voorschrift voor de bereiding ervan vindt men ook onder zijn nagelaten papieren ³⁾. Later verkreeg hij een dergelijke vaste stof, waarschijnlijk vrij zuiveren fosfor, die hij «Icy (or Glacial) Noctiluca» en «Solid self-shining substance» noemt ⁴⁾. BOYLE geeft aan, dat deze op overeenkomstige wijze bereid werd als de vloeibare, echter met gebruikmaking van enkele zeldzame stoffen.

Geen van de ontdekkers van de fosfor schijnt echter het *volledige* voorschrift van de bereiding bekend gemaakt te hebben. Daardoor was, na den dood van KUNCKEL en van BOYLE, GOTFRICH HANT-KUIT, een vriend van laatstgenoemden, feitelijk de eenige in Europa, die fosfor op een veilige wijze wist te bereiden. In 1737 bood echter een vreemdeling het geheim van den juisten handgreep van de bereiding aan de Fransche regeering te koop aan, die, voor ze tot aankoop daarvan overging, het procédé eerst deed onderzoeken door vier leden van de Academie: HELLOT, DU FAY, GEOFFROY en DU HAMEL. Daaraan danken we, van de hand van HELLOT ⁵⁾, een

¹⁾ Zie: HELLOT, Hist. de l'Acad. des Sciences, Paris, 1737, Mém. 342.

²⁾ Works of ROBERT BOYLE, London 1744, 4, blz. 19.

³⁾ Philosophical Transactions 1692, blz. 583.

Works of ROBERT BOYLE, London 1744, 5, blz. 198.

⁴⁾ Works of ROBERT BOYLE, London 1744, 5, blz. 74.

⁵⁾ Hist. de l'Acad. des Sciences, Paris, 1737, Mém. 342.

uitvoerig overzicht van het geheel, bezien van het standpunt van dien tijd, tegelijk met een nauwkeurig voorschrift voor de bereiding van fosfor uit urine.

HELLOT wijst er reeds op, dat men, door het gebruik van denzelfden naam „Phosphore”, dezen smeltbaren fosfor verwacht met de poeders, die aan de lucht ontvlammen. Voor het eerst was zoodanig poeder, onder den naam van „Phosphore nouveau”, in 1710 beschreven door HOMBERG ¹⁾). Ongeveer dertig jaar eerder had deze zich bezig gehouden met de opdracht, hem door een voornaam persoon verstrekt, uit menschelijke uitwerpselen een reukelooze, heldere olie te bereiden, waarmee het mogelijk zou zijn kwik in zilver om te zetten. Zooals begrijpelijk, was hij daarin niet geslaagd. Tot de talrijke stoffen, waarmee HOMBERG toen met dat doel faecaliën destilleerde, behoorde ook aluin ²⁾). Menigmaal ontbrandde daarbij, in aanraking gekomen met de lucht, het destillatie-residu in de retort. Omstreeks 1710 vatte HOMBERG dit deel van het onderzoek weer op en ging na, onder welke omstandigheden tijdens de bereiding, het geheel afgekoelde residu aan de lucht ontbrandde. De aldus verkregen poreuze massa, welker kleur kan varieeren van zwart tot zelfs wit, is de eerst beschreven pyrofore stof. De brandbare bestanddeelen hiervan worden gevormd door kaliumsulfide (misschien ook eenig metallisch kalium) en kool.

HOMBERG meende, dat de zelfontbrandbaarheid van zijn product in de eerste plaats te danken was aan het gebruik van menschelijke faecaliën en dacht, dat een dergelijke stof nog beter te verkrijgen zou zijn uit urine in plaats van uit vaste uitwerpselen. JACQUES LEMERY (le Cadet) ³⁾ toonde echter in 1714 aan, dat de „Phosphor van HOMBERG” ook ontstond, wanneer hij aluin verhitte met andere (organische) stoffen, zoowel van dierlijke afkomst: bloed, eidooier, vliegen, regenwormen en vleesch, als van plantaardigen oorsprong: zaden, meel, honing, suiker en verscheidene oliën. Verving hij evenwel de aluin door een ander zout, dan ontbrandde het preparaat niet aan de lucht.

HOMBERG en LEMERY zochten de oorzaak van de zelfontbranding in „vuur”, dat, in de poriën van hun product achtergebleven, samen

¹⁾ Hist. de l'Acad. des Sciences, Paris: 1710, Hist. 54; 1711, Mém. 238.

²⁾ KOPP, Geschichte der Chemie, Braunschweig 1847, 4, blz. 64.

³⁾ Hist. de l'Acad. des Sciences, Paris: 1714, Mém. 402; 1715, Mém. 23.

met de warmte, die zou ontstaan door opnemen van vocht uit de lucht, een, ondanks de verhitting achtergebleven, rest gemakkelijk brandbare „olie” zou doen ontvlammen. Beiden gebruiken ook enkel den naam „Phosphore”. Zorgvuldig onderzoek van de literatuur leerde ons, dat waarschijnlijk reeds in 1751, zeker echter in 1756, voor het eerst MACQUER ¹⁾, zonder eenige toelichting, naast „Phosphore”, als gelijkwaardig, de uitdrukking „Pyrophore” bezigt. Bij BOERHAAVE ²⁾ vindt men in 1752 nog alleen het woord „Phosphore” voor een pyrofore stof. Latere onderzoekers, zooals DE SUVIGNY ³⁾, SCHEELE ⁴⁾ en LAVOISIER ⁵⁾ spreken verder enkel van „Pyrophore”, eveneens zonder eenige aanduiding van de reden van deze naamsverandering. Ons lijkt het waarschijnlijkst, dat het groeiend besef van een wezenlijk onderscheid tusschen het element fosfor en deze pyrofore poeders de oorzaak van deze verandering is geweest.

De mededeeling van KOPP ⁶⁾ over „HOMBERG'S Phosphorus”: „es wurde ihm bald (nach 1711) der passerende Namen Pyrophorus beigelegt” moet dus als onjuist worden beschouwd. In dit opzicht veel misleiderend zijn echter de gegevens van POGGENDORFF ⁷⁾, die, in de titels van de publicaties van HOMBERG en LEMERY, „Phosphore” eenvoudig-weg door „Pyrophore” vervangt. Onjuist is ook de mededeeling van DARMSTAEDTER ⁸⁾, dat in 1711 HOMBERG zelf zijn „Phosphore” bereidde door verkolen van aluin met suiker.

Opmerkelijk is, dat, hoewel het pyrofore product van HOMBERG in die dagen vrij groote bekendheid genoot, niemand de samenstelling ervan onderzocht. DE SUVIGNY ³⁾ is de eerste, die, in het jaar 1760, zich hiermee bezig hield. Hij bracht de pyrofore stof in water, filtreerde af van de koolstof en zuurde de heldere oplossing aan.

¹⁾ Elémens de Chymie-pratique, 2^{me} Edition, Paris 1756, 2, blz. 491. De eerste druk hiervan, dien wij echter niet in handen hebben gehad, verscheen in 1751.

²⁾ HERMAN BOERHAAVE, Elémens de Chymie. Traduits du Latin par J. N. S. ALLAMAND, Amsterdam 1752, 1, blz. 298.

³⁾ Mémoires de Mathématique et de Physique, présentés à l'Académie des Sciences par divers Savans, Paris, 3, 180 (1760).

⁴⁾ Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer (1777), OSTWALD'S Klassiker 58, Leipzig 1894, blz. 73.

⁵⁾ Hist. de l'Acad. des Sciences, Paris, 1777, Mém. 363.

⁶⁾ Geschichte der Chemie, Braunschweig 1847, 4, blz. 64.

⁷⁾ Handwörterbuch zur Geschichte der exacten Wissenschaften, Leipzig 1863, 1, blz. 1418.

⁸⁾ Handbuch zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik, Berlin 1908, Jaartal 1711.

De zich vormende zwavelmelk en een lucht als van bedorven eieren bewezen hem, dat hij een oplossing van zwavellever in handen had gehad. Tevens slaagde hij er in, een pyrofoor preparaat te bereiden door verhitten van aluin met enkel koolstof, waarmee hij bewees, dat voor de zelfontbranding de aanwezigheid van een „stinkende olie”, die men voordien veronderstelde, niet noodig was.

Voortbouwend op zijn zienswijze, dat de pyrofore eigenschappen te danken waren aan de zwavellever en de koolstof, meende DE SUVIGNY terecht, dat in plaats van aluin ook sulfaten konden worden gebruikt. Alleen deze laatste geven niet zoo gemakkelijk een poreuze massa als de aluin. Daarom mengde hij de sulfaten tevoren innig met kool, door ze, onder geregeld poederen, zwak te verhitten met meel en zoo noodig daarbij eenig zwavelzuur toe te voegen. De aldus verkregen sponsachtige massa werd dan met een nieuwe hoeveelheid meel iets hooger verhit. Op deze wijze bereidde DE SUVIGNY goed pyrofore producten uit glauberzout, kalium- of zinksulfaat. Met ferro- of kopersulfaat kreeg hij slechts zwak pyrofore stoffen.

De oorzaak van de zelfontbranding meende DE SUVIGNY nog te moeten zoeken in verhitting van een geringe hoeveelheid aanwezig sterk zwavelzuur door vocht uit de lucht. Terecht merkt hij echter op, dat een eigenlijk lichten van het pyrofore product niet valt waar te nemen, maar dat eenige toetredende lucht altijd een begin van zelfontbranding veroorzaakt.

Ook SCHEELE ¹⁾ vond, in 1777, door eigen onderzoek, dat zwavellever en kool de eigenlijke bestanddeelen van het „Pyrophoro” vormden. Tevens toont hij aan, dat de ontbranding enkel in vochtige lucht plaats heeft en niet in goed gedroogde lucht, maar evenmin in vochtige „bedorven lucht”. Terecht wijst hij er op, dat voor de ontbranding „Feuerluft” noodig is, maar hij zit nog te verward in de phlogiston-theorie om een werkelijk juist beeld van het verschijnsel te kunnen geven.

Dit laatste geschiedt in hetzelfde jaar wel door LAVOISIER ²⁾, wien ook reeds de juiste samenstelling van „HOMBERG'S Pyrophoor” bekend was. Hij bereidde zelf een dergelijk product door gloeien van aluin met suikerkool en mat daarbij de vrijkomende hoeveelheden „air fixe” (of: „acide crayeux aëriforme”, d.i. koolzuur) en

¹⁾ Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer (1777), OSTWALD'S Klassiker 58, Leipzig 1894, blz. 73.

²⁾ Hist. de l'Acad. des Sciences, Paris, 1777, Mém. 363.

„air inflammable” (koolmonoxyde). Voor de scheiding van deze twee gassen maakte hij o.a. gebruik van loog.

Door het pyrofore product op de schaal van een gevoelige balans te doen branden, stelde LAVOISIER vast, dat het daarbij in gewicht toenam. Naar aanleiding daarvan besloot hij de omstandigheden van de verbranding zorgvuldig te onderzoeken.

In een klok, gevuld met koolzuur of met stikstof („air nitreux”), ontbrandde de pyrofore stof niet. Door deze te doen branden in een klok met lucht, van onderen afgesloten door water, bleek, dat daarbij het volume van de lucht verminderde. Nam LAVOISIER in plaats van water kalkwater, dan ontstond daarin een neerslag, waaruit hij de juiste gevolgtrekking maakte, dat een deel van de lucht in koolzuur omgezet werd.

In „air pur ou éminemment respirable” (zuurstof) werd de verbranding zoo heftig, dat hij het pyrofore preparaat, in plaats van in een glazen vat, in een ijzeren, zonder soldeernaden, moest plaatsen. Hierbij bleek het gas practisch geheel verbruikt te worden.

LAVOISIER zelf zegt o.a.: „J'ai répété cette expérience un grand nombre de fois, et notamment en présence de M. FRANKLIN et de plusieurs Membres de cette Académie;, et je me suis convaincu que dans la combustion du pyrophore, l'air éminemment respirable, l'air déphlogistiqué de M. PRIESTLEY, se convertissoit en air fixe ou acide crayeux aëriiforme, sauf la portion absorbée par le pyrophore lui-même,”

In het verdere deel van zijn verhandeling komt LAVOISIER tot de juiste gevolgtrekking, dat het koolzuur gevormd wordt door verbranding van de koolstof, terwijl de door het pyrofore product opgenomen zuurstof dient om het bij de bereiding gevormde sulfide weer in sulfaat om te zetten.

Nadat men in de latere jaren vrijwel algemeen tot het juiste inzicht omtrent het wezen van de verbranding gekomen was, verminderde de belangstelling voor pyrofore stoffen sterk, voornamelijk wel, doordat de aantrekkelijkheid van het geheimzinnige van het verschijnsel verdwenen was. Men vergenoegde zich er mee, van tal van stoffen aan te toonen, dat ze in pyroforen toestand konden worden gebracht, zonder groote zorg te dragen voor de zuiverheid van het product en zonder zich bezig te houden met verder onderzoek naar de diepere oorzaak van de zelfontbranding. Eerst van den laatsten tijd dateeren eenige nauwkeurige onderzoekingen over dit

laatste, waarvan een enkele, behalve aan de chemische, ook aandacht wijdt aan de physische zuiverheid van het product.

Voor de bereiding van pyrofore metalen volgt men in hoofdzaak twee wegen.

1. Men reduceert metaaloxiden bij zoo laag mogelijke temperatuur met waterstof. Dikwijls worden de oxyden met aluinaarde gemengd, die zelf niet gereduceerd wordt en sinteren van het ontstaande, fijn verdeelde metaal tegengaat, waardoor de reductie bij een weinig hogere temperatuur kan geschieden.

2. Men verhit een organisch zout van het metaal (b.v. het oxalaat of het tartraat), in een inert gas of in vacuo, tot brandbare gassen niet meer ontwijken. Veelal blijft dan een pyrofoor residu achter, dat bestaat uit een mengsel van fijn verdeeld metaal (of lagere oxyden daarvan) met koolstof.

Beide methoden kunnen ook gecombineerd worden.

Van de pyrofore metalen genoot vooral het ijzer groote belangstelling. Een uitvoerig overzicht van de oudere literatuur daarover vindt men bij BIRNIE ¹⁾. Hij zelf bereidt „pyrofoor ijzer” door verhitten van ferro-oxalaat in een stroom van stikstof of waterstof. Bij gebruik van stikstof blijft een fraai-zwarte stof achter, die bestaat uit ijzeroxydule met een geringe hoeveelheid koolstof en gewoonlijk een weinig (door de koolstof gereduceerd) ijzer. Verhitten op 340° C. is hiertoe voldoende. Wordt de temperatuur opgevoerd tot circa 400° C., dan gaat de zelfontbrandbaarheid teloor.

Bij overleiden van waterstof heeft beneden 340° C. hetzelfde proces plaats. Tusschen 340 en 360° C. treedt echter reductie van het oxydule tot ijzer in, dat eerst door verhitting tot ongeveer 470° C. zijn pyrofore eigenschappen verliest. Dit pyrofore reductie-product ontleedt zuiver water reeds merkbaar beneden 10° C.; bij 50—60° C. wordt de inwerking reeds zeer sterk.

BIRNIE besluit, dat zijn pyrofore producten hun zelfontbranding in lucht van gewone temperatuur niet verkrijgen door geabsorbeerde brandbare gassen, maar enkel danken aan den fijn verdeelden toestand, waarin zij verkeerren.

FINZEL ²⁾ bereidde pyrofoor ijzer door reductie met waterstof bij 500° C. van Fe_2O_3 , verkregen door toevoeging van ammonia aan

¹⁾ Proefschrift, Utrecht 1883.

²⁾ J. Am. Chem. Soc. 52, 142 (1930).

een oplossing van $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. FeCl_3 bleek als uitgangsmateriaal geheel ongeschikt.

De inactivering van zijn product bleek, behalve van den duur van de verhitting en de temperatuur (circa 600°C .), ook afhankelijk van den aard van het daarbij overgeleide gas. Bij gebruik van helium was langer tijd noodig dan bij toepassing van stikstof, terwijl met waterstof de kortste duur bereikt werd.

FINZEL ging ook den invloed na van de dispersie van het nog ingesloten oxyde op de pyrofore eigenschappen en bepaalde den graad van de zelfontbrandbaarheid, door mengsels van stikstof en zuurstof over te leiden en na te gaan, bij welk gehalte aan zuurstof lichten van het pyrofore product in het donker zichtbaar werd.

Het röntgenogram van dit pyrofore ijzer bleek identiek te zijn met dat van α -ijzer.

BÖTTGER ¹⁾ verkreeg goed pyrofore producten door verhitten van ferro-tartraat of van de loodzouten van citroen-, gallus- of wijnsteen-zuur, alsmede door gloeien van twee deelen menie met één deel suiker. Loodglit en loodwit leverden bij dit laatste een in mindere mate pyrofoor preparaat.

LEVI en CELERI ²⁾ werkten voor hun onderzoek over pyrofoor lood eerst een methode uit ter bepaling van Pb in tegenwoordigheid van zijn oxyden. De eenige betrouwbare bleek die te zijn, waarbij de waterstof gemeten werd, ontwikkeld door koken van het te onderzoeken preparaat met sterk zoutzuur in een stroom van koolzuurgas.

Zij bereidden pyrofoor lood, verontreinigd met PbO , door verhitten van Pb-tartraat of -citraat gedurende enkele minuten op 480°C . in vacuo, of door langer verhitten van deze zouten of het formiaat op $300\text{--}360^\circ \text{C}$. in een gesloten buis, gevuld met paraffine. De eerste methode gaf in het algemeen het beste resultaat. De röntgenogrammen van dit pyrofore lood gaven alleen de lijnen van „gewoon” lood te zien.

VANINO en MENZEL ³⁾ verkregen pyrofoor bismuth als een zwart poeder, door reductie met waterstof bij circa 200°C . van basisch bismuthoxyde, gemengd met aluinaarde.

¹⁾ J. prakt. Chem. 8, 475 (1836 : 2).
Ann. 20, 191 (1836); 34, 87 (1840).

²⁾ Atti accad. Lincei (Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali), (6) 7, 350 (1928).

³⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 149, 18 (1925).

SAUERWALD ¹⁾ bereidde pyrofoor Ni, Co en Fe, door reductie van de oxyden met waterstof bij zoo laag mogelijke temperatuur. Heeft de reactie plaats bij een 100 tot 300° C. hoogere temperatuur, dan gaan de pyrofore eigenschappen verloren.

DE PAUW ²⁾ geeft aanwijzingen voor bereiding langs den natten weg van pyrofoor cobalt, nikkel en bismuth. Voorloopige proeven met de laatste twee metalen deden ons evenwel zien, dat hier, evenals dit bij antimoon het geval bleek te zijn, nog tal van moeilijkheden overwonnen moeten worden.

GUNTZ ³⁾ verkreeg uit Mn-amalgaam, langs electrolytischen weg bereid, door het kwik bij een temperatuur beneden 300° C. in vacuo af te destilleeren, pyrofoor mangaan. FÉRÉE ⁴⁾ bereidde op overeenkomstige wijze zelfontbrandbaar chroom. Beide metalen kunnen branden in een stroom van CO, CO₂, SO₂ of NO₂, waarvoor het eerste metaal eerst op ruim 300° C. verhit moet worden, terwijl het laatstgenoemde reeds in de koude of na geringe verwarming in deze gassen ontbrandt. Het pyrofore chroom neemt zelfs in de lucht tegelijkertijd zuurstof en stikstof op en „brandt”, nadat men het eerst verhit heeft, in een stroom van stikstof.

GUNTZ en FÉRÉE ⁵⁾ samen bepaalden ook nog de oploswarmte van pyrofoor mangaan in verdund zoutzuur. Aan het door hen gevonden verschil met de overeenkomstige waarde voor samengesmolten mangaan meenen wij echter groot gewicht niet te moeten toekennen, vooral omdat zij niet tevens zelf de oploswarmte van het „gewone” mangaan bepaalden, maar daarvoor gebruik maakten van een oudere bepaling van JUL. THOMSEN.

Van direct practisch belang zijn de door AUER VON WELSBACH ⁶⁾ samengestelde pyrofore legeringen, bestaande uit ijzer met zeldzame metalen, hoofdzakelijk cerium, welke alliages als vuursteentjes in gasaanstekers enz. toepassing hebben gevonden.

Over pyrofoor antimoon is betrekkelijk weinig bekend. De eerste mededeeling in verband hiermede vinden we in 1737 bij GEOFF-

¹⁾ Metall und Erz 21, 117 (1924).

²⁾ Proefschrift, Utrecht 1922, blz. 72.

³⁾ Bull. soc. chim. (de Paris), (3), 7, 275 (1892).

⁴⁾ Compt. rend. 121, 822 (1895).

⁵⁾ Bull. soc. chim. (de Paris), (3), 15, 132 (1896).

⁶⁾ DARMSTAEDTER, Handbuch zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik, Berlin 1908, Jaartal 1904.

FROY¹⁾). Deze verkreeg metallisch antimoon uit spiesglans, dat daartoe eerst geroosterd en vervolgens gereduceerd werd met „savon noir”, een organisch reductiemiddel, bereid door olie of vet te koken met potasch. Door twee deelen van den zoo verkregen antimoonregulus te smelten met drie deelen salpeter, ontstond „Antimoine diaphorétique”, d.i. antimoonzure kali. Toen GEOFFROY deze weer wilde reduceeren met behulp van „savon noir”, smolt de stof in de kroes niet samen, maar er ontstond een zwarte, poreuze massa, die, ondanks hoog verhitten met later bijgevoegde houtskool, niet samenpakte. Na afkoeling wilde men de bovenste laag van de massa wegkrabben, maar plotseling ontbrandde deze en er volgde een heftige ontploffing, waardoor verscheidene gaten brandden in de kleeding van den experimentator.

GEOFFROY spreekt, in de taal van zijn tijd, van een „Phosphore minéral”, dien hij herhaaldelijk met succes bereidde. Zuiver antimoon is dit product zeker niet geweest. Hoofdzakelijk heeft het wel bestaan uit fijn verdeelde kool, afkomstig van de „savon noir”, terwijl de mededeeling van GEOFFROY: „Il se répandit une forte odeur de soufre” doet vermoeden, dat ook nog zwavel, afkomstig van het spiesglans, deel van het mengsel uitmaakte. Waarschijnlijk heeft het ongetwijfeld aanwezige, fijn verdeelde antimoon als ontstekingsmiddel voor deze massa gediend.

Iets overeenkomstigs vinden we bij SERULLAS²⁾). Volgens dezen is de massa, die achterblijft bij het gloeien, onder een dek van zand, van veertig deelen braakwijnsteen met één deel roet, zoo sterk pyrofoor, dat ze, zelfs na verscheidene uren, bij het doorstooten van het zanddek, soms zeer heftig explodeert.

BÖTTGER³⁾) deelt mede, dat door gloeien van galluszuur antimoon een zwartachtige massa ontstaat, die bij gemiddelde temperatuur aan de lucht ontbrandt.

Als pyrofoor antimoon vindt men een enkelen keer in de literatuur ook wel genoemd het „zwarte” antimoon van STOCK en SIEBERT⁴⁾), verkregen door bij -40° C. zuurstof te leiden in vloeibaar SbH_3 . Genoemde onderzoekers deelen mede, dat het zoo verkregen metaal

¹⁾ Hist. de l'Acad. des Sciences, Paris, 1736, Mém. 414.

²⁾ VON FEHLING, Handwörterbuch der Chemie 5, Braunschweig 1890, blz. 1016

³⁾ Ann. 34, 87 (1840).

⁴⁾ Ber. 38, 3837 (1905).

reeds bij kamertemperatuur aan de lucht oxydeert en dikwijls daarbij ontbrandt, maar zij noemen het zelf niet pyrofoor.

In 1922 verschijnt dan het reeds in de Inleiding genoemde proefschrift van DE PAUW, dat aanleiding is geweest tot ons eigen onderzoek over pyrofoor antimoon.

Ten slotte willen we hier nog een tweetal onderzoekingen noemen, die, ofschoon ze niet rechtstreeks handelen over pyrofore stoffen, toch van belang kunnen zijn voor de verklaring van de pyrofore verschijnselen.

HAID e.a. ¹⁾ onderzochten de reactiviteit van metaalpoeders, waarbij soms bij de verwerking en een enkele maal tijdens het vervoer zelfontbranding optreedt.

Aluminiumpoeder, dat bestond uit korrels met een gemiddelde grootte van 0.009 mm, had een ontstekingstemperatuur van 250 tot 300° C.; bij poeders van hetzelfde metaal met een korrelgrootte van 0.023 mm en meer trad eerst ontbranding boven 1000° C. op. Zinkstof, met een korrelgrootte van circa 0.01 mm, ontbrandde bij 500 tot 550° C.; „zinkgries”, bestaande uit korrels met een diameter van ongeveer 0.25 mm, eerst bij 900 tot 950° C.

Bovenstaande waarden geven duidelijk aan, dat de ontstekings-temperatuur van het metaal lager komt te liggen, naarmate de verdeling fijner wordt.

Soms treedt ook bij houtskool, tijdens het bewaren, zelfontbranding op. In verband daarmee onderzocht MÖHLAU ²⁾ beukenhoutskool van verschillende fijnheid, die reeds langen tijd bewaard was. Het begin van de zelfverwarming bleek bij dit materiaal op te treden tusschen 95 en 100° C., terwijl het ontbrandingspunt tusschen 150 en 200° C. gelegen was.

Aan de hand van deze cijfers is het begrijpelijk, dat fijn verdeelde koolstof, zooals die in pyrofore mengsels veelal voorkomt, door een betrekkelijk geringe verwarming, veroorzaakt door het contact met de lucht van het, door de kool gedispergeerde, fijn verdeelde metaal (of -suboxyde of -sulfide), gemakkelijk tot ontbranding gebracht kan worden.

¹⁾ Jahresber. Chem.-Techn. Reichsanstalt 8, 136 (1930).

²⁾ Chem.-Ztg. 56, 582 (1932).

HOOFDSTUK II.

Bereiding van pyrofoor antimoon.

A. Gegevens uit de literatuur.

Hiervoor stonden ons alleen ten dienste die, vermeld in het reeds eerder genoemde proefschrift van DE PAUW.

Deze loste SbCl_3 „KAHLBAUM" op in verdund zoutzuur en voegde arseenvrij zink „KAHLBAUM" toe. Het antimoon sloeg dan zwartvlokkig neer. Nadat alle zink opgelost was, decanteerde hij eenige malen met verdund zoutzuur en bracht het fijn verdeelde metaal op een trechter volgens BUCHNER. In een milieu van zuivere stikstof waschte hij het antimoon achtereenvolgens met verdund zoutzuur, met zoutzuurhoudenden alcohol, met absoluten alcohol, met een mengsel van absoluten alcohol en aether en ten slotte enkel met absoluten aether. Het zoo behandelde preparaat bracht hij snel op een horlogeglas in een met koolzuur gevulden vacuum-exsiccator, die dadelijk daarna ledig gepompt werd. Na anderhalve maand drogen boven sterk zwavelzuur bevatte het antimoon nog water. Daarom verhitte DE PAUW het metaal in een waterstofstroom gedurende twee uur op 180°C . Na afkoelen bleek het pyrofoor te zijn.

Daar de studie van het pyrofoor antimoon in het onderzoek van DE PAUW een minder belangrijk onderdeel vormde, is het begrijpelijk, dat hij weinig aandacht besteedde aan de concentratie van de SbCl_3 -oplossing en de gebruikte hoeveelheid zink. Eenig nader gegeven hierover ontbreekt dan ook.

B. De gebruikte inerte gassen en grondstoffen.

Daar we bij het onderzoek van een in de lucht zelfontbrandbare stof herhaaldelijk onder uitsluiting van zuurstof zouden moeten wer-

ken, besteedden we dadelijk bijzondere aandacht aan het verkrijgen van de noodige inerte gassen.

Het eerst kwam in aanmerking stikstof, die door haar gering verschil in soortelijk gewicht met de lucht bijna altijd kan worden gebruikt. Daarnaast bedienden we ons van koolzuur, voornamelijk wanneer een van boven open buis vrij van zuurstof gehouden moest worden.

Stikstof en koolzuur werden beide verkregen uit de bekende stalen cylinders, voorzien van een regelventiel met manometer ter contrôle van den voorraad. Zoo konden we voorkomen, dat de gasstroom tijdens een proef plotseling stopte.

Het gas passeerde eerst een waschflesch met paraffine-olie, die dienst deed als bellenteller en, wanneer de verbinding met de bom verbroken was, als afsluiting van de verdere apparatuur van de lucht. Daarna ging het door een buis van moeilijk smeltbaar glas, verhit in een gasoven, waarin zich, stevig opgesloten tusschen twee rolletjes kopergaas, een ongeveer 40 cm lange laag van draadvormig koper bevond, verkregen door reductie met waterstof van draadvormig koperoxyde. De in het gas nog aanwezige zuurstof werd hier zoo snel en volledig opgenomen, dat er steeds een scherpe scheiding bleef tusschen het koper en het zich vormende oxyde. De omzetting had dus practisch enkel plaats in het voorste deel van de laag. In de stikstof van de bom bleek nog vrij veel zuurstof aanwezig te zijn, zoodat nu en dan het begin van de koperlaag opnieuw gereduceerd moest worden. In het koolzuur was zoo weinig zuurstof aanwezig, dat daar feitelijk oxydatie van het koper niet viel waar te nemen.

Vervolgens werd het gas gedroogd in twee waschflesschen met sterk zwavelzuur: eerst in een gewone, dan in een spiraal-waschflesch. De stikstofstroom, die dikwijls plotseling groote verandering in snelheid onderging, passeerde nog een U-buis met pastilles NaOH, om mogelijk meegespat zuur vast te leggen.

De verbindingen tusschen de verschillende deelen werden, zoo veel mogelijk glas tegen glas, tot stand gebracht met nieuwe, betrekkelijk dikwandige rubberslang. Ook voor de aansluiting van de apparaten aan den gasstroom werd dezelfde slang gebruikt, waarvoor we, om de noodige beweeglijkheid te verkrijgen, een niet al te kort stuk namen. Dit geeft kans op eenige diffusie van zuurstof. Daarom werd zooveel mogelijk met geringen overdruk gewerkt.

Bovendien onderzochten we met behulp van indigowit, of nog

zuurstof in den gasstroom aanwezig was. In plaats van de door STRENGERS ¹⁾ beschreven laag asbest op een propje watten, gebruikten wij voor de filtratie een Jena-glasfilter No. 3, waardoor de bereiding veel gemakkelijker verliep. De stikstofstroom gaf met het indigowit slechts een uiterst geringe blauw-kleuring. Daarom zagen we van het aaneensmelten van de deelen van het toestel en van het gebruik van glasspiralen af, te meer daar zich bij de gevolgde methode moeilijkheden niet voordeden.

Grondstoffen voor de bereiding van pyrofoor antimoon zijn: SbCl_3 , zink en zoutzuur.

Het gebruikte SbCl_3 was een preparaat uit den handel. Blijkens de latere analyse van het hieruit bereide antimoon was dit voor ons doel voldoende zuiver.

Het eerst aangewende gegranuleerde zink verkregen we uit staven van het zuiverste zink „KAHLBAUM". Bij de definitieve bereiding werd gebruik gemaakt van een korrelig zinkpoeder uit den handel, met de benaming: Zincum Puriss. pulv. gross., p.a. Het bleek ongeveer 0.1 % in zoutzuur onoplosbaar residu te bevatten, zeer waarschijnlijk carborundum, afkomstig van de voor het fijn slijpen gebruikte schijven.

Voor alle proeven gebruikten we het in het laboratorium aanwezige zuivere, sterke zoutzuur. Het s.g. hiervan was 1.18; dit komt overeen met 35 gew. %.

C. Ontwikkeling van de methodiek der bereiding.

Alvorens de definitieve methode te beschrijven, die door ons werd gevolgd ter bereiding van een zoo goed en zuiver mogelijk pyrofoor antimoon, willen wij, teneinde hen, die zich met dergelijk onderzoek bezighouden, voor teleurstelling te behoeden, iets uitvoeriger stilstaan bij de moeilijkheden, die zich hier voordeden. Deze wijzen dan als vanzelf den weg, die ten slotte moest worden ingeslagen.

a. Neerslaan van het antimoon.

Bij onze eerste proeven sloegen we het antimoon uit een vrij geconcentreerde oplossing neer: aan 20 g SbCl_3 , opgelost in 150 cm³ HCl (1 : 3), werd bij gedeelten 12 g gegranuleerd zink toegevoegd. Het zoo verkregen eindproduct was slechts in geringe mate pyrofoor.

¹⁾ Proefschrift, Utrecht 1907, blz. 114.

Op aanraden van Dr. DE PAUW namen we een veel verdunder oplossing: 20 g SbCl_3 in $1\frac{1}{2}$ l zoutzuur (1 : 6), waaraan totaal 15 g zink werd toegevoegd. Zoo ontstond na uitwasschen en drogen een in hooge mate pyrofoor, diep-zwart antimoon.

Neerslaan bij een temperatuur van 60°C . gaf grootere opbrengst, maar leverde een veel minder pyrofoor product.

Het bij kamertemperatuur op deze wijze neergeslagen antimoon bleek een belangrijke hoeveelheid SbCl_3 ingesloten te hebben. Daar op het eind in de waschvloeistof Cl-reactie niet meer viel waar te nemen, kon dit SbCl_3 blijkbaar niet door uitwasschen verwijderd worden, zoodat in dit opzicht alleen van een andere wijze van neerslaan verbetering was te wachten.

Bij het onderzoek hiernaar gingen we, om ons snel te kunnen oriënteren, als volgt te werk:

Na decanteeren van het neergeslagen antimoon met verdund zoutzuur persten we het metaal stevig aan op een Jena-glasfilter. Terwijl we zorg droegen, dat het preparaat steeds onder de vloeistof, dus afgesloten van de lucht bleef, werd eerst een hoeveelheid verdund zoutzuur doorgezogen en dit door wasschen met absoluten alcohol weer geheel verwijderd. Daarna waschten we op de gebruikelijke wijze, dus met telkens doorzuigen van lucht, verder met absoluten aether. Tijdens dit laatste had waarschijnlijk wel eenige oxydatie plaats, maar deze had niet invloed op het gehalte aan SbCl_3 , daar dit door het ontbreken van zoutzuur niet meer uit het oxyde gevormd kon worden.

Met het zoo verkregen zwarte poeder vulden we dadelijk een porceleinen schuitje en plaatsten dit in een buis van moeilijk smeltbaar glas. Door voorzichtig verwarmen in een stikstofstroom verdreven we den nog vastgehouden aether en alcohol en brachten daarna het antimoon tot smelten. Het hierbij in de buis gecondenseerde SbCl_3 losten we op in een mengsel van absoluten alcohol en aether en voegden, na aanzuren met HNO_3 , een oplossing van AgNO_3 toe. Een quantitative bepaling van het zoo gevormde AgCl verrichtten we voorloopig niet: de verschillen bij toepassing van de uiteenlopende methoden bleken zoo groot, dat we zonder bezwaar door schatting de beste konden kiezen.

Als eerste proef werd het antimoon neergeslagen onder gelijke omstandigheden als tevoren, maar nu in een bekersglas met snel draaienden, glazen roerder. Verbetering viel niet waar te nemen.

Met gebruikmaking van dezelfde opstelling deden we een geconcentreerde oplossing van SbCl_3 druppelen bij een groote hoeveelheid verdund zoutzuur met zink. Het neerslaan van het antimoon werd echter eerst van beteekenis, toen ongeveer gelijke concentratie als vroeger bereikt was. In overeenstemming daarmee bleek eenzelfde hoeveelheid SbCl_3 ingesloten te zijn.

In plaats van gegranuleerd zink namen we toen een korrelig zinkpoeder. **Telkens na bijdruppelen van een hoeveelheid verdunde SbCl_3 -oplossing** verwijderden we de bovenstaande vloeistof. Daar de inwerking vrij heftig was en we, op grond van vroegere ervaring, hogere temperatuur wilden vermijden, koelden we het bekglas in ijs. Roeren met de hand bleek onvoldoende: we gebruikten daarom een glazen roerder, welks schoepen vlak over den bodem door het zink streken. Zoo kregen we een product, dat belangrijk minder SbCl_3 bevatte.

Zeër snel bijdruppelen van de SbCl_3 -oplossing, waardoor een hogere zuurgraad tijdens de reactie gehandhaafd werd, evenals vervanging van het zinkpoeder door zinkstof, gaf veel ongunstiger resultaat.

Door drogen op de later te beschrijven wijze moesten we nog nagaan, of dit antimoon pyrofoor werd. Tevens konden we zoo beslissen, of koeling tijdens het neerslaan werkelijk noodig was.

Zoowel met als zonder deze koeling ontstond een zeer goed pyrofoor product. Ook het SbCl_3 -gehalte bleek practisch gelijk: uit ± 3 g pyrofoor Sb werd in beide gevallen ± 3 mg AgCl verkregen. Daarom bleef de koeling voortaan achterwege.

b. Drogen van het uitgewasschen antimoon.

Het uitwasschen van het neergeslagen antimoon in een atmosfeer van stikstof leverde bijzondere moeilijkheden niet op, het daarop volgende drogen echter wel.

Oorspronkelijk hadden we getracht neerslaan, uitwasschen en drogen achter elkaar in een omgeving van stikstof te verrichten. Het drogen van het nog zeer vochtige antimoon geschiedde dan door geleidelijk opvoeren van de temperatuur. Er ontstond zoo een grauw, klonterig product, dat zelfs na aansteken niet wilde branden.

Daarna waren we weer den door DE PAUW aangegeven weg gevolgd: drogen in een vacuum-exsiccator, tevoren met koolzuur gevuld, boven sterk zwavelzuur. In het begin kwam het preparaat

hierin, als het nog vrij veel vloeistof bevatte. De droging vroeg dan langen tijd. We trachtten dezen te bekorten door den exsiccator op een temperatuur van 40° C. te houden. Het eindproduct was dan echter niet pyrofoor, zag grauw en brandde moeilijk.

Het in den exsiccator voorgedroogde antimoon moest, om nog op 180° C. te kunnen worden verhit, in een droogbuis worden overgebracht. Eerst deden we dit in een glazen aquarium, dat we geheel met koolzuur trachtten te vullen. Dit werd een volslagen mislukking: het preparaat ontbrandde. Door het antimoon in den exsiccator te drogen in een schuitje, dat we later ineens in de met koolzuur gevulde droogbuis konden schuiven en omkeeren, bereikten we groote verbetering, maar eenige zichtbare oxydatie trad toch altijd bij het overbrengen in.

Na het drogen in vacuo was fijn maken van de grootere klontjes antimoon zeer gewenscht. Het bleek onmogelijk dit uit te voeren in den oorspronkelijk geheel met koolzuur gevulden exsiccator: ondanks den ingeleiden snellen stroom koolzuur kon zooveel lucht binnendringen, dat heftige zelfontbranding van het antimoon volgde.

Na eerst eenige andere apparaten beproefd te hebben, kwamen we ten slotte tot het gebruik van het later te beschrijven geheel glazen toestel, waarin drogen in vacuo, poederen, verhitten op 180° C. en bewaren van ons preparaat, zonder overbrengen, geheel in stikstof kon plaats vinden, terwijl dit apparaat zich ook uitstekend leende voor de verdere verwerking van het metaal.

D. De definitief gekozen methode voor de bereiding van pyrofoor antimoon.

Thans kunnen we overgaan tot de volledige beschrijving van de verder steeds gebruikte methode voor de bereiding van pyrofoor antimoon.

a. De oplossing van SbCl_3 .

We bezigden steeds een oplossing van 20 g SbCl_3 in $1\frac{1}{2}$ l zoutzuur (1 : 6), verkregen uit 1250 cm^3 gedestilleerd water en 250 cm^3 zuiver, sterk HCl.

Het fijn gewreven SbCl_3 werd eerst opgelost in een deel van het sterke zoutzuur en dit gevoegd bij het overblijvende verdunde zuur. Zoo voorkomt men afscheiding van SbOCl , dat moeilijk weer oplost.

Met een kleinere hoeveelheid sterk zoutzuur, b.v. 200 cm³, ontstaat ook nog een heldere oplossing, maar deze is niet stabiel.

Bij nog geringere concentratie van het SbCl₃ moet men praktisch denzelfden zuurgraad handhaven. Toepassing hiervan zou tot een abnormaal groot verbruik van zink leiden.

b. *Neerslaan van het antimoon.*

In een bekerglas van 800 cm³ inhoud wogen we 120 g zinkpoeder af. Hierin plaatsten we onzen bodem-roerder. Deze bestond uit een glazen staaf, aan welker onderende twee schuinstaande dwars-schoepen gesmolten waren, die vlak over de volle breedte van den bodem van het bekerglas draaiden. De as van den roerder was in rechte lijn verbonden met die van een wielnaaf van een fiets en het geheel kon zoo zonder slingeren door een electromotor aangedreven worden. Het bekerglas plaatsten we los op een stuk asbest-carton, zoodat het glas kon meedraaien, als de roerder toevallig in het zink vastliep. Stuk slaan van het bekerglas werd zodoende voorkomen.

Uit een druppeltrechter, die bij de as van den roerder uitmondde, vloeide de SbCl₃-oplossing in het bekerglas, eerst snel zooveel, dat het zink bedekt was, daarna in een flink tempo bijdruppelend. Oogenblikkelijk begint dan onder krachtige waterstofontwikkeling het antimoon diep-zwart neer te slaan. Bij een matig toerental houdt de roerder het zink al in heftige beweging, terwijl de vloeistof tegen den wand geslingerd wordt. De midden invallende druppels verdeelen zich dus dadelijk door de geheele oplossing en op de langs elkaar schurende zinkkorrels kan zich, mede door de gasontwikkeling, antimoon niet blijvend afzetten. Zoo wordt een groot werkzaam oppervlak van het zink gehandhaafd, waardoor het antimoon snel neerslaat, dus feitelijk uit veel grooter verdunning dan die van de toegevoegde oplossing. Daar aangroeiing niet mogelijk is, moet het primair gevormde deeltje uiterst klein zijn. Later pakt het neerslag wel wat samen, maar een groot actief oppervlak blijft dan toch aanwezig.

Wanneer het bekerglas zich tot bijna de helft gevuld had, stopten we het bijdruppelen van de oplossing. Na korten tijd, als alle antimoon was neergeslagen, minderde de waterstofontwikkeling en staakten we het roeren. Na bezinken van het antimoon zogen we de bovenstaande vloeistof zoo ver mogelijk weg met behulp van een „Jena-Tauchnutsche" (met filter No. 3), d.i. een glazen buis, in

welker verwijde onderende een glasfilter is gesmolten. Vervolgens druppelden we weer SbCl_3 -oplossing bij en herhaalden het vorige.

In het begin zakt het antimoon slecht uit. Bij het wegzuigen van de vloeistof verstopt het dan op den duur het glasfilter. Daarom reinigden we dit na elken keer gebruik door plaatsing in koningswater, gevolgd door uitspoelen met water. Later pakt het antimoon steeds meer vlokkig samen en zakt snel uit. Het tegen het glasfilter aangepakte deel konden we dan gemakkelijk met een glazen spatel er afstrijken.

In $1\frac{1}{2}$ à 2 uur tijd was de geheele oplossing toegevoegd. Het overgebleven zink, blijkens de minderende reactie onvoldoende om verder te werken, losten we op in verdund zoutzuur (1 : 6) onder langzaam roeren en wel zoo, dat het antimoon nog juist door de vloeistof verdeeld bleef. Als de waterstofontwikkeling ongeveer ten einde was, ververschten we het zoutzuur en roerden nog gedurende eenige uren door om zeker te zijn, dat ook de laatste resten zink opgelost waren.

Het antimoon slaat op deze wijze vrijwel quantitatief neer: we kregen circa 10 g per keer. Daar we bijna altijd meer noodig hadden, sloegen we dan meer hoeveelheden achter elkaar neer en voegden die vóór het uitwasschen bij elkaar. Onze verdere apparatuur liet ten hoogste het verwerken van zes dergelijke quanta tegelijk toe.

Het neergeslagen antimoon kan zonder bezwaar eenige dagen onder zoutzuur bewaard worden. Het neerslaan verdeelden we daarom zoo noodig over twee dagen, waarna we den derden dag het neerslag verder verwerkten.

c. Uitwasschen van het neergeslagen antimoon.

Door decanteeren waschten we met verdund zoutzuur (1 : 10) het neergeslagen antimoon uit, tot in de afgeschonken vloeistof Sb of Zn door toevoegen van overmaat soda-oplossing niet meer kon worden aangetoond. Door inleiden van H_2S ontstond altijd nog een zwakke oranje-kleuring. Dit is te begrijpen, daar het antimoon in aanraking met de lucht steeds een weinig in zoutzuur oplost.

Voor het verdere uitwasschen gebruikten we de opstelling van Figuur 1. De driewegkraan A is verbonden met een waterstraal-luchtpomp, die het gas in flesch B op lagen druk houdt. Met behulp van kraan C kunnen we zorgen voor onderdruk in erlenmeyer D, noodig om de waschvloeistof door trechter G te zuigen. Deze laatste bevat

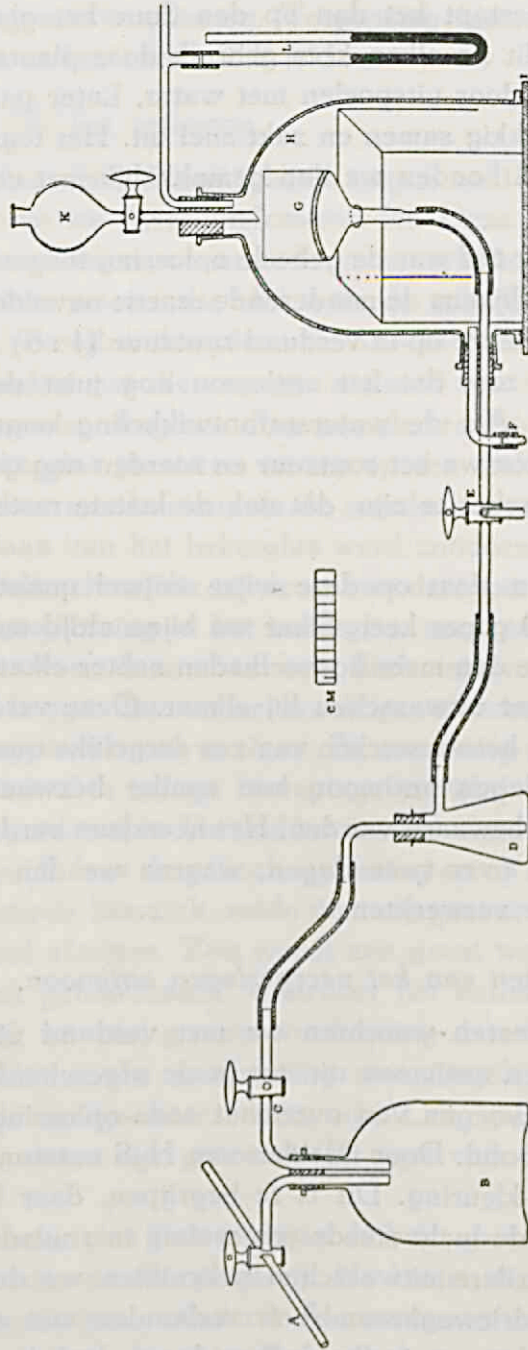


FIG. 1.

als bodem een Jena-glasfilter No. 3 en is in het begin, voordat klok H er over geplaatst is, rechtstreeks verbonden met erlenmeyer D.

Het antimoon werd nu op filter G gebracht en met behulp van een glazen stopje zorgvuldig tot een compacte massa samengeperst. Treden n.l. onder de klok scheuren in het antimoon op, dan duurt het uitwasschen veel langer en blijft het antimoon veel meer vloeistof vasthouden. Tijdens het aanpersen zogen we zoo weinig mogelijk lucht door en dadelijk er na waschten we met HCl (1 : 6), zonder het antimoon verder in aanraking met de lucht te doen komen.

Vervolgens brachten we de glazen klok H op haar plaats. Den onderrand hiervan en het daarop aansluitende deel van de glazen plaat I hadden we tevoren van een flinke laag vaseline voorzien. Na de overige verbindingen (zie Fig. 1) tot stand te hebben gebracht, sloten we bij den open kwik-manometer L den stikstofstroom aan. Was een overdruk van circa 40 mm Hg bereikt, die het voldoende sluiten van de klok bewees, dan deden we, door verwijderen van stop F, gedurende ten minste twee uur stikstof door de klok stroomen om alle lucht te verdrijven. Met driewegkraan E sloten we dan den afvoer van het filter G, ten einde te beletten, dat het boven het antimoon staande zoutzuur langzaam weglekte.

Zoodra we met uitwasschen begonnen, verbonden we filter G door kraan E weer met erlenmeyer D en sloten met stop F den afvoer voor den stikstofstroom. Wanneer in de klok een overdruk van 3 à 4 cm Hg heerschte (bij hooger en druk springt zij los), zogen we, door even openen van kraan C, het zoutzuur door het antimoon met zooveel stikstof er na, dat in de klok, weer volgens aanwijzing van manometer L, een geringe onderdruk optrad. Uit druppeltrechter K konden we dan nieuwe waschvloeistof op het filter brengen en wanneer er voldoende overdruk was, ook deze doorzuigen enz.

Het volume van erlenmeyer D was juist voldoende om telkens, nadat deze door het even openen van kraan C leeggezogen was, de noodige hoeveelheid stikstof uit de klok weg te nemen. Den gasstroom regelden we zoodanig, dat we in een vlot tempo konden doorwerken. Dreigde de overdruk te groot te worden, dan deden we bij stop F eenig gas ontsnappen.

Op de aangegeven wijze waschten we eerst eenige malen met HCl (1 : 6), om mogelijk gevormd Sb_2O_3 of SbOCl te verwijderen, daarna een aantal keeren met gewonen alcohol en verder met abso-

luten alcohol, tot hierin nog slechts zwakke Cl-reactie kon worden waargenomen. De waschvloeistof verzamelt zich in flesch B, maar doorspoelt geregeld erlenmeyer D, waarin steeds een geringe hoeveelheid achterblijft, die als monster van de laatst doorgelopen vloeistof is te beschouwen.

Vervolgens wuschen we met een mengsel van absoluten alcohol en absoluten aether, waardoor vrij spoedig het laatste spoor HCl verdwenen was. Door daarna zes tot acht maal met enkel absoluten aether te wasschen, verwijderden we nog zooveel mogelijk den alcohol uit het antimoon. Het was dan gereed om overgebracht te worden in het droogapparaat. Totdat dit geschiedde, stroomde nog stikstof door de klok, waartoe stop F verwijderd werd.

d. *Drogen van het uitgewasschen antimoon.*

Ons droogapparaat is afgebeeld in Figuur 2. In buis B brengt men het antimoon; het droogvat D wordt tot $\frac{1}{3}$ van de hoogte gevuld met sterk zwavelzuur. De verbinding tusschen beide bestaat uit een normaal-slijpstuk 20/10. Een mantel van zoodanig slijpstuk maakt deel uit van het kraanstuk H, zoodat dit na het drogen het vat D kan vervangen, waardoor een gemakkelijk op te bergen, afgesloten voorraadbuis ABH ontstaat. Het vat D kan bij meer dan een droogbuis dienst doen.

Als sluitmiddel gebruikten we rubber-vet volgens RAMSAY, dat met een weinig vaseline was samengesmolten ten einde het minder stug te maken. Dit voldeed uitmuntend. We controleerden het sluiten van het apparaat door het zonder vulling, geëvacueerd door een Hyvac-pomp, eenige etmalen te laten staan. Bij opnieuw aansluiten aan dezelfde pomp mocht dan door de tusschengeschakelde waschflesch met sterk zwavelzuur ten hoogste een enkele gasbel ontwijken. Al onze apparaten voldeden in de verschillende mogelijke combinaties aan dezen eisch.

Om te beginnen klemden we buis B schuin in, leidden onder bij A een snellen stroom koolzuur in en staken aan den bovenkant vul-trechter F in het slijpstuk C. Over den steel van den trechter en den rand van het slijpstuk C schoven we een stukje rubber-slang, waardoor het koolzuur alleen boven uit den trechter kon ontwijken en een betere vulling van dezen bereikt werd. Dit alles geschiedde, voordat het uitwasschen van het antimoon was geëindigd.

We namen vervolgens het glasfilter G (Fig. 1) onder de klok met

stikstof weg en brachten met behulp van een nikkelen spatel het antimoon van het filter snel in de droogbuis B. Verstopte het den vultrechter, dan staken we dezen door met een blank geschuurden staaldraad, die aan het eind cirkelvormig omgebogen was.

Het antimoon komt reeds als een diep-zwart poeder in het droog-apparaat. Toch bevat het nog een flinke hoeveelheid alcohol en aether. De damp hiervan beschermt het waarschijnlijk, tijdens het korte verblijf in de lucht, tegen oxydatie (zie blz. 80).

Wanneer alle antimoon in de droogbuis gebracht was, verwijderden we den vultrechter F, vetten het slijpstuk C in en brachten het droogvat D aan. Als na eenigen tijd ook dit met koolzuur gevuld was, sloten we de kranen A en E en koppelden den koolzuurstroom af.

Om het apparaat te evacueeren, verbonden we het aan een Hyvac-pomp onder tusschenschakeling (met zoo kort mogelijke verbinding naar kraan A) van een condensatievat, dat gekoeld werd in een beker volgens DEWAR, gevuld met vloeibare lucht of met een mengsel van vast koolzuur en alcohol. Na het leegpompen trad een soort vacuum-destillatie op, waardoor regelmatig vloeistof, uit het antimoon afkomstig, in het gekoelde vat condenseerde. Eerst vooral aether, later meer alcohol, ten slotte ook een spoor water. Wanneer niets meer overkwam, sloten we kraan A en lieten het apparaat een nacht staan.

Bij het antimoon bevonden zich dan nog verschillende klonten, die gepoederd moesten worden. Daartoe sloten we het droogappa-

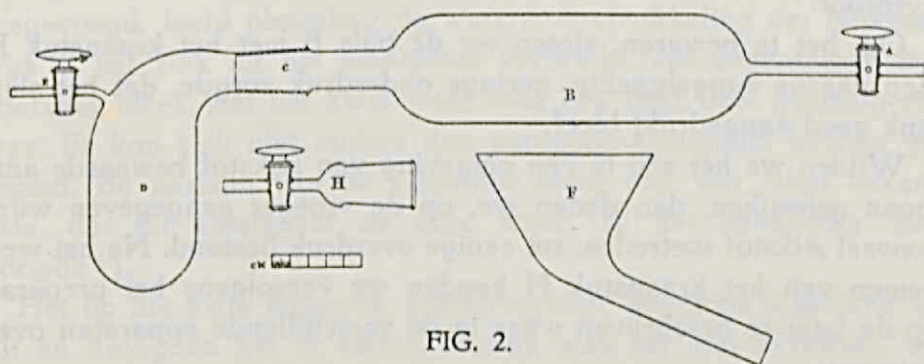


FIG. 2.

raat ABD (Fig. 2) bij kraan A via manometer L (Fig. 1) aan den stikstofstroom aan. Tevoren was de lucht uit het aansluitbuisje bij kraan A door stikstof verdreven. We openden kraan A slechts zoo ver, dat de manometer eenigen overdruk bleef aanwijzen. Was de

kraan geleidelijk geheel geopend, dan was het apparaat met stikstof gevuld. Door het openen van kraan E kon de gasstroom dan verder doorgaan. We verwijderden vat D, ontvetten het binnenstuk van slijpstuk C en poederden vervolgens het antimoon in den stikstofstroom. Hiervoor diende een lange glazen staaf, waarvan het cirkelvormig omgebogen einde juist door C ging.

Na het aanbrengen van vat D evacueerden we het apparaat weer, waarna we, ter verdere droging, het meestal twee etmalen lieten staan.

Het antimoon is dan al uitmuntend pyrofoor. Als we, terwijl stikstof doorstroomt, eenig antimoon uit buis B door C tikken op een plaatje asbest-cement, ontbrandt het metaal onmiddellijk. Het fijnste deel verstuift en geeft een witten nevel.

Voor het verwijderen van de laatste sporen water is nu nog drogen bij hogere temperatuur noodig. We brachten daarvoor buis B met het metaal in een passend koperen droogstoofje, dat het wijde deel geheel omsloot. De als afneembare deksels uitgevoerde zijwanden (10 cm in het vierkant) bevatten openingen, waarin buis B kwam te rusten. Aan het slijpstuk C werd met behulp van een verloopstukje een waschflesch met zwavelzuur gekoppeld, om indringen van lucht bij de hogere temperatuur te beletten. Terwijl de stikstofstroom doorging, verwarmden twee branders volgens ARGAND het droogstoofje gedurende twee uur op 180° C. Een kleine kwikregulator zorgde er voor, dat de temperatuur niet meer dan enkele graden schommelde. Na afkoelen was het antimoon in hooge mate pyrofoor.

Om het te bewaren, sloten we de buis B met het kraanstuk H. Een daarna aangebrachte, geringe onderdruk zorgde, dat het slijpstuk goed aangedrukt bleef.

Wilden we het zoo in een omgeving van stikstof bewaarde antimoon gebruiken, dan deden we, op de vroeger aangegeven wijze, zooveel stikstof toetreden, tot eenige overdruk bestond. Na het wegnemen van het kraanstuk H konden we vervolgens het preparaat op de later te beschrijven wijze in de verschillende apparaten overbrengen.

HOOFDSTUK III.

Pogingen om langs anderen weg pyrofoor antimoon te bereiden.

Nadat we er in geslaagd waren pyrofoor antimoon te bereiden volgens de zooeven beschreven methode, gingen we nog na, of hetzelfde doel ook langs anderen weg bereikt kon worden. Hoewel deze proeven een positief resultaat niet opleverden, volgt hier toch een kort overzicht ervan.

a. *Proeven met zink-amalgaam als reductiemiddel.*

We bereidden een 4 % -Zn-amalgaam volgens de door VAN GINNEKEN ¹⁾ aangegeven methode. Bij onze gewone bereiding van pyrofoor antimoon vervingen we het zinkpoeder door 1000 g van dit amalgaam. Nadat circa 1200 cm³ van de SbCl₃-oplossing waren toegevoegd, hield plotseling de waterstofontwikkeling op: blijkbaar was al het zink uit het amalgaam verbruikt. Na decanteeren met zoutzuur bleek, dat het kwik weer voor een flink deel geamalgeerd was. Er kon zich niet anders dan antimoon-amalgaam hebben gevormd. Bij naslaan van de literatuur bleek ons, dat reeds bekend was, dat dit amalgaam op deze wijze, zij het onvolledig, zich vormde ²⁾.

Het op het kwik liggende, poedervormige antimoon waschten we uit en droogden het in vacuo. Hierna was het niet pyrofoor, wel brandde het na aansteken vrij vlot verder. Daar deze methode, naar zich liet aanzien, in geen geval een beter pyrofoor product gaf, maar

¹⁾ Proefschrift, Utrecht 1910, blz. 64.

²⁾ SCHUMANN, Wied. Ann. 43, 103 (1891).

wel tal van nieuwe moeilijkheden opleverde, zochten we in deze richting niet verder.

b. Proeven met aceton als oplosmiddel.

In aceton lossen zoowel SbCl_3 als ZnCl_2 zonder meer goed op. Door dit in plaats van verdund zoutzuur als oplosmiddel te gebruiken, zou hydrolyse geheel vermeden kunnen worden en neerslaan uit veel grooter verdunning misschien mogelijk zijn.

Voegt men evenwel zink bij een oplossing van SbCl_3 in aceton, dan slaat antimoon niet neer. Toevoeging van eenig zoutzuur bleek daarvoor noodzakelijk, waardoor een deel van het vermoede voordeel al verviel.

De voorloopige proeven toonden aan, dat zooveel zoutzuur aanwezig moet zijn, dat de daardoor ontstane waterstofontwikkeling het antimoon vlot van het zink helpt loswerken. Verder is overmaat zink nodig, berekend ten opzichte van de totale hoeveelheid SbCl_3 en HCl , daar het zink hier vrij snel in het zuur oplost.

Ten slotte trachtten we als volgt een resultaat te bereiken: In het bekerglas met bodem-roerder brachten we 25 g zinkpoeder met 200 cm^3 aceton en 5 cm^3 sterk HCl . In anderhalf uur tijd druppelde hierbij een oplossing van 20 g SbCl_3 in 200 cm^3 aceton met 20 cm^3 sterk HCl . Het was zoo niet nodig tusschentijds de bovenstaande vloeistof weg te zuigen. Het antimoon slaat uiterst fijn neer, maar pakt onder invloed van het zoutzuur weldra samen.

De overmaat zink werd opgelost door toevoeging van 50 cm^3 sterk HCl . In de bovenstaande vloeistof bleek nog een vrij groote hoeveelheid SbCl_3 aanwezig te zijn. Bij het uitwasschen was het opmerkelijk, dat, zoodra door doorzuigen van alcohol het HCl verdween, het antimoon voor een gering deel door het glasfilter ging. Dit wees op een zeer fijne verdeeling.

Na het drogen in vacuo was het preparaat zwak pyrofoor: een enkel klontje ontbrandde en stak de rest aan. Na het verhitten op 180°C . was het in 't geheel niet meer pyrofoor: het brandde toen zelfs moeilijk en zag geheel grijs. Een kwalitatieve analyse deed als verontreinigend kation alleen een spoor zink vinden. Het was dus vrijwel zuiver antimoon. Gezien deze feiten, verwachtten we niet een veel beter resultaat te kunnen bereiken, zoodat we deze proeven niet hebben voortgezet.

c. *Proeven met phenylhydrazine als reductiemiddel.*

Naar aanleiding van het onderzoek van F. D. CHATTAWAY ¹⁾ over de oxydatie van aromatische hydrazinen door metaaloxiden trachtten we antimooneer te slaan met behulp van phenylhydrazine als reductiemiddel.

Achtereenvolgens voegden we bij elkaar de volgende oplossingen:

1. SbCl_3 in alcohol, waaraan eenig zoutzuur toegevoegd was, en phenylhydrazine in alcohol.
2. Braakwijnsteen en phenylhydrazine, beide in water.
3. SbCl_3 in water (waarbij sterke hydrolyse optreedt: dus SbOCl in zuur milieu) en phenylhydrazine in water.
4. SbCl_3 in water, daarna met soda-oplossing alkalisch gemaakt (dus SbOCl in alkalisch milieu), en phenylhydrazine in water.
5. SbCl_3 en phenylhydrazine, beide in aceton.

In geen van deze gevallen sloeg, ook niet na verwarmen, antimooneer, zoodat we ook in deze richting van verdere proeven hebben afgezien.

¹⁾ J. Chem. Soc. 93, 270 (1908).

HOOFDSTUK IV.

Verontreinigingen in ons pyrofoor antimoon.

We hebben er reeds op gewezen (blz. 33), dat onze methodiek en apparatuur slechts het maken van een beperkte hoeveelheid pyrofoor antimoon in één bereiding toelieten. Het was practisch onmogelijk één grooten voorraad te verzamelen en daarmee al het werk te verrichten. We moesten telkens nieuw materiaal bereiden en daarmee het onderzoek voortzetten. Hoewel we nauwkeurig zorg droegen de omstandigheden bij de bereiding zoo gelijk mogelijk te houden, blijft toch de kans op kleine verschillen bestaan. Moeilijkheden van beteekenis ontstonden daardoor echter in de praktijk niet. De preparaten, die dienden voor onze definitieve bepalingen, zullen we, in volgorde van de bereiding, aangeven met de letters A, B, C, enz.

Bij het onderzoek naar de zuiverheid van ons materiaal vonden we een spoortje zink. Zooals bij een stof met een dergelijk groot oppervlak te wachten was, gelukte het blijkbaar niet het ZnCl_2 , evenmin als het SbCl_3 , quantitatief uit te wasschen. Het resteerende ZnCl_2 leek ons echter zoo gering, dat we niet beproefd hebben het quantitatief te bepalen.

Op grond van de wijze van bereiding was het verder mogelijk, dat, behalve het reeds genoemde SbCl_3 , eenig Sb_2O_3 , een laatste rest water, alsmede geabsorbeerde waterstof aanwezig was.

Voor de bepaling van deze stoffen diende het apparaat, afgebeeld in Figuur 3. AB is een buis van moeilijk smeltbaar glas, waaraan in de zuurstofvlam de tubus C is geblazen. Bij A leidden we een snellen stroom koolzuur in, die, na het afsluiten van B met een rubber-stop, alleen kon ontwijken door C. De rubber-stop met trechter D werd eerst los op tubus C geplaatst en na eenige minuten er stevig ingedrukt. Als de trechter op deze wijze zoo goed mogelijk

met koolzuur gevuld was, brachten we daarin zoo diep mogelijk de uitmonding van onze voorraadbuis ABC (Fig. 2), waardoor weer stikstof stroomde. Door voorzichtig tikken viel het pyrofore antimoon daaruit in het onder den trechter liggende porceleinen schuitje E, dat door kloppen tegen buis AB langzaam onder den trechter doorgevoerd en zoo geheel gevuld werd. Daarna brachten we het schuitje in het midden van buis AB, sloten tubus C met een rubber-stop en vervingen tegelijk die in B door een stop, die een kort glazen buisje doorliet.

Ter bepaling van SbCl_3 en water verwisselden we den koolzuurstroom bij A door den stikstofstroom bij B. Een U-buisje met glazen kralen en sterk zwavelzuur werd daarna aan A verbonden. Met een brander volgens TECLU met opgeplaatsten spreider verhitten we het antimoon tot smelten. Het diep-zwarte poeder schrompelde dan

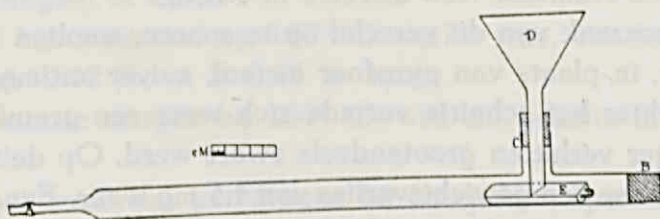


FIG. 3.

samen tot grauwe stukjes, die overgingen in spiegelend blanke druppels gesmolten metaal. Daarop dreven altijd enkele zwarte deeltjes, die we eerst aanzagen voor niet-samengesmolten antimoon. Zooals later zou blijken, bestonden ze uit carborundum, afkomstig uit het zinkpoeder en een enkelen splinter, die had losgelaten van de bij de bereiding gebruikte glasfilters.

De bij het smelten vrijkomende damp van SbCl_3 condenseerde in het koudere deel der buis bij A. Extra koeling hiervan bleek niet noodig. Eventueel vrijkomend water werd vastgelegd in het U-buisje met zwavelzuur.

Of Sb_2O_3 aanwezig was, onderzochten we door er op te letten, of naaldjes daarvan zich afzetten op den rand van het schuitje of dicht er bij in de buis. In het begin konden die inderdaad één maal duidelijk worden waargenomen. We trachtten toen de oorzaak van de oxydatie op te sporen, maar het lukte ons niet het verschijnsel te reproduceeren. We namen toen aan, dat dien eenen keer een toevallige fout was opgetreden en ons product verder vrij van oxyde

was. We steunden daarbij op de door DE PAUW ¹⁾ in zijn product verrichte antimoön-bepalingen, waarbij deze nauwkeurig de ingewogen hoeveelheid terugvond. Daar onze methodiek zooveel verbeterd was, meenden we op zijn minst even goede resultaten te mogen verwachten. Veel later eerst bleek ons de volkomen onbetrouwbaarheid van deze wijze van werken (blz. 73).

Het in de buis gecondenseerde SbCl_3 losten we quantitatief op in een mengsel van absoluten alcohol en absoluten aether. De grauwe aanslag in de buis verminderde daardoor echter niet zichtbaar. Waaruit bestond nu het overblijvende? Het zag er metaalachtig uit, gaf op een witten doek zwart af en loste, in tegenstelling met oxyde, in koningswater niet al te vlot op. Dit alles wees dus op metaal. Volgens een onderzoek van ERNST COHEN en OLIE ²⁾ sublimeert echter zuiver antimoön niet in een stroom van zuivere stikstof. Ons resultaat leek hiermee in strijd.

Om de oorzaak van dit verschil op te sporen, smolten we in onze apparatuur, in plaats van pyrofoor metaal, zuiver antimoön „KAHLBAUM". Achter het schuitje vormde zich weer een grauwe aanslag, die bij langer verhitten grootendeels zwart werd. Op de ingewogen 8.7 g namen we een gewichtsverlies van 4.5 mg waar. Een volgenden keer verhitten we niet hooger dan juist voor smelten van het metaal noodig was. Behalve den gewonen aanslag zetten zich toen aan den rand van het schuitje en er boven in de buis korrels antimoön af, die als zoodanig zonder twijfel aan den duidelijken metaalglans te identificeren waren. Steeds bleef het gesmolten antimoön schitterend blank, zoodat het er uitzag als druppels kwik.

In ons geval sublimeerde het antimoön dus duidelijk. De gevormde aanslag wees niet op onzuiverheid van de gebruikte stikstof. Bij het genoemde onderzoek van ERNST COHEN en OLIE werd de buis met het schuitje met antimoön in een gasoven verhit, zoodat de naaste omgeving van het metaal op dezelfde temperatuur was. In ons geval bleef deze veel kouder, waardoor natuurlijk de sublimatie sterk bevorderd werd. Dit lijkt ons de oorzaak van het waargenomen verschil.

Voor de bepaling van de geabsorbeerde waterstof brachten we in ons apparaat twee schuitjes, die achter elkaar op de beschreven

¹⁾ Proefschrift, Utrecht 1922, blz. 76.

²⁾ Z. physik. Chem. 61, 588 (1908).

wijze met pyrofoor antimoon werden gevuld. Deze dubbele hoeveelheid werd gesmolten in een koolzuurstroom, die bij B inkwam. Het uittredende gas ging door kaliloog, waarna het overblijvende deel verzameld werd in een kleinen eudiometer. Verdere bijzonderheden vermelden we bij de beschrijving van de afzonderlijke bepalingen, welke hieronder volgt:

a. *Bepaling van het water.*

We wogen het U-buisje met zwavelzuur, gevuld met stikstof, voor en na de proef. Bij de blanco-proef, het verhitten van het leeg schuitje op dezelfde wijze als het gevulde, vonden we een geringe toeneming van het gewicht van het U-buisje (circa 2 mg), die we bij onze proeven in rekening brachten.

We bepaalden aldus het vochtgehalte van pyrofoor antimoon van twee bereidingen: A en B.

Voordat het materiaal op 180° C. verhit was, vonden we in A 0.10 % resp. 0.12 %, in B 0.25 % water.

Na het laatste drogen bij 180° C. was dit gehalte in A zoowel als in B nihil.

We zien hieruit, dat het drogen bij hogere temperatuur noodig en dat ons eindproduct werkelijk droog was.

b. *Bepaling van het SbCl_3 .*

Dit werd tegelijk met het water bepaald. Zooals reeds aangegeven, losten we daartoe het in de buis AB gecondenseerde SbCl_3 quantitatief op in een mengsel van absoluten alcohol en aether.

Bij de bepalingen in het antimoon A voegden we aan deze oplossing enkele druppels salpeterzuur toe, filtreerden af van de stukjes gesublimeerd antimoon, die met het SbCl_3 uit de buis waren meeg gekomen, voegden AgNO_3 -oplossing toe en kookten even. In het donker lieten we het AgCl samenpakken, waarna we het gewicht ervan bepaalden in een glasfilterkroes.

Behalve AgCl kan zich bij deze methode ook eenig SbOCl vormen, waardoor de bepaling iets te hoog uitvalt. Hoewel dit bij de kleine hoeveelheden, waar het hier om gaat, niet zoo'n groot bezwaar is, volgden we bij de bepalingen in het antimoon B toch een anderen weg.

Het bleek ons uit voorproeven, dat uit de oplossing van het SbCl_3 in alcohol-aether door het inleiden van H_2S zonder eenige

moeilijkheid het Sb geheel neerslaat. Daardoor was het mogelijk een door TREADWELL ¹⁾ aangegeven methode te gebruiken. Na het inleiden van H_2S filtreerden we af en waschten het neerslag uit met water, waardoor we tevens het filtraat verdunden. Door doorleiden van CO_2 verdreven we uit dit laatste zooveel mogelijk de H_2S . Met ammoniak maakten we daarna het filtraat zwak alkalisch, voegden, om nog aanwezig sulfide te oxydeeren, eenig H_2O_2 toe en ontleedden de overmaat hiervan door koken. Na afkoelen zuurden we aan met salpeterzuur, verwijderden door filtratie het laatste spoor zwavel en bepaalden, door toevoeging van $AgNO_3$ -oplossing, op de gebruikelijke wijze het chloride.

Het gevonden $AgCl$ rekenden we om op $SbCl_3$.

In drie bepalingen volgens de oude methode vonden we in antimoon van bereiding A:

$SbCl_3$ 0.31 %, 0.32 % en 0.30 %.

In twee bepalingen volgens de nieuwe methode met antimoon van bereiding B kregen we:

$SbCl_3$ 0.25 % en 0.27 %.

In alle gevallen bepaalden we na de proef het gewicht van het gebruikte antimoon en wel door weging van het in de schuitjes aanwezige, dan samengesmolten metaal. Steeds bleek, dat het gewicht van het uitgangsmateriaal, voor deze bepalingen van het water en het $SbCl_3$, circa 3 g was geweest.

c. Bepaling van de waterstof.

Zooals we reeds aangaven, smolten we hiervoor ons antimoon in een koolzuurstroom, die bij B (Fig. 3) intrad en dan door het bij A aangesloten, met kaliloog gevulde absorptie-apparaat ging, zooals dit ook geschiedt bij de stikstof-bepaling volgens DUMAS. Het gebruikte koolzuur moest nu, behalve vrij van zuurstof, ook vrij van andere gassen zijn. Het gas uit de bom voldeed niet aan dezen eisch. We maakten daarom een „luchtvrige koolzuur-Kipp” gereed volgens het voorschrift in GATTERMANN ²⁾. Nadat de gasstroom hieruit eenige uren tevoren aangezet was, liet deze in een half uur tijd slechts een onbeteekende rest in het absorptie-apparaat achter.

¹⁾ Kurzes Lehrbuch der Anal. Chemie 2, 11. Auflage, blz. 274.

²⁾ Die Praxis des org. Chemikers, 22. Auflage, Berlin und Leipzig 1930, blz. 49.

Na het vullen van de schuitjes ging deze koolzuurstroom weer zoo lang door de smeltbuis, tot hetzelfde gunstige resultaat bereikt was. Zoodra we daarna begonnen het antimoon te verwarmen, werd een deel van het uit de buis komende gas door de loog niet meer geabsorbeerd. Blijkbaar was nog stikstof tusschen het metaal ingesloten, die dan ontweek. Het, na het smelten van het antimoon, in het absorptie-apparaat verzamelde gas persten we daarom niet, zooals eerst de bedoeling was, over in een gewone meetbuis, maar in een eudiometer met platina-electroden. De totale hoeveelheid gas bedroeg 2 à 3 cm³. Den binnen-diameter van den eudiometer kozen we daarom op 9 mm, waardoor we voldoende nauwkeurig konden aflezen. Aan het overgeperste gas voegden we ongeveer de helft van zijn volume zuurstof toe en deden daarna een vonk overspringen. Uit de optredende volume-vermindering berekenden we de in het mengsel oorspronkelijk aanwezige waterstof.

De eudiometer was in mm gecalibreerd. Het volume tusschen de afgelezen standen bepaalden we met behulp van een nauwkeurig geijkte buret. We reduceerden de volumina op 0° C. en 760 mm Hg. Het eindresultaat rekenden we om op 6 g Sb, de hoeveelheid, die steeds ongeveer in de twee schuitjes samen aanwezig was.

We gebruikten antimoon van eenzelfde bereiding: C.

Voordat dit bij 180° C. gedroogd was, vonden we in één bepaling:
op 6 g pyrofoor Sb 0.49 cm³ waterstof.

Na het drogen bij 180° C. vonden we in twee bepalingen:

op 6 g pyrofoor Sb . . . 0.24 cm³ resp. 0.25 cm³ waterstof.

De mogelijkheid bestaat, dat deze waterstof, geheel of gedeeltelijk, niet tevoren door het metaal geabsorbeerd is geweest, maar tijdens het verhitten is ontstaan uit vastgehouden water, dat met het antimoon reageerde. Het eindproduct behoeft daarvoor ten hoogste slechts 0.03 % water te bevatten, zoodat ook dan deze bepalingen bewijzen, dat ons preparaat voldoende droog was.

HOOFDSTUK V.

De dichtheid van pyrofoor antimoon.

A. Bepaling van de dichtheid in pyknometers, gevuld met xylol.

a. *De methodiek.*

Alle bepalingen verrichtten we bij 30.00° C.

Onze thermostaat werd op die temperatuur gehouden met behulp van een grooten regulator, gevuld met circa 300 cm^3 tetrachlooraethaan, die den toevoer van het voor de verwarming gebruikte lichtgas regelde. De grootste schommelingen in temperatuur bedroegen 0.005° C. naar boven en naar beneden.

We regelden de temperatuur op 0.02° nauwkeurig, met behulp van een normaal-thermometer, geijkt door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Berlijn. Op een thermometer volgens BECKMANN lazen we den met 30.00° C. overeenkomenden stand af en gebruikten dezen blijvend in den thermostaat geplaatsten thermometer voor de verdere contrôle van de temperatuur.

Voor onze bepalingen deden dienst pyknometers van circa 30 cm^3 inhoud, met ingeslepen capillair, zooals deze in het VAN 'T HOFF-Laboratorium in gebruik en o.a. door VAN DOBBENBURGH¹⁾ uitvoerig beschreven zijn. Tevoren controleerden we zorgvuldig het sluiten van het slijpstuk.

Als vulvloeistof voor de pyknometers kozen we xylol. Deze bevochtigt pyrofoor antimoon snel en volledig en laat gemakkelijk uit-

¹⁾ Proefschrift, Utrecht 1928, blz. 22.

pompen van ingesloten gas toe, terwijl het betrekkelijk hooge kookpunt ook bestudeering van eventueele omzetting van het metaal bij hoogere temperatuur mogelijk maakt.

Om fouten door verdamping van xylol uit de gevulde pyknometers te voorkomen, brachten we deze in groote weegbuizen, waarin ze, na een uur staan in de balanskast, gewogen werden. Op den bodem van de weegbuizen lag een prop watten, om stuk stooten bij het inbrengen van een pyknometer te verhinderen. Telkens na gebruik werd door doorzuigen van lucht de xylol weer zooveel mogelijk uit de weegbuizen verwijderd, waarna ze in de balanskast bleven staan zonder deksel, dat we er eerst opbrachten, als opnieuw het gewicht van de leege weegbuis bepaald werd.

Om onder zooveel mogelijk gelijke voorwaarden te werken, wogen we de, voor de ijking, met water gevulde pyknometers op dezelfde wijze.

De aldus gevonden waarden voor het gewicht van een gevulden pyknometer lagen bijna nooit meer dan 0.5 mg uiteen; ten hoogste lieten we een verschil van 1 mg toe.

Alle wegingen werden op het luchtledig gereduceerd. De gebruikte gewichten waren geijkt volgens KOHLRAUSCH ¹⁾.

Voor het gebruik in de pyknometers destilleerden we xylol puriss. uit den handel in een geheel glazen apparaat (met normaal-slijpstukken). De fractie, opgevangen tusschen 137.5 en 138.5° C., gebruikten we voor ons doel. Voor- en naloop waren gering. Met opzet droogden we de xylol tevoren niet boven P_2O_5 , om de kans geringer te maken, dat de vloeistof weer vocht uit de lucht zou opnemen.

De dichtheid van deze xylol bepaalden we in twee pyknometers. Als gemiddelden van de duplo-bepalingen in elken pyknometer vonden we: 0.85640 en 0.85641.

Gemiddeld dus: d_4^{30} xylol = 0.85640.

Onzen voorraad (circa $1\frac{1}{2}$ l) bewaarden we in een stopflesch, waaruit telkens een kleine erlenmeyer gevuld werd om bij de bepalingen te gebruiken. Zoo zorgden we, dat de dichtheid van den voorraad niet veranderde.

Voor het vullen van den pyknometer met pyrofoor antimoon gingen we als volgt te werk:

¹⁾ Lehrbuch der prakt. Physik, 13. Auflage, Berlin 1921, blz. 59.

Op het onderstuk van den pyknometer plaatsten we met behulp van een rubber-mofje een trechtertje (boven-diameter 50 mm, diep 45 mm), waarvan de afgesneden steel juist door het slijpstuk reikte. Door een dun buisje leidden we geruimen tijd koolzuur tot onder in den pyknometer. Wanneer deze met dit gas gevuld was, trokken we het buisje omhoog tot boven in het trechtertje en terwijl de koolzuurstroom doorging, tikten we het antimoon uit de voorraadbuis, waardoor stikstof stroomde, door den trechter in den pyknometer. Door geregeld voorzichtig kloppen vulden we dezen zoo goed mogelijk tot circa $\frac{2}{3}$ van de hoogte. Daarna wisselden we het vultrechtertje snel om tegen een gewoon, dat met een rubber-stopje den hals van den pyknometer afsloot. Door even dieper inleiden van koolzuur, terwijl het stopje nog niet aangedrukt was, zorgden we, dat werkelijk weer de geheele ruimte met koolzuur gevuld was. Vervolgens sloten we den steel van het trechtertje af met een ingeslepen glazen staafje.

In dezen toestand konden we het geheel, zonder gevaar voor oxydatie van het antimoon, wegen. Voor het aanwezige koolzuur brachten we een correctie aan.

Na het wegen schonken we xylol in het trechtertje. Door even lichten van het afsluitstaafje liep deze in den pyknometer, terwijl het koolzuur ontweek. Wanneer zoo het antimoon geheel onder xylol gebracht was, verwijderden we het trechtertje. Het ingesloten gas pompten we uit, eerst met een hand-oliepomp, ten slotte met een Hyvac-pomp. Wanneer, na eerst weer lucht toegelaten te hebben, de xylol aan de pomp niet meer gaste, namen we aan, dat alle gas verwijderd was. Ter controle pompten we een enkelen keer den pyknometer, na het gewicht ervan bepaald te hebben, opnieuw uit. Buiten de proeffout kon verandering in gewicht niet worden vastgesteld.

Een pyknometer bevatte ten hoogste ± 12 g pyrofoor antimoon. Dit nam slechts ± 2 cm³ in van het totale volume van ± 30 cm³. Houdt men daarbij in het oog, dat het inwegen onder koolzuur en het werken met tamelijk groote tarra ook nog kans op fouten geven, dan zou men een niet al te groote nauwkeurigheid verwachten. Toch liepen bij de latere bepalingen de waarden voor de dichtheid, gevonden met twee pyknometers, die we achter elkaar vulden, niet meer dan 6 eenheden in de derde decimaal uiteen: d.w.z. ze stemden op 1 $\frac{0}{00}$ overeen.

b. *Berekening van een bepaling.*

Ter verduidelijking laten we hier den gang van een berekening volgen.

Pyknometer B. Tevoren bepaald: gewicht 26.0965 g; inhoud 34.9071 cm³.

vat pyknometer B	18.1942 g	
trechter + staaf + rubberstop 1	18.9281 g	
	samen	37.1223 g
dit gevuld met Sb onder CO ₂	49.7627 g	
Sb onder CO ₂	12.6404 g	
correctie voor CO ₂ : 33.0 cm ³ à 0.64 mg	0.0211 g	
Sb (in lucht gewogen)	12.6193 g	
Sb (op luchtledig gecorrigeerd)	12.6201 g	
weegbuis 1	95.0804 g	95.0808 g
id. + gevulde pyknom. B	161.9944 g	161.9958 g
gevulde pyknometer B	66.9140 g	66.9150 g
pyknometer B met Sb + xylol gemiddeld	66.9145 g	
pyknometer B leeg	26.0965 g	
Sb + xylol (in lucht gewogen)	40.8180 g	
hiervan gem. d = 1.17; correctie:	0.0359 g	
Sb + xylol (op luchtledig gecorrigeerd)	40.8539 g	
Sb	12.6201 g	
xylol (d = 0.85640)	28.2338 g	

pyknometer B	34.9071 cm ³	
xylol	32.9680 cm ³	
Sb	1.9391 cm ³	<u><u>d₄³⁰ Sb = 6.508</u></u>

c. *De verschillende bepalingen.*

Tijdens het onderzoek over de bereiding hadden we, ter oriëntering, reeds enkele keeren een densiteit bepaald. Zoo vonden we voor

antimoon, dat bij 40° C. in een vacuum-exsiccator gedroogd en daarna niet pyrofoor was, bij bepaling in één pyknometer: $d_4^{30} = 6.50$. Voor antimoon, bij kamertemperatuur in een vacuum-exsiccator gedroogd, maar, evenals het vorige, nog uit geconcentreerde oplossing neergeslagen, dat zwak pyrofoor was, vonden we, eveneens in één enkele bepaling: $d_4^{30} = 6.52$.

Het soortelijk gewicht van „gewoon” antimoon is: $d_4^{25} = 6.683$ ¹⁾. Nu is in ons antimoon circa 0.25 % SbCl_3 ingesloten. De densiteit van dit laatste is: $d_4^{25} = 3.14$ ²⁾. Voor „gewoon” antimoon met 0.25% SbCl_3 berekenen we hieruit: $d_4^{25} = 6.664$. Omgerekend voor 30° C. wordt dit: $d_4^{30} = 6.663$. Zooals men ziet, verschilt dit belangrijk met de al dadelijk door ons gevonden waarde voor pyrofoor antimoon: $d_4^{30} = 6.52$. Dit stemt overeen met het resultaat van DE PAUW, die voor zijn product vond: $d_4^{25} = 6.46$ ³⁾.

Onze eerste duplo-bepaling verrichtten we met pyrofoor antimoon, dat met gegraneerd zink, zonder roeren, neergeslagen, maar verder geheel volgens de definitieve methode verwerkt was (zie blz. 33). We noemen dit daarom: O.B. (oudere bereiding). We vonden voor d_4^{30} : 6.486 en 6.550. De minder goede overeenstemming is voor een deel hier wel te wijten aan de betrekkelijk geringe hoeveelheid Sb per pyknometer: ± 7 g. Na de bepaling lieten we de gevulde pyknometers, buiten de weegbuizen, in een kast staan. Toen we, na ruim twee maanden, ze voor nieuwe metingen wilden gebruiken, besloten we eerst nog eens het gewicht te bepalen. Dit bleek zoo zeer toegenomen, dat we voor d_4^{30} berekenden: 6.865 en 6.978, waarden belangrijk hooger dan die voor „gewoon” antimoon. Om zeker te zijn, dat het verschijnsel niet was veroorzaakt door een verandering van de densiteit van de xylol in de pyknometers, zogen we deze zoo ver mogelijk boven het antimoon weg en vulden aan met verse vloeistof. Daarna werd zelfs weer een iets grooter gewicht voor de pyknometers met inhoud gevonden. We besloten daarom ze in de weegbuizen te laten staan en het verdere verloop van het gewicht te volgen. Het overzicht van onze waarnemingen vindt men in Tabel I.

¹⁾ DE PAUW, Proefschrift, Utrecht 1922, blz. 22 en 79.

²⁾ DE PAUW, Proefschrift, Utrecht 1922, blz. 40.

ERNST COHEN en STRENGERS, Z. physik. Chem. 52, 131 (1905).

³⁾ Proefschrift, Utrecht 1922, blz. 79.

TABEL I.

Verandering van de waarden der densiteit van pyrofoor antimoon, van bereiding O.B., staande onder xylol, berekend uit de gewichtsvermeerdering van de pyknometers.

Aantal dagen sinds eerste waarneming	d_4^{30} Sb	
	Pyknom. F	Pyknom. H
0	6.486	6.550
71	6.865	6.978
105	7.025	7.127
161	7.056	7.190
204	7.079	—
Na opnieuw drogen van de geheele hoeveelheid Sb:	6.322	

De laatste duplo-bepaling van de reeks ontbreekt, omdat in pyknometer H tijdens het bewaren in de kast een bodembarsst was ontstaan. Doordat hij in de weegbuis stond, kon slechts een deel van de xylol weggelopen, zoodat het antimoon onder de vloeistof bleef staan. Daar de toeneming in gewicht van de pyknometers steeds geringer werd en we slechts met één ervan het verdere verloop zouden kunnen volgen, besloten we, voor verder onderzoek, het metaal uit de pyknometers weer te drogen. We verzamelden daartoe het antimoon uit beide pyknometers op een glasfilter, waschten het, onder de klok met stikstof (Fig. 1), met abs. alcohol en abs. aether en droogden het daarna op gelijke wijze als bij de bereiding (blz. 36).

Na drogen in vacuo was het metaal niet pyrofoor, wel brandde het na aansteken goed door. Na verhitten op 180°C. , waarbij nog eenige xylol vrij kwam, was het antimoon zwak pyrofoor: de klontjes begonnen te branden en staken de rest aan.

Van dit eindproduct bepaalden we in één pyknometer weer de dichtheid, met het onder in Tabel I weergegeven resultaat: $d_4^{30} = 6.322$. Door een samenloop van omstandigheden was het niet mogelijk het eventueele verloop van deze nieuwe, veel lagere waarde te volgen.

Het overblijvende deel van dit preparaat bewaarden we voor röntgenografisch onderzoek (zie blz. 57).

Inmiddels hadden we met antimoon van bereiding B (dus geheel volgens de definitieve methode bereid) twee pyknometers gevuld en daarmee goed overeenstemmende waarden voor de dichtheid gevonden: 6.508 en 6.514. We bewaarden deze pyknometers in de weegbuizen en volgden het verloop van het gewicht. Toen dit betrekkelijk gering was, probeerden we het te versnellen door verhitten.

Te dien einde verwijderden we uit de pyknometers eerst zooveel xylol, dat het overblijvende deel zelfs bij koken onder den hals zou blijven. Daarna brachten we de pyknometers in een elektrische droogstoof, waarvoor we ze plaatsten in passende, glazen vaten (hoog 100 mm, middellijn 45 mm), van model als een weegbuis. Door elk van de ingeslepen deksels van deze vaten was een glazen buis (lang 650 mm) gesmolten, die dienst deed als luchtkoeler en ver boven de droogstoof uitstak. De schuin afgeslepen onderkant van deze buis mondde juist uit in den hals van den pyknometer, waardoor de in de koelbuis gecondenseerde xylol in den pyknometer terugliep.

We regelden de temperatuur van de droogstoof op circa 130° C. Werd deze, door het oploopen van de netspanning, een enkelen keer iets hooger, dan ging de xylol ten slotte zachtjes koken. In verband met de genomen voorzorgen konden we dit zonder bezwaar toelaten. Nooit was het noodig tijdens het verwarmen xylol bij te vullen.

Telkens na een week verhitten bepaalden we weer het gewicht van de pyknometers, waartoe we ze, na afkoelen, elken keer met verse xylol bijvulden. Na de bepaling werd het verhitten voortgezet.

Het overzicht van de resultaten van deze bepalingen vindt men in Tabel II.

Het gebruik van een elektrische droogstoof werd op den duur te kostbaar. We vervingen deze daarom ten slotte door een koperen droogstoof, met asbest bekleed, die verwarmd werd door een brander volgens ARGAND, welks vlam wij regelden met een kleinen, met kwik gevulden regulator, die in de droogstoof geplaatst was. De grootste schommeling van de temperatuur hierin bleek niet meer dan 2° C. te bedragen, zoodat in dit opzicht deze droogstoof zonder bezwaar gebruikt kon worden.

We plaatsten toen de pyknometers in de verwarmingsbuizen ± 2 cm van den bodem af op een plaatje asbest in deze droogstoof.

TABEL II.

Verandering van de waarden der densiteit van pyrofoor antimoon, van bereiding B, staande onder xylol, resp. bij kamertemperatuur en bij 130° C., berekend uit de gewichtsvermeerdering van de pyknometers.

Aantal dagen, bewaard bij kamertemperatuur	d_4^{30} Sb	
	Pyknom. B	Pyknom. C
0	6.508	6.514
12	6.523	6.530
68	6.539	6.534
111	6.552	6.548
Aantal dagen, verhit op 130° C.		
7	6.673	6.670
14	6.762	6.742
21	6.823	6.812
28	6.879	6.870
35	6.924	6.917
42	—	6.998 ?

Toch bleek de bodem-verwarming nog te sterk te zijn: het antimoon werd door den damp, die zich er onder vormde, als een prop omhoog gedreven. Door tijdig ingrijpen liep dit nog goed af. We brachten het plaatje asbest omhoog tot midden in de droogstoof en zetten het kwikvat van den thermometer vlak er boven tusschen de pyknometers in. De vorming van damp in de pyknometers, bij den bodem, trad daarna niet meer in. Na verwarming gedurende een week bleek echter de xylol uit pyknometer B grootendeels verdampt te zijn. Doordat de koelbuis hier minder goed gesteund kon worden, was op het laatst het deksel een weinig opengegaan. Zonder twijfel was dit antimoon gedeeltelijk geoxydeerd, wat ook bleek uit de abnormale toeneming van het gewicht van den weer gevulden pyknometer. Daarom vulden we in Tabel II de laatste waarde, met pyknometer B gevonden, niet in.

In pyknometer C bevond zich, na de laatste week verhitten, een

gasbel tusschen het antimoon. We pompten daarom den pyknometer weer zorgvuldig uit. Toch leek ons de laatste waarde, hiermee verkregen, niet volkomen betrouwbaar, waarom we in Tabel II er een vraagteeken achter plaatsten.

Daar het verwarmen in de droogstoof met gasverwarming zoo slecht voldeed, zetten we deze bepalingen niet voort, temeer waar voor verder onderzoek slechts één pyknometer was overgebleven.

De hoeveelheden xylol, die we, telkens vóór het verder verhitten op 130° C., uit de pyknometers verwijderd hadden, waren bij elkaar bewaard. In een kleinen pyknometer (inhoud $\pm 7 \text{ cm}^3$) bepaalden we hiervan de dichtheid. Deze bleek gelijk te zijn aan de oorspronkelijke: 0.85640. Tijdens het verwarmen in de electrische droogstoof was de densiteit van de xylol dus niet veranderd.

In denzelfden pyknometer bepaalden we de dichtheid van de xylol, die we voorzichtig wegnamen boven het antimoon in pyknometer C, na de vaststelling van het gewicht van den gevulden pyknometer na de eene week verhitten in de droogstoof met gasverwarming. Deze densiteit bleek een weinig toegenomen te zijn en wel tot: 0.85648. De laatste waarde in Tabel II voor pyknometer C is met behulp van dit nieuwe cijfer berekend.

Het antimoon uit pyknometer B gebruikten we verder niet, dat uit C brachten we in het droogapparaat, om het gereed te maken voor Röntgen-analyse, waarover later ter plaatse de bijzonderheden medegedeeld zullen worden (blz. 59).

Van de leege pyknometers bepaalden we opnieuw het volume. Dit bleek bij beide, ondanks de langdurige verwarming, onveranderd te zijn, zooals ook vroegere ervaring ons reeds had geleerd.

De cijfers voor de densiteit in Tabel II zijn dus met de juiste waarden voor de dichtheid van de xylol en het volume der pyknometers berekend.

Een verklaring voor de gevonden, steeds veranderende cijfers voor de densiteit van pyrofoor antimoon konden we niet geven; eerst veel later waren we daartoe in staat (Hoofdstuk VII).

Juist doordat de gevonden waarden ver uitgingen boven die voor de dichtheid van „gewoon” antimoon, durfden we er reële waarde niet aan toekennen.

Daarom hadden we inmiddels beproefd continue waarnemingen te verrichten met behulp van een dilatometer. Om niet in complicaties bij het vullen te vervallen, die het resultaat weer twijfelachtig zouden

maken, moesten we er wel een gebruiken, welks capillair met behulp van een slijpstuk aan het vat gezet werd. Daar de te verwachten volume-verandering, ook bij gebruik van een groote hoeveelheid (b.v. 40 g) pyrofoor antimoon, klein was, moesten we ons tevoren overtuigen, dat, bij vulling met enkel xylol, de stand in de capillair practisch constant bleef gedurende enkele weken.

Onze eerste proef namen we met een dilatometer met slijpstuk met kwik-afsluiting, zooals gebruikt door VAN HENGEL¹⁾. Om verdampen van xylol uit de capillair tegen te gaan, zetten we daaraan, met een rubber-mofje, een niet te korte, uiterst fijn uitgetrokken capillair. Bij een vorig onderzoek was zoo de stand van een met alcohol gevulden dilatometer maanden lang constant gebleven. Ten overvloede plaatsten we nu in den thermostaat naast den dilatometer met het slijpstuk één met aangesmolten capillair met dezelfde voorziening tegen het verdampen. Het resultaat van enkele weken waarneming was, dat in den dilatometer met slijpstuk de meniscus langzaam terug bleef loopen, terwijl deze in den anderen constant bleef. Blijkbaar lekte het slijpstuk nog een weinig.

Vervolgens voerden we eenige proeven uit met pyknometers met gecalibreerde capillair. Bij twee ervan dichtten we den rand van het slijpstuk met Zapon-lak, bij één met collodion. Bij alle drie troffen we de beschreven voorziening tegen verdamping van xylol uit de capillair. Maar ook hier liep de meniscus geregeld terug. Zoo moesten we afzien van ons voornemen om hiermee continu de dichtheidsverandering van pyrofoor antimoon te bepalen en aan het eind door opnieuw wegen van de pyknometers ons resultaat te controleren.

B. Röntgenografisch onderzoek naar de densiteit.

Het lag voor de hand om ook langs röntgenografischen weg te onderzoeken, of zich in pyrofoor antimoon een andere modificatie dan de gewone bevond en of de zoo ongewone waargenomen stijging van de densiteit veroorzaakt werd door het optreden van een of meer nieuwe modificaties.

Dit deel van het onderzoek geschiedde onder leiding van Dr. N. H. KOLKMEIJER, terwijl de röntgenogrammen werden opgenomen, tenzij anders vermeld, en de berekeningen werden uitgevoerd door

¹⁾ Proefschrift, Utrecht 1931, blz. 60.

de Heeren J. C. L. FAVEJEE en J. KONING. Ik wil niet nalaten hun hier hartelijk dank te zeggen voor de groote medewerking, die ik van hen mocht ondervinden.

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

Het preparaat moet voor het opnemen van het röntgenogram gebracht worden in een nauwkeurig cilindrisch capillairtje, dat uitgetrokken is aan een langere glazen buis. De diameter van deze capillair is 0.7—1.0 mm, zoodat vanzelfsprekend het preparaat hiervoor extra fijn gepoederd moet worden.

Voor ons pyrofoor antimoon moest dit poederen, zoowel als het vullen van het buisje, geheel onder uitsluiting van lucht geschieden. We deden dit als volgt: Door de voorraadbuis ABC (Fig. 2) stroomde weer stikstof, die bij A ingeleid werd. Van het antimoon brachten we een klein deel uit het wijde deel naar het nauwere bij C en poederden dit zeer zorgvuldig. Daarna sloten we met behulp van een verloopstukje bij C het nog aan beide einden open buisje aan, waarin het fijne antimoon overgebracht moest worden. Wanneer ook dit geheel met stikstof gevuld was, smolten we met een klein gasvlammetje het capillairtje dicht, terwijl tegelijkertijd kraan A gesloten en de stikstofstroom afgekoppeld werd. Door voorzichtig tikken wisten we dan het extra fijne antimoon in het buisje over te brengen, zonder dat grovere deeltjes uit B meekwamen. Daarna maakten we het met antimoon gevulde buisje los en sloten het onmiddellijk af met een rubber-stopje. Tegelijk deden we den stikstofstroom weer door de voorraadbuis ABC gaan, die daarna op de bekende wijze weer gesloten en weggeborgen werd.

In totaal werden drie röntgenogrammen van normaal pyrofoor antimoon opgenomen: één met metaal van bereiding A, twee met dat van bereiding B. Alle drie gaven dezelfde scherpe lijnen te zien en bleken geheel identiek met het röntgenogram van „gewoon” antimoon, zooals dit in de literatuur is aangegeven ²⁾. Voor alle zekerheid werd echter nog een fotogram gemaakt van gepoederd antimoon „KAHLBAUM”, waarbij weer dezelfde lijnen te voorschijn kwamen. Eenig bewijs voor de aanwezigheid van een andere modificatie werd dus niet gevonden.

¹⁾ Z. Krist. 80, 63 (1931).

²⁾ V. STEINWEHR und SCHULZE, Z. Physik 63, 815 (1930).

Dadelijk na het opnemen van een der fotogrammen van pyrofoor antimoon strooiden we het metaal, uit het daarvoor gebruikte buisje, aan de lucht uit. Ondanks het zeer fijne poederen was het duidelijk pyrofoor. Van belang was hierbij, dat zich een niet te kleine hoeveelheid in het buisje bevond, zoodat we het antimoon op een hoopje konden strooien. Het ontbranden ervan bewijst echter alleen, dat onze wijze van vullen en bewaren van het metaal in het buisje voor het opnemen van het röntgenogram goed was. De mogelijkheid immers blijft bestaan, dat de uiterst geringe hoeveelheid antimoon in de capillair zelf, onder invloed van de Röntgenstralen, haar pyrofore eigenschappen wél had verloren. Ook al zou het gelukken, deze kleine hoeveelheid afzonderlijk uit te strooien, dan mag nog niet met zoo weinig materiaal in dit opzicht een beslissing worden genomen.

Om hierover zekerheid te krijgen zou een grootere hoeveelheid pyrofoor antimoon, onder uitsluiting van lucht, gelijken tijd in haar geheel moeten worden bestraald. Met de apparatuur, die ons ten dienste stond, was dit echter practisch onmogelijk, afgezien nog van de moeilijkheid om een geschikt bestralings-reservoir voor dit doel te krijgen.

Uit twee röntgenogrammen van pyrofoor antimoon werd de dichtheid berekend. Gevonden werd voor d_4^m resp. 6.68⁸ en 6.69⁵, dus gemiddeld 6.69². Deze waarde stemt goed overeen met de pyknometrisch verkregene voor „gewoon” antimoon: $d_4^{25} = 6.683$. Dit was trouwens te verwachten, gezien de identieke lijnen.

Ten slotte maakten we zelf een tweetal röntgenogrammen van het antimoon, waarvan we de omzetting in de pyknometers bestudeerd hadden.

Het antimoon van bereiding O.B. uit pyknometers F en H (Tabel I), dat na drogen, op gelijke wijze als bij de bereiding, weer pyrofoor was, gaf eveneens uitsluitend dezelfde lijnen te zien.

Met het antimoon uit pyknometer C handelden we anders. We wilden zooveel mogelijk alles vermijden, wat nieuwe omzetting zou kunnen teweegbrengen. Daarom schudden we het metaal met de xylol uit den pyknometer door den vultrechter in buis B van ons gewone droogapparaat (Fig. 2), waardoor stikstof stroomde. Na bezinken van het antimoon schonken we de xylol zooveel mogelijk uit de droogbuis af. De rest van de xylol verwijderden we op de bekende wijze, n.l. door het apparaat met de Hyvac-pomp te ver-

binden onder tusschenschakeling van een condensatievat, gekoeld in vloeibare lucht. Na eenigen tijd pompen kwam het antimoon als een gesloten laag in de buis te liggen. In den stikstofstroom gingen we het toen eerst beter verdeelen. Het was nog papperig en bevatte dus nog vrij veel xylol. Na verder drogen aan de Hyvac-pomp konden we het ten slotte flink poederen, waarna het goed pyrofoor bleek te zijn. Bij opnieuw pompen ging xylol niet meer over: het was dus practisch droog.

Van dit materiaal namen we een röntgenogram op. Het resultaat was hetzelfde als vorige malen: alleen de bekende lijnen van „gewoon” antimoon kwamen te voorschijn.

Het geheele röntgenografische onderzoek had dus niet één aanwijzing geleverd voor de aanwezigheid van een andere modificatie in ons materiaal dan de „gewone”.

C. Bepaling van de densiteit van het niet-gedroogde preparaat in water.

Na dit resultaat van het Röntgen-onderzoek werd het nog moeilijker de resultaten van het pyknometrisch onderzoek te verklaren (vgl. o.a. blz. 51).

De volgende verklaring hiervoor leek ons nog eenigszins aannemelijk: De xylol kan slechts langzaam binnendringen in de uiterst fijne kanalen van het zoo intensief gedroogde, pyrofore antimoon. In 't begin vinden we daardoor een te lage waarde voor de densiteit. Naarmate de xylol verder in het antimoon dringt, vinden we een hoogere waarde voor de dichtheid en wanneer alle in het metaal aanwezige capillairen met xylol gevuld zijn, is de werkelijke waarde bereikt. Door verwarmen wordt dit proces natuurlijk versneld.

Om ook de veel hoogere waarden dan de normale, die ten slotte voor de densiteit bereikt werden, te kunnen verklaren, moeten we nog aannemen, dat op het laatst de xylol, op het geweldig groote oppervlak van het antimoon, onder grooten druk verdicht wordt.

Als deze voorstelling juist is, moet het niet-gedroogde preparaat, d.w.z. het in de vloeistof neergeslagen metaal, in water de normale waarde voor de dichtheid, of een hoogere dan deze, vertoonen.

Ten einde dit laatste te controleeren, sloegen we antimoon neer en waschten dit, zooals gewoonlijk, eerst door decanteeren met verdund zoutzuur, daarna echter met koud, uitgekookt, gedestilleerd

water, totdat daarin Cl niet meer kon worden aangetoond. Vervolgens vulden we met dit antimoon in water de pyknometers B en C. We pompten deze uit onder een glazen klokje aan een Hyvac-pomp. In het begin ontweek het ingesloten gas zoo heftig, dat het metaal, ondanks alle voorzorgen, tot hoog in het klokje spoot. Het antimoon, dat daarbij in den hals van de pyknometers terecht kwam, spoten we telkens weer neer en pompten daarna opnieuw uit, tot ten slotte het metaal onder water bleef en gas niet meer vrij kwam. Dit vereischte veel zorg, omdat het antimoon tijdens het neerslaan in de gelegenheid is een groote hoeveelheid waterstof op te nemen. Hierna werd het gewicht van elken gevulden pyknometer in duplo vastgesteld, bij de eerste bepalingen op gelijke wijze als bij die met xylol.

Voor de berekening van de densiteit van het antimoon was het nog noodig het gewicht van het metaal in elken pyknometer te kennen. Daartoe zetten we in de opstelling voor het uitwasschen (Fig. 1), zooals deze bij de bereiding van pyrofoor antimoon in gebruik was, op de plaats van het glasfilter G een porceleinen kroes met poreuzen bodem. Met koud, uitgekookt, gedestilleerd water spoelden we het antimoon quantitatief uit den pyknometer in den kroes en persten het daarin stevig met een glazen stopje aan. Dit laat zich goed uitvoeren, want het door water bevochtigde antimoon hecht bijna niet aan glas.

Na de glazen klok over den kroes geplaatst te hebben, waschten we het metaal, op de vroeger beschreven wijze, in een atmosfeer van stikstof: eerst met gewonen alcohol, vervolgens met abs. alcohol en ten slotte met abs. aether, met elke vloeistof ongeveer acht maal. Het antimoon zag hierna nog diep-zwart; het bovenste lag als schijnbaar droog poeder in den kroes.

Om het metaal te drogen, brachten we den kroes met inhoud midden in een buis van Pyrex-glas (wijd 43 mm, lang 60 cm), eenigszins hellend opgesteld en afgesloten door rubber-stoppen. Midden door de onderste stop ging een staaf van Pyrex-glas, die den kroes op zijn plaats hield. Door een kort buisje in dezelfde stop leidden we tevoren een snellen stroom koolzuur, waardoor het antimoon dadelijk na het inbrengen in de buis weer tegen oxydatie beschermd werd. Door de bovenste stop, die, vóór en dadelijk na het inbrengen van den kroes, los op de wijde buis lag, reikte, tot boven in den kroes, een nauwere buis, waardoor na eenigen tijd stikstof werd ingeleid. Tegelijk met het aandrukken van de bovenste stop namen

we de slang, die het koolzuur aanvoerde, los van het onderste buisje en verbonden aan dit laatste een waschflesch met zwavelzuur, die indringen van lucht, tegen de nu door de buis stroomende stikstof in, verhinderde.

Door voorzichtig verwarmen dreven we eerst zooveel mogelijk de vastgehouden vloeistof uit het antimoon. Deze condenseerde voor een groot deel in het bovenstuk van de buis, waar doorstroming van gas niet plaats vond. Den volgenden keer leidden we daarom tijdens dit verwarmen door een tweede buisje, dat juist door de bovenste stop reikte, koolzuur in, dat alle damp meevoerde. Het gevaar van springen van de buis bij het latere verhitten door aflopende vloeistof werd daardoor vermeden.

Na het voordrogen brachten we den kroes vrij snel op hooger temperatuur. Het antimoon sinterde tot fijne, grauwe korreltjes. Na afkoelen konden kroes met inhoud in dezen toestand gewogen worden. Tevoren hadden we ons overtuigd, dat het verlies door sublimatie van het metaal bij deze methode gering was: bij sinteren van circa 12 g fijn gepoederd, gewoon antimoon verloor dit slechts 2.4 mg in gewicht.

Den eersten dag na het vullen van de pyknometers verwerkten we op deze wijze het metaal uit pyknometer B, den tweeden dag dat uit pyknometer C. De pyknometers bleken, ondanks het feit, dat ze zoo ver mogelijk gevuld waren geweest, elk slechts circa 4.5 g Sb bevat te hebben, dus veel minder dan bij de bepalingen in xylol (circa 12 g). Dit oefende natuurlijk ongunstigen invloed op de nauwkeurigheid van de bepalingen.

Voor d_4^{30} van het Sb vonden we zoo in pyknometer B: 6.502; in C: 6.342.

Het groote verschil tusschen deze twee waarden wees op een grove fout. In de eerste plaats dachten we aan oxydatie. Wanneer n.l. het antimoon, na het verwijderen uit den pyknometer, 0.1 % in gewicht toeneemt, vinden we de dichtheid daardoor 0.035 lager.

Ten einde na te gaan, of inderdaad oxydatie had plaats gehad, brachten we het antimoon uit den filterkroes zooveel mogelijk over in een porceleinen schuitje en wogen den inhoud hiervan. Daarna verhitten we het in een buis van moeilijk smeltbaar glas in een stikstofstroom. Uit beide kroezen smolt het antimoon goed samen. In dezelfde buis leidden we dan over het verhitte antimoon waterstof. In een achter die buis gekoppeld U-buisje met zwavelzuur werd

het, door reductie van aanwezig oxyde, gevormde water opgenomen. Tevoren hadden we in een blanco-proef vastgesteld, dat onze waterstof, die, afkomstig uit een bom, geleid werd door dezelfde apparaten als voor de zuivering van de stikstof gebruikt werden, voldoende droog was. Voor de proef werd het U-buisje, ook met waterstof gevuld, gewogen.

Bij het reduceeren van het „antimoon”, afkomstig uit pyknometer B, kon met het oog water niet worden waargenomen. Wel was er eenige toeneming in gewicht van het U-buisje. Bij de behandeling van het materiaal, afkomstig uit C, ontstond zooveel water, dat dit verder op in de buis condenseerde en door extra verwarmen verdreven moest worden. Dit levert altijd moeilijkheden op, daar tegen den wand ook SbCl_3 gecondenseerd is en het water hierop inwerkt.

De met het gevonden water corresponderende hoeveelheid zuurstof werd omgerekend op het gewicht van het eerst in den kroes aanwezige antimoon en op dit laatste in mindering gebracht. Deze correctie bedroeg voor pyknometer B: 3.6 mg; voor C: 29.6 mg. We namen dus aan, dat de waargenomen oxydatie eerst plaats vond na de bepaling van het gewicht van de gevulde pyknometers en berekenden met het zoo gevonden gewicht van het antimoon opnieuw de dichtheid. Voor d_4^{30} kregen we nu (resp. in B en C): 6.530 en 6.577.

Opmerkelijk was, dat het antimoon in C zooveel meer geoxydeerd was. Nu had dit in den pyknometer met water een etmaal langer bestaan dan dat in C. Laat men het antimoon in een bekersglas onder enkel water staan, dan is er na een dag al een duidelijk wit laagje, blijkbaar oxyde, op te zien. Klaarblijkelijk is de van boven af naar binnen diffundeerende lucht hiervan de oorzaak. Bij een gesloten pyknometer is deze diffusie wel veel geringer, maar blijkens het bovenstaande mogen we haar daar toch niet verwaarloosen. We besloten daarom bij de volgende bepalingen het uitwasschen van het antimoon met water, de manipulaties ermee in den pyknometer en het overbrengen in den kroes met het daarop volgende uitwasschen zoo snel mogelijk achter elkaar te verrichten.

We konden dan telkens maar één bepaling verrichten en sloegen daarvoor elken keer nieuw antimoon neer. Om snel te kunnen werken wogen we den gevulden pyknometer zonder meer, dus niet geplaatst in een weegbuis. Tijdens het staan in de balanskast sloten we de capillair af met een gepunt houtje. Blijkens de duplo-bepaling

werkten we nog voldoende nauwkeurig (verschil niet grooter dan 1 mg).

In totaal was het antimoon aldus slechts zes uur met enkel gedestilleerd water in aanraking.

Daar het drogen door snel verhitten ook nog de mogelijkheid van oxydatie open liet, besloten we tevens onze droogtechniek te wijzigen en deze zoo gelijk mogelijk te maken aan die van de bereiding. We moesten dan het antimoon aan het eind als pyrofoor materiaal kunnen wegen.

We maakten daartoe gebruik van het apparaat, afgebeeld in Figuur 4. Na het uitwasschen onder de klok met stikstof brachten we filterkroes L met inhoud in weegbuis I en beide samen (zonder deksel) in droogbuis B. Oogenblikkelijk daarna plaatsten we het slijpstuk A in buis B en leidden, doordat A tevoren reeds met den gasstroom verbonden was, aldus onmiddellijk stikstof in. Doordat de inleidingsbuis tot aan den kroes reikte, was het antimoon aanstonds tegen oxydatie beschermd. Vervolgens verbonden we aan het normaal-slijpstuk C het droogvat met zwavelzuur D uit Fig. 2. De droging werd verder uitgevoerd op de wijze, beschreven bij de bereiding van pyrofoor antimoon (zie blz. 37). Alleen het poederen van het metaal moest hier achterwege blijven. Een zwak hellende stand van het apparaat voorkwam, dat het droog wordende antimoon buiten weegbuis I viel.

Na het laatste drogen, door verhitten in stikstof op 180° C., wisselden we, na het afkoelen, den stikstofstroom door A om tegen den koolzuurstroom door C. We plaatsten dan buis ABC zoodanig, dat A zich bovenaan bevond. Wanneer alle stikstof in de buis door koolzuur verdrongen was, namen we het slijpstuk A weg en brachten snel, met behulp van een tang, het deksel K op weegbuis I. Doordat het deksel van onderen gesloten was, nam dit geen lucht mee. Daarna konden we weegbuis I met inhoud wegen, zonder gevaar voor oxydatie van het daarin aanwezige, door het drogen pyrofoor geworden antimoon. Vooraf was het gewicht van de weegbuis met leegen kroes in koolzuur bepaald.

Na het wegen keerden we den kroes met antimoon aan de lucht om. Het metaal was in hooge mate pyrofoor: het grootste deel kwam als een klompje uit den kroes en werd donkerrood. Een luciferskop ontbrandde er dadelijk aan. Ook als we dit bij latere bepalingen controleerden, kregen we hetzelfde gunstige resultaat.

Bij onze eerste bepaling vonden we: $d_4^{30} \text{ Sb} = 6.660$. Deze waarde stemt fraai overeen met die voor „gewoon” antimoon, gecorrigeerd voor 0.25 % SbCl_3 : 6.664.

Een tweede bepaling leverde echter een verrassend lage waarde: $d_4^{30} \text{ Sb} = 6.267$.

We dachten aan een toevallige, grove fout. Toch zochten we weer naar verbetering in onze methodiek. Het meewegen van het betrekkelijk groote volume koolzuurgas kan ook oorzaak van een fout zijn. Bij het wegen van de weegbuis met leegen kroes was het al moeilijk overeenstemmende waarden te krijgen. Het gewicht was dan ± 50 mg groter dan bij vulling met lucht. Is er nu antimoon in den kroes (voor het volume van dit metaal brachten we een correctie aan), dan kan daar tusschen gemakkelijk stikstof worden vastgehouden. We besloten daarom het antimoon voortaan in stikstof te wegen.

Daartoe schakelden we, na het drogen bij 180° C. , den stikstofstroom om van A naar C (Fig. 4), terwijl we de droogbuis bijna

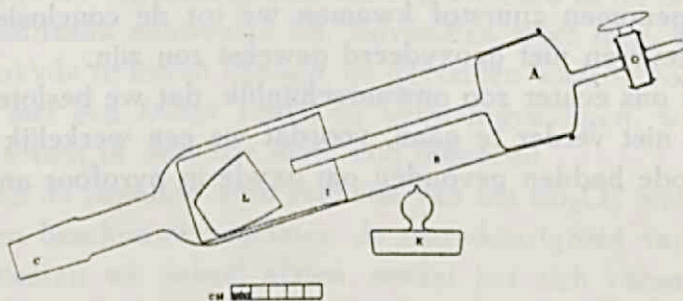


FIG. 4.

horizontaal lieten staan. Zonder bezwaar konden we aldus het deksel op de weegbuis I brengen. Bij de bepaling van het gewicht leeg in stikstof, kregen we dadelijk goed overeenstemmende waarden.

Voor onze derde bepaling gebruikten we een grooteren pyknometer (inhoud $\pm 95 \text{ cm}^3$). Deze bleek $\pm 9.6 \text{ g}$ antimoon bevat te hebben. Voor d_4^{30} vonden we: 5.962, een weer veel lagere waarde.

Het gebruik van den grooten pyknometer had dus geen verbetering gebracht. Integendeel, het drogen van de grootere hoeveelheid, een klompje vormend, antimoon leek ons minder effectief.

Voor onze vierde bepaling gebruikten we daarom weer een van onze gewone pyknometers. We vonden: $d_4^{30} \text{ Sb} = 6.167$.

De gevonden groote verschillen deden ons steeds meer vermoeden, dat toch nog aanmerkelijke oxydatie optrad. Met het antimoon van de laatste bepaling wilden we ons hierover oriënteren. Dit had toen een dag in de weegbuis met stikstof gestaan en bleek belangrijk in gewicht toegenomen (± 23 mg). Blijkbaar was het door indringen van lucht gedeeltelijk geoxydeerd. Dit gewicht moesten we dus van de later bepaalde zuurstof aftrekken.

We namen weer de Pyrex-buis (blz. 61), die we voor het snelle drogen door verhitten gebruikt hadden. Onder leidden we een flinken stroom koolzuur in. Vlak naast den bovenkant hielden we de weegbuis met filterkroes met pyrofoor antimoon. Dadelijk, nadat een ander voor ons het deksel van de weegbuis nam, brachten we den kroes met inhoud over in de Pyrex-buis met koolzuur. Dit ging zoo snel, dat tijdens het overbrengen het antimoon practisch onder stikstof bleef. Door verhitten in stikstof brachten we het antimoon tot sinteren, waarna we door reductie met waterstof het oxyde bepaalden zooals aangegeven op blz. 62. Na correctie voor de na het wegen opgenomen zuurstof kwamen we tot de conclusie, dat het antimoon tevoren niet geoxydeerd geweest zou zijn.

Dit leek ons echter zoo onwaarschijnlijk, dat we besloten met dit onderzoek niet verder te gaan, voordat we een werkelijk betrouwbare methode hadden gevonden om oxyde in pyrofoor antimoon te bepalen.

HOOFDSTUK VI.

Bepaling van het oxyde in pyrofoor antimoon.

Van de mogelijkheid om, na bepaling van Sb en Cl in ons pyrofoor antimoon, de aanwezige zuurstof te berekenen als het aan de 100 % ontbrekende deel, wilden we niet gebruik maken, omdat in de zoo gevonden kleine verschilwaarde zich alle fouten zouden ophoopen, ook de vrij belangrijke, die zou schuilen in de bepaling van het in hoofdzaak aanwezige Sb. Bovendien moet men, om de hoeveelheid oxyde te leeren kennen, de gevonden waarde voor de zuurstof nog met een factor (circa 6) vermenigvuldigen, waardoor de aanwezige fout in dezelfde mate nog toeneemt.

Ook van de bepaling door reductie van het Sb_2O_3 met waterstof, nog buiten beschouwing gelaten de nauwkeurigheid van deze methode, moesten we geheel afzien, omdat het zich vormende water reageert met het uit het pyrofoor antimoon vrijkomende SbCl_3 .

Verschillende handboeken geven aan, dat Sb_2O_3 ook door CO wordt gereduceerd. Met groote zorg uitgevoerde proeven leverden ons, door bepaling van het gevormde CO_2 , echter als resultaat, dat het Sb_2O_3 , ten gevolge van de, voor het intreden der omzetting, noodige verwarming, zich door sublimatie bijna geheel aan de reductie onttrekt.

Prof. SCHOORL was zoo welwillend ons op een andere mogelijkheid te wijzen: broom lost wel Sb op, maar niet Sb_2O_3 . Wellicht kon op deze wijze het Sb_2O_3 afgezonderd en bepaald worden.

Bij het onderzoek van explosief antimoon maakten ERNST COHEN en STRENGERS¹⁾ voor calorimetrische bepalingen gebruik van de reactie tusschen antimoon en broom. Zij vonden, dat onverdund

¹⁾ Z. physik. Chem. 52, 129 (1905).

broom in het begin veel te heftig inwerkt, terwijl later het gevormde SbBr_3 het nog overgebleven Sb omkorst, waardoor dit laatste aan verdere inwerking onttrokken wordt. Als verdunningsmiddel gebruikten zij daarom zwavelkoolstof, die tevens het zich vormende SbBr_3 oplost.

Bij onze proeven in deze richting gebruikten we als grondstoffen: voor broom en antimoon preparaten van „KAHLBAUM”; voor Sb_2O_3 en CS_2 preparaten uit den handel, resp. gemerkt „p.a.” en „S-vrij, p.a.”. Daar Sb_2O_3 in den regel uit SbCl_3 wordt bereid, onderzochten we, of het nog Cl bevatte. Dit bleek niet het geval te zijn.

Na eenige mislukkingen bereikten we gunstig resultaat door de volgende wijze van werken. In een erlenmeyer van 50 cm^3 inhoud wogen we nauwkeurig eenig Sb_2O_3 af, dat tevoren door verhitten op 120°C . gedroogd was. Hierbij voegden we circa 1.8 g gepoederd Sb en 10 cm^3 CS_2 . Onder geregeld doorschudden voegden we uit een kolfje bij gedeelten hieraan toe een mengsel van 2 cm^3 broom (bijna 100 % overmaat) en 5 cm^3 CS_2 . In 't begin wordt het broom snel opgenomen, later minder vlug en aan 't einde is de vloeistof ondoorzichtig door de overmaat broom. Door het erlenmeyertje te houden in bekerglazen met kokend water verdampen we de zwavelkoolstof en het broom. Het gevormde SbBr_3 kristalliseert uit, maar smelt gedeeltelijk bij goed verwarmen. Nadat het erlenmeyertje een weinig was afgekoeld, keerden we het even om, waardoor de zware broom-damp eruit zakte. Door nog enkele malen eenig CS_2 in te brengen en weer te verdampen, werd ten slotte het broom geheel verwijderd. Het SbBr_3 losten we daarna op in voldoende CS_2 , waarbij in de licht-geel gekleurde oplossing het Sb_2O_3 onopgelost op den bodem kwam te liggen. We zogen dit dan af door een porceleinen filterkroes en wuschen dezen en het erlenmeyertje zorgvuldig met CS_2 uit. Hierbij bezigden we een zgn. spuit, bestaande uit een wijde buis, aan een kant dichtgesmolten en aan de andere zijde dun uitgetrokken, waaruit de zwavelkoolstof, ten gevolge van de verwarming door het vasthouden met de hand, met een fijnen straal spoot.

Het bleek niet mogelijk het Sb_2O_3 quantitatief uit het erlenmeyertje te spoelen. Daarom droogden we dit samen met den filterkroes, die de hoofdmassa van het oxyde bevatte, een uur bij $70-80^\circ \text{C}$. De gevonden toeneming in gewicht van beide samen leverde ons dan de totale hoeveelheid Sb_2O_3 .

We kregen het volgende resultaat:

Sb_2O_3 , ingewogen	0.0298 g	0.0383 g
Sb_2O_3 , teruggevonden	0.0308 g	0.0387 g

Blijkens deze cijfers was de beschreven methode redelijk nauwkeurig. Bij de toepassing ervan op pyrofoor antimoon, die we in de volgende hoofdstukken beschrijven, gingen we steeds van een gelijke hoeveelheid materiaal uit als bij de voorproeven, dus telkens van circa 2 g pyrofoor of gesinterd pyrofoor Sb.

Moeilijkheden deden zich hierbij niet voor, tot een keer plotseling, bij het oplossen van het Sb in broom, een donkerbruine olie gevormd werd, die in zwavelkoolstof niet oploste en verwerking van het oxyde onmogelijk maakte.

Ten einde de oorzaak hiervan te vinden, losten we toen weer gepoederd Sb „KAHLBAUM", gemengd met eenig Sb_2O_3 , op, maar de bedoelde olie vormde zich niet, ook al werd tevoren een weinig SbCl_3 en ZnCl_2 toegevoegd, stoffen die ook in pyrofoor antimoon voorkomen. Toch was de storing bij dit laatste geen toeval, want, zoodra we weer pyrofoor materiaal oplosten, ontstond de olie opnieuw.

Mogelijk was de zwavelkoolstof oorzaak van de storing. Daarvan was n.l. juist een nieuwe voorraad in gebruik genomen. We onderzochten deze daarom op verontreinigingen volgens KRAUCH¹⁾. Bij schudden met PbCO_3 kon verkleuring niet worden waargenomen. Bij verdamping van 50 g van deze zwavelkoolstof bij gewone temperatuur aan de lucht bleef enkel een klein, olieachtig druppeltje achter, dat echter in hooge mate onaangenaam scherp rook.

Ondanks dit vrij gunstige resultaat besloten we toch een proef met andere zwavelkoolstof te nemen. We zuiverden zelf een groote hoeveelheid volgens OBACH²⁾ en kregen zoo een product, dat aangenaam, eenigszins aetherisch, rook.

Bij het oplossen van pyrofoor antimoon met gebruik van deze zeer zuivere zwavelkoolstof konden zelfs sporen van de olieachtige vloeistof niet meer worden waargenomen. Daarom werd verder alleen deze zwavelkoolstof gebruikt.

De geringe verontreinigingen van de eerst gebezigde CS_2 waren dus oorzaak geweest van de storing. Maar voor deze neven-reacties

¹⁾ Die Prüfung der chem. Reagentien, Berlin 1896, blz. 342.

²⁾ J. prakt. Chem. N.F. 26, 281 (1882).

was blijkbaar de aanwezigheid van het fijn verdeelde, pyrofore antimoon als katalysator noodig. Op dit laatste leggen we den nadruk, omdat ook later zal blijken, hoe geringe hoeveelheden van een andere stof de oxyde-bepaling in pyrofoor antimoon ernstig kunnen storen (blz. 80).

Zoo bleek, bij de verwerking van slechts enkele weken oud pyrofoor metaal, een hygroscopische stof gevormd te worden, die in geringe hoeveelheid, na het uitwasschen, nog bij het oxyde in den kroes aanwezig was. We gingen daarom toen over tot droging tot constant gewicht bij een temperatuur van 190—200° C. Met een gelijk mee verhit weegbuisje met zuiver Sb_2O_3 stelden we vast, dat dit laatste bij deze temperatuur in 't geheel nog niet sublimeert. De filterkroezen lieten we in een exsiccator afkoelen en wogen ze daarna in gesloten weegbuizen.

We herhaalden na deze wijzigingen in de methode onze contrôle-bepalingen. Daarbij wogen we een grootere hoeveelheid Sb_2O_3 in dan vroeger, nu overeenstemmend met het in pyrofoor antimoon gevonden percentage. Ook werd weer de zelf gezuiverde zwavelkoolstof gebruikt.

We kregen thans nog betere resultaten dan eerst en wel:

Sb_2O_3 , ingewogen	0.1954 g	0.1994 g
Sb_2O_3 , teruggevonden	0.1946 g	0.1999 g

HOOFDSTUK VII.

Toepassing van de oxyde-bepaling op het vroegere onderzoek.

A. Toepassing op de bepaling van de densiteit in water.

We sloegen weer antimoon neer en bepaalden de dichtheid daarvan in water, geheel volgens de methode, ontwikkeld in het laatste deel van Hoofdstuk V. We vonden:

$$d_{4}^{30} \text{ Sb} = 5.864$$

een veel lagere waarde dan ooit tevoren.

Onmiddellijk na het wegen van de weegbuis met den kroes met gedroogd antimoon in een atmosfeer van stikstof (blz. 65), gingen we over tot het bepalen van het in het metaal aanwezige oxyde. Daartoe was het noodig, door verhitten tot sinteren, het antimoon eerst zijn pyrofore eigenschappen te doen verliezen, waarvoor we gebruik maakten van de lange, wijde buis van Pyrex-glas (blz. 61). Den vorigen keer (blz. 66) hadden we den kroes met pyrofoor antimoon snel door de lucht daarin overgebracht. Nu hadden we overwogen dit in een met koolzuurgas gevulde ruimte te doen. Tevoren hadden we daartoe nagegaan, of het mogelijk was een doos (lang 45 cm, breed 22 cm, hoog 22 cm) voldoende gevuld te houden. Na het brengen van een laag vast koolzuur op den bodem vonden we op circa $\frac{1}{3}$ van de hoogte niet meer dan 30 % CO_2 aanwezig. Bij het inleiden van een snellen stroom koolzuurgas, rechtstreeks uit de bom, kregen we iets minder ongunstig resultaat: dan was circa 50 % CO_2 aanwezig. Gezien deze cijfers moesten we wel van het gebruik van deze methode afzien.

Door even oplichten van het deksel van de weegbuis brachten we nu tevoren enkele druppels absoluten aether op het antimoon. De damp hiervan moest het metaal tegen oxydatie beschermen tijdens het snelle overbrengen door de lucht.

Na het sinteren verdeelden we de circa 4 g Sb in tweeën. Door oplossen in broom bepaalden we het oxyde. In de filterkroezen gebracht, zag dit laatste echter grauw. Na het bepalen van het gewicht van de gevulde kroezen, waschten we deze daarom uit met verdund zoutzuur en wogen ze na droging weer. In de kroezen bleef, na het oplossen van het Sb_2O_3 , een grauw-zwart residu achter.

We kregen de volgende cijfers:

Residu . . . 0.41 % en 0.42 %, gemiddeld 0.41 %.

Sb_2O_3 . . . 13.32 % en 13.70 %, gemiddeld 13.51 %.

Rekenen we het oxyde om op zuurstof, dan vinden we:

Zuurstof . . . 2.19 % en 2.25 %, gemiddeld 2.22 %.

Bij alle volgende bepalingen van dezen aard kwam steeds hetzelfde soort residu te voorschijn, maar in kleinere hoeveelheid. Doordat zoo weinig ter beschikking stond, was het moeilijk het te identificeren. Door gloeien in zuurstof verdween het niet, evenmin loste het op in koningswater. Onder de loupe beschouwd, vertoonde het groote overeenkomst met carborundum-poeder. Waarschijnlijk werd ons zinkpoeder verkregen door fijn slijpen met carborundum-schijven. Bij oplossen van een hoeveelheid zinkpoeder in zoutzuur (hetgeen in een gematteerde platina-schaal zeer snel verliep), bleef inderdaad eenzelfde residu achter, echter in geringere hoeveelheid dan correspondeerde met het in het antimoon gevondene. De Jena-glasfilters, die we bij de bereiding van het laatste gebruikten, lieten wel eens een glassplinter los. Deze kwamen dan ook in het residu terecht, waar enkele sterk glinsterende puntjes daarin ook op wezen. Voor onze berekeningen namen we echter aan, dat het residu enkel uit carborundum bestond. Het geringe verschil in densiteit met het misschien aanwezige glas en de kleine totale hoeveelheid lieten dit zonder bezwaar toe.

Voor de berekening van de correctie moesten we nog enkele densiteiten kennen. Voor die van carborundum vonden we:

$$d_4^m \text{ SiC} = 3.12^1).$$

¹⁾ MOISSAN, Compt. rend. 117, 427 (1893).

Voor de dichtheid van Sb_2O_3 vindt men tamelijk ver uiteenlopende waarden in de literatuur. Voor ons doel het betrouwbaarst leek ons het cijfer langs röntgenografischen weg bepaald:

$$d_4^m \text{ Sb}_2\text{O}_3 = 5.49^1).$$

Nu zijn er twee mogelijkheden:

a. Het antimoon was reeds in den pyknometer geoxydeerd. De gevonden dichtheid is dan die van een mengsel van Sb , Sb_2O_3 , SbCl_3 en SiC . Hieruit berekenen we voor het aanwezige antimoon, aannemend dat 0.25 % SbCl_3 aanwezig was:

$$d_4^{30} \text{ Sb} = 5.967$$

een geheel onverklaarbare waarde.

b. Het antimoon is geoxydeerd ná het verblijf in den pyknometer, dus tijdens het uitwasschen en drogen. Het aan het einde van de bepaling gevonden gewicht moet dan met dat van de opgenomen zuurstof verminderd worden. Daaruit berekenen we dan de densiteit van het in den pyknometer aanwezig geweest zijnde mengsel van Sb , SbCl_3 en SiC . Voor het zuivere antimoon vinden we hieruit weer:

$$d_4^{30} \text{ Sb} = 6.647$$

een waarde, welke dicht bij die voor „gewoon” antimoon komt.

Nemen we in aanmerking, dat, bij het noodzakelijke sinteren van het pyrofore product in den kroes, licht eenig Sb_2O_3 verloren gaat, waardoor het gevonden cijfer nog iets te laag is, dan kan men beide waarden als identiek beschouwen.

B. Oxyde-gehalte van ons normale pyrofore antimoon.

Daar de vorige proeven zulk verrassend resultaat hadden opgeleverd, besloten we allereerst ons gewone pyrofore antimoon op zijn gehalte aan oxyde te onderzoeken.

Er stond nog een flinke hoeveelheid antimoon van bereiding C ter beschikking. Na negen maanden bewaren in stikstof was dit nog uitmuntend pyrofoor. Op gelijke wijze als onze pyknometers (zie

¹⁾ SIMON, Z. anorg. allgem. Chem. 165, 31 (1929).

blz. 49) vulden we hiermee twee erlenmeyers van 50 cm³, in elk circa 2 g. Dadelijk na het wegen onder koolzuurgas brachten we door het trechtertje in de stop in elk 15 cm³ zwavelkoolstof en losten op de bekende wijze het antimoon in broom op, waarbij we zorg droegen, dat het, ook tijdens het omschudden, steeds onder de zwavelkoolstof bleef, dus niet in aanraking met de lucht kwam.

Het resultaat van onze bepalingen was als volgt:

Residu (SiC)	0.18 % en 0.19 %, gemiddeld 0.18 %.
Sb ₂ O ₃	9.63 % en 9.65 %, gemiddeld 9.64 %.
dus aan zuurstof	1.65 % en 1.65 %, gemiddeld 1.65 %.

We nemen aan, dat ook dit pyrofore antimoon 0.25 % SbCl₃ bevatte. Heeft het aanwezige zuivere antimoon de dichtheid van „gewoon” antimoon, dan berekenen we voor dit mengsel:

$$d_4^{30} = 6.514$$

een waarde, die fraai overeenstemt met die, rechtstreeks bepaald met antimoon van bereiding B (blz. 54, Tabel II):

$$d_4^{30} = 6.511$$

Deze bepalingen, zoowel als de vorige, wijzen er sterk op, dat het in ons pyrofore product aanwezige antimoon identiek is met „gewoon” antimoon.

C. De schijnbare verandering van de densiteit van pyrofoor antimoon in pyknometers onder xylol.

Behalve het niet-aanwezig zijn van een andere modificatie van antimoon, bewijst het tot dusverre meegedeelde, dat we in de pyknometers, zeker dadelijk na het vullen, werkelijke densiteiten bepaalden. Dit samen maakte het moeilijk aan de later gevonden, steeds hoogere waarden voor de densiteit reële beteekenis toe te kennen. Een onderzoek naar het oxyde-gehalte van dit materiaal leek ons daarom noodzakelijk.

Van het antimoon van bereiding O.B. uit pyknometers F en H, dat opnieuw gedroogd was (blz. 53, Tabel I), was nog voldoende beschikbaar voor het verrichten van een duplo-bepaling. Daar dit materiaal nog steeds pyrofoor was, zij het in mindere mate, ge-

schiedde het vullen en wegen op de voor pyrofoor antimoon aangegeven wijze (blz. 49).

We vonden, weer uitgaande van circa 2 g voor elke bepaling:
 Sb_2O_3 25.31 % en 25.35 %, gemiddeld 25.33 %.
 of aan zuurstof 4.17 %.

Daar dit antimoon neergeslagen was met gegraneleerd zink „KAHLBAUM”, was residu niet aanwezig. Nemen we weer aan, dat het metaal 0.25 % SbCl_3 bevatte, dan berekenen we voor het mengsel:

$$d_4^{30} = 6.316$$

Deze waarde stemt weer goed overeen met de rechtstreeks bepaalde (blz. 53, Tabel I onderaan):

$$d_4^{30} = 6.322$$

Vanzelf kwam nu het denkbeeld naar voren, dat de geregelde toeneming in gewicht van de tot de merkstreep gevulde pyknometers (blz. 52 e.v.), waaruit we een steeds hogere dichtheid berekenden, veroorzaakt was door langzame oxydatie van het antimoon.

Het in dat geval ontstane Sb_2O_3 neemt een grooter volume in dan het Sb, waaruit het ontstond. In den pyknometer blijft dan minder xylol over.

Bij berekening bleek, dat bij oxydatie van 1 g Sb 0.1970 g zuurstof wordt opgenomen, waardoor 0.0684 cm^3 xylol met een gewicht van 0.0586 g uit den pyknometer verdwijnt. Het geheel wordt dan 0.1384 g zwaarder. Door oxydatie moet dus inderdaad het gewicht van de gevulde pyknometers toenemen.

Voor pyknometer F (blz. 53, Tabel I) rekenden we aan de hand van deze gegevens zoodanig verloop na.

Blijkens de totale toeneming in gewicht (0.0865 g) van den gevulden pyknometer was in 204 dagen 0.625 g Sb geoxydeerd, waardoor 0.123 g of 172 cm^3 (bij 0° C. en 760 mm Hg) zuurstof was opgenomen. Per dag was gemiddeld 0.84 cm^3 nodig: volgens het verloop van de cijfers was dit in het begin meer, aan het einde minder.

Nemen we aan, dat bij de eerste bepaling 9.6 % oxyde aanwezig was (blz. 74), dan zou dit bij de laatste bepaling aangegroeid zijn tot 19.2 %. Dat het weer gedroogde product nog meer bevatte, is

gemakkelijk in te zien. Hierbij bevond zich n.l. ook het metaal uit pyknometer H, waaruit door een plotseling opgetreden barst een deel van de xylol weggelopen was (blz. 53). Terwijl dit zoo stond (circa 45 dagen), was de kans op oxydatie grooter, omdat de xylol aan een veel grooter oppervlak zuurstof uit de lucht kon opnemen. Ook tijdens het overbrengen van het antimoon uit de pyknometers op het glasfilter had zeer waarschijnlijk verdere oxydatie plaats.

De zuurstof, noodig voor de oxydatie van het antimoon in de pyknometers, moet uit de xylol zijn opgenomen. Door diffusie moet telkens nieuwe voorraad zijn aangevoerd.

De vraag drong zich op: Is de oplosbaarheid van zuurstof in xylol zoo groot, dat een dergelijk verloop mogelijk is te achten?

In de literatuur vonden we voor de oplosbaarheid volgens OSTWALD (α') van zuurstof in xylol (concentratie van het gas in de vloeistof: concentratie in de gasphase):

$$\alpha' \text{ (bij } 16^\circ \text{ C.)} = 0.179^1).$$

Wat de orde van grootte betreft, is dus de oplosbaarheid van zuurstof in xylol circa tien maal zoo groot als die in water. Door een ruwe proef overtuigden we ons ervan, dat dit inderdaad zoo is. Opmerkelijk is, dat, waar dit verschijnsel bij tal van organische vloeistoffen optreedt, men in het algemeen hieraan zoo weinig aandacht schenkt, terwijl bij water bijna steeds rekening met de opgeloste zuurstof wordt gehouden.

Onze voorraad xylol in een pyknometer (circa 30 cm³) kon dus circa 1 cm³ zuurstof (bij 1 atmosfeer) bevatten. Een dergelijke hoeveelheid werd ook ongeveer per etmaal opgenomen en moest dus in dien tijd door diffusie worden aangevuld. Zoodanig verloop is heel goed mogelijk te achten, vooral als men aanneemt, dat de concentratie van de zuurstof op het oppervlak van het antimoon praktisch nul geweest zal zijn.

Eenzelfde verloop moeten we aannemen voor de pyknometers, die op 130° C. werden verhit (blz. 54, Tabel II). Doordat de temperatuur even onder het kookpunt van de xylol bleef, was altijd nog wel eenige zuurstof in de vloeistof opgelost. De bij de hoogere temperatuur veel grootere reactie- en diffusiesnelheid en vooral de strooming van de vloeistof, veroorzaakt door de geringe schomme-

¹⁾ FISCHER und PFLEIDERER, Z. anorg. allgem. Chem. 124, 61 (1922).

lingen in temperatuur, zullen oorzaak zijn, dat, ondanks de kleinere concentratie van de zuurstof, de omzetting toch sneller verliep.

Doordat het materiaal ons ontbrak, was het niet mogelijk het oxyde-gehalte te bepalen van het antimoon, dat in deze pyknometers omgezet was. De totale gewichtsvermeerdering duidt er echter op, dat dit van dezelfde grootte is als in het zooeven besproken geval.

Intusschen wijst dit alles wel op de zeer groote affiniteit voor zuurstof van ons pyrofore antimoon. Bij het grauwe tin, waarvan de verdeling toch ook al zoo fijn is, dat het merkbaar zuurstof uit de lucht opneemt ¹⁾, pasten we, in een niet-gepubliceerd onderzoek, dezelfde methodiek toe voor het onderzoek bij hoogere temperatuur van de omzetting in wit tin, zonder dat eenige oxydatie kon worden waargenomen.

Zoowel van het antimoon, dat enkel bij kamer-temperatuur omgezet was, als van het metaal, dat ook op hoogere temperatuur was geweest, hadden we indertijd röntgenogrammen opgenomen (blz. 57). Hoe was het mogelijk, dat, waar circa $\frac{1}{4}$ van dit materiaal uit oxyde bestond, we daarvan toen niets konden waarnemen?

Het röntgenogram van Sb_2O_3 is bekend ²⁾. Bij vergelijking bleek, dat bijna alle sterke lijnen daarvan samenvielen met lijnen van het röntgenogram van Sb. Slechts voor één sterke lijn van Sb_2O_3 was dit niet het geval. Op de corresponderende plaats op de bedoelde röntgenogrammen kon deze lijn echter niet met zekerheid worden waargenomen.

De Röntgen-foto geeft dus ook hier alleen met betrouwbaarheid aan, uit welke stof de hoofdmassa van het materiaal bestaat.

¹⁾ BREDÉE, Proefschrift, Utrecht 1928, blz. 138.

²⁾ DEHLINGER, Z. Krist. 66, 108 (1928).

SIMON, Z. anorg. allgem. Chem. 124, 61, 304 (Tafel I), (1929).

HOOFDSTUK VIII.

Onderzoek naar de oorzaak van de gedeeltelijke oxydatie van pyrofoor antimoon tijdens de bereiding.

De voorafgaande bepalingen hadden ons doen zien, dat ons pyrofoor antimoon steeds voor een belangrijk deel geoxydeerd was en dat de gevonden afwijkingen van de densiteit daaruit konden worden verklaard.

Het was nu van groot belang de oorzaak van die oxydatie te vinden, om daardoor tot een product te kunnen komen, dat oxyde in 't geheel niet of althans een belangrijk geringer bedrag daarvan bevatte.

Behalve dat we er steeds naar streefden zoo zuiver mogelijk pyrofoor antimoon te bereiden, zou het zoo ook mogelijk zijn nog overtuigender te bewijzen, dat een andere modificatie dan de „gewone” er niet in voorkwam. Immers naarmate het oxyde-gehalte daalde, zou de densiteit moeten stijgen.

We onderzochten daarom de volgende mogelijkheden:

- a. *Wordt pyrofoor antimoon geoxydeerd tijdens het vullen van de pyknometers enz. in een atmosfeer van koolzuurgas?*

Ten einde hierover een beslissing te kunnen nemen, besloten we het erlenmeyertje voor de oxyde-bepaling te vullen, voortdurend aangesloten aan de voorraadbuis met pyrofoor antimoon, onder regelde doorstrooming van stikstof.

Aan het slijpstuk C van buis ABC (Fig. 2) koppelden we daartoe een glazen verloopstuk, waarvan het nauwere einde ging door een rubber-stop in den hals van het te vullen erlenmeyertje. Een tweede

buisje, in deze stop aangebracht, voerde de stikstof af door een daaraan verbonden stukje rubber-slang, waardoor binnendringen van lucht vermeden werd. Door het geheele apparaat hellend op te stellen, het te vullen kolfje bovenaan, zorgden we, dat dit laatste zich geheel met stikstof vulde. Was dit geschied, dan tikten we de noodige hoeveelheid metaal (circa 2 g) in het erlenmeyertje over. Vervolgens namen we voorzichtig het vulbuisje uit de stop van het nu met pyrofoor antimoon gevulde kolfje en verbonden dit buisje aan het rubber-slangetje, dat tevoren voor afvoer van den gasstroom diende. Bijna zonder onderbreking stroomde daardoor weer de, uit de voorraadbuis met antimoon komende, stikstof door het erlenmeyertje. In de vrijgekomen doorboring van de rubber-stop op het kolfje brachten we daarna het vultrechtertje, dat we vroeger ook gebruikten (blz. 50). Nadat nog een oogenblik stikstof was doorgestroomd, sloten we den steel van het trechtertje met het bijbehorende ingeslepen staafje af en verbraken de verbinding met den gasstroom. Het, bij het einde der vulling, als invoer gebruikte buisje werd snel afgesloten door een stukje slang met een glazen stopje erin, waarna het geheel, zonder gevaar voor oxydatie van het antimoon, gewogen kon worden. Vooraf was het gewicht van het kolfje bepaald, voorzien van dezelfde afsluiting, zonder antimoon erin, maar met stikstof gevuld.

Na het wegen deden we op de bekende wijze zwavelkoolstof door den vultrechter instroomen, waarna de oxyde-bepaling kon plaats vinden.

Met antimoon van bereiding C vonden we aldus:

Sb_2O_3 9.01 % en 9.07 %, gemiddeld 9.04 %.

Bij het overbrengen in een met koolzuur gevulde erlenmeyer was gevonden (blz. 74):

Sb_2O_3 gemiddeld 9.64 %.

Inderdaad trad dus bij het vullen volgens de oude methode eenige oxydatie op. Voortaan gebruikten we daarom enkel de zoo juist beschreven, nieuwe methode.

De bepalingen en berekeningen in het vorige Hoofdstuk behouden echter haar volle waarde. Het vullen van de pyknometers had namelijk ook met behulp van koolzuur plaats. Een overeenkomstige oxydatie is daarbij dan ook te wachten, zoodat de verkregen resultaten volkomen vergelijkbaar zijn.

b. *Wordt pyrofoor antimoon door water geoxydeerd?*

Het antimoon houdt na het uitwasschen altijd wel eenig water vast. Kan dit laatste, wanneer het metaal in de droogbuis gekomen is, de oxydatie veroorzaken?

Ter beantwoording van deze vraag gingen we na, of pyrofoor antimoon, in water gebracht, waterstof ontwikkelt, zooals dit b.v. van pyrofoor ijzer bekend is.

Op de zooeven beschreven wijze brachten we daartoe in een erlenmeyer van 50 cm³ circa 4.5 g pyrofoor antimoon. Door het trechtertje overgoten we dit met uitgekookt, gedestilleerd water, waarmee we het kolfje ten slotte geheel vulden. Daarna plaatsten we er een rubber-stop op, met dubbel omgebogen glazen buis, om eventueel ontwikkeld gas in een meetbuis over te voeren.

We verhitten den inhoud circa vijf uur lang op bijna 100° C. In het begin kwam één enkele gasbel omhoog: blijkbaar was eenig gas tusschen het antimoon vastgehouden. Verder kon gasontwikkeling niet worden waargenomen. Oxydatie van het antimoon had dus, zelfs bij deze vrij hooge temperatuur, niet plaats. Deze was dan ook niet te wachten bij het nog vochtige metaal in het droogapparaat, dat de eerste dagen immers slechts bij kamertemperatuur verbleef.

c. *Treedt er oxydatie van het antimoon op bij het overbrengen in het droogapparaat?*

Als het antimoon van het glasfilter, na het uitwasschen onder de klok met stikstof, overgebracht wordt in de droogbuis, komt het een oogenblik met de lucht in aanraking (blz. 36). Vroeger achtten we het dan voldoende door den vastgehouden aether en alcohol beschermd, maar na de ervaring met de oxydatie van pyrofoor antimoon in xylol was hieraan twijfel gerezen.

Ten einde hierover zekerheid te verkrijgen, wogen we antimoon van bereiding C onder stikstof in en bevochtigden het met absoluten aether. Twee uur lang werd er droge, met aether verzadigde lucht over gezogen. Daarna werd het oxyde bepaald. We vonden:

Sb_2O_3 4.78 %,
dus veel minder dan oorspronkelijk aanwezig was (blz. 79: 9.04 %).

Het Sb_2O_3 had na het drogen nog een onaangenaam scherp reuk. Blijkbaar waren door de aanwezigheid van den aether allerlei

bijproducten gevormd, waardoor de oxyde-bepaling ernstig gestoord werd.

We onderzochten nog, of de aanwezigheid van alcohol ook stoorde. Bij het oplossen in broom vormde zich toen al dadelijk een groote hoeveelheid olieachtig residu, die verder verwerken onmogelijk maakte.

Op deze wijze kan dus niet worden beslist, of door alcohol of aether bevochtigd pyrofoor antimoon door de lucht geoxydeerd wordt.

d. Is in den aether aanwezig aethylperoxyde oorzaak van de oxydatie?

We onderzochten onzen absoluten aether op aethylperoxyde volgens KRAUCH¹⁾. Zelfs een spoor daarvan kon niet worden aangetoond.

In aanraking met het fijn verdeelde antimoon zijn echter allerlei reacties mogelijk, die in gewone omstandigheden niet plaats hebben. Om volkomen zekerheid te krijgen, bereidden we een nieuwe hoeveelheid antimoon op de bekende wijze. Bij het uitwasschen gebruikten we na het zoutzuur enkel absoluten alcohol.

Na het drogen in vacuo bepaalden we het oxyde. We vonden: Sb_2O_3 15.52 % en 15.85 %, gemiddeld 15.69 %.

Het oxyde had een scherpen reuk. Dit wees op de aanwezigheid van nog eenigen alcohol in het antimoon, waardoor de bepaling iets gestoord werd. Ook het tamelijk groote verschil tusschen beide bepalingen duidt hierop.

Het antimoon onderging nu de laatste droging bij 180° C. Daarna vonden we in één bepaling:

Sb_2O_3 18.43 %, een hoogere waarde dan voor het verhitten.

Dit hoogere zuurstofgehalte zou men kunnen toeschrijven aan het opnemen van een allerlaatste rest zuurstof uit den stikstofstroom bij de hoogere temperatuur. Waarschijnlijker lijkt ons echter een te laag uitvallen van de eerste bepalingen, ten gevolge van de storing door den alcohol.

In elk geval is het oxyde-gehalte belangrijk hooger dan vroeger. Van een nadeeligen invloed van den aether is dus niets te bespeuren.

¹⁾ Die Prüfung der chemischen Reagentien, Berlin 1896, blz. 10.

e. *Sluit het antimoon bij het neerslaan reeds oxyde in?*

Door het krachtige roeren tijdens het neerslaan wordt het antimoon met de vloeistof tegen den wand van het bekerglas geslingerd. Eenige oxydatie is dan niet uitgesloten. Pakken de uiterst fijne deeltjes vervolgens samen, dan kan mogelijk oxyde zoo worden ingesloten, dat zoutzuur het niet meer kan oplossen.

Als dit het geval is, moet door neerslaan in een atmosfeer van koolzuurgas een lager oxyde-gehalte gevonden worden.

We onderzochten deze mogelijkheid als volgt: Een ronde glazen plaat, passend op het voor het neerslaan gebruikte bekerglas, met een opening voor den roerder in het midden, werd in tweeën gesneden. In de eene helft waren nog twee gaten geboord als opening voor een druppeltrechter en een inleidingsbuis voor gas. De andere helft kon worden weggenomen voor het wegzuigen van de bovenstaande vloeistof.

Tijdens het neerslaan van het antimoon leidden we een snellen stroom koolzuur in. Door de goede bedekking van het bekerglas werd bereikt, dat practisch lucht niet kon toetreden.

De verdere verwerking geschiedde op de bekende wijze (blz. 33): ten slotte werd ook weer met absoluten aether uitgewasschen.

Na het drogen in vacuo was het antimoon, in tegenstelling met anders, slechts uiterst zwak pyrofoor.

In één bepaling vonden we:

Sb_2O_3 11.11 %.

Na het verhitten in stikstof op 180°C . was het antimoon wel een weinig meer pyrofoor: het verstuvende poeder ontbrandde heftig, het grovere neervallende deel echter niet.

In één bepaling vonden we nu:

Sb_2O_3 10.81 %.

Oxydatie tijdens de droging bij 180°C . is volgens deze cijfers zeer onwaarschijnlijk.

Het oxyde-gehalte is van dezelfde orde als bij neerslaan aan de lucht. Het verkregen product is echter veel minder pyrofoor. Het neerslaan in een atmosfeer van koolzuurgas biedt dus enkel nadeel, geen voordeel. Daarom pasten we het verder niet toe.

Resumeerend zien we, dat niet één enkele positieve aanwijzing ons doet zien, in welk stadium van de bereiding de oxydatie plaats heeft.

Uit de berekening van de correctie voor de oxydatie bij de bepaling van de densiteit van het antimoon in water (blz. 73) is echter met vrij groote zekerheid op te maken, dat het antimoon na het wasschen met zoutzuur en water oxyde niet bevat, maar dat dit eerst na het verblijf in den pyknometer ontstaat.

Overgebracht op de gewone bereiding, beteekent dit, dat het antimoon na het wasschen met zoutzuur, onder de klok met stikstof, oxyde niet bevat. Dat dit daarna door de korte aanraking met de lucht bij het brengen in het droogapparaat ontstaat, lijkt ons niet aannemelijk. Als in een onderdeel van een minuut zich zoo'n hoeveelheid oxyde vormde, zou toch gedurende de uren lange aanraking met de lucht in de vorige proeven zooveel oxyde moeten zijn ontstaan, dat, ondanks de storing van de bepaling ervan door den aanwezigen aether, een grooter gehalte gevonden werd dan oorspronkelijk aanwezig was.

Zoo gezien, vindt de oxydatie dus plaats tijdens het droogproces. Volgens de vorige proeven is het vrijwel uitgesloten, dat deze plaats heeft tijdens het verhitten op 180° C. Het oxyde zou dan moeten ontstaan tijdens het drogen in vacuo.

Opmerkelijk was wel, dat na den eersten dag staan van het droogapparaat, bij opnieuw verbinden aan de Hyvac-pomp, altijd eenig gas ontweek en later niet meer. Men kan echter niet vaststellen, of dit gas eerst door het antimoon geabsorbeerd geweest en in het vacuum langzaam vrijgekomen is, of dat het bij het oxydatie-proces van het antimoon ontstaan is. Eenige voorstelling van dit laatste weten we trouwens niet te geven.

Alle pogingen om door verder onderzoek een beslissing te krijgen, strandden op de moeilijkheid, dat onze oxyde-bepaling enkel kan worden toegepast op volkomen droog antimoon. En de beste, ons bekende droog-methode is juist die van de bereiding, waarbij het oxyde ontstaat!

HOOFDSTUK IX.

Slotbepalingen met pyrofoor antimoon van éézelfde bereiding.

Reeds dadelijk bij het vinden van de belangrijke hoeveelheid oxyde in ons pyrofoor antimoon, hadden we de wenschelijkheid gevoeld om alle bepalingen, noodig voor de berekeningen in verband daarmee, met materiaal van éézelfde bereiding te verrichten. We hadden daarmee echter gewacht, omdat we hoopten pyrofoor antimoon met geringer oxyde-gehalte te kunnen krijgen. Nu we daarin niet geslaagd waren, bereidden we, geheel volgens de oorspronkelijke methode (blz. 31), een grooten, nieuwen voorraad (bereiding F).

Het vullen van de pyknometers hiermee geschiedde geheel in stikstof, analoog aan de vulling voor de oxyde-bepaling (blz. 78). In den nauwen hals van den pyknometer ontbrak echter plaats voor een afvoerbuisje. In plaats daarvan maakten we een smalle insnijding in het rubber-stopje. Den gevulden pyknometer sloten we, na het los nemen, even met den vinger af. Het na het wegen noodige vultrechttertje hielden we tegen het verloopstuk aan de voorraadbuis met pyrofoor antimoon, zoodat door den steel ervan stikstof stroomde. Zoo brachten we dezen steel in den pyknometer en drukten na even wachten het stopje ervan stevig in den hals aan, waarna we het trechttertje met het ingeslepen staafje afsloten. Zoo konden we het geheel wegen. Het verdere deel van de bepaling geschiedde, zooals vroeger aangegeven (blz. 50).

De bepaling van het SbCl_3 had op de oude wijze plaats (blz. 42). Vóór het neerslaan van het AgCl werd weer het Sb-ion verwijderd.

Het gewicht van het oorspronkelijk aanwezige pyrofore „antimoon” vonden we door bij dat van het in het schuitje achtergebleven, samengesmolten antimoon op te tellen het gewicht van het gesublimeerde oxyde, zooals dat uit de afzonderlijke bepaling daarvan berekend kon worden.

Voor de bepaling van eventueel aanwezig water, die tegelijk met die van het SbCl_3 plaats had, namen we dezen keer een absorptie-apparaat met CaCl_2 , zooals in gebruik bij de organische elementair-analyse. De gewichtsvermeerdering was practisch weer dezelfde als bij de blinde proef. Het pyrofore antimoon was dus volkomen droog.

Bij de oxyde-bepaling bleek zich een hygroscopische stof te vormen, die aan het oxyde geabsorbeerd bleef. We gingen daarom hier over tot droging van de filterkroezen met Sb_2O_3 bij 200°C . en wogen ze, na afkoeling in een exsiccator, in weegbuizen. Reeds eerder gaven we dit aan (blz. 70).

Tegelijk met het oxyde bepaalden we het zgn. residu.

Het overzicht van de bepalingen volgt hieronder:

In pyrofoor antimoon van bereiding F:

Sb_2O_3		7.92 % en 8.08 %, gemiddeld 8.00 %.
SbCl_3		0.27 % en 0.28 %, gemiddeld 0.27 %.
Residu (SiC)		0.13 % en 0.17 %, gemiddeld 0.15 %.

Hieruit berekend:

d_4^{30} pyr. Sb		6.537.
--------------------	-----------	--------

Rechtstreeks bepaald (bereiding F):

d_4^{30} pyr. Sb		6.515 en 6.520, gemiddeld 6.518.
--------------------	-----------	----------------------------------

Er is dus een bevredigende overeenstemming tusschen de gevonden en de berekende waarde. Het verschil ligt trouwens in de te verwachten richting. Immers, zoodra de oxyde-bepaling gestoord wordt door neven-reacties (in welke richting hier de vorming van de hygroscopische stof wees), valt deze te laag uit. De berekende waarde voor de densiteit wordt dan iets te hoog.

Over deze berekening is nog het volgende op te merken. Van de daarvoor gebruikte, reeds op blz. 52 en 72 aangegeven waarden voor de densiteit gelden die van Sb en SbCl_3 bij 25°C ., die van Sb_2O_3 en SiC bij kamertemperatuur. Deze laatste namen we als ook geldig bij 25°C . aan en berekenden zoo de dichtheid van het pyrofore

product bij die temperatuur. Met behulp van den gemiddelden uitzettingscoëfficiënt voor zuiver antimoon rekenden we deze laatste waarde om voor 30°C . Dit leverde slechts een verschil van 0.001 op.

Na deze sluitende reeks bepalingen is het wel zeker, dat in pyrofoor antimoon een modificatie met een dichtheid, die belangrijk verschilt met die van „gewoon” antimoon, niet aanwezig is.

Waar ook het röntgenografisch onderzoek niet één aanwijzing van een andere modificatie gaf, mogen we wel met zekerheid aannemen, dat *het in het pyrofore product aanwezige antimoon identiek is met „gewoon” antimoon.*

HOOFDSTUK X.

Stabiliteit van pyrofoor antimoon.

In den loop van het onderzoek hadden we kunnen constateeren, dat ons antimoon, bij kamertemperatuur in stikstof bewaard, langen tijd zijn pyrofore eigenschappen behield. Het pyrofore antimoon van de latere bereidingen leek bijna onbeperkt houdbaar.

Het antimoon van bereiding A was dadelijk na het drogen in vacuo pyrofoor, verloor deze eigenschap na nog eenige dagen bewaren in vacuo, maar kreeg deze door het verhitten op 180° C. in hooge mate terug. Na negen dagen was het nog onverminderd pyrofoor. Een maand daarna bleek het niet meer pyrofoor te zijn. Ruim drie maanden later bepaalden we van deze rest (circa 9 g) in één pyknometer de densiteit en vonden:

$$d_4^{30} \text{ niet meer pyrofoor Sb} = 6.391$$

Achteraf bewijst dit, dat langzaam aan eenige zuurstof in de voorraadbuis gedrongen en door het antimoon opgenomen was.

Het antimoon van bereiding B was ook weer pyrofoor na het drogen in vacuo en bleef zoo. Na enkele dagen werd het nog bij 180° C. gedroogd. Na ruim vier maanden vulden we met de rest (circa 12 g) van het nog uitstekend pyrofore materiaal één pyknometer en vonden hiermee:

$$d_4^{30} \text{ nog pyrofoor Sb} = 6.465$$

In het begin hadden we gevonden (blz. 54):

$$d_4^{30} \text{ juist bereid pyrofoor Sb} = 6.511$$

Ook hier was dus tijdens het bewaren zuurstof opgenomen, maar niet zooveel als den vorigen keer. De pyrofore eigenschappen waren dan ook niet verloren gegaan.

Het antimoon van bereiding C bewaarden we na het drogen in vacuo ruim vier maanden in stikstof. Eerst toen onderging het nog onverminderd pyrofore product de laatste droging bij 180°C . Zes maanden later, dus meer dan tien maanden na de bereiding, was het nog uitmuntend pyrofoor. Kort daarvoor hadden we het oxydegehalte ervan bepaald en gevonden (blz. 79):

Sb_2O_3 9.04 %.

De hiermee corresponderende berekende dichtheid is, wanneer men deze bepaalt op dezelfde wijze als de hiervoor genoemde waarden (vullen in een met koolzuur gevulden pyknometer, vgl. blz. 74):

d_4^{30} onverminderd pyrofoor Sb = 6.514

Hier heeft het antimoon blijkbaar na de bereiding een beteeke-nende hoeveelheid zuurstof niet opgenomen. Het was echter een groote hoeveelheid (circa 60 g), die eerst vier maanden lang in haar geheel bewaard werd en waarvan het grootste deel eerst tegen het einde van den waarnemingsduur verbruikt werd. De binnendrin-gende zuurstof kon zich dus steeds over een groote hoeveelheid metaal verdeelen.

De conclusie uit deze waarnemingen is: pyrofoor antimoon is bij kamertemperatuur stabiel en behoudt zijn pyrofore eigenschappen, mits men alle zuurstof buitensluit.

Het leek ons van belang ook den invloed van hoogere tempera-turen op pyrofoor antimoon na te gaan.

Iets was daarvan al bekend. Een temperatuur van 180°C ., zelfs eenige uren lang, oefent nadeeligen invloed niet; integendeel een minder goed product wordt er dikwijls beter pyrofoor door. Door smelten verliest vanzelfsprekend het antimoon zijn pyrofore eigen-schappen, maar reeds beneden het smeltpunt, naar ruwe schatting bij een temperatuur van 500°C ., sintert pyrofoor antimoon snel en krijgt een grauw metallisch aanzien, waarna het niet meer pyro-foor is.

Er moet dus ook een overgangsgebied zijn, waar het verlies van de pyrofore eigenschappen geleidelijk verloopt. De ligging daarvan wilden we vaststellen.

We namen daartoe een buis van moeilijk smeltbaar glas (circa 60 cm lang) van gelijken uitwendigen diameter als het slijpstuk C

van de voorraadbuis B (Fig. 2) met pyrofoor antimoon. Door een stukje rubber-slang konden we deze daarmee verbinden. In het midden van de buis was een soort drempel geblazen en het vrije einde was dun uitgetrokken. Hieraan verbonden we een lange slang om binnendringen van lucht, tegen de het geheele apparaat doorstroomende stikstof in, te voorkomen. Zonder moeite konden we door voorzichtig tikken een hoeveelheid pyrofoor antimoon tot midden in de buis, tegen den glazen drempel aan, overbrengen.

De gevulde buis plaatsten we in een iets korteren electrischen oven. Door het uitgetrokken einde leidden we stikstof in. Van den anderen kant af staken we een thermo-element tot midden in het antimoon. Het open einde sloten we verder zoo goed mogelijk met een wattenprop af.

Na een half uur verwarmen van den oven had het antimoon een temperatuur van 350° C., waarop het gedurende twee uur gehouden werd. Daarna haalden we de buis, na eerst het thermo-element verwijderd te hebben, uit den oven, terwijl de stikstofstroom steeds doorging. Het antimoon was duidelijk veel grover geworden: het vormde nu grijze klontjes. Nadat het afgekoeld was, brachten we, met behulp van een koperen schepje met langen steel, een deel aan de lucht: het was niet meer pyrofoor. Wel brandde het na aansteken goed verder. Ook toen we daarna de hoofdmassa uit de buis schudde, was het resultaat hetzelfde.

Met een nieuwe vulling pyrofoor antimoon gingen we den invloed van iets lagere temperaturen na. We deden dit als volgt: In een kwartier tijd brachten we den oven op temperatuur. Na het verhitten haalden we de buis uit den oven en koelden die, door langs blazen van lucht, zoo snel mogelijk af. Was blijkens een genomen monster het antimoon nog pyrofoor, dan brachten we de buis weer in den op temperatuur gehouden oven. Binnen een kwartier was dan weer een iets hogere temperatuur bereikt.

Een overzicht van de waarnemingen volgt hieronder:

Duur van de verhitting:

1 uur op 250° C.

Nog 1 uur op 300° C.

Nog 1 uur op 325° C.

Toestand van het antimoon:

Uitmundend pyrofoor.

Iets minder pyrofoor.

Niet meer pyrofoor, ziet nog diepzwart, brandt na aansteken goed verder.

Daar na het verhitten op 300° C. al eenige vermindering van de pyrofore eigenschappen was waar te nemen, gingen we na, op overigens gelijke wijze als zooeven aangegeven, welken invloed een langer verblijf bij deze temperatuur had. Het resultaat vindt men hieronder:

Totale duur van de verhitting
op 300° C.:

Toestand van het antimoon:

$2\frac{1}{2}$ uur	Goed pyrofoor.
$4\frac{1}{2}$ uur	Goed pyrofoor.
$7\frac{1}{2}$ uur	Zwak pyrofoor.
$10\frac{1}{2}$ uur	Niet pyrofoor, ziet nog diep-zwart, brandt na aansteken goed verder.

Het antimoon was na het verhitten, zoowel dezen als den vorigen keer, voor het oog nauwelijks grover. Wel hadden zich enkele klontjes gevormd, maar er was toch ook nog een flinke hoeveelheid fijn materiaal aanwezig.

Ten slotte onderzochten we nog het thermisch effect van waterdamp op pyrofoor antimoon. De met dit laatste gevulde buis stond nu zonder meer in de lucht. In de toevoerleiding voor de stikstof schakelden we een leeg waschflesch met stijgbuis in, die we, zonder onderbreking van den gasstroom, met koud, uitgekookt water konden vullen. Daardoor streek ineens met waterdamp beladen stikstof over het antimoon. Verhooging van temperatuur van het metaal in de buis kon echter niet worden waargenomen.

Na een half uur overleiden van waterdamp brachten we het antimoon aan de lucht: het was nog pyrofoor, maar, zooals begrijpelijk is, minder dan in drogen toestand.

Voor al deze proeven gebruikten we antimoon van bereiding F, dat toen circa drie weken oud was.

HOOFDSTUK XI.

Oorzaak van de pyrofore verschijnselen bij antimoon.

Volgens onze gevolgtrekking op blz. 86 is in pyrofoor antimoon een andere modificatie dan de „gewone” niet aanwezig. Daarmede vervalt ook de mogelijkheid van het optreden in dit metaal van een metastabielen vorm met grootere verbrandingswarmte, die tot zelfontbranding zou meewerken.

De na het drogen bij 180° C. in het pyrofore antimoon nog aanwezige hoeveelheid waterstof is, volgens de bepalingen op blz. 47, zóó gering, dat, zelfs al nemen we aan, dat deze werkelijk geheel als zoodanig in het metaal aanwezig was, ze toch niet oorzaak van de zelfontbranding kan zijn. Bij het maken van een berekening hierover stuiten we even op de moeilijkheid, dat dit gas zeer waarschijnlijk aan het oppervlak van het antimoon geabsorbeerd is. Bij deze fijn verdeelde stof moeten we ons echter het oppervlak door de geheele massa verdeeld denken, zoodat de berekening zeker bij benadering juist is, als we aannemen, dat de warmte, vrijkomend bij de verbranding van de totale hoeveelheid waterstof, dient voor verwarming van de geheele hoeveelheid antimoon. Het resultaat is dan, dat de temperatuur van het metaal hierdoor niet meer dan 3° C. zou kunnen stijgen.

Als oorzaak van de pyrofore eigenschappen blijft zoo enkel over de zeer fijne verdeling van het antimoon. Het als gevolg daarvan groote oppervlak biedt de zuurstof uit de lucht overvloedig gelegenheid tot inwerking en de daardoor ontstane plaatselijke verwarming, bevordert door den geringen afvoer der warmte ten gevolge van de weinige aaneensluiting der deeltjes, leidt ten slotte tot ontbranding van het preparaat.

De fijne verdeeling van het antimoon moet hier in de eerste plaats worden opgevat als een uiterst fijne bouw van de betrekkelijk nog grove deeltjes. Grauw of wit tin b.v., dat verkregen is door herhaalde omzetting van de eene modificatie in de andere, is voor het oog een veel fijner poeder dan ons pyrofore antimoon en toch is dit tin niet pyrofoor. De deeltjes hiervan zijn echter ontstaan door afbreken van grovere: elk deeltje is waarschijnlijk nog een massief stukje metaal. Bij het antimoon ontstaan daarentegen de deeltjes door samenpakken van het metaal, dat primair bij de verdringing door het zink uit de verdunde oplossing vrij komt en dat zóó fijn is, dat het door een glasfilter gaat: elk deeltje moet dus als een soort spons opgebouwd zijn.

Reeds op blz. 32 wezen we er op, hoe gunstig in dit opzicht de voor de bereiding gekozen methode is. De heftige gasontwikkeling en de snel langs elkaar schurende zinkkorrels maken aangroeiing van het antimoon practisch onmogelijk, terwijl bij de lage temperatuur (weinig hooger dan die van de omgeving) sinteren van de deeltjes uitgesloten is.

De resultaten van de bepalingen in het vorige Hoofdstuk kunnen als volgt verklaard worden:

De ontbranding van het antimoon aan de lucht geschiedt enkel door het contact met zuurstof, want absorptie van waterdamp brengt een snelle temperatuursverhooging niet teweeg.

Bij verhooging van temperatuur zal zich eerst de bouw van het deeltje wijzigen en de inwendige verdeeling grover worden, waardoor de pyrofore eigenschappen verloren gaan. Bij 300° C. heeft dit reeds met een snelheid plaats, die van beteekenis is.

Bij nog hoogere temperatuur, omstreeks 350° C., gaat ook de uitwendige verdeeling zich wijzigen: de deeltjes pakken sterk samen en het antimoon ziet dan geheel grijs. De zelfontbrandbaarheid is echter daarvóór al verloren gegaan.

Een microscopisch onderzoek onder geschikte omstandigheden zou de bevestiging van het bovenstaande moeten geven.

Bij het uitschudden van een hoopje pyrofoor antimoon aan de lucht was het ons dikwijls opgevallen, dat, na verwijdering van de bovenste, geoxydeerde laag, het onder-liggende, nog diep-zwarte metaal niet meer wilde ontbranden. Aan de hand van het bovenstaande wordt dit nu duidelijk: de verhooging in temperatuur, ver-

oorzaakt door de verbranding van het bovenste antimoon, deed het onder-liggende zijn pyrofore eigenschappen verliezen.

Aanwezigheid van oxyde sluit het pyrofoor-zijn niet uit: dadelijk na de bereiding bevat het product immers reeds bijna 10 % oxyde en het antimoon, dat in de pyknometers onder xylol verder geoxydeerd was en ten slotte circa 25 % Sb_2O_3 bevatte, was nog pyrofoor (blz. 60). Wel nemen natuurlijk de pyrofore eigenschappen af, doordat er steeds minder antimoon ter beschikking blijft.

Treedt echter door snelle, gedeeltelijke oxydatie een sterke verhooging van temperatuur op, dan gaat, ten gevolge van deze laatste, de zelfontbrandbaarheid wél verloren.

SAMENVATTING.

1. We namen opnieuw de bereiding van pyrofoor antimoon ter hand en gaven daarvoor een nauwkeurig voorschrift, bij welks toepassing men een in hooge mate pyrofoor en zeer goed houdbaar product verkrijgt.

Voor de bereiding, bewaring en verwerking van het pyrofore metaal werd voor een deel gebruik gemaakt van een nieuw ontworpen apparatuur.

2. We stelden langs verschillende wegen vast, dat pyrofoor antimoon bestaat uit fijn verdeeld „gewoon” antimoon, vermengd met circa 10 % Sb_2O_3 . Dit laatste werd, met behulp van een nieuwe methode, rechtstreeks als zoodanig bepaald.

In pyrofoor antimoon zijn verder in geringe hoeveelheid aanwezig: SbCl_3 , waterstof en carborundum, dit laatste afkomstig uit het bij de bereiding gebruikte zinkpoeder.

3. Als eenige oorzaak van de zelfontbrandbaarheid vonden we den uiterst fijnen bouw van de deeltjes.

4. Door verblijf op hoogere temperatuur gaan de pyrofore eigenschappen verloren: bij 300°C . geschiedt dit reeds met vrij groote snelheid.

5. Het bleek ons, dat pyrofoor antimoon, aanwezig in een pyknometer met xylol als vulvloeistof, regelmatig zuurstof uit de lucht, via de xylol, opneemt. Oorspronkelijk kwamen we daardoor bij onze dichtheidsbepalingen tot zeer onwaarschijnlijke resultaten. Het is dus noodig, bij het bepalen van de dichtheid van dergelijke, in hooge mate oxydabele stoffen, in dit opzicht bijzondere voorzorgsmaatregelen te nemen.

STELLINGEN

I

Het bestaan van een „zwarte” modificatie van antimoon is niet bewezen.

STOCK und SIEBERT, Ber. 38, 3837 (1905).

DE PAUW, Proefschrift, Utrecht 1922, blz. 16.

II

Het is niet juist het groote verschil tusschen de langs röntgenografischen en langs pyknometrischen weg bepaalde waarden der densiteit van β -wolfraam toe te schrijven aan de geringe korrelgrootte van het preparaat.

HARTMANN, EBERT und BRETSCHNEIDER,

Z. anorg. allgem. Chem. 198, 116 (1931).

III

In tegenstelling met de wederom door MENZER aangevoerde beschouwingen, moet worden volgehouden, dat, ter nauwkeurige bepaling van kristalroosterkonstanten volgens DEBYE en SCHERRER, de toepassing van die methoden, waarbij op het röntgenogram tevens de lijnen van een andere stof, zooals NaCl, worden opgenomen, in vele gevallen op ernstige moeilijkheden stuit.

MENZER, Fortschritte der Miner., Krist. und Petrogr. 16, 162 (1932).

IV

Het is onjuist de Wet van STOKES toe te passen op vetzuurmoleculen.

MC BAIN, J. Am. Chem. Soc. 42, 426 (1920).

V

Ter verklaring van het ionenantagonisme verdient de opvatting van KRESTINSKAJA en MOLTSCHANOWA de aandacht.

Kolloid-Z. 59, 68 (1932).

VI

De onderstelling van RYGH en medewerkers, dat vitamine-C een derivaat is van narcotine, is aan ernstige bedenkingen onderhevig.

Z. physiol. Chem. 204, 105, 114 (1931-'32).

VII

Bij het bepalen van de structuur van een verbinding verdient, ter beslissing welke meervoudige bindingen in het molecule aanwezig zijn, het resultaat, verkregen met behulp van het RAMAN-spectrum, de voorkeur boven dat van het onderzoek met chemische methoden:

VIII

Het is gewenscht, dat de symbolen voor fysische grootheden internationaal bindend worden vastgesteld.

