



# **De metastabiliteit van stoffen als gevolg van dispersie : de oplosbaarheid van benzoëzuur**

<https://hdl.handle.net/1874/309348>



192, 1932

# DE METASTABILITEIT VAN STOFFEN ALS GEVOLG VAN DISPERSIE

DE OPLOSBAARHEID  
VAN BENZOËZUUR

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.

P. H. J. SIMONIS













DE METASTABILITEIT VAN STOFFEN ALS  
GEVOLG VAN DISPERSIE

DE OPLOSBAARHEID VAN BENZOËZUUR





# DE METASTABILITEIT VAN STOFFEN ALS GEVOLG VAN DISPERSIE

---

DE OPLOSBAARHEID VAN BENZOËZUUR

---

## 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 31 OCTOBER 1932, DES NA-  
MIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

PETRUS HENDRIKUS JOSEPHUS SIMONIS

GEBOREN TE GOUDA











Nu ik door het verschijnen van dit proefschrift op het punt sta mijn universitaire studiën te eindigen, geef ik gaarne uiting aan mijn gevoelens van dankbaarheid jegens allen, die aan mijn academische vorming hebben medegewerkt.

Allereerst richt ik mij daarbij tot U, Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte Promotor. In den tijd, waarin ik het genoeg had onder Uwe bekwame leiding te mogen werken, heb ik veel van U geleerd. Uw voortdurend medeleven in mijn werk is mij een groote steun en een prikkel tot volhouden geweest. Wanneer in moeilijke omstandigheden mijn werklust dreigde te verflauwen, waart Gij het, die mij opnieuw bezieltet en erop weest, dat bij een physisch-chemisch onderzoek naast nauwgezetheid, geduld en volharding noodzakelijke deugden zijn. Voor alles, wat ik van U mocht ondervinden, zeg ik U gaarne dank.

Hooggeleerde KRUYT, de boeiende wijze, waarop Gij de problemen der Kolloïdchemie en der Phasenleer aan Uw hoorders weet voor te leggen, maakte mij het volgen van Uw colleges tot een genoeg. Voor het inzicht, dat ik daarbij in die gebieden gekregen heb, ben ik U zeer erkentelijk.

Hooggeleerde VAN ROMBURGH, aan den tijd, toen ik Uw heldere colleges en Uw practicum mocht volgen, denk ik gaarne terug.

Veel dank ben ik ook U verschuldigd, Hooggeleerde RUZICKA, voor Uw theoretisch en practisch onderricht in de Organische Chemie.

Hooggeleerde SCHOORL, het stemt mij zeer dankbaar, dat ik onder Uwe leiding heb mogen kennisnemen van de analytische methoden voor het onderzoek van voedingsmiddelen.

Hooggeleerde DE GRAAFF, wees overtuigd van mijn hartelijken dank, niet alleen voor hetgeen ik van U mocht leeren, doch ook voor de welwillendheid, die Gij steeds toondet, wanneer ik bij U aanklopte voor zaken, welke buiten het terrein van mijne studie lagen.

*Zeergeleerde STRENGERS, voor het van U genoten onderwijs ben ik U zeer dankbaar.*

*Zeergeleerde MOESVELD, gedurende de vele gesprekken, die ik met U mocht voeren, trof mij steeds de wijze, waarop Gij in bepaalde problemen Uw standpunt scherp wist uiteen te zetten. De vele raadgevingen, die ik daarbij van U ontving, hebben mij zeer aan U verplicht.*

*Zeergeleerde KOLKMEIJER, Uw bereidwilligheid mij steeds behulpzaam te zijn en voor te lichten, stel ik op hoogen prijs.*

*Tenslotte breng ik dank aan het personeel van het van 't Hoff-Laboratorium voor de verleende hulp.*

---



## APPENDIX

### LIST OF REFERENCES

1. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 1911, 4, 101.
2. *British Medical Journal*, 1911, 1, 101.
3. *Lancet*, 1911, 1, 101.
4. *New England Journal of Medicine*, 1911, 1, 101.
5. *Annals of the Royal College of Physicians*, 1911, 1, 101.

### INDEX

1. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 1911, 4, 101.
2. *British Medical Journal*, 1911, 1, 101.
3. *Lancet*, 1911, 1, 101.
4. *New England Journal of Medicine*, 1911, 1, 101.
5. *Annals of the Royal College of Physicians*, 1911, 1, 101.

### NOTES

1. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 1911, 4, 101.
2. *British Medical Journal*, 1911, 1, 101.
3. *Lancet*, 1911, 1, 101.
4. *New England Journal of Medicine*, 1911, 1, 101.
5. *Annals of the Royal College of Physicians*, 1911, 1, 101.

### NOTES

1. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 1911, 4, 101.
2. *British Medical Journal*, 1911, 1, 101.
3. *Lancet*, 1911, 1, 101.
4. *New England Journal of Medicine*, 1911, 1, 101.
5. *Annals of the Royal College of Physicians*, 1911, 1, 101.

1. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 1911, 4, 101.
2. *British Medical Journal*, 1911, 1, 101.
3. *Lancet*, 1911, 1, 101.
4. *New England Journal of Medicine*, 1911, 1, 101.
5. *Annals of the Royal College of Physicians*, 1911, 1, 101.

## INHOUD.

|                     |    |
|---------------------|----|
| INLEIDING . . . . . | 13 |
|---------------------|----|

### HOOFDSTUK I.

#### Methodiek van onze Oplosbaarheidsbepalingen.

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| A. Apparaten en Methoden . . . . .                         | 18 |
| B. Analyse der onstane Oplossingen . . . . .               | 20 |
| C. De gebruikte Benzoëzuur-preparaten . . . . .            | 21 |
| D. Nauwkeurigheid en Berekening onzer Bepalingen . . . . . | 22 |

### HOOFDSTUK II.

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| A. Algemeene opmerkingen . . . . .                                                                        | 24 |
| B. Eerste Oplosbaarheidsbepalingen . . . . .                                                              | 26 |
| 1. Onderzoek naar den toestand van het Benzoëzuur,<br>zonder meer uit de voorraadflesch genomen . . . . . | 27 |
| 2. Proeven met Benzoëzuur met verschillende voor-<br>geschiedenis . . . . .                               | 29 |

### HOOFDSTUK III.

#### Pogingen ter bereiding van metastabiel Benzoëzuur.

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| A. Sublimeeren van Benzoëzuur . . . . .                                               | 31 |
| B. „Abschrecken” van gesmolten Benzoëzuur . . . . .                                   | 34 |
| C. „Abschrecken” van een bij 100° C. verzadigde oplossing<br>van Benzoëzuur . . . . . | 35 |

### HOOFDSTUK IV.

#### Oplosbaarheidsbepalingen met „abgeschreckt” Benzoëzuur.

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| A. Eerste proeven met gesublimeerd Benzoëzuur . . . . .                                       | 36 |
| B. Eerste proeven met gesmolten en „abgeschreckt” Benzoë-<br>zuur . . . . .                   | 37 |
| C. Oplosbaarheidsbepalingen met „abgeschreckt” Benzoë-<br>zuur na korte schudtijden . . . . . | 38 |



## HOOFDSTUK V.

### Oplosbaarheidsbepalingen bij 0°.0 C.

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| A. Benzoëzuur uit de voorraadflesch, als zoodanig . . . .                        | 43 |
| B. Oplosbaarheidsbepalingen met gestabiliseerd Benzoëzuur                        | 44 |
| C. Oplosbaarheidsbepalingen met gesmolten en „abgeschreckt” Benzoëzuur . . . . . | 46 |

## HOOFDSTUK VI.

|                                               |    |
|-----------------------------------------------|----|
| Polymorphie of graad van Dispersie? . . . . . | 47 |
|-----------------------------------------------|----|

## HOOFDSTUK VII.

### Meting der concentratieverandering met behulp van het electrisch Geleidingsvermogen.

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| A. Algemeene opmerkingen . . . . . | 52 |
| B. Apparatuur . . . . .            | 52 |
| C. Het weerstandsvat . . . . .     | 53 |

## HOOFDSTUK VIII.

### De eigenlijke weerstandsmetingen.

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| A. Gang eener proef . . . . .                                              | 58 |
| B. De concentratie der oplossingen als functie van den weerstand . . . . . | 60 |
| C. Resultaten der weerstandsmetingen . . . . .                             | 64 |

## HOOFDSTUK IX.

### Pogingen ter bereiding van Benzoëzuur van grooter dispersie.

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| A. Algemeene opmerkingen . . . . .                                                                               | 68 |
| B. Proeven bij 25°.00 C. met gouden kogels . . . . .                                                             | 69 |
| C. Invloed van den graad van dispersie op de oplosbaarheid van Benzoëzuur bij verschillende temperaturen . . . . | 70 |

## HOOFDSTUK X.

|                                                        |    |
|--------------------------------------------------------|----|
| Oudere oplosbaarheidsbepalingen van Benzoëzuur . . . . | 74 |
|--------------------------------------------------------|----|

|                        |    |
|------------------------|----|
| SAMENVATTING . . . . . | 78 |
|------------------------|----|





## INLEIDING.

Sedert de derde Conferentie van de Union internationale de la Chimie pure et appliquée, in 1922 te Lyon gehouden, is benzoëzuur algemeen in gebruik als primaire standaard voor het ijken van verbrandingscalorimeters. Dit zuur bezit een aantal eigenschappen, die het als ijkstof buitengewoon geschikt maken. Het kan n.l. gemakkelijk gezuiverd worden, is slechts zwak hygroscopisch en heeft bij kamertemperatuur een uiterst geringe dampspanning. Met de mogelijkheid van het optreden van polymorphe vormen is echter naar onze meening te weinig rekening gehouden. Mocht blijken, dat benzoëzuur zich bijna altijd als metastabiel mengsel in onze handen bevindt, dan zou de noodzakelijkheid bestaan, dat behalve aan de chemische zuiverheid, ook aan de voorgeschiedenis aandacht zou moeten worden geschonken. Weliswaar blijkt hieronder, dat verschillende schrijvers aan het optreden van polymorphie gedacht hebben, een onderzoek in deze richting was tot dusverre echter niet uitgevoerd.

Op de bovengenoemde Conferentie moest een keus worden gedaan uit de op dat tijdstip in de literatuur voorkomende waarden voor de verbrandingswarmte van benzoëzuur. Op voorstel van VERKADE werd het cijfer 6324 gr./cal. 15° (lucht), door DICKINSON <sup>1)</sup> in 1914 daarvoor gevonden, als het meest waarschijnlijke aangenomen.

Tevoren hadden VERKADE, COOPS en HARTMAN <sup>2)</sup> alle vroegere bepalingen aan een critisch onderzoek onderworpen. Naar hun meening waren alleen de verbrandingsproeven van EMIL FISCHER en WREDE <sup>3)</sup>, WREDE <sup>4)</sup>, SWIETOSLAWSKI <sup>5)</sup> en die van DICKINSON <sup>1)</sup> met voldoende nauwkeurigheid uitgevoerd.

<sup>1)</sup> Bull. of the Bureau of Standards **11**, 190 (1914) (= Scientific Paper No. 230).

<sup>2)</sup> Rec. trav. chim. **41**, 241 (1922).

<sup>3)</sup> Z. physik. Chem. **69**, 218 (1909).

<sup>4)</sup> Z. physik. Chem. **75**, 81 (1910).

<sup>5)</sup> SWIETOSLAWSKI en POPOW, J. soc. phys. chim. russe **46**, 935 (1914).

SWIETOSLAWSKI, POPOW en PAKOWITSCH, J. soc. phys. chim. russe **46**, 1293 (1914).

SWIETOSLAWSKI, J. Am. Chem. Soc. **39**, 2595 (1917); Roczniki Chemji **1**, 79 (1921).



De constanten 6334 en 6332 gr./cal.  $15^{\circ}$  (lucht) <sup>1)</sup>, in de beide eerstgenoemde publicaties verkregen, zijn niet onafhankelijk van elkaar, aangezien ze met hetzelfde apparaat bepaald zijn. Onderling stemmen ze goed overeen, hoewel ze ongeveer 1.5 ‰ hoger zijn dan de waarde van DICKINSON. De afwijkingen bij nauwkeurige verbrandingsproeven behoeven 1 ‰ niet te overschrijden. WREDE <sup>2)</sup> neemt aan, dat de aanwezigheid van modificaties een grootere afwijking ten gevolge zou hebben. Hij zegt daaromtrent: „Dagegen kann ich gegen Irrtümer bezüglich der Modifikation des Untersuchungsmaterials ein Hilfsmittel, das dem Chemiker gewöhnlich zur Verfügung stände, nicht angeben. Hier wird die Kontrolle durch optische Messungen oder ähnliche Methoden ausgeführt werden müssen. Interessant ist aber, dass jene Einflüsse hier in den Messbereich unserer Methode hineinragen.“

Het is zeer wel mogelijk, dat een aantal verbrandingsproeven, uitgevoerd met een metastabiel mengsel, onderling overeenstemmende waarden leveren, welke echter verschillen van de waarde, die het stabiele preparaat zou geven.

De constante in 1914—1921 door SWIETOSLAWSKI aanbevolen [6311 gr./cal.  $15^{\circ}$  (lucht)], lag ruim 2 ‰ beneden die van DICKINSON [6324 gr./cal.  $15^{\circ}$  (lucht)]. Later heeft SWIETOSLAWSKI in samenwerking met Mej. H. STARCZEWSKA <sup>3)</sup> zijn proeven herhaald met een preparaat, hem door VERKADE verstrekt. Zij vonden toen een waarde 6323 gr./cal.  $15^{\circ}$  (lucht), die bijna identiek was met die van DICKINSON. Hun eigen preparaat, op drie manieren gezuiverd, leverde eenzelfde resultaat. Dat zij zich dezen keer overtuigd hebben, dat er slechts één kristalvorm in hun preparaat aanwezig was, blijkt uit de opmerking: „Nous devons remarquer, de même, que les tablettes et les aiguilles qui s'obtiennent par cristallisation de l'acide benzoïque appartiennent à un seul système cristallographique: monoclinique.“

De lage waarde, die hij vroeger had gevonden, schreef SWIETOSLAWSKI toe aan een verontreiniging, die in het benzoëzuur aanwezig geweest zou zijn. Hij nam ook aan, dat dit bij het preparaat van EMIL FISCHER en WREDE het geval geweest is.

<sup>1)</sup> De verbrandingswarmten, die in deze inleiding voorkomen, zijn door VERKADE, COOPS en HARTMAN, Rec. trav. chim. 41, 241 (1922), omgerekend in cal.  $15^{\circ}$  per gr., gewogen in lucht.

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. 75, 81 (1910), speciaal blz. 87.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. (4) 31, 654 (1922), speciaal blz. 660.



Het betrekkelijk geringe verschil tusschen de waarde van EMIL FISCHER en WREDE en die van DICKINSON, wordt door VERKADE <sup>1)</sup> en SWIETOSLAWSKI <sup>2)</sup> geweten aan het elkaar opheffen van twee fouten. Aan den eenen kant aan de minder nauwkeurige ijking van het gebruikte calorimetrisch systeem, aan den anderen aan de aanwezigheid van een verontreiniging.

Ook ROTH <sup>3)</sup> beschouwde de waarde van DICKINSON als de juiste.

W. JAEGER en VON STEINWEHR <sup>4)</sup> waren echter van meening, dat aan de constante van EMIL FISCHER en WREDE te weinig waarde gehecht werd. Er ontwikkelde zich een pennestrijd <sup>5)</sup>, waarin W. JAEGER en VON STEINWEHR trachtten de argumenten van VERKADE en SWIETOSLAWSKI te ontzenuwen; zoo verklaarden zij de bewering, dat het benzoëzuur van EMIL FISCHER en WREDE een verontreiniging bevat zou hebben, voor ongegrond.

In 1928 bepaalden W. JAEGER en VON STEINWEHR <sup>6)</sup> zelf de verbrandingswarmte en benzoëzuur en vonden een waarde, welke gelijk was aan die van DICKINSON. Intusschen hadden de bepalingen van SCHLÄPFER en FIORONI <sup>7)</sup> en die van ROTH. DOEPKE en HILDEGARD BANSE <sup>8)</sup> de constante van DICKINSON reeds bevestigd.

Deze laatste onderzoekers voerden twee reeksen proeven uit: n.l. eene met benzoëzuur in pastilles en een andere met gesmolten benzoëzuur. De gemiddelde waarde, voor het gesmolten benzoëzuur gevonden, is 0.2 0/00 hoger, dan die voor de pastilles. De grootste afwijking bij de pastilles is 1.8 0/00. Weliswaar valt het verschil van de beide gemiddelden binnen de proeffout, de afwijkingen in de reeks van de pastilles zijn echter te groot.

Opmerkelijk is ook nog deze mededeeling, die ROTH <sup>9)</sup> in 1910 deed: „Die einzige prinzipielle Ursache, die zu einem zu kleinen Wasserwert führen könnte, wäre die Bildung eines Glases oder einer labilen Modification beim Erstarren aus dem Schmelzfluss

<sup>1)</sup> Chem. Weekblad 21, 13 (1924).

<sup>2)</sup> J. chim. phys. 22, 583 (1925).

<sup>3)</sup> Naturwissenschaften 12, 652 (1924).

<sup>4)</sup> Z. physik. Chem. 114, 59 (1924).

<sup>5)</sup> VERKADE en COOPS, Z. physik. Chem. 118, 123 (1925). W. JAEGER en VON STEINWEHR, Z. physik. Chem. 119, 214 (1926); VERKADE, Z. physik. Chem. 123, 275 (1926).

<sup>6)</sup> Z. physik. Chem. 135, 305 (1928).

<sup>7)</sup> Helv. Chim. Acta 6, 713 (1923).

<sup>8)</sup> Z. physik. Chem. 133, 431 (1928).

<sup>9)</sup> Ann. 373, 249 (1910), speciaal blz. 259.

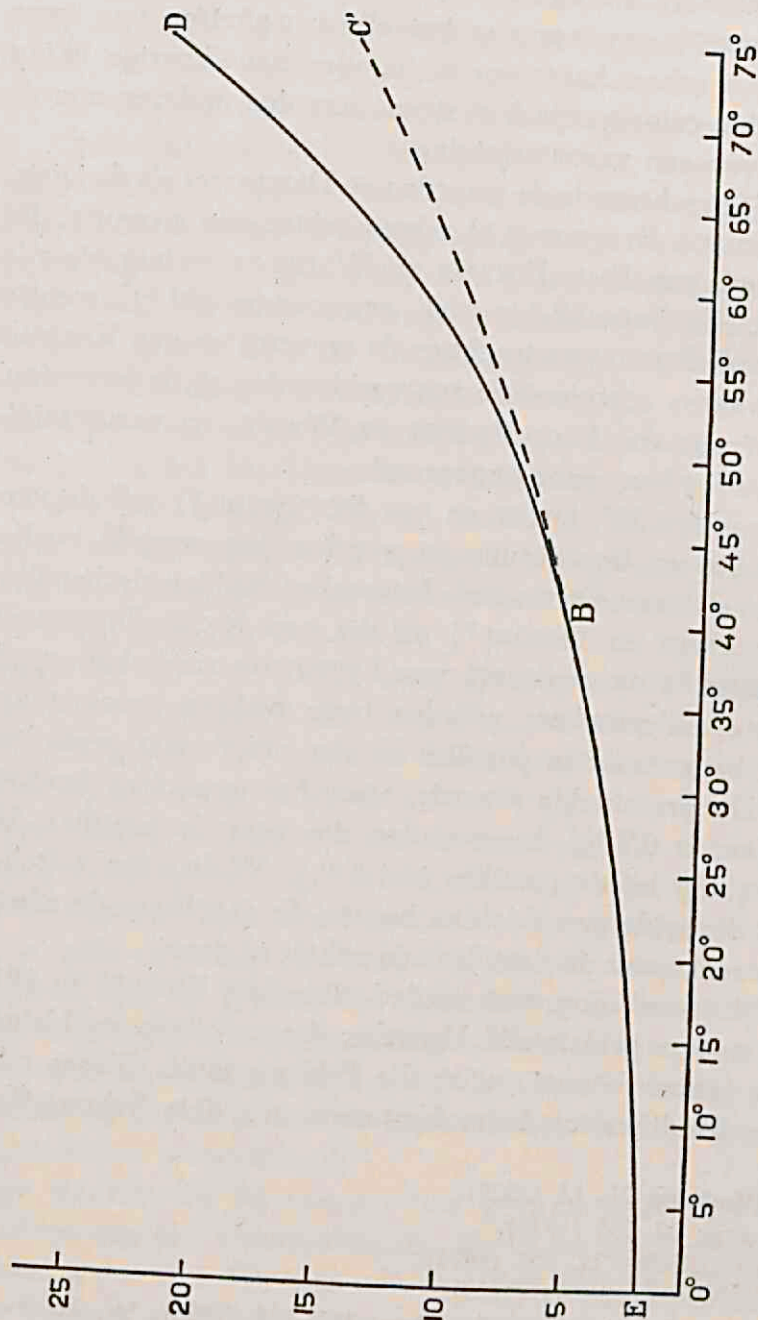


FIG. 1.

EBD — oplosbaarheidskromme van benzoëzuur.  
 EB — parabool; BC' — vervolg van de parabool.



(Naphtalin oder Benzoësäure).” Hij laat om deze reden bij benzoëzuur twee waarden weg, die meer dan 1 ‰ beneden de gemiddelde waterwaarde liggen. Het gemiddelde berekent hij uit acht waarden, welker uitersten 2.5 ‰ verschilden.

De aanwijzingen, die op polymorphie van benzoëzuur zouden kunnen wijzen, zijn, wat de literatuur over de verbrandingswarmte betreft, tamelijk vaag. De afwijkende waarde van EMIL FISCHER en WREDE en die van SWIETOSLAWSKI in 1914 zouden door het bestaan van polymorphie een verklaring kunnen vinden.

Sterker zijn de aanwijzingen bij de oplosbaarheidsbepalingen van benzoëzuur. Een blik op Tabel 23 (Hoofdstuk X) doet zien, dat de cijfers voor de oplosbaarheid, bij 25° C. gevonden, soms sterk uiteenloopen. Niet al deze bepalingen zijn echter met dezelfde nauwkeurigheid uitgevoerd. Bij een groot aantal daarvan kunnen de verschillen echter niet door proeffouten verklaard worden.

BOURGOIN <sup>1)</sup> meet de oplosbaarheid van benzoëzuur bij verschillende temperaturen. De oplosbaarheidskromme, die hij op deze wijze vindt, verandert bij 40° C. van richting (zie Fig. 1). Hij schrijft dit toe aan het optreden van een andere modificatie: „par suite sans doute de quelque modification physique survenue dans la molécule sous l'influence du calorique, elle (la courbe) change de nature.” Het werk van BOURGOIN maakt niet den indruk van zeer nauwkeurig te zijn (zie Hoofdstuk X). De oplosbaarheids-cijfers, die hij bij salicylzuur vindt, zijn  $\pm 50\%$  hoger dan die van alle andere onderzoekers.

Een onderzoek door ERNST COHEN en H. GOEDHART <sup>2)</sup> ingesteld, teneinde een eventuele polymorphie bij salicylzuur op te sporen, bracht al dadelijk merkwaardige feiten aan het licht. De resultaten, die zij bij hun nauwkeurige oplosbaarheidsbepalingen verkregen, deden ons besluiten, benzoëzuur op dezelfde wijze te onderzoeken.

Aangezien er bij dit onderzoek kleine concentratie-verschillen gemeten moesten worden, hebben wij met behulp van het electrisch geleidingsvermogen der oplossingen de resultaten, die door titreren gevonden waren, gecontroleerd.

Ook langs röntgenographischen weg konden de aldus verkregen resultaten worden bevestigd.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (5) 15, 161 (1878); Bull. soc. chim. (2) 31, 53 (1879).

<sup>2)</sup> Proc. Acad. Sci. Amsterdam 34, 3 (1931).

## HOOFDSTUK I.

### Methodiek van onze Oplosbaarheidsbepalingen.

#### A. Apparaten en Methoden.

De oplosbaarheidsbepalingen voerden wij uit in een thermostaat, welks temperatuur geregeld werd door een regulator volgens WILH. OSTWALD. Het reservoir (inhoud  $\pm 500$  cc.) vulden wij met tetrachlooraethaan<sup>1)</sup>. De temperatuur lazen wij af op een thermo-

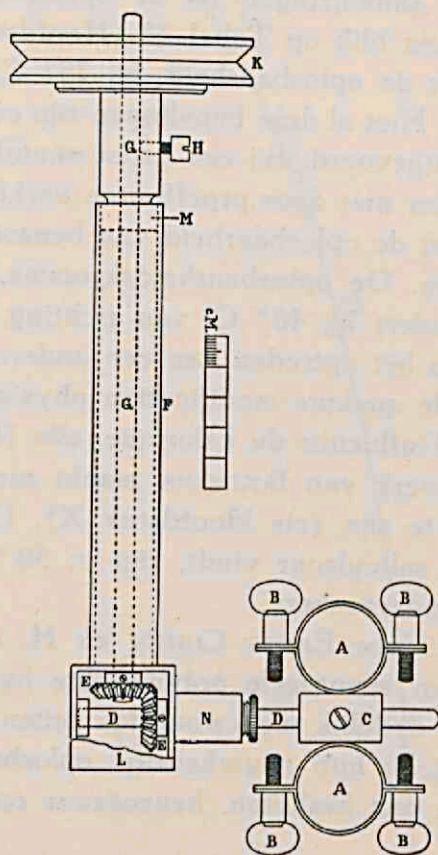


FIG. 2.

meter volgens BECKMANN (verdeeld in  $1/100$  graden), die vergeleken was met een normaalthermometer (verdeeld in  $1/10$  graden), gecontroleerd door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg.

<sup>1)</sup> ERNST COHEN en H. L. BREDÉE, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 34, 377 (1925), speciaal § 6.



De temperatuurschommelingen van het water in den thermostaat bleven gedurende onze proeven binnen  $0^{\circ}.01$ .

Verder bevond zich in den thermostaat behalve een roerder, een door ERNST COHEN en H. R. BRUINS <sup>1)</sup> beschreven acatène-schud-apparaat (Fig. 2). Hierin werd benzoëzuur met water tot verzadiging geschud in flesschen, die tevoren goed uitgestoomd waren.

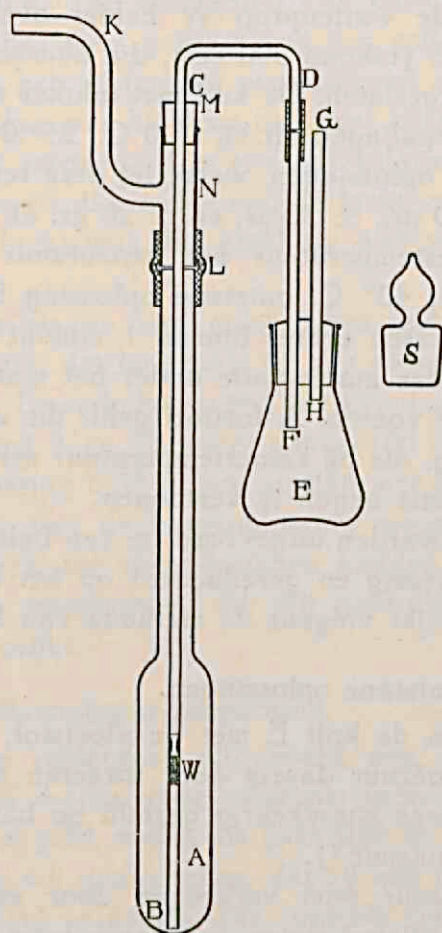


FIG. 3.

Na een zekeren schudtijd tapte men uit een flesch een hoeveelheid der ontstane oplossing. Dit geschiedde met behulp van de in Fig. 3 afgebeelde inrichting. Nadat de acatène-roerder stopgezet en de vaste stof bezonken was, schoof men het geheele apparaat

<sup>1)</sup> Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 25, 1277 (1917); ook Z. physik. Chem. 93, 43 (1919).

zoover omhoog, dat de hals van de flesch boven het water van den thermostaat uitstak. Men droogde den hals goed af, evenals het gummistopje, waarmede de flesch was afgesloten. Dit stopje vervingen wij daarna snel door de buis BCDF, die bij L door middel van een gummislangetje of een doorboorde gummi-stop (al naar gelang de wijdte van den hals) op de flesch werd geplaatst. Met behulp van een caoutchouc-ballon persten wij de oplossing, gefiltreerd door de wattenprop W helder over in de gewogen Erlenmeyer-kolf E (inhoud 300 cc.), die daarna onmiddellijk met de stop S werd afgesloten. De kolf met inhoud wogen wij daarna.

Wij voerden bepalingen uit bij  $0^{\circ}.0$  C.,  $25^{\circ}.00$  C. en  $40^{\circ}.00$  C. en wogen van de oplossingen, welke bij deze temperaturen waren bereid, resp.  $\pm 60$  gr.,  $\pm 30$  gr. en  $\pm 20$  gr. af.

Daar bij kamertemperatuur het benzoëzuur eerst na eenige minuten uit de bij  $40^{\circ}$  C. ontstane oplossing begon te kristalliseeren, het overpersen echter binnen 1 minuut plaats vond, was het niet noodig deze manipulatie onder het waterniveau van den thermostaat uit te voeren. A fortiori geldt dit voor de bij  $25^{\circ}$  C. ontstane oplossing, die bij kamertemperatuur eerst na ongeveer 10 minuten kristallisatie begon te vertoonen.

Alle wegingen werden uitgevoerd op een balans van BUNGE tot op 1 mgr. nauwkeurig en gereduceerd op het luchtledig. De gewichten waren geijkt volgens de methode van F. KOHLRAUSCH <sup>1)</sup>.

## B. Analyse der ontstane oplossingen.

Na weging van de kolf E met de vloeistof, bepaalden wij de hoeveelheid benzoëzuur daarin door titreeren met 0.03 n. barytoplossing. Deze was nauwkeurig gesteld op barnsteen zuur en ter contrôle op adipinezuur <sup>2)</sup>.

Het barnsteen zuur was verkregen door een handelsproduct eenmaal uit gedestilleerd water, en daarna eenmaal uit „geleidingsvermogenwater” om te kristalliseeren. Het smeltpunt was  $182^{\circ}.2$  C.

Het adipinezuur-preparaat werd ons verstrekt door DR. F. TH. VAN VOORST <sup>3)</sup>, die het bereid had door een handelsproduct tweemaal uit de vijfvoudige hoeveelheid kokend gedestilleerd water om te kristalliseeren, en daarna bij  $130^{\circ}$  C. te drogen. Het smeltpunt was  $152^{\circ}.05$  C.

<sup>1)</sup> KOHLRAUSCH, Lehrbuch d. prakt. Phys., (Leipzig und Berlin, 11e druk, 1910), blz. 62.

<sup>2)</sup> Zie F. Th. VAN VOORST, Chem. Weekblad 25, 22 (1928).



De barytoplossing bewaarden wij in een flesch van  $\pm 8$  L. inhoud, die van onderen door een kraan in verbinding stond met het benedeneinde van een buret. Na openen van de kraan konden wij de barytoplossing uit de voorraadflesch in de buret opzuigen. Zoowel de flesch als de buret was voorzien van een buis, gevuld met natronkalk.

De buret was in 1/10 cc. verdeeld en voorzien van een streep volgens SCHELLBACH. Ter vermindering van parallaxe-fouten maakten wij bij onze aflezingen gebruik van een spiegeltje.

Bij alle titraties gebruikten wij neutraalrood als indicator. Door zijn scherp omslag was hij voor ons doel bijzonder geschikt.

Eenige titraties, uitgevoerd in een stikstofatmosfeer, gaven ons eenzelfde uitkomst als die, welke aan de lucht verricht waren. Het koolzuur van de lucht was dus blijkbaar niet van invloed op het resultaat.

Zoowel bij het maken van oplossingen, als bij het titreeren, gebruikten wij water, dat langzaam uit een zwaar vertind apparaat gedestilleerd was. Door koken werd het eventueel nog aanwezige koolzuur verwijderd. Van dit water gaven 100 cc. met minder dan 0.01 cc. barytoplossing 0.03 n. een omslag met neutraalrood.

De concentratie van de barytoplossing werd van tijd tot tijd gecontroleerd. Merkbare veranderingen hadden er niet plaats.

De buretten en maatkolven, die wij gebruikten, waren op de bekende wijze <sup>1)</sup> geijkt.

### C. De gebruikte Benzoëzuur-preparaten.

Wij hebben het onderzoek uitgevoerd met een drietal preparaten, die bestemd waren voor calorimetrische bepalingen. Daar het hier preparaten gold, welke als ijkstoffen in den handel waren gebracht, mochten wij onderstellen, dat zij aan hoge eischen van chemische zuiverheid voldeden. Ter contrôle hebben wij elk dezer preparaten nader onderzocht.

Het moleculair gewicht van benzoëzuur ( $C_7H_6O_2$ ) berekenen wij op: 122.05. (C = 12.00; H = 1.008; O = 16.000).

Onze preparaten waren:

1. „Mercks Substanzen von bestimmter Verbrennungswärme.“

Hiervan losten wij 2.1539 gr. in water op tot 1 L. Ter neutralisatie 40 cc. van deze oplossing bleken 20.96 cc. (gemiddelde van

<sup>1)</sup> TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II (Leipzig und Wien, 11e druk, 1930), blz. 453.



een vijftal titraties) barytoplossing 0.03370 n. vereischt te worden. Het molecuulgewicht, hieruit berekend, is 121.98.

2. „Kahlbaum: Benzoësäure für calorimetrische Bestimmungen.”

Hiervan losten wij 2.2054 gr. in water op tot 1 L. Ter neutralisatie van 40 cc. van deze oplossing bleken 21.47 cc. (gemiddelde van een vijftal titraties) barytoplossing 0.03370 n. vereischt te worden. Het molecuulgewicht, hieruit berekend, is 121.93.

3. „Bureau of Standards, Washington; Standard Sample No. 39b: Benzoic Acid for calorimetric and acidimetric use; purity 100 per cent.”

Hiervan losten wij 2.1932 gr. in water op tot 1 L. Ter neutralisatie van 40 cc. van deze oplossing bleken 21.36 cc. (gemiddelde van een vijftal titraties) barytoplossing 0.03370 n. vereischt te worden. Het molecuulgewicht, hieruit berekend, is 121.87.

De drie preparaten waren voor het inwegen eenige dagen in fijngepoederden toestand in vacuo boven  $P_2O_5$  gedroogd.

In het vervolg zullen wij ze aanduiden met de namen: MERCK, KAHNBAUM en BUR. OF STAND.

#### D. Nauwkeurigheid en Berekening onzer Bepalingen.

Aangezien wij ons een denkbeeld wilden vormen van de grootte der proeffout bij onze oplosbaarheidsbepalingen, hebben wij onder vergelijkbare omstandigheden proeven uitgevoerd met oplossingen van bekende concentratie.

In een schudflesch van  $\pm 250$  cc. losten wij hiertoe een nauwkeurig ingewogen hoeveelheid benzoëzuur op in een bepaald gewicht water, zóó, dat een concentratie ontstond, die ongeveer gelijk was aan de oplosbaarheid bij  $25^\circ C$ . (bij deze temperatuur werd het grootste deel onzer bepalingen uitgevoerd). Met een persapparaat (Fig. 3) werd een aantal malen  $\pm 35$  cc. van de oplossing in gewogen Erlenmeyer-kolven overgeperst en getitreerd.

In 242.47 gr. water losten wij op 0.7904 gr. benzoëzuur.

De concentratie was dus:

$$\frac{100 \times 0.7904}{242.47} = 0.3260 \text{ gr. benzoëzuur in } 100 \text{ gr. water.}$$

In een drietal proeven vonden wij hiervoor de waarden: 0.3255; 0.3255 en 0.3252.

Bij een andere proef losten wij 0.7560 gr. benzoëzuur op in 234.74 gr. water.



Hier bedroeg de concentratie dus:

$$\frac{100 \times 0.7560}{234.74} = 0.3221 \text{ gr. benzoëzuur in 100 gr. water.}$$

Voor deze oplossing stelden wij de waarden 0.3212, 0.3216 en 0.3214 vast.

Het grootste verschil tusschen de berekende en de gevonden concentratie is minder dan 3‰.

Hieronder volgt nog een voorbeeld van de wijze van rekenen, die wij bij onze oplosbaarheidsbepalingen toepasten.

Gewicht kolf + stop + benzoëzuuroplossing 135.513 gr.

Gewicht kolf + stop ..... 98.889 gr.

Gewicht der oplossing (ongecorrigeerd) 36.624 gr.

Correctie ..... 0.039 gr.

Gewicht der oplossing (gecorrigeerd) 36.663 gr.

Voor het neutraliseeren zijn noodig 30.13 cc. barytoplossing 0.03370 n.

In 36.663 gr. verzadigde oplossing bevinden zich dus:

$$\frac{30.13 \times 0.03370 \times 122.05}{1000} = 0.1239 \text{ gr. benzoëzuur.}$$

Er zijn dus  $36.663 - 0.124 = 36.539$  gr. water in de oplossing aanwezig.

In 100 gr. water is dus opgelost:

$$\frac{100 \times 0.1239}{36.539} = 0.3392 \text{ gr. benzoëzuur.}$$

## HOOFDSTUK II.

### A. Algemeene opmerkingen.

Aan de beschrijving van onze eerste proeven mogen eenige algemeene opmerkingen voorafgaan, die het begrip oplosbaarheid betreffen.

De oplosbaarheid eener stof (bij gegeven temperatuur en druk) in een gegeven oplosmiddel, definieert men meestal als de concentratie der oplossing, die onder die omstandigheden in evenwicht is met een bepaalden „Bodenkörper”.

Wanneer men oplosbaarheidsbepalingen uitvoert met een „Bodenkörper”, welke niet gedefinieerd is, en men vindt na verschillende schudtijden, zoowel van de oververzadigde als van de onverzadigde zijde uitgaand, eenzelfde concentratie der oplossing, dan mag men in het algemeen nog niet besluiten, dat het oplossings-evenwicht bereikt is. Men kan slechts dan van evenwicht spreken, wanneer de oplossing verzadigd is t.o.v. groote kristallen van een stabiel preparaat. Heeft men te maken met een „Bodenkörper”, die bestaat uit een mengsel van modificaties, of die fijn gedispergeerd is, dan mogen wij de uitdrukking oplossings-evenwicht niet gebruiken. Dit blijkt aanstonds, indien wij nagaan, wat er bij een gegeven temperatuur en druk gebeurt, wanneer men een „Bodenkörper”, die uit een mengsel van twee modificaties bestaat, in aanraking brengt met een oplosmiddel. De metastabiele modificatie heeft c.p. een grootere „oplosbaarheid” dan de stabiele. Er bestaat dus een streven om de „oplosbaarheid” van den metastabielen vorm te bereiken. Deze (aan de metastabiele modificatie verzadigde) oplossing is echter oververzadigd t.o.v. den stabielen vorm. Er zal dus uit de oplossing kristallisatie plaats hebben om de stabiele kernen heen. De diensgevolge intredende concentratie-afneming der oplossing wordt weer aangevuld door het in oplossing treden van metastabiele kristallen. Dit proces gaat voort totdat alle metastabiele kristallen uit den „Bodenkörper” verdwenen zijn. Er heeft dus, via de oplossing, een stabilisatie van den „Bodenkörper” plaats. Wij kunnen ons ook voorstellen, dat er tijdelijk een stationaire concentratie van de oplossing blijft bestaan, die meer of minder nadert tot de „oplosbaarheid” van een der beide modificaties, afhankelijk van deze drie factoren:



1. het percentage van den metastabielen of den stabielen vorm in den „Bodenkörper“;
2. de oplossnelheid van de metastabiele modificatie;
3. de kristallisatiesnelheid van de stabiele modificatie.

Eenzelfde redeneering kunnen wij toepassen, wanneer er zich in den „Bodenkörper“ naast grootere kristallen ook deeltjes van zeer kleine afmeting bevinden. Uit de literatuur <sup>1)</sup> is bekend, dat een fijn gedispergeerde „Bodenkörper“ de concentratie van de verzadigde oplossing boven de evenwichtsconcentratie kan opvoeren. Evenals bij het bovengenoemde mengsel van verschillende modificaties zal er ook in dit geval tijdelijk een stationaire concentratie kunnen optreden en ten slotte, via de oplossing, een stabilisatie van den „Bodenkörper“ plaats hebben. Dit laatste zou dan beteekenen, dat de fijnste deeltjes verdwijnen, terwijl de grootere groeien.

Het is duidelijk, dat de beide hierboven beschreven gevallen gecombineerd kunnen optreden.

Om het verschil tusschen de zoeven genoemde „stationaire concentratie“ en het begrip oplossingsevenwicht duidelijk in het licht te doen treden, voerde GOEDHART <sup>2)</sup> de termen „tijdelijke“ en „blijvende oplosbaarheid“ in, waarvan wij ook hier verder gebruik zullen maken.

<sup>1)</sup> P. CURIE, Bull. Soc. Min. 8, 145 (1885); J. WILLARD GIBBS, Thermodynamics, London, 1906, blz. 321; WILH. OSTWALD, Z. physik. Chem. 34, 495 (1900); HULETT, Z. physik. Chem. 37, 385 (1901); 47, 357 (1904); HULETT en ALLEN, J. Am. Chem. Soc. 24, 667 (1902); F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. 44, 197 (1903); SCHICK, Z. physik. Chem. 42, 155 (1903); BÖTTGER, Z. physik. Chem. 46, 521 (1903); KÜSTER, Z. anorg. allgem. Chem. 33, 363 (1903); SAUER, Z. physik. Chem. 47, 146 (1904); v. STEINWEHR, Z. Instrumentenk. 25, 205 (1905); referaat in Beibl. Ann. Physik. 30, 43 (1906); Z. Elektrochem. 12, 578 (1906); ALLMAND, Z. Elektrochem. 16, 254 (1910); W. J. JONES, Ann. Physik. (IV) 41, 441 (1913); Z. physik. Chem. 82, 448 (1913); W. J. JONES en PARTINGTON, Phil. Mag. (VI) 29, 35 (1915); M. JONES en PARTINGTON, J. Chem. Soc. 107, 1019 (1915); PODSZUS, Z. physik. Chem. 92, 227 (1918); BÄCKSTRÖM, Z. physik. Chem. 97, 179 (1918); VALETON, Physik. Z. 21, 606 (1920); DUNDON en MACK, J. Am. Chem. Soc. 45, 2479 (1923); DUNDON, J. Am. Chem. Soc. 45, 2658 (1923); BALAREW, Z. anorg. allgem. Chem. 145, 122 (1925); 151, 68 (1926); 154, 170 (1926); 158, 103 (1926); 163, 213 (1927); MILLER en WITT, J. Phys. Chem. 33, 285 (1929); ROLLER, J. Phys. Chem. 35, 1133 (1931); 36, 1202 (1932); KOLTHOFF, J. Phys. Chem. 36, 866 (1932); Chem. Weekblad 29, 346 (1932); GOEDHART, Diss. Utrecht 1932; ERNST COHEN en C. THÖNNESSEN, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 35, 441, 798 (1932).

<sup>2)</sup> H. GOEDHART, Dissertatie Utrecht 1932.



Onder „blijvende oplosbaarheid” verstaan wij dan de concentratie eener oplossing, die bij gegeven temperatuur en druk in evenwicht is met een „Bodenkörper”, welke in stabielen toestand verkeert. Wij kunnen deze „blijvende oplosbaarheid” ook zonder meer met den term oplosbaarheid aanduiden.

„Tijdelijke oplosbaarheid” noemen wij de concentratie, die men bij gegeven temperatuur en druk vindt bij „Bodenkörper”, in metastabielen toestand verkeerende, voor welke de tijd, noodig tot volkomen stabilisatie, zeer groot is in vergelijking met dien, noodig tot bereiking van het „oplossingsevenwicht”.

Zoowel in het geval van metastabiele modificaties als in dat van groote dispersie kan een tijdelijke oplosbaarheid optreden.

Wanneer in het volgende proeven worden beschreven, waarbij wij niet zeker waren of de gevonden waarden blijvende of tijdelijke oplosbaarheden zijn, zullen wij het woord oplossingsevenwicht tusschen aanhalingsteekens plaatsen.

Wij gaan thans over tot een bespreking van onze eerste bepalingen.

## B. Eerste Oplosbaarheidsbepalingen.

Deze proeven werden bij 25°.00 C. met schudfleschjes van 50 cc. uitgevoerd.

Het „oplossingsevenwicht” bereikten wij langs twee wegen, d.w.z. zoowel van de oververzadigde als van de onverzadigde zijde.

De oververzadigde oplossingen bereidden wij door 1 gr. benzoëzuur in 100 cc. kokend water geheel op te lossen. Zoo'n oplossing, die bij  $\pm 55^\circ$  C. verzadigd is, lieten wij tot ongeveer  $60^\circ$  C. afkoelen. Verdeeld over twee schudfleschjes, werd ze daarna in den thermostaat gebracht en geschud. Het benzoëzuur kristalliseerde spontaan uit. De oplossing bleef niet lang oververzadigd, zoodat reeds na 1 uur schudden het „evenwicht” bereikt bleek te zijn.

Van den onverzadigten kant verkregen wij dit resultaat door  $\pm 2$  gr. benzoëzuur (d.i. een ruim 10-voudige overmaat) te schudden met  $\pm 45$  cc. water, dat bij kamertemperatuur bij de vaste stof was gevoegd.

In het algemeen werd onder deze omstandigheden het „oplossingsevenwicht” eerst na 6 uur schudden bereikt.



1. *Onderzoek naar den toestand van het Benzoëzuur, zonder meer uit de voorraadflesch genomen.*

Daar wij ons een denkbeeld wilden vormen van den toestand van het benzoëzuur, zooals het voor het ijken van calorimeters in den handel wordt gebracht, hebben wij onze eerste bepalingen uitgevoerd met het zuur, zonder meer uit de voorraadflesch genomen.

In Tabel 1 zijn samengevat de concentraties, gevonden bij de drie preparaten: MERCK, KAHLBAUM en BUR. OF STAND.

Het teeken \* in deze en volgende tabellen duidt aan, dat het „evenwicht” van den oververzadigden kant af bereikt is.

Uit Tabel 1 blijkt, dat er bij onze drie preparaten eenzelfde cijfer voor den dag komt.

Naast de bepalingen, die in Tabel 1 aangegeven zijn, hebben wij nog een groot aantal ( $\pm 30$ ) andere proeven uitgevoerd. De waarden, daarbij gevonden, liggen tusschen 0.3387 en 0.3396. Als gemiddelde vinden wij: 0.3390.

Het feit, dat wij bij onze eerste proeven met de drie preparaten, na verschillende schudtijden, steeds deze waarde 0.3390 vonden, maakte het waarschijnlijk, dat dit cijfer inderdaad de oplosbaarheid van benzoëzuur weergeeft. Wij hebben getracht ons op verschillende wijzen hiervan zekerheid te verschaffen. Bij onze beschouwingen aan het begin van dit Hoofdstuk kwamen wij tot de conclusie, dat de „Bodenkörper” bij langdurige aanraking met de oplossing zich ten slotte stabiliseert. Dit stabilisatieproces kunnen wij versnellen door bij denzelfden „Bodenkörper” de verzadigde oplossing te vervangen door een nieuwe hoeveelheid zuiver oplosmiddel, weer te schudden tot verzadiging, deze oplossing nog eens te vervangen door oplosmiddel, enz.

TABEL 1.

Temperatuur 25°.00 C.

| MERCK         |                                      |                   | KAHLBAUM      |                                      |                   | BUR. OF STAND. |                                      |                   |
|---------------|--------------------------------------|-------------------|---------------|--------------------------------------|-------------------|----------------|--------------------------------------|-------------------|
| No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr water | Schudtijd in uren | No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr water | Schudtijd in uren | No. der proef  | Concentratie in gr. per 100 gr water | Schudtijd in uren |
| 68            | 0.3390                               | 6                 | 86            | 0.3389                               | 6                 | 102            | 0.3387                               | 6                 |
| 69            | 0.3394                               | 6                 | 87            | 0.3399                               | 6                 | 104            | 0.3390                               | 6                 |
| 70*           | 0.3390                               | 6                 | 88*           | 0.3387                               | 6                 | 105*           | 0.3389                               | 6                 |
| 71*           | 0.3393                               | 6                 | 89*           | 0.3391                               | 6                 | 106*           | 0.3392                               | 6                 |
| 20*           | 0.3387                               | 60                | 90*           | 0.3390                               | 18                | 97*            | 0.3389                               | 20                |
| 21*           | 0.3396                               | 60                | 91*           | 0.3391                               | 18                | 98*            | 0.3391                               | 20                |
| 22*           | 0.3394                               | 16                | 92            | 0.3391                               | 6                 |                |                                      |                   |
| 23*           | 0.3393                               | 16                | 93            | 0.3393                               | 6                 |                |                                      |                   |
| 26            | 0.3388                               | 5                 |               |                                      |                   |                |                                      |                   |
| 27            | 0.3392                               | 24                |               |                                      |                   |                |                                      |                   |



Deze methode hebben wij toegepast op het preparaat van MERCK, zonder meer uit de voorraadflesch genomen (Tabel 2).

TABEL 2.  
Temperatuur 25°.00 C.

| 1e hoeveelheid water |                                       |                      | 2e hoeveelheid water                  |                      | 3e hoeveelheid water                  |                      |
|----------------------|---------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|----------------------|
| No. der proef        | Concentratie in gr. per 100 gr. water | 1e schudtijd in uren | Concentratie in gr. per 100 gr. water | 2e schudtijd in uren | Concentratie in gr. per 100 gr. water | 3e schudtijd in uren |
| 24                   | 0.3382                                | 4                    | 0.3391                                | 22                   | 0.3394                                | 16                   |
| 25                   | 0.3387                                | 4                    | 0.3393                                | 22                   | 0.3394                                | 16                   |
| 26                   | 0.3388                                | 5                    | 0.3395                                | 23                   | 0.3396                                | 21                   |
| 27                   | 0.3392                                | 24                   | 0.3396                                | 5                    | 0.3390                                | 21                   |

Zelfs na den derden schudtijd konden wij, zooals uit Tabel 2 blijkt, een verandering van de verzadigingsconcentratie niet vaststellen.

Het was dus niet waarschijnlijk, dat de voorraadflesch een metastabielen vorm bevatte. Mogelijk was het echter, dat er oorspronkelijk toch een geringe hoeveelheid van dezen vorm aanwezig was, die zich reeds binnen de eerste 4 of 5 schuduren gestabiliseerd had. Ten einde dit nader te onderzoeken, zijn door ons ook bepalingen uitgevoerd na korte schudtijden. De resultaten hiervan deelen wij in Hoofdstuk VI mede.

## 2. Proeven met Benzoëzuur met verschillende voorgeschiedenis.

De bepalingen met benzoëzuur, zonder meer uit de voorraadflesch genomen, hadden, zooals uit Tabel 1 en 2 blijkt, steeds de waarde 0.3390 geleverd. Door eenvoudige manipulaties veranderden wij den oorspronkelijken toestand van het benzoëzuur, ten einde na te gaan, of de waarde 0.3390 ook onder deze omstandigheden weer te voorschijn kwam.

### a. Fijngewreven benzoëzuur.

Het preparaat MERCK, zonder meer uit de voorraadflesch genomen, wreven wij in een agaten mortier goed fijn, en voerden met dit poeder een viertal bepalingen uit (Tabel 3).

TABEL 3.  
Temperatuur 25°.00 C.

| No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren |
|---------------|---------------------------------------|-------------------|
| 48            | 0.3391                                | 18                |
| 49            | 0.3397                                | 18                |
| 50            | 0.3393                                | 21                |
| 51            | 0.3401                                | 21                |

De getallen bij de proeven No. 49 en 51 zijn wat hoog. Wij kunnen hieruit voorloopig nog niets concludeeren, daar de afwijkingen te gering zijn. Later zullen wij nog even op deze bepalingen terugkomen.

b. Uit water omgekristalliseerd benzoëzuur.

Een tweede manier, waarop wij den oorspronkelijken toestand van het benzoëzuur veranderden, bestond in het tweemaal omkristalliseeren uit kokend gedestilleerd water van het preparaat (MERCK) uit de voorraadflesch. Met het aldus verkregen preparaat voerden wij drie paar proeven uit. De resultaten hiervan zijn te vinden in Tabel 4.

TABEL 4.  
Temperatuur 25°.00 C.

| No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren | Opmerkingen            |
|---------------|---------------------------------------|-------------------|------------------------|
| 72            | 0.3390                                | 18                | niet fijngepoederd     |
| 74            | 0.3390                                | 18                | niet fijngepoederd     |
| 73            | 0.3394                                | 16                | fijngepoederd          |
| 75            | 0.3395                                | 19                | fijngepoederd          |
| 76*           | 0.3390                                | 20                | heldere oververz. opl. |
| 77*           | 0.3391                                | 20                | heldere oververz. opl. |

Ook hier komt het cijfer 0.3390 weer voor den dag. Deze waarde kunnen wij, na het voorgaande, voorloopig als de oplosbaarheid van stabiel benzoëzuur bij 25°.00 C. aannemen.



## HOOFDSTUK III.

### Pogingen ter bereiding van metastabiël Benzoëzuur.

Een aanwijzing, dat er in de voorraadflesch metastabiël benzoëzuur aanwezig was, hebben wij bij de in Hoofdstuk II beschreven proeven niet gekregen. De drie onderzochte preparaten leverden (bij 25°.00 C.) eenzelfde resultaat.

Op drie manieren hebben wij nu getracht metastabiël benzoëzuur te bereiden, n.l. door „abschrecken” van:

1. Benzoëzuurdamp (sublimeeren);
2. Gesmolten benzoëzuur;
3. Bij 100° C. verzadigde oplossingen.

In dit Hoofdstuk zullen wij deze drie methoden beschrijven.

#### A. Sublimeeren van Benzoëzuur.

Daartoe maakten wij gebruik van het toestel, dat in Fig. 4 is afgebeeld, en hetwelk H. GOEDHART<sup>1)</sup> had gebezigd voor het sublimeeren van salicylzuur.

Het sublimeeren geschiedde hierbij op de wijze, waarop F. KRAFFT en H. WEILAND<sup>2)</sup> dit hebben uitgevoerd, n.l. in het kathodenlicht-vacuum.

Het door ons gebruikte sublimatie-toestel (Fig. 4) bestond in hoofdzaak uit drie onderdeelen, n.l. een sublimatievat PP, een VOLMER-pomp ABCD en een HITTORF-buis L.

Ze stonden met elkaar in verbinding door de buis U.

Wij zullen deze onderdeelen eerst afzonderlijk bespreken en daarna de verdere bijzonderheden van het toestel behandelen.

##### 1. Het sublimatie-vat PP.

Hierin hadden de eigenlijke sublimaties plaats. Op den bodem van dit vat bevond zich een kristalliseerschaaltje R, dat wij vóór de proef vulden met benzoëzuur. De damp zette zich gedurende het sublimeeren af tegen den, door een koudmakend mengsel, afgekoelden wand van de buis Q, die bij SS door middel van een slijpstuk in het vat PP bevestigd was.

##### 2. De VOLMER-pomp ABCD.

Deze pomp (bestaande uit één kwikdampstraalpomp en twee

<sup>1)</sup> Dissertatie Utrecht 1932.

<sup>2)</sup> Ber. 29, 1316, 2240 (1896).

kwikdampdiffusie-pompen) was bij G verbonden met een Cenco-Hyvac-oliepomp. Met behulp van beide pompen werd het toestel geëvacueerd.

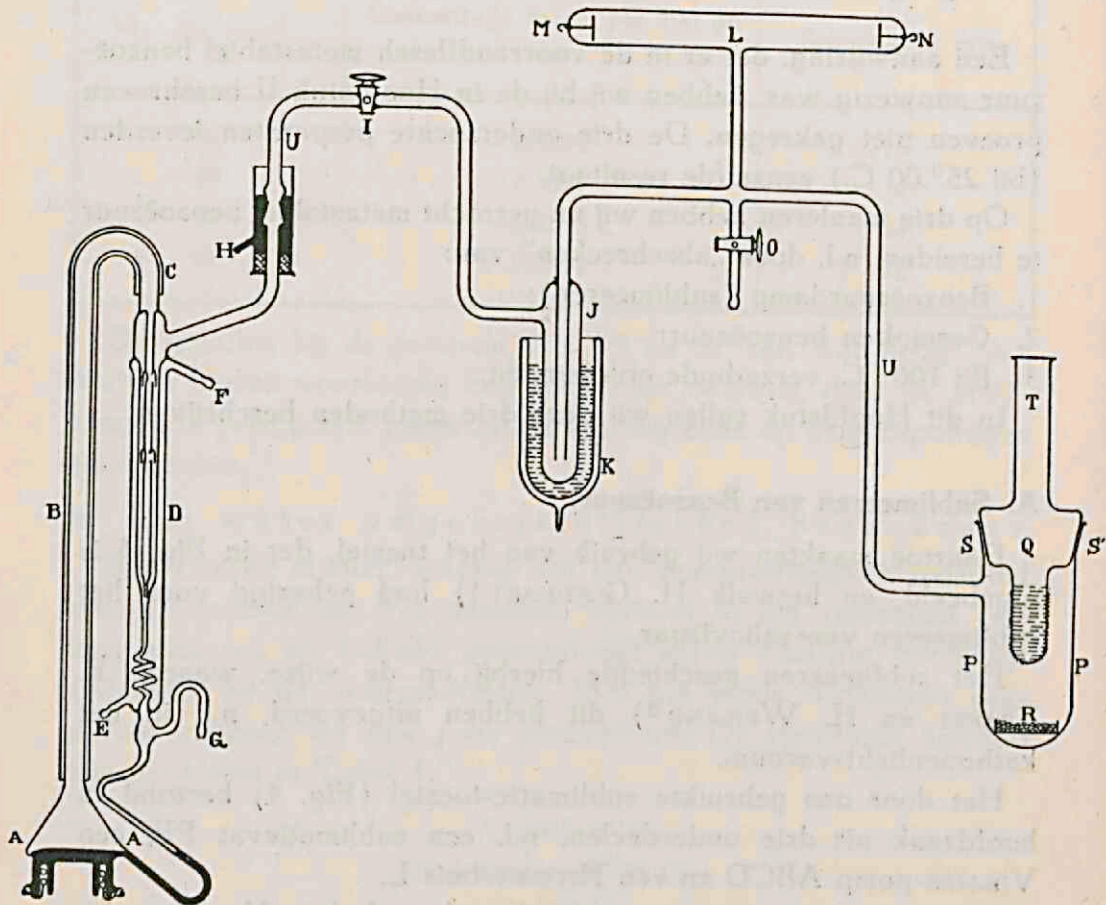


FIG. 4.

Sublimatie-toestel.

(Op  $\frac{1}{7}$  der ware grootte).

Ten einde te voorkomen, dat er oliedampen van de Cenco-oliepomp in de VOLMER-pomp geraakten, was er tusschen beide pompen een waschflesch, gevuld met watten, aangebracht.

Door middel van een kwikafsluiting bij H stond de VOLMER-pomp met het overige gedeelte van het toestel in verbinding.

Wanneer deze pomp in werking was, condenseerde de kwikdamp in den koeler D door een stroom koud water, die bij E ingeleid en bij F afgevoerd werd.

Het eigenlijke sublimatie-apparaat kon met behulp van de kraan I van de pomp afgesloten worden.



### 3. De HITTORF-buis L.

Hiervan waren de beide platina-electroden M en N verbonden met een inductieklos volgens RÜHMKORFF.

Met behulp van de HITTORF-buis waren wij gedurende het sublimeren in staat op ieder tijdstip het vacuum in het toestel te controleren.

In het toestel bevond zich verder nog een condensatie-vat J, hetwelk gedurende de sublimaties geplaatst was in een DEWAR-beker, gevuld met vloeibare lucht. Door condensatie beletten wij de kwikdampen in het sublimatievat en de water- of benzoëzuurdampen in de VOLMER-pomp te geraken.

De kraan O diende voor het toelaten van lucht in het toestel na afloop der sublimatie. Deze lucht was door het passeeren van twee waschflesschen met geconcentreerd zwavelzuur gedroogd.

Alle kranen en slijpstukken in het toestel waren voorzien van een laagje gummivet, waardoor een goede luchtdichte afsluiting verkregen werd. Het vet was bereid door rubber op te lossen in gesmolten paraffine, onder toevoeging van een kleine hoeveelheid vaseline. Deze laatste om te voorkomen, dat het vet hard werd.

Het sublimeren geschiedde als volgt:

Het kristalliseer-schaaltje R, gevuld met  $\pm 2$  gr. benzoëzuur, bracht men op den bodem van het vat PP, en sloot dit laatste met de buis Q goed af.

Daarna stelde men de pompen in werking en opende de kraan I (tevorens overtuigde men zich, dat de kraan O gesloten was). Het toestel werd nu luchtledig gepompt. Men bracht intusschen in de buis Q een mengsel van alcohol en vast koolzuur.

Zoodra er een voldoende vacuum verkregen was (de groene fluorescentie in de HITTORF-buis was dan verdwenen), plaatste men om het vat PP een paraffine-oliebad en verwarmde dit langzaam tot  $\pm 120^{\circ}$  C.

De tijd, noodig voor een sublimatie, bedroeg ongeveer een uur.

Nadat al het benzoëzuur uit het kristalliseerschaaltje R verdwenen was, sloot men de kraan I en stelde de pompen buiten werking. Vervolgens verwijderde men het paraffine-oliebad, en ook het mengsel van alcohol en vast koolzuur uit de buis Q.

Men liet daarna, door voorzichtig openen van kraan O, droge lucht in het apparaat toe.

Het toestel vulde zich spoedig geheel met lucht. Men wachtte,



tot het de kamertemperatuur aangenomen had en nam daarna de buis Q uit het vat PP.

Het benzoëzuur liet zich met een hoornen spateltje gemakkelijk van den glaswand verwijderen.

### B. „Abschrecken” van gesmolten Benzoëzuur.

Dit geschiedde als volgt: een reageerbuisje met 2 gr. benzoëzuur werd in een paraffine-oliebad van  $\pm 125^{\circ}$  C. gehouden tot het benzoëzuur gesmolten was. Daarna voerde men de temperatuur van het bad op tot  $150^{\circ}$  C., ten einde alle kristalkiemen te verwijderen. De gesmolten massa werd hierna snel op een laagje ijs uitgegoten. Het ijslaagje bevond zich op den bodem van een beker-glas en was daarin gevormd door gedestilleerd water in een bad van ijs en zout te doen bevriezen.

Het benzoëzuur stolde tot een porceleinachtig uitziend koekje. Dit werd van het ijs afgeschept, in een schoon linnen doekje gedroogd en voorzichtig in kleine stukjes gebroken.

In dezen toestand gebruikten wij het bij de oplosbaarheidsbepalingen.

In verband met een mogelijke ontleding van het benzoëzuur tijdens de beschreven manipulaties, dienen wij het volgende mede te deelen. Het zuur werd niet langer dan 5 minuten op  $150^{\circ}$  C. gehouden. Volgens WEAVER<sup>1)</sup> heeft er beneden  $130^{\circ}$  C. een merkbare ontleding niet plaats, echter wel boven deze temperatuur. WEAVER vermeldt de volgende proef. Een hoeveelheid benzoëzuur van 100.00 %, welke een half uur op  $150$ — $160^{\circ}$  C. verhit was geweest, had bij titratie slechts een zuurwaarde van 99.93 %. Dus een verandering van 0.7 0/00 in de zuurwaarde. Daar onze proef-fout bijna 3 0/00 bedraagt, zal de ontleding, die bij verhitting gedurende 5 minuten op  $150^{\circ}$  C. optreedt, bij onze proeven niet van beteekenis zijn. Wij hebben dit gecontroleerd door van het gesmolten en „abgeschreckte” materiaal een heldere oplossing (verzadigd bij  $\pm 55^{\circ}$  C.) te bereiden en deze in schudfleschjes van 50 cc. bij  $25^{\circ}$ .00 C. te schudden. Na een schudtijd van 5 uur vonden wij in twee proeven met het „abgeschreckte” preparaat KAHLBAUM de concentratie 0.3387 en 0.3393. In drie overeenkomstige bepalingen met het „abgeschreckte” preparaat BUR. OF STAND. stelden wij de waarden 0.3388, 0.3389 en 0.3391 vast. Uit de

<sup>1)</sup> J. Am. Chem. Soc. 35, 1309 (1913).



proeven, die in Hoofdstuk II zijn beschreven, weten wij, dat met chemisch zuiver benzoëzuur onder bovengenoemde omstandigheden de concentratie 0.3390 gevonden wordt.

Deze waarde stemt overeen met die, welke gevonden zijn met het „abgeschreckte” materiaal.

Wij hebben hiermede dus vastgesteld, dat benzoëzuur bij het smelten en „abschrecken” niet merkbaar ontleed wordt.

### C. „Abschrecken” van een bij 100° C. verzadigde oplossing van benzoëzuur.

Daartoe werd de vereischte hoeveelheid benzoëzuur in water door koken in een schudfleschje opgelost. Nadat alle kristallen verdwenen waren, dompelden wij het fleschje snel in den thermostat van 25° C., sloten het na bekoeling af en schudden het in het acatène-apparaat.

Bij een andere proef hebben wij de kokende oplossing op een laagje ijs uitgegoten en met het snel afgezogen zuur oplosbaarheidsbepalingen uitgevoerd.

De resultaten, die wij verkregen bij de proeven met „abgeschreckt” benzoëzuur, zullen in het volgende Hoofdstuk besproken worden.

## HOOFDSTUK IV.

### Oplosbaarheidsbepalingen met „abgeschreckt” benzoëzuur.

In Hoofdstuk II hebben wij vastgesteld, dat de oplosbaarheid van benzoëzuur bij  $25^{\circ}.00$  C. tusschen de grenzen 0.3387 en 0.3396 ligt. Vinden wij nu een waarde grooter dan 0.3396, dan mogen wij aannemen, dat de „Bodenkörper” metastabiel benzoëzuur bevat.

De resultaten met „abgeschreckt” benzoëzuur zullen wij thans nader beschouwen.

#### A. Eerste proeven met gesublimeerd benzoëzuur.

Van het preparaat MERCK werden 2 gr. gesublimeerd en in schudfleschjes van 50 cc. geschud.

In Tabel 5 zijn de verkregen resultaten samengevat.

TABEL 5.  
Temperatuur  $25^{\circ}.00$  C.

| No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren | No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren |
|---------------|---------------------------------------|-------------------|---------------|---------------------------------------|-------------------|
| 94            | 0.3396                                | 5                 | 108           | 0.3410                                | 2                 |
| 100           | 0.3413                                | 5                 | 109           | 0.3399                                | 1                 |
| 99            | 0.3404                                | 6                 | 111           | 0.3415                                | 1                 |
| 101           | 0.3404                                | 3                 | 110           | 0.3406                                | 3                 |
| 103           | 0.3417                                | 3                 | 112           | 0.3412                                | 3                 |
| 107           | 0.3406                                | 2                 | 113           | 0.3411                                | 3                 |
|               |                                       |                   | 114           | 0.3412                                | 3                 |

De concentraties in de linkerhelft van Tabel 5 zijn verkregen door schudden van benzoëzuur met water, die in de rechterhelft, door in plaats van water, een heldere benzoëzuuroplossing, welker concentratie 0.3390 bedroeg, te gebruiken.

Daar alle cijfers in Tabel 5 boven 0.3396 liggen, deden ze ons vermoeden, dat er bij het sublimeeren metastabiel benzoëzuur gevormd was. Weliswaar is de regelmaat ver te zoeken, want bij eenzelfde schudduur vonden wij uiteenloopende waarden. Wij



kunnen ons echter voorstellen, dat dit door verschillende factoren, zooals stabilisatie, bevochtiging, percentage gevormd metastabiel zuur bij het sublimeeren, veroorzaakt wordt.

In dit Hoofdstuk komen wij er nog op terug.

### B. Eerste proeven met gesmolten en „abgeschreckt” benzoëzuur.

Ook bij deze proeven (Tabel 6) hebben wij 2 gr. benzoëzuur geschud in fleschjes van 50 cc.

De concentraties, die bepaald zijn na schudden van „abgeschreckt” benzoëzuur met een heldere oplossing (0.3390), zijn te vinden onder de nummers, welke niet van een \* zijn voorzien.

In de proeven, die door \* zijn aangeduid, schudden wij ons zuur met een oplossing, welke bij  $\pm 35^{\circ}$  C. verzadigd was, ten einde het „evenwicht” ook van den oververzadigten kant te bereiken.

TABEL 6.

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

| KAHLBAUM      |                                       |                   | BUR. OF STAND. |                                       |                   |
|---------------|---------------------------------------|-------------------|----------------|---------------------------------------|-------------------|
| No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren | No. der proef  | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren |
| 115           | 0.3405                                | 3                 | 122            | 0.3397                                | 5                 |
| 116           | 0.3415                                | 5                 | 123            | 0.3402                                | 5                 |
| 117           | 0.3415                                | 5                 | 124*           | 0.3404                                | 5                 |
| 118*          | 0.3414                                | 5                 | 125*           | 0.3405                                | 5                 |
| 119*          | 0.3408                                | 5                 | 127            | 0.3388                                | 3                 |
|               |                                       |                   | 128*           | 0.3404                                | 3                 |
|               |                                       |                   | 129*           | 0.3399                                | 6                 |
|               |                                       |                   | 130            | 0.3399                                | 6                 |

De waarden bij deze twee groepen gevonden, zijn meestal hoger dan het stabiele oplosbaarheidscijfer. Ze wijzen dus ook op een metastabielen „Bodenkörper”.

Hoewel de waarden, verkregen met „abgeschreckt” benzoëzuur



(Tabel 5 en 6) hooger zijn dan die voor de oplosbaarheid van stabiel benzoëzuur, wijken ze er in enkele gevallen weinig van af. Wij zochten de oorzaak daarin, dat er bij de betrekkelijk lange schudtijden (1—6 uur) stabilisatie kon hebben plaats gehad. Er werd uitgezien naar een methode, die ons in staat stelde, na korte tusschenpoozen de concentratie der oplossing te meten en zoo-doende het verloop van het geheele proces na te gaan.

Wanneer wij uitgaan van een oplossing van de concentratie 0.3390, en wij voegen hieraan toe gesublimeerd of gesmolten en „abgeschreckt” materiaal, dan is er slechts weinig benzoëzuur nodig om de concentratie boven de oplosbaarheid van den stabielen vorm op te voeren. Na een kwartier schudden b.v. zullen wij dan al een stijging mogen verwachten. Nemen wij bovendien nog groote schudflesschen van 250 of 500 cc., dan kunnen wij door telkens een hoeveelheid van dezelfde massa te titreeren, een beeld krijgen van het verloop van de concentratie en wordt het mogelijk vast te stellen na welken tijd deze een maximum bereikt, d.w.z. de stabilisatie merkbaar begint te worden.

### C. Oplosbaarheidsbepalingen met „abgeschreckt” benzoëzuur na korte schudtijden.

In Tabel 7 zijn vermeld 4 reeksen bepalingen, die zijn uitgevoerd met het gesmolten en „abgeschreckte” preparaat van KAHLBAUM. Bij elk van deze proeven hebben wij aan  $\pm 200$  cc. van een oplossing (concentratie 0.3390), die zich in een schudflesch van 250 cc. bevonden, 4 gr. van het „abgeschreckte” preparaat toegevoegd. De schudtijden in deze en volgende tabellen zijn gerekend van het begin der proef af.

De serie 133a tot en met 133e bespreken wij even uitvoerig.

Direct nadat het „abgeschreckte” preparaat aan de oplossing was toegevoegd, werd begonnen met schudden. Na 15 min. zetten wij het acatène-apparaat stop en taptten snel met een pers-apparaat (Fig. 3) een hoeveelheid van  $\pm 35$  cc. oplossing uit de flesch. Dit duurde ongeveer 1 minuut. Het schudden werd weer gedurende 15 minuten voortgezet en daarna eenzelfde hoeveelheid oplossing overgeperst. Wederom schudde men 15 minuten, enz., enz. Ter vermindering van stagnatie gedurende de proef, stonden er een aantal persapparaten en gewogen Erlenmeyer-kolven gereed. Na afloop der proef of gedurende de schudperioden, wogen wij de met oplossing gevulde kolven en titreerden den inhoud.



TABEL 7.  
Temperatuur 25°.00 C.

| No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren | No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren |
|---------------|---------------------------------------|-------------------|---------------|---------------------------------------|-------------------|
| 133a          | 0.3389                                | $\frac{1}{4}$     | 134a          | 0.3401                                | $\frac{1}{2}$     |
| — b           | 0.3395                                | $\frac{1}{2}$     | — b           | 0.3406                                | 1                 |
| — c           | 0.3401                                | $\frac{3}{4}$     | — c           | 0.3406                                | $1\frac{1}{2}$    |
| — d           | 0.3402                                | 1                 | — d           | 0.3404                                | 2                 |
| — e           | 0.3416                                | $1\frac{1}{4}$    | — e           | 0.3399                                | $2\frac{1}{2}$    |
| 135a          | 0.3403                                | $\frac{1}{2}$     | 136a          | 0.3410                                | $\frac{1}{2}$     |
| — b           | 0.3410                                | 1                 | — b           | 0.3408                                | 1                 |
| — c           | 0.3412                                | $1\frac{1}{2}$    | — c           | 0.3413                                | $1\frac{1}{2}$    |
| — d           | 0.3404                                | 2                 | — d           | 0.3409                                | 2                 |
| — e           | 0.3402                                | $2\frac{1}{2}$    | — e           | 0.3403                                | $3\frac{1}{2}$    |

Bovenstaande beschrijving geldt voor alle proeven met groote schudflesschen.

Proef No. 133 doet na  $1\frac{1}{4}$  uur schudden nog steeds een stijging zien. Wij weten dus niet of hierbij het maximum al bereikt is. Bij de proeven No. 134, 135 en 136 hebben wij tusschenpoozen van 30 minuten tusschen de concentratiebepalingen genomen. Daar bereikte de concentratie na  $1\frac{1}{2}$  uur haar hoogste waarde om daarna weer te dalen. Het verschijnsel van het oploopen en daarna dalen van de concentratie, hebben wij bij al onze proeven met „abgeschreckt” benzoëzuur vastgesteld. De daling werd naar onze meening veroorzaakt door stabilisatie van den „Bodenkörper”.

De resultaten van een analoge proef met gesublimeerd benzoëzuur (KAHLBAUM) vindt men in Tabel 8. Aan de oplossing (concentratie 0.3390) werd 2 gr. gesublimeerd materiaal toegevoegd.

Hier bereikte de concentratie reeds na  $\frac{1}{2}$  uur schudden haar maximum. Dit baart niet verwondering, daar het hier als „Bodenkörper” aanwezig, zeer fijne poeder een groot oppervlak heeft, in tegenstelling met het gesmolten benzoëzuur, dat uit een aantal grove stukjes bestaat en dat bovendien nog eenig vocht bevat. Dit laatste verdunt een weinig de in de schudflesch aanwezige oplossing.

TABEL 8.  
Temperatuur 25°.00 C.

| No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren |
|---------------|---------------------------------------|-------------------|
| 154a          | 0.3404                                | $\frac{1}{2}$     |
| — b           | 0.3404                                | 1                 |
| — c           | 0.3400                                | $1\frac{1}{2}$    |
| — d           | 0.3399                                | 2                 |
| — e           | 0.3393                                | $2\frac{1}{2}$    |

Het was nu ons doel, na te gaan, tot welke eindwaarde de concentratie na het passeeren van het maximum daalt. Met schudflesschen van 450 cc. waren wij in staat, ten minste 10 hoeveelheden van  $\pm 35$  cc. oplossing uit een en dezelfde massa te putten.

De resultaten, in deze proeven bereikt, zijn, wat betreft het gesublimeerde preparaat (KAHLBAUM), in Tabel 9 samengevat, terwijl die met het gesmolten en „abgeschreckte” benzoëzuur (KAHLBAUM) in Tabel 10 te vinden zijn.

Voor de proeven 157 en 158 (Tabel 9) zijn 2 gr. benzoëzuur

TABEL 9.  
Temperatuur 25°.00 C.

| No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren | No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren |
|---------------|---------------------------------------|-------------------|---------------|---------------------------------------|-------------------|
| 157a          | 0.3392                                |                   | 158a          | 0.3393                                |                   |
| — b           | 0.3422                                | $\frac{1}{2}$     | — b           | 0.3411                                | $\frac{1}{2}$     |
| — c           | 0.3407                                | 1                 | — c           | —                                     | 1                 |
| — d           | 0.3405                                | $1\frac{1}{2}$    | — d           | 0.3399                                | $1\frac{1}{4}$    |
| — e           | 0.3406                                | 2                 | — e           | 0.3396                                | 2                 |
| — f           | 0.3396                                | 4                 | — f           | 0.3394                                | 4                 |
| — g           | 0.3393                                | 7                 | — g           | 0.3390                                | 22                |
| — h           | 0.3394                                | 13                | — h           | 0.3392                                | 28                |
| — i           | 0.3393                                | 17                |               |                                       |                   |

gesublimeerd, en voor No. 159 en 160 (Tabel 10) 4 gr. benzoëzuur gesmolten en „abgeschreckt”.



In de Tabellen 9 en 10 beteekenen de getallen onder 157a, 158a, 159a en 160a, de concentratie, die de verzadigde oplossing had vóór de toevoeging van „abgeschreckt” benzoëzuur: zij werd vóór de proef door titreeren speciaal gecontroleerd.

TABEL 10.  
Temperatuur 25°.00 C.

| No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren | No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren |
|---------------|---------------------------------------|-------------------|---------------|---------------------------------------|-------------------|
| 159a          | 0.3390                                |                   | 160a          | 0.3394                                |                   |
| — b           | 0.3409                                | $\frac{1}{2}$     | — b           | 0.3406                                | $\frac{1}{2}$     |
| — c           | 0.3407                                | 1                 | — c           | 0.3395                                | 1                 |
| — d           | 0.3397                                | $1\frac{1}{2}$    | — d           | 0.3391                                | $1\frac{1}{2}$    |
| — e           | 0.3403                                | 2                 | — e           | 0.3395                                | 2                 |
| — f           | 0.3402                                | $2\frac{1}{2}$    | — f           | 0.3388                                | 26                |
| — g           | 0.3390                                | 20                | — g           | 0.3388                                | 31                |
| — h           | 0.3392                                | 25                |               |                                       |                   |
| — i           | 0.3393                                | 28                |               |                                       |                   |

Uit deze tabellen blijkt, dat de concentratie, na het passeeren van het maximum, steeds daalt tot de waarde 0.3390, die wij in Hoofdstuk II voorloopig als de oplosbaarheid van benzoëzuur bij 25°.00 C. vastgesteld hebben. Wij hebben nu zekerheid, dat dit cijfer inderdaad de oplosbaarheid bij die temperatuur voorstelt.

In dit Hoofdstuk hebben wij nog niet vermeld de resultaten, verkregen door „abschrecken” van een bij 100° C. verzadigde benzoëzuuroplossing. Wij kunnen hierover kort zijn, daar het ons gebleken is, dat het volgens deze methode bereide preparaat zich tijdens het bereiden snel stabiliseerde: Het bevatte dus weinig metastabiel benzoëzuur. In twee gevallen stelden wij na 30 minuten schudden bij 25°.00 C. van het „abgeschreckte” zuur met een heldere oplossing (concentratie 0.3390), de concentratie 0.3401 vast, welke reeds na 1 uur schudden weer gedaald was tot 0.3390. Bij twee andere proeven bij 25°.00 C. vonden wij, dat het „abgeschreckte” preparaat, na toevoeging aan een benzoëzuuroplossing (concentratie 0.3390), deze concentratie in het geheel niet verhoogde.

Wij hebben in dit Hoofdstuk vastgesteld, dat benzoëzuur door „abschrecken” in een metastabielen toestand gebracht kan worden.

De gevonden concentratie-verhoogingen zouden kunnen veroorzaakt worden zoowel door de aanwezigheid van verschillende modificaties in den „Bodenkörper”, als door een fijnere verdeling van den laatste.

Op welke wijze nu verder getracht werd uit te maken welke van de twee genoemde oorzaken de in dit Hoofdstuk besproken verschijnselen beheerscht, zal in Hoofdstuk VI worden behandeld.



## HOOFDSTUK V.

### Oplosbaarheidsbepalingen bij 0°.0 C.

Ten einde vast te stellen, of de boven beschreven verschijnselen ook bij andere temperaturen optreden, hebben wij ons onderzoek ook bij 0°.0 C. uitgevoerd. Bij deze bepalingen gebruikten wij schudflesschen van 250 cc. De thermostaat bevatte een dikke laag fijn geklopt ijs en water. Door het wentelen van de schudflesschen werd een goede roering verkregen. De temperatuur controleerden wij met een normaalthermometer (verdeeld in  $\frac{1}{20}$  graden), die temperaturen aanwees tusschen — 30° C. en + 12° C. Hij was geijkt door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg.

#### A. Benzoëzuur uit de voorraadflesch, als zoodanig.

Ook hier hebben wij getracht het „evenwicht” zoowel van de oververzadigde zijde, als van de onverzadigde te bereiken.

Bij de proeven No. 137 en No. 139 (zie Tabel 11) hebben wij

TABEL 11.  
Temperatuur 0°.00 C.

| No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren | No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren |
|---------------|---------------------------------------|-------------------|---------------|---------------------------------------|-------------------|
| 137a*         | 0.1564                                | 4                 | 139a*         | 0.1564                                | 2                 |
| — b           | 0.1561                                | 6                 | — b           | 0.1559                                | 4                 |
| — c           | 0.1563                                | 8                 | — c           | 0.1556                                | 6                 |
|               |                                       |                   | — d           | 0.1556                                | 8                 |
| 138 a         | 0.1581                                | 2½                | 140a          | 0.1578                                | 2                 |
| — b           | 0.1572                                | 4                 | — b           | 0.1569                                | 4                 |
| — c           | 0.1570                                | 6                 | — c           | 0.1566                                | 6                 |
|               |                                       |                   | — d           | 0.1566                                | 8                 |

een heldere, oververzadigde oplossing (verzadigd bij 30° C.), geschud bij 0°.0 C. Er had bij die temperatuur spontane kristallisatie



plaats. Uit No. 139 blijkt (in verband met No. 137), dat het evenwicht reeds na een schudtijd van 2 uur is bereikt. Als gemiddelde vonden wij bij deze proeven de waarde 0.1560.

De bepalingen No. 138 en No. 140 gaven geheel andere uitkomsten (zie Tabel 11). Wij voegden hier 3 gr. benzoëzuur (KAHLBAUM) toe aan 200 cc. water van 0° C. Aanvankelijk was bij beide proeven de concentratie hoog (resp. 0.1581 en 0.1578), maar werd bij langer schudden lager (resp. 0.1570 en 0.1566). Wij trokken hieruit de conclusie, dat de voorraadflesch toch metastabiël benzoëzuur bevatte, hoewel wij er bij de proeven bij 25°.00 C. na 6 uur schudden niets van hadden bemerkt.

Dit laatste behoeft ons niet te bevreemden, omdat wij uit de proeven, die in de Tabellen 7 t.e.m. 10 vermeld zijn, weten, dat bij 25°.00 C. de stabilisatie reeds na 1 uur schudden merkbaar wordt.

Dat de concentraties bij de proeven 138 en 140 (Tabel 11) na 6 en 8 uur schudden nog steeds dalen, is hierdoor te verklaren, dat de stabilisatie-snelheid bij 0°.0 C. kleiner is dan bij 25°.00 C.

#### **B. Oplosbaarheidsbepalingen met gestabiliseerd benzoëzuur.**

Ten einde ook de oplosbaarheid bij 0°.0 C. van het stabiele preparaat van beneden af te kunnen bepalen, hebben wij getracht het preparaat „KAHLBAUM” te stabiliseeren. Hiertoe werd een hoeveelheid van ongeveer 8 gr. benzoëzuur in een fleschje van 50 cc. gebracht, aangevuld met kokend water en gedurende een nacht in een thermostaat van 30° C. gehangen. Wij deden hierbij de overweging gelden, dat het preparaat uit de voorraadflesch na 6 uur schudden bij 25°.00 C. de oplosbaarheid van de stabiele modificatie geeft. Wij mochten verwachten, dat gedurende een nacht op 30° C. gehouden, het preparaat in aanraking met de oplossing zeker gestabiliseerd zou zijn. Na de stabilisatie werden de kristallen in een glasfilter afgezogen en bij kamertemperatuur gedroogd tusschen filtreerpapier. Van de aldus verkregen kristallen schudde men 3 gr. met 200 cc. water van 0° C. De gevonden concentraties (No. 143a-d, Tabel 12) zijn nog iets hoger dan die bij de proeven No. 137 en 139 van Tabel 11. De stabilisatie had dus nog niet volledig plaats gehad. De nog in de schudflesch aanwezige kristallen werden met een hoeveelheid water, die de flesch half vulde, nogmaals gedurende een nacht in den thermostaat van 30° C. gehangen ter voltooiing van de stabilisatie. De



flesch werd daarna in den thermostaat van  $0^{\circ}.0$  C. 2 uur lang geschud en vervolgens met zooveel water van  $0^{\circ}$  C. aangevuld, dat de concentratie der oplossing zeker beneden de verzadigingsconcentratie bij  $0^{\circ}$  C. (0.1560) gedaald was. Wij trachtten aldus het „evenwicht” van de onverzadigde zijde af te bereiken. Na een

TABEL 12.  
Temperatuur  $0^{\circ}.00$  C.

| No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren | No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren |
|---------------|---------------------------------------|-------------------|---------------|---------------------------------------|-------------------|
| 143a          | 0.1566                                | 2                 | 144a          | 0.1561                                | 4                 |
| — b           | 0.1571                                | 4                 | — b           | 0.1561                                | 5                 |
| — c           | 0.1565                                | 6                 | — c           | 0.1564                                | 6                 |
| — d           | 0.1561                                | 8                 |               |                                       |                   |

schudtijd van 4, 5 en 6 uur werd telkens de concentratie dezer oplossing bepaald (No. 144a-c in Tabel 12). De gevonden waarden komen overeen met die van de proeven No. 137 en 139 van Tabel 11. Uit de gecombineerde cijfers komen wij tot de waarde 0.1561 voor de oplosbaarheid van benzoëzuur bij  $0^{\circ}.0$  C. BOURGOIN <sup>1)</sup> vond 0.170 en OST <sup>2)</sup> 0.156.

TABEL 13.  
Temperatuur  $0^{\circ}.00$  C.

| No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren | No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren |
|---------------|---------------------------------------|-------------------|---------------|---------------------------------------|-------------------|
| 141a          | 0.1562                                | $\frac{1}{2}$     | 142a          | 0.1574                                | 1                 |
| — b           | 0.1573                                | 1                 | — b           | 0.1575                                | 2                 |
| — c           | 0.1572                                | $1\frac{1}{2}$    | — c           | 0.1572                                | 3                 |
| — d           | 0.1579                                | 2                 | — d           | 0.1576                                | 4                 |

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (5) 15, 161 (1878); Bull. soc. chim. (2) 31, 53 (1879.).

<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. (2) 17, 228 (1878).

### C. Oplosbaarheidsbepalingen met gesmolten „abgeschreckt” benzoëzuur.

In Tabel 13 komen de waarden voor, die wij vonden, toen wij aan een bij 0°.0 C. verzadigde oplossing (concentratie 0.1561) gesmolten en „abgeschreckt” benzoëzuur toegevoegd hadden.

Bij No. 141 gebruikten wij 3 gr. en bij No. 142 5 gr. van het „abgeschreckte” zuur.

Ook hier vinden wij dus een concentratie-verhooging als gevolg van de aanwezigheid van metastabiel materiaal in den „Bodenkörper”.



## HOOFDSTUK VI.

### Polymorphie of graad van Dispersie?

De oplosbaarheidsbepalingen bij  $0^{\circ}.0$  C. leidden tot de conclusie, dat zich ook in de voorraadflesch metastabiël benzoëzuur zou bevinden in tegenstelling tot het vroeger (blz. 27) gevonden resultaat, dat dit niet het geval zou zijn. Immers, toen werd vastgesteld, dat bij het schudden bij  $25^{\circ}.00$  C. na schudtijden van ten minste 6 uur een concentratie hooger dan 0.3390 niet kon worden geconstateerd. Zooals reeds vroeger (blz. 29) werd opgemerkt, zou dit resultaat kunnen worden verklaard door aan te nemen, dat er weliswaar in het preparaat der voorraadflesch metastabiël materiaal aanwezig was, maar dat dit zich gedurende den langen schudtijd (6 uur) had gestabiliseerd.

Ten einde nu te onderzoeken, of dit inderdaad het geval was geweest, voerden wij de volgende proef (Tabel 14, 161a-e) bij  $25^{\circ}.00$  C. uit, waarbij gebruik werd gemaakt van een schudflesch van  $\pm 450$  cc. inhoud.

Bij een heldere, verzadigde oplossing van een concentratie 0.3390 (161a) voegden wij 2 gr. van het preparaat KAHLBAUM, rechtstreeks uit de voorraadflesch genomen. Mocht hierin metastabiël benzoëzuur aanwezig zijn, dan zou men mogen verwachten, dat er na een korten schudtijd een concentratieverhooging zou optreden. Inderdaad was dit het geval, zij het dan ook, dat zij gering was, n.l. tot 0.3398 (161b).

Wij richten ons thans tot de vraag: wordt de waargenomen concentratieverhooging veroorzaakt door de aanwezigheid van een metastabiele modificatie, of door de fijnheid van verdeeling van den „Bodenkörper“?

De volgende proeven (Tabel 14, 161e-u) kunnen hierover eenig licht verschaffen. De „Bodenkörper“ van 161e werd in een glasfilter afgezogen en nadat hij in een agaten mortier goed was afgewreven, weer gevoegd bij de oplossing van de concentratie 0.3393, afkomstig van proef 161e, die wij in een andere droge schudflesch overgeperst hadden. Het resultaat was, dat na 15 minuten schudden de concentratie was opgelopen tot 0.3416 (161f). Na een schudtijd van 42 uur was zij weer tot 0.3394 (161i) gedaald.

Dit wees erop, dat de door het poederen verkregen fijnere ver-

TABEL 14.  
Temperatuur 25°.00 C.

| No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr.<br>water | Schudtijd in uren |
|---------------|------------------------------------------|-------------------|
| 161a          | 0.3390                                   |                   |
| — b           | 0.3398                                   | $\frac{1}{4}$     |
| — c           | 0.3396                                   | $\frac{1}{2}$     |
| — d           | 0.3392                                   | 1                 |
| — e           | 0.3393                                   | $4\frac{1}{2}$    |
| — f           | 0.3416                                   | $\frac{1}{4}$     |
| — g           | 0.3416                                   | $\frac{3}{4}$     |
| — h           | 0.3409                                   | 19                |
| — i           | 0.3394                                   | 42                |
| — j           | 0.3394                                   |                   |
| — k           | 0.3426                                   | $\frac{1}{4}$     |
| — l           | 0.3417                                   | $\frac{3}{4}$     |
| — m           | 0.3412                                   | $1\frac{1}{2}$    |
| — n           | 0.3403                                   | 18                |
| — o           | 0.3392                                   | 94                |
| — p           | 0.3390                                   |                   |
| — q           | 0.3412                                   | $\frac{1}{4}$     |
| — r           | 0.3412                                   | $\frac{1}{2}$     |
| — s           | 0.3416                                   | 1                 |
| — t           | 0.3402                                   | 5                 |
| — u           | 0.3391                                   | 28                |

deeling de verhooging veroorzaakte. Mogelijk was echter, dat door het fijnwrijven in een mortier een aanwezige metastabiele modificatie van het benzoëzuur, die oorspronkelijk bij de bereiding gevormd was, vrijgemaakt was. Men kan zich immers voorstellen, dat zulk eene metastabiele modificatie door stabilisatie van buitenaf, omgeven is door een korst van de stabiele.

Herhaalt men het fijnwrijven en het schudden, dan moet ten slotte de metastabiele vorm verdwijnen; mocht daarentegen een



concentratieverhoging worden geconstateerd, dan moet deze uitsluitend worden toegeschreven aan de fijnheid van verdeling van den „Bodenkörper”.

Met het voor de 2de maal fijngewreven benzoëzuur kregen wij de reeks 161j—161o. Van 0.3394 (161j) ging de concentratie na toevoegen van het poeder, via 0.3426 (161k) naar 0.3392 (161o).

Bij het fijnwrijven voor de 3de maal van 0.3390 (161p) via 0.3412 (161q) naar 0.3391 (161u).

In het laatste geval kan er geen sprake meer zijn van de aanwezigheid van een metastabiele modificatie en wij mogen dus de waargenomen stijging toeschrijven aan de fijne verdeling van den „Bodenkörper”.

Ten slotte hebben wij ons de vraag voorgelegd, of men, uitgaande van een oververzadigde oplossing, door toevoegen van fijngewreven benzoëzuur, de concentratie nog meer verhoogen kan, dan tot dusverre was waargenomen (0.3426), of dat men spoedig een grens bereikt. Hierop geven de proeven, in Tabel 15 samengevat, een antwoord.

TABEL 15.  
Temperatuur 25°.00 C.

| No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren | No. der proef | Concentratie in gr. per 100 gr. water | Schudtijd in uren |
|---------------|---------------------------------------|-------------------|---------------|---------------------------------------|-------------------|
| 162a          | 0.3422                                |                   | 163a          | 0.3413                                |                   |
| — b           | 0.3419                                | $\frac{1}{4}$     | — b           | 0.3417                                | $\frac{1}{4}$     |
| — c           | 0.3419                                | $\frac{1}{2}$     | — c           | 0.3421                                | $\frac{1}{2}$     |
| — d           | 0.3415                                | $\frac{3}{4}$     | — d           | 0.3416                                | $\frac{3}{4}$     |
| — e           | 0.3417                                | $1\frac{1}{4}$    | — e           | 0.3409                                | $2\frac{1}{2}$    |

Bij proef 162 gingen wij uit van een oplossing, die de concentratie 0.3422 (162a) had. Hieraan voegden wij toe den „Bodenkörper” van 161u (Tabel 14), dien wij ditmaal voor de 4e maal fijngewreven hadden. De concentratie werd niet grooter, maar nam langzaam af en was na  $1\frac{1}{4}$  uur schudden 0.3417 (162e) geworden.

De „Bodenkörper” van 162 werd weer fijngewreven, dat is dus voor de 5de maal, en diende nu voor proef 163. Ditmaal namen

wij een aanvangsconcentratie, die iets lager was, n.l. 0.3413 (163a). Na toevoeging van het fijngepoederde zuur, groeide de concentratie in  $\frac{1}{2}$  uur aan tot 0.3421 (163c) en liep vervolgens weer, na een schudtijd van  $2\frac{1}{2}$  uur, achteruit tot 0.3409 (163e).

Uit het bovenstaande blijkt, dat wij met de korrelgrootte, verkregen door fijnwrijven in een agaten mortier, de concentratie niet veel boven 0.3420 kunnen opvoeren.

In dit Hoofdstuk is dus aangetoond, dat door fijnwrijven van



FIG. 5a.

een stabiel preparaat de oplosbaarheid daarvan met ongeveer 1 % verhoogd kan worden, n.l. van 0.3390 tot, in een enkel geval, 0.3426 (zie Tabel 14, No. 161k). Dit laatste cijfer werd slechts éénmaal verkregen. Wij mogen echter wel aannemen, dat de hoogste concentratie ligt in de buurt van 0.3420.

Ongeveer eenzelfde verhooging vonden wij met gesublimeerd



FIG. 5b.

of met gesmolten en „abgeschreckt” benzoëzuur (zie Hoofdstuk IV, Tabel 5 t. en m. 10).

Het lag voor de hand om aan te nemen, dat ook bij de twee laatstgenoemde preparaten de fijne verdeeling oorzaak was van de oplosbaarheidsverhoging.

Door een röntgenographisch onderzoek werden wij in deze meening versterkt.

Dit onderzoek werd door de Heeren G. E. VAN GILS en P. DE HAAS onder leiding van DR. N. H. KOLKMEIJER uitgevoerd. Dezen Heeren breng ik hier gaarne mijn hartelijken dank.



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

Het röntgenogram, afgebeeld in Fig. 5a, is opgenomen van het poeder, dat als „Bodenkörper” gediend heeft bij de proeven No. 161 t/m No. 163 (Tabel 14 en 15). Hiervan mochten wij aannemen, dat het een metastabielen vorm niet meer bevatte. Het was n.l. 5 maal goed fijngewreven en na iederen keer poederen langen tijd met de oplossing bij 25°.00 C. geschud.

In Fig. 5b is afgebeeld een röntgenogram, opgenomen van een gesublimeerd preparaat. Gevoegd bij een oplossing van de concentratie 0.3396, deed het de concentratie der oplossing na een ½ uur schudden tot 0.3422 stijgen.

De lijnen van het gesublimeerde metastabiele preparaat stemmen volkomen overeen met die van het fijngepoederde, stabiele. In het eerste geval zijn de lijnen meer tot banden verbreed, hetgeen er op wijst, dat het gesublimeerde preparaat fijner verdeeld is dan het in den mortier fijngewrevene.

Ook de röntgenogrammen toonen dus aan, dat een metastabiele modificatie niet aanwezig is geweest. Er bestaat dan ook niet één gegronde reden om het optreden van een dergelijke modificatie aan te nemen. Het effect van de oplosbaarheidsverhooging kunnen wij ten volle verklaren met den graad van dispersie. In de voorgaande Hoofdstukken moet dus aan het woord metastabiel de beteekenis „fijn dispers” worden toegekend.

De röntgenogrammen leeren ons nog meer. Wij hebben gezien, dat de concentratie-verhooging door het gesublimeerde preparaat van dezelfde grootte is, als die, veroorzaakt door het fijngewreven benzoëzuur. Uit de röntgenogrammen blijkt, dat eerstgenoemd preparaat veel fijner verdeeld is dan het laatstgenoemde. Wij verkregen hierdoor een bevestiging van hetgeen wij in de proeven van Tabel 15 vastgesteld hebben, n.l. dat er een zekere maximumgrens voor de tijdelijke oplosbaarheid bestaat. Ook bij voortgezette verdeling komt de concentratie niet boven die grens uit.

---

<sup>1)</sup> Z. Krist. 80, 63 (1931).



## HOOFDSTUK VII.

### Meting der concentratieverandering met behulp van het electrisch Geleidingsvermogen.

#### A. Algemeene opmerkingen.

In de vorige Hoofdstukken is gebleken, dat het grootste verschil tusschen de blijvende en de tijdelijke oplosbaarheid van benzoëzuur bij  $25^{\circ}.00$  C. ongeveer 1% bedraagt. Weliswaar, bereikt dit verschil ruim 3 maal de proeffout, numeriek is het echter klein. Wij achtten het daarom gewenscht, de concentratieverandering ook langs anderen weg te bepalen. Hiertoe kozen wij de meting van het electrisch geleidingsvermogen, of beter gezegd, de bepaling van de weerstandsverandering van de te onderzoeken benzoëzuuroplossing in één en hetzelfde weerstandsvat.

Onze wijze van werken berust in het kort op het volgende:

Van een aantal benzoëzuuroplossingen van bekende concentratie, tusschen 0.3380 en 0.3430, bepalen wij bij  $25^{\circ}.00$  C. in een bepaald vat den weerstand (resp. het geleidingsvermogen) als functie van de concentratie.

De eigenlijke proef bestaat nu hierin, dat wij in het weerstandsvat een heldere oplossing van de concentratie 0.3390 brengen. Voegen wij aan deze oplossing, bij  $25^{\circ}.00$  C. fijn dispers benzoëzuur toe, dan zal bij roeren de concentratie van de oplossing stijgen en tegelijk daarmee de weerstand dalen. Heeft de concentratie een maximum bereikt, dan zal zij weer beginnen terug te loopen. De weerstand zal dan weer toenemen en ten slotte de waarde bereiken, die met de blijvende oplosbaarheid bij  $25^{\circ}.00$  C. overeenkomt.

Uit het verloop van den weerstand kunnen wij nu met behulp van onze schaal het verloop van de concentratie berekenen.

#### B. Apparatuur.

De weerstanden werden gemeten volgens de methode van KOHLRAUSCH <sup>1)</sup> met een brugschakeling volgens WHEATSTONE, waartoe, behalve de onder C. nader te beschrijven dompelelectrode, een inductorium, een rheostaat, een accumulator, een meetlat en

<sup>1)</sup> KOHLRAUSCH und HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte, (Leipzig, 2e druk, 1916), blz. 34.



een telefoon dienst deden. Tevens was nog een variabele condensator aangebracht, die zoowel parallel met het weerstandsvat als met de weerstandsbank geschakeld kon worden, om de capaciteit van beide zooveel mogelijk aan elkander gelijk te maken, waardoor een scherp minimum in de telefoon, binnen 1 mm. op de meetlat, bereikt werd.

Daar wij alleen weerstandsveranderingen maten, was het niet noodig den (overigens zeer geringen) weerstand der leidingen tusschen weerstandsvat en meetinrichting te bepalen.

#### 1. De weerstandsbank.

Deze (systeem CHAPERON) No. 10789, was geleverd door de firma HARTMANN en BRAUN (Frankfurt a/M.) en gecontroleerd door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg.

#### 2. De meetlat.

Wij gebruikten een platinadraad van 1 M. lengte, gespannen op een lat, waarop een verdeeling in mm. was aangebracht. Deze draad droeg aan beide zijden een rol manganindraad, welks weerstand 4.5 maal zoo groot was als die van den platinadraad. Hiermee werd de nauwkeurigheid van de weerstandsmeting dus tien maal vergroot.

Bij onze metingen zorgden wij ervoor, dat het minimum steeds in de buurt van het midden der lat bleef. De grootste afstand van het midden bedroeg aan weerszijden niet meer dan 10 mm. Na ijking met gecontroleerde, en van een certificaat voorziene rheo-staten van HARTMANN en BRAUN, werden de aflezingen in dit traject juist bevonden.

#### 3. De telefoon.

Als telefoon diende een instrument van de Firma ERICSSON te Stockholm.

#### 4. De condensator.

Deze was een variabele luchtcondensator van  $1000 \mu\mu$  F., Fabrikaat MURDOCK.

### C. Het weerstandsvat.

Dit is afgebeeld in Fig. 6. Het bestaat uit een WOULFFsche flesch A (inhoud 500 cc.) met de halzen B, C en D. In den hals C is een buis E ingeslepen. Hierop bevinden zich twee platina bandjes H en H<sup>1</sup> (0.1 mm. dik, 1 cm. breed), die door platinadraden

(0.3 mm. dik) verbonden zijn met de ebonieten kwiknapjes K. en K<sup>1</sup>. Dit geheel vormt een dompelelectrode. Gedurende de meting zijn in de napjes K en K<sup>1</sup> draden gedompeld, die het weerstandsvat met de meetinrichting verbinden.

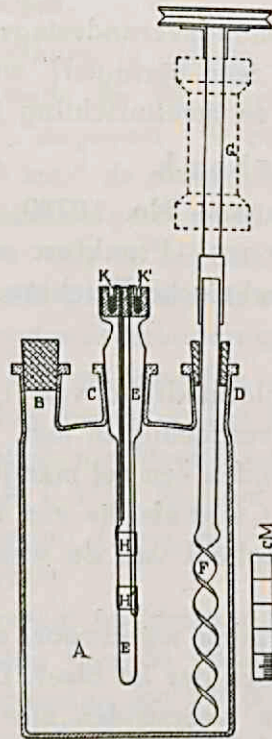


FIG. 6.

Door den hals D gaat een glazen spiraalroerder F, die aan een fietsnaaf G bevestigd is. Met behulp van deze naaf waren wij in staat den roerder een groote snelheid te geven. Verder bevond zich nog in den hals D een doorboorde rubberstop, die den hals op zoodanige wijze afslot, dat de roerder nog juist vrij draaien kon. De hals B werd afgesloten gehouden met een rubberstop. In het begin diende deze hals om er een thermometer in te plaatsen. Nadat echter gebleken was, dat door het roeren de temperatuur in de flesch niet veranderde, had deze hals zijn doel verloren en werd dus afgesloten gehouden.

Bij het meten van den weerstand der oplossing moest op een



aantal factoren gelet worden, die op den gemeten weerstand invloed konden oefenen.

### 1. De dompelelectrode.

Aangezien de electrode niet volkomen centrisc was t.o.v. den wand van de flesch, dienden wij den stand der electrode vast te leggen. Zoowel de dompelelectrode E als de hals C was te dien einde gemerkt met een verticale streep. Wij zorgden steeds, dat de beide strepen in elkaars verlengde vielen. Een kleine draaiing van de dompelelectrode om haar as bleek echter niet van invloed op de capaciteit te zijn. Dit is wel begrijpelijk, daar de wand van de flesch ongeveer 4 cm. van de electrode verwijderd was.

Nadat de beide platina-electroden volgens het voorschrift van LUMMER en KURLBAUM<sup>1)</sup> geplatineerd waren en het electrolyt er uit verwijderd was, werden ze krachtig met behulp van een spuit-flesch, met kokend gedestilleerd water, afgespoten. Het gedeelte van het platina-zwart, dat los zat, werd op deze wijze verwijderd.

Bij onze eerste proeven bleek, dat de capaciteit van het vat voortdurend veranderde. Wij maten de verandering van de capaciteit door het bepalen van den weerstand, die 1/250 n. KCl-oplossing in dat vat had. Aanvankelijk wilden wij hiervoor 1/50 n. KCl-oplossing gebruiken. Bij deze concentratie konden wij echter een scherp geluidsminimum niet verkrijgen. De concentratie van 1/250 n. KCl hebben wij gekozen, omdat de weerstand hiervan dicht bij dien van de te onderzoeken verzadigde oplossing van benzoëzuur lag.

De proeven, waarbij de capaciteit veranderde, waren als volgt uitgevoerd. In de WOLFFSche flesch bevond zich verzadigde benzoëzuuroplossing met op den bodem kristallijn benzoëzuur. De spiraalroerder, die door een electromotor gedreven werd, roerde krachtig en met groote snelheid het kristallijne benzoëzuur door de oplossing. Wij kunnen ons nu voorstellen, dat benzoëzuur-kristalletjes, die snel tegen de electroden geslingerd worden, hiervan het platinazwart, dat niet al te vast zit, zullen meenemen. Het roeren zetten wij zoolang voort, tot de weerstand van het vat, na vullen met 1/250 n. KCl-oplossing, niet meer veranderde. Hieronder volgen eenige getallen, die doen zien, dat ten slotte de

<sup>1)</sup> KOHLRAUSCH und HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte, (Leipzig, 2e druk, 1916), blz. 9.



capaciteit constant werd. Op een zeker oogenblik bedroeg de weerstand van het vat, gevuld met 1/250 n. KCl-oplossing,

516.86  $\Omega$ .

Nadat er 6 uur geroerd was met benzoëzuuroplossing + benzoëzuurkristallen, verving men den inhoud weder door de 1/250 n. KCl-oplossing. Thans bleek de weerstand

518.28  $\Omega$

te zijn.

Vervolgens werd 5 uur geroerd met benzoëzuuroplossing + benzoëzuurkristallen. De weerstand van het vat met 1/250 n. KCl gevuld, was nu

518.91  $\Omega$ .

De capaciteit veranderde daarna niet meer, de weerstand van het vat met 1/250 n. KCl-oplossing, bleef gedurende al onze proeven schommelen tusschen 519.00 en 518.71  $\Omega$ .

## 2. De roerder.

Het al of niet aanwezig zijn van den roerder in het vat had een merkbaren invloed, n.l. wel 2 à 3 mm. op de meetlat. Bij het maken van de schaal en bij de eigenlijke proef, lieten wij den roerder steeds in denzelfden stand in het vat. De fietsnaaf G (Fig. 6) was voorzien van een merkstreep, zoodat het mogelijk was den roerder steeds op dezelfde hoogte in te klemmen. Ook de stand van de klem veranderde gedurende onze geheele proevenreeks niet meer, zoodat de roerder steeds onder denzelfden hoek t.o.v. den bodem van het vat georiënteerd was. De schijf van den roerder was voorzien van een pijltje, dat bij elke meting in dezelfde richting wees, zoodat de roerder gedurende de meting steeds in denzelfden stand t.o.v. zijn as bleef.

## 3. De stand van het weerstandsvat.

Het vat stond gedurende de proeven in een thermostaat in een huls van koperband, waaraan een koperen staaf bevestigd was. Deze staaf was in een klem vastgezet en bleef gedurende al onze metingen in denzelfden stand. De plaats van den roerder t.o.v. het vat en de dompelelectrode daarin, bleef dus steeds onveranderd. Zeer kleine verplaatsingen oefenden op de capaciteit niet invloed.



#### 4. Het niveau van de vloeistof in het weerstandsvat.

Bij alle proeven werd het vat geheel tot aan den bovenkant gevuld, zóó, dat de vloeistof nog juist niet in de halzen stond. Wij hebben echter vastgesteld, dat kleine verschillen in hoogte van het niveau, binnen 1 cm. van den bovenkant van het vat, niet van invloed waren op den te meten weerstand.

#### 5. De rubberstoppen.

Om de halzen af te sluiten, gebruikten wij rubberstoppen. Deze waren goed gereinigd met alcohol en daarna met dubbel gedestilleerd water. Ze werden afgedroogd met een zuiver linnen lapje. Wij zorgden ervoor, dat de stoppen zoo weinig mogelijk met de vloeistof in aanraking kwamen. Meermalen hebben wij geconstateerd, dat wanneer de flesch gevuld was met 1/250 n. KCl-oplossing en afgesloten met rubberstoppen, de weerstand na 24 uur nog onveranderd was gebleven.

#### 6. Het bezinken van het benzoëzuur.

Na het roeren van de benzoëzuurkristalletjes door de oplossing, was er eenige tijd noodig voor het uitzinken van de zwevende deeltjes. De weerstand bleek vóór het uitzinken grooter te zijn dan daarna. Het poeder was na 2 à 3 minuten uitzinken reeds voor een zoo groot deel uitgezakt, dat de weerstand niet meer veranderde. Wij maten ook na 5, 10 en 15 minuten uitzinken den weerstand. Een verandering konden wij dan echter niet meer constateeren. Ook hebben wij ons overtuigd, of zich het benzoëzuur op de electrode afzette. Daartoe bewogen wij de dompелеlectrode na het bezinken flink op en neer en bepaalden daarna opnieuw den weerstand. Een verandering hiervan was niet te vinden. De elektroden zagen er na het uitzinken egaal zwart uit. Bij onze proeven hebben wij steeds 5 minuten bezinktijd genomen.

---



## HOOFDSTUK VIII.

### De eigenlijke weerstandsmetingen.

#### A. Gang eener proef.

In de algemeene opmerkingen van Hoofdstuk VII deelden wij mede, dat het doel van dit gedeelte van het onderzoek was, door het meten van den weerstand de concentratieverandering na te gaan, welke plaats heeft, wanneer men bij  $25^{\circ}.00$  C. fijn dispers benzoëzuur roert met een oplossing van de concentratie 0.3390.

Het toevoegen van het benzoëzuur leverde bezwaren op, daar het zich moeilijk liet bevochtigen en door de ingesloten lucht op de oplossing bleef drijven. Van een goede menging was op die wijze niet sprake. Het spec. gew. van benzoëzuur (1.34) is grooter dan dat van de oplossing; bij afwezigheid van lucht moet benzoëzuur dus in de oplossing zinken. Wij besloten nu eerst het kristallijne benzoëzuur in het weerstandsvat te brengen, de lucht er uit te pompen en daarna de verzadigde oplossing bij het zuur toe te laten.

Te dien einde gingen wij als volgt te werk:

De Woulffsche flesch (Fig. 6, blz. 54) werd ontvet met geconcentreerd salpeterzuur en daarna langdurig uitgespoeld. Vóór de proef spoelden wij de flesch om met dubbel gedestilleerd water en droogden haar door doorzuigen van lucht, die verhit was in een buis van moeilijk smeltbaar glas, nadat zwevende deeltjes daaruit met behulp van een wattenprop waren verwijderd.

Het dubbel gedestilleerde water was verkregen door het water eerst langzaam in een zwaar vertind apparaat te destilleeren en dit nog eenmaal te herhalen met gebruikmaking van een zilveren koeler. Dit water werd bij al onze weerstandsmetingen gebruikt, zoowel voor het maken van oplossingen, als voor het uitspoelen van glaswerk.

In de Woulffsche flesch brachten wij op den bodem 2 gram fijndispers benzoëzuur en plaatsten haar vervolgens in de koperen huls in den thermostaat, zóó, dat alleen de halzen boven water uitstaken. Hals B sloten wij met een rubberstop af, terwijl in ieder van de halzen C en D met behulp van doorboorde rubberstoppen, een eenmaal omgebogen buis werd aangebracht. De buis bij C stond door middel van een vacuumslangetje, dat met een klemkraan afgesloten kon worden, in verbinding met een andere, een-



maal omgebogen, buis, die in een kolf met de heldere verzadigde oplossing stond. Deze was bereid door overmaat benzoëzuur een nacht in den thermostaat bij  $25^{\circ}.00$  C. met dubbel gedestilleerd water in goed ontvette en uitgestoomde schudflesschen te schudden. De oplossingen in de schudflesschen persten wij helder over in een droge, ontvette en uitgestoomde Jena-kolf van 1 L. Deze kolf bevond zich ook in den thermostaat, zoodat de oplossing daarin op temperatuur bleef.

De buis bij D stond door een vacuumslang in verbinding met een Cenco-Hyvac-oliepomp.

Nadat de klemkraan bij C gesloten was, kon met pompen begonnen worden. Zoodra het vat leeggepompt was, werd de vacuumslang naar de pomp met een klemkraan afgesloten en de klemkraan bij C geopend. De verzadigde oplossing stroomde nu met kracht in het vat A. Wanneer dit vol was, werd de klemkraan bij C weer gesloten.

Het benzoëzuur bleef thans goed op den bodem van 't vat liggen.

De doorboorde rubberstoppen met de kniebuizen werden nu snel uit de halzen C en D verwijderd. In C plaatsten wij de dompelelectrode E, die met overgebleven verzadigde oplossing afgespoeld, in D den roerder, die met dubbelgedestilleerd water gereinigd en met een schoon doekje gedroogd was.

Wij lieten het geheel gedurende een kwartier de gelegenheid om op temperatuur te komen. Daarna werd de verbinding met de meetinrichting tot stand gebracht en nadat de stand op de meetlat was afgelezen, maakten wij met het roeren een aanvang.

Alle weerstandsmetingen werden bij  $25^{\circ}.00$  C. uitgevoerd. De resultaten er van bespreken wij in het laatste gedeelte van dit Hoofdstuk. Wij maken hier nog eenige opmerkingen.

De roersnelheid was gedurende de proef niet constant. Nadat de concentratie het maximum gepasseerd was, verminderden wij opzettelijk de roersnelheid, die aanvankelijk groot was. Dit geschiedde op grond van de volgende overwegingen: In de vorige Hoofdstukken is gebleken, dat alleen de dispersie bij de concentratieverhooging een rol speelt. In de langzaam wentelende schudflesschen kon de oververzadiging, veroorzaakt door de aanwezige kleine deeltjes, betrekkelijk snel opgeheven worden. Het teveel in de oplossing zette zich af op de grootere deeltjes, die voortdurend met de geheele oplossing in aanraking waren. In de WOULFFsche flesch daarentegen, is de toestand eenigszins anders. Hier liggen



de kristallen in rust op den bodem. Om ze alle op te roeren, moet de spiraalroerder zeer snel draaien. Wij hebben nu gevonden, dat wanneer de concentratie haar maximum gepasseerd was, de oplossing bij snel roeren dagenlang op een hooge concentratie bleef en deze slechts langzaam afnam. De verklaring ervan zochten wij hierin, dat de kristalletjes, wanneer zij krachtig tegen elkaar geslingerd werden, zich wederkeerig afbrokkelden. Er blijven dus altijd kleine deeltjes aanwezig, welke de concentratie op een zekere hoogte houden. Wij lieten nu, nadat de concentratie het maximum, of wat hetzelfde is, de weerstand het minimum eenigen tijd gepasseerd was, den roerder in een veel kalmer tempo draaien. Alleen de kleinste deeltjes bleven nu zweven en gingen langzamerhand in oplossing, terwijl uit de oplossing zich weer benzoëzuur op de kristallen van den bodem afzette. Dit laatste was daaraan merkbaar, dat de kristallen op den bodem samengroeiden tot een koek. Lieten wij den roerder weer sneller draaien, dan brak de kristalkoek langzaam in stukken en werden de kristallen ten slotte opgewerveld. In het begin van de proef gebeurde dit bij snel roeren oogenblikkelijk.

Wij hebben ook nagegaan, of de concentratie snel terugliep, wanneer wij het roeren geheel staakten. Echter ook dan verliep de concentratieverandering langzaam. Vermoedelijk omdat de diffusiesnelheid niet groot was, zoodat de oplossing, die haar teveel aan benzoëzuur aan de kristallen op den bodem had afgestaan, niet snel vervangen werd door de meer geconcentreerde er boven.

#### **B. De concentratie der oplossingen als functie van den weerstand.**

De proeven zijn uitgevoerd met benzoëzuur van KAHLBAUM en wel met twee preparaten, die een verschillende voorbehandeling hadden ondergaan.

- 1e. Benzoëzuur, rechtstreeks uit de voorraadflesch genomen, in een agaten mortier krachtig fijn gewreven.
- 2e. Op de bekende wijze gesublimeerd (zie Hoofdstuk III) benzoëzuur.

Het lag in onze bedoeling om bij het maken van onze schaal benzoëzuur in te wegen met water tot een bepaalde concentratie, van deze oplossing door titreeren van een drietal hoeveelheden de juiste concentratie vast te stellen en tegelijkertijd in het weer-



standsvat den weerstand der ontstane oplossing te bepalen.

Bij het preparaat uit de voorraadflesch stuitte wij op een moeilijkheid. Wij kregen n.l. bij onze voorloopige proeven aanwijzingen, dat dit benzoëzuur een verontreiniging bevatte, die het geleidingsvermogen van de oplossing vergrootte. Wij hebben ons van de aanwezigheid van die verontreiniging overtuigd door het bepalen van het aschgehalte van ons preparaat. Ook was ons opgevallen, dat er na het sublimeren in het bakje R (Fig. 4, blz. 32) een wit aanslag achterbleef, dat niet sublimeerde. Bij analyse van 5 gr. van ons benzoëzuur vonden wij, dat het aschgehalte 0.6 ‰ bedroeg. Het etiket gaf echter aan, dat het aschgehalte slechts 0.005 ‰ zou bedragen. Bij een ander preparaat, eveneens KAHLBAUM „Benzoessäure für calorimetrische Bestimmungen“, bedroeg de sublimatierest van 3 gr. benzoëzuur 3 mgr. en de aschrest na gloeien in een platinakroes 1.5 mgr. Beneden zullen wij aantonen, dat de verontreiniging op het geleidingsvermogen der oplossing inderdaad een duidelijken invloed oefende.

Na hetgeen wij over de verontreiniging te weten gekomen waren, had het voor ons geen zin de schaal op de aangegeven wijze vast te leggen. Immers, bij het inwegen van de oplossingen, welke als schaal dienen, gebruikte men juist zóóveel zuur, als voor de verlangde concentraties noodig is. Bij de eigenlijke proef daarentegen, is, behalve de verzadigde oplossing, die door schudden van overmaat benzoëzuur met water ontstaat, nog 2 gr. „Bodenkörper“ aanwezig. In de hoeveelheid benzoëzuur, die in het tweede geval extra gebruikt wordt, bevindt zich ook een extra hoeveelheid verontreiniging, zoodat er dus in totaal bij de eigenlijke proef een veel grooter bedrag verontreiniging in de onderzochte oplossing aanwezig kan zijn, dan in de oplossing, die als schaal dient. De schaal heeft daardoor haar waarde verloren.

Daar het voor ons toch interessant was het gedrag van een preparaat, rechtstreeks uit de voorraadflesch genomen, na te gaan, hebben wij getracht den invloed der genoemde verontreiniging uit te schakelen.

Bij de daartoe gevolgde methode namen wij in de eerste plaats aan, dat die verontreiniging homogeen over het benzoëzuur verdeeld was; ten tweede, dat zij zeer goed in water oploste. Hebben wij met een organisch of een anorganisch zout te doen, dan is dit zeer waarschijnlijk.

Wij gingen nu als volgt te werk: Wij namen 2 schudflesschen



van 450 cc. inhoud. In iedere flesch brachten wij 4 gr. benzoëzuur en 400 cc. water. Wilden wij de concentratie 0.3390 bereiden, dan schudden wij een nacht bij  $25^{\circ}.00$  C., persten de beide hoeveelheden oplossing helder over in één kolf (1 L. inhoud). De concentratie controleerden wij door een drietal titraties. Wij hadden dus in 800 cc. oplossing de verontreiniging van 8 gr. benzoëzuur. Van deze 800 cc. oplossing brachten wij 500 cc. in het weerstandsvat voor de meting.

Ter bereiding eener oplossing van de concentratie 0.3420 volgden wij allereerst denzelfden weg. Wij bereidden n.l. 800 cc. oplossing met de verontreiniging van 8 gr. benzoëzuur. Die oplossing verdeelden wij over twee schoone droge schudflesschen. De „Bodenkörper”, die voor het maken van de verzadigde oplossing gediend had, werd in een glasfilter overgebracht en goed afgezogen, daarna in een agaten mortier fijngewreven en ten slotte weder toegevoegd aan de twee schudflesschen met de heldere oplossingen. Na een half uur schudden, persten wij de beide oplossingen weer over in één kolf van 1 L. en schudden deze goed, opdat de concentratie homogeen kon worden. Uit de proeven, beschreven in Hoofdstuk VI, weten wij, dat deze concentratie in de buurt van 0.3420 ligt. Met een drietal titraties bepaalden wij thans weer de concentratie. Van de oplossing werden van 500 cc. in de Woulffsche flesch de weerstand gemeten. Wij weten nu welken weerstand een oplossing van de concentratie 0.3390 en die van 0.3420 heeft. De maximum- en de minimum-waarde van den weerstand zijn dus bekend en daarmee de grenzen, waartusschen de weerstand kan veranderen.

De schaal is alleen goed, wanneer de verontreiniging geheel oplost, zoodat er bij het fijnwrijven niet opnieuw verontreiniging vrijkomt. Wij vonden echter een goede overeenkomst tusschen schaal en proef.

Bij de eigenlijke proef gingen wij evenals bij het maken van de schaal als volgt te werk: Wij bereidden dus 800 cc. oplossing van de concentratie 0.3390, die de verontreiniging van 8 gr. benzoëzuur bevatten. De „Bodenkörper” werd op een glasfilter gebracht, goed afgezogen en hiervan 2 gr. flink fijngewreven. Dit poeder bracht men in het droge weerstandsvat, pompte het leeg en liet vervolgens 500 cc. van genoemde oplossing in het vat toe. Met de proef kon dan begonnen worden.

De gevonden schaal geven wij hieronder. Hierin zijn de con-



concentraties gemiddelden van een drietal titraties. Op denzelfden regel staan de daarmee overeenkomende weerstanden.

| Concentratie | Weerstand in $\Omega$ |
|--------------|-----------------------|
| 0.3387 ..... | 591.97                |
| 0.3387 ..... | 591.85                |
| 0.3411 ..... | 590.41                |
| 0.3417 ..... | 589.96                |

De eerste twee waarden zijn die van de normaal verzadigde oplossing. De beide andere zijn verkregen met fijn dispers benzoëzuur. Men heeft het met deze methode niet in de hand juist de concentratie te verkrijgen, die men wenscht. In plaats van de maximum-concentratie 0.3420, vonden wij de getallen 0.3411 en 0.3417. De schaal was echter voor ons doel bruikbaar.

De verontreiniging hindert ons niet bij het gesublimeerde preparaat, daar zij niet mede sublimeert. Wij konden dus bij dit materiaal de gewenschte concentraties maken door directe inweging. Van iedere oplossing, op deze manier bereid, bepaalden wij, door een drietal titraties, de concentratie. Daar het gesublimeerde poeder electrisch geladen was en zeer sterk stooft, konden wij op de ingewogen waarde alleen niet vertrouwen.

De aldus verkregen schaal was de volgende:

| Concentratie | Weerstand in $\Omega$ |
|--------------|-----------------------|
| 0.3380 ..... | 598.51                |
| 0.3390 ..... | 597.63                |
| 0.3400 ..... | 596.77                |
| 0.3407 ..... | 596.13                |
| 0.3421 ..... | 594.81                |

Bij het maken van deze schaal hebben wij kunnen vaststellen, welken invloed de in het benzoëzuur aanwezige verontreiniging op den weerstand heeft. De oplossing van de concentratie 0.3390 had in het vat een weerstand van 597.63  $\Omega$ .

In een bakje bevond zich de sublimatierest van 3 gr. benzoëzuur. Deze rest losten wij in de oplossing uit het weerstandsvat op en goten deze weer in het vat terug. De weerstand was toen van 597.63 tot 595.65  $\Omega$  gedaald.

Met een tweede hoeveelheid verontreiniging, eveneens van 3 gr. benzoëzuur afkomstig, hebben wij met dezelfde oplossing op gelijke



wijze gehandeld. De weerstand liep nu achteruit tot 593.81  $\Omega$ . Men ziet hieruit, dat een verontreiniging, die door titreeren niet aangetoond kon worden, toch op het geleidingsvermogen aanzienlijk invloed oefende.

Een andere bevestiging van den invloed van de verontreiniging krijgen wij, wanneer wij de beide schalen op blz. 63 met elkaar vergelijken. De weerstand bij twee overeenkomstige concentraties, verschilt ongeveer 1 %. Het preparaat uit de voorraadflesch heeft den geringsten weerstand.

### C. Resultaten der weerstandsmetingen.

Deze zijn te vinden in de Tabellen 16 en 17. Hierin zijn aangegeven de weerstanden, die wij telkens na bepaalde roertijden vaststelden. Vóór iedere meting werd aan de massa 5 minuten gelegenheid gegeven om uit te zinken. Alleen de tijden, gedurende welke geroerd werd, staan in deze tabellen opgegeven.

De eerste meting had plaats, nadat wij ons overtuigd hadden, dat de in het weerstandsvat gebrachte verzadigde oplossing en „Bodenkörper”, de temperatuur van den thermostat hadden aangenomen.

Een meting bestond hierin, dat wij bij een zekeren weerstand in den rheostaat den stand op de meetlat bepaalden, welke correspondeerde met het geluidsminimum in de telefoon. Wij konden met deze gegevens den weerstand van het vat met de oplossing berekenen. Zoodra men eenige routine verkregen heeft, behoeft elke meting niet langer dan enkele seconden te duren. De stroomwarmte, die zich gedurende de meting ontwikkelt, is dus niet van beteekenis.

Nadat de eerste meting verricht was, werd 10 minuten snel geroerd, daarna lieten wij de massa 5 minuten uitzinken, bepaalden den stand op de meetlat, roerden daarna weer 10 minuten, lieten weer 5 minuten uitzinken, enz. enz.

Wij gaan nu over tot de bespreking der Tabellen 16 en 17.

In Tabel 16 werd bij de proeven No. 183 en 184 als „Bodenkörper” gebruikt 2 gr. benzoëzuur van „KAHLBAUM”, zonder meer uit de voorraadflesch genomen, dat in een agaten mortier was fijn-gewreven (zie blz. 62).

#### Proef No. 183.

De concentratie, die de verzadigde oplossing had vóór het toevoegen aan den „Bodenkörper”, was 0.3390. De weerstand, voor



TABEL 16.  
Temperatuur 25°.00 C.

| No. 183  |      |                  | No. 184  |      |                  |
|----------|------|------------------|----------|------|------------------|
| Roertijd |      | Weerstand in Ohm | Roertijd |      | Weerstand in Ohm |
| Uren     | Min. |                  | Min.     | Uren |                  |
|          | 0    | 591.47 (0.3394)  |          | 0    | 592.02 (0.3387)  |
|          | 10   | 590.44           |          | 10   | 591.70           |
|          | 20   | 590.11           |          | 20   | 591.44           |
|          | 30   | 590.01           |          | 30   | 591.16           |
|          | 40   | 589.96           |          | 40   | 590.96           |
|          | 50   | 589.85 (0.3419)  |          | 50   | 590.74           |
| 1        | —    | 589.96           | 1        | —    | 590.56           |
| 1        | 10   | 590.06           | 1        | 10   | 590.39 (0.3411)  |
| 1        | 20   | 590.11           | 1        | 20   | 590.47           |
| 1        | 30   | 590.28           | 1        | 30   | 590.64           |
| 1        | 40   | 590.34           | 1        | 40   | 590.74           |
| 1        | 50   | 590.36           | 1        | 50   | 590.87           |
| 2        | —    | 590.43           | 2        | —    | 590.94           |
| 2        | 10   | 590.43           | 2        | 10   | 591.04           |
| 3        | 10   | 590.43           | 2        | 20   | 591.14           |
| 4        | 10   | 590.43           | 2        | 30   | 591.19           |
| 21       | 15   | 590.80           | 2        | 40   | 591.16           |
| 31       | 40   | 590.91           | 21       | 15   | 591.67           |
| 47       | 5    | 591.01           | 28       | 45   | 591.85           |
| 55       | —    | 591.01           | 45       | 15   | 591.85 (0.3387)  |
| 69       | —    | 591.10 (0.3399)  |          |      |                  |

het roeren bepaald, bedroeg 591.47  $\Omega$ . Deze komt, berekend met behulp van de schaal op blz. 63, overeen met een concentratie van 0.3394. De weerstand neemt na 50 minuten roeren af tot 589.85  $\Omega$  (0.3419) en neemt daarna weer toe tot 591.10  $\Omega$  (0.3399) na 69 uur roeren. Na de laatste meting hebben wij eenige hoeveelheden van de oplossing uit het weerstandsvat overgeperst en getitreerd. Wij vonden de concentratie 0.3398, welke goed met de uit de schaal berekende waarde (0.3399) overeenstemt.

De getallen, die zoowel bij de beschrijving der proeven, als in de Tabellen 16 en 17 tusschen haakjes staan, zijn de met behulp van de schaal uit den weerstand berekende concentraties.

Proef 184.

Hier liep de weerstand van 592.02  $\Omega$  (0.3387) achteruit tot

TABEL 17.

Temperatuur 25°.00 C.

| No. 185  |      |                  | No. 191  |      |                  |
|----------|------|------------------|----------|------|------------------|
| Roertijd |      | Weerstand in Ohm | Roertijd |      | Weerstand in Ohm |
| Uren     | Min. |                  | Uren     | Min. |                  |
|          | 0    | 597.46 (0.3392)  |          | 0    | 597.40 (0.3392)  |
|          | 10   | 595.60           |          | 10   | 595.76           |
|          | 20   | 595.17           |          | 20   | 595.44           |
|          | 30   | 595.13 (0.3418)  |          | 30   | 595.16 (0.3418)  |
|          | 40   | 595.24           |          | 40   | 595.24           |
|          | 50   | 595.17           |          | 50   | 595.31           |
| 1        | —    | 595.17           | 1        | —    | 595.37           |
| 1        | 10   | 595.17           | 1        | 10   | 595.44           |
| 1        | 20   | 595.29           | 1        | 20   | 595.51           |
| 1        | 30   | 595.41           | 1        | 30   | 595.57           |
| 1        | 40   | 595.44           | 1        | 40   | 595.60           |
| 1        | 50   | 595.44           | 3        | 40   | 595.76           |
| 2        | —    | 595.54           | 16       | 40   | 596.23           |
| 2        | 10   | 595.54           | 19       | 40   | 596.36           |
| 2        | 20   | 595.54           | 27       | 40   | 596.46           |
| 2        | 30   | 595.54           | 42       | 40   | 596.71           |
| 4        | 30   | 595.60           | 64       | 40   | 596.81           |
| 21       | —    | 596.29           | 69       | 40   | 597.66           |
| 24       | —    | 596.36           | 88       | 40   | 597.54 (0.3391)  |
| 28       | 30   | 596.39           |          |      |                  |
| 45       | —    | 596.50           |          |      |                  |
| 69       | —    | 597.21           |          |      |                  |
| 77       | —    | 597.19           |          |      |                  |
| 92       | 30   | 597.19 (0.3394)  |          |      |                  |



590.39  $\Omega$  (0.3411), daarna weer op tot 591.85  $\Omega$  (0.3387). De concentratie van de oplossing, door titreeren bepaald, was vóór de proef 0.3387, na de proef 0.3392.

Bij No. 183 begonnen wij na 2 uur 20 minuten, bij No. 184 na 2 uur 40 minuten met langzaam roeren.

In Tabel 17 werd bij de proeven No. 185 en No. 191 als „Bodenkörper” 2 gr. op de bekende wijze gesublimeerd (zie Hoofdstuk III) benzoëzuur (KAHLBAUM) gebruikt. Met behulp van de schaal op blz. 63 konden wij de weerstanden weer in concentraties omrekenen.

#### Proef 185.

De weerstand verminderde hier van 597.46  $\Omega$  (0.3392) tot 595.13  $\Omega$  (0.3418) in 30 minuten, liep daarna weer op tot 597.19  $\Omega$  (0.3394). De aanvangsconcentratie was titrimetrisch 0.3390, de eindconcentratie 0.3389 (eveneens titrimetrisch bepaald). Na 2 uur 30 minuten werd het roertempo vertraagd.

#### Proef. No. 191.

Bij deze proef ging de weerstand van 597.40  $\Omega$  (0.3392) tot 595.16  $\Omega$  (0.3418) in 30 minuten, steeg vervolgens in 88 uur en 40 minuten tot 597.54  $\Omega$  (0.3391). Na 1 uur 40 minuten deden wij den roerder langzamer draaien. De beginconcentratie was 0.3388 en na het eindigen 0.3388 (titrimetrisch bepaald).

De resultaten in Tabel 16 en 17 bevestigen volkomen, hetgeen wij vroeger vastgesteld hebben in de Hoofdstukken IV en VI.

## HOOFDSTUK IX.

### Pogingen ter bereiding van benzoëzuur van grooter dispersie.

#### A. Algemeene opmerkingen.

Dat benzoëzuur, wanneer het door wrijven in een agaten mortier fijner verdeeld is, bij 25°.00 C. een toeneming in oplosbaarheid van  $\pm 1\%$  vertoont, is in Hoofdstuk VI (titrimetrische proeven) en VIII (weerstandsmetingen), aangetoond.

Volgens een door WILH. OSTWALD <sup>1)</sup> gevolgde methode hebben wij getracht benzoëzuur in nog fijner verdeling te verkrijgen.

Daarmede wilden wij o.a. controleeren, of de conclusie, door ons in Hoofdstuk VI getrokken, n.l., dat ook bij voortgezette fijne verdeling de tijdelijke oplosbaarheid beneden een zekere grens blijft, juist was.

Wij schudden hiertoe water en benzoëzuur in schudfleschjes met porceleinen kogeltjes. Op deze wijze werd het zuur als in een kogelmolen fijngemalen. Het beeld, dat ons de massa na 24 uur schudden gaf, deed ons alle goeds verwachten. De grove kristallen waren veranderd in een substantie, die er als een pasta uitzag. De oplosbaarheidscijfers, met deze methode verkregen, vermelden wij echter niet, daar hierbij een factor een rol speelde, die ons het trekken van een conclusie onmogelijk maakte.

Er is n.l. onlangs een voorloopige mededeeling verschenen van BRINTZINGER en BEIER <sup>2)</sup>, waarin zij vermeldde, dat de oplosbaarheid van moeilijk oplosbare stoffen, o.a. van salicylzuur, verhoogd wordt door de aanwezigheid van hydrophiele kolloïden of van stoffen, welker oppervlak zeer actief is.

Onze op bovengenoemde wijze bereide oplossingen zagen er na overpersen troebel uit. Dit laat zich hierdoor verklaren, dat de porceleinen kogeltjes elkaar gedurende het schudden afslijpen. Het slijpsel gaat dan ten deele als kolloïd in oplossing.

Teneinde te onderzoeken, of het door BRINTZINGER en BEIER vastgestelde effect ook bij onze bepalingen van invloed kon zijn,

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. 34, 495 (1900).

<sup>2)</sup> Naturwissenschaften 20, 254 (1932).



hebben wij oplosbaarheidsbepalingen uitgevoerd met water, dat 24 uur lang geschud was met goed gereinigde porceleinen kogeltjes. Werd deze troebele vloeistof bij 25°.00 C. met benzoëzuur geschud, dan verkregen wij inderdaad een verhooging van de oplosbaarheid, die bijna even groot was als het effect, verkregen bij bovengenoemde bepalingen.

Teneinde deze moeilijkheid te vermijden, hebben wij benzoëzuur met water en kogeltjes van zuiver muntgoud (doorsnede  $\pm 3$  mm.) geschud.

Ook deze slijpen elkaar af. Het stofgoud, dat hierbij ontstaat, is echter, zooals hieronder zal blijken, niet van invloed op de oplosbaarheid.

### B. Proeven bij 25°.00 C. met gouden kogels.

Deze werden uitgevoerd in schudfleschjes van 50 cc. Het schudden met de gouden kogeltjes geschiedde steeds met 165 stuks hiervan per fleschje.

In Tabel 18 staan vermeld eenige proeven met 2 gr. benzoëzuur als „Bodenkörper”. Het benzoëzuur, dat met water geschud is, levert weer het normale oplosbaarheidscijfer. Dit vonden wij ook bij schudden van benzoëzuur met aftreksel van goud, d.w.z. water, dat 24 uur met goed gereinigde gouden kogeltjes geschud is. Daarentegen was de oplosbaarheid bij aanwezigheid van de gouden kogeltjes met ongeveer 1% verhoogd.

TABEL 18.  
Temperatuur 25°.00 C.

| No. der proef | Opmerkingen                                         | Schudtijd in uren | Concentratie in gr. per 100 gr. water |
|---------------|-----------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|
| 195           | } benzoëzuur geschud met water.                     | 24                | 0.3388                                |
| 196           |                                                     | 48                | 0.3393                                |
| 197           |                                                     | 168               | 0.3388                                |
| 202           | } benzoëzuur geschud met aftreksel van goud.        | 24                | 0.3393                                |
| 203           |                                                     | 24                | 0.3395                                |
| 198           | } benzoëzuur geschud met water en gouden kogeltjes. | 24                | 0.3423                                |
| 208           |                                                     | 24                | 0.3418                                |
|               |                                                     |                   | } gem. 0.3420                         |

Door het varieeren van de hoeveelheid „Bodenkörper” en den schudtijd werd getracht de beste voorwaarde voor het bereiken van de hoogste oplosbaarheid op te sporen.

Uit Tabel 19 blijkt, dat bij een hoeveelheid van 2 gr. benzoëzuur, na 24 uur schudden, reeds de hoogste concentratie bereikt werd. Na een schudtijd van een week vonden wij nog steeds dezelfde concentratie.

Door de aanwezigheid van de gouden kogeltjes, wordt de hoeveelheid fijn dispers benzoëzuur in den „Bodenkörper” op peil gehouden. Daar de vorming van groote kristallen uitgesloten is, blijft de concentratie voortdurend hoog.

Ook bij deze proeven constateerden wij weer, dat de hoogste oplosbaarheid  $(0.3423) \pm 1\%$  boven de normale (0.3390) ligt. Boven deze grens uit te komen, is blijkbaar onmogelijk.

TABEL 19.  
Temperatuur 25°.00 C.

| No. der proef | Hoeveelheid „Bodenkörper” in gr. | Schudtijd in uren | Concentratie in gr. per 100 gr. water |
|---------------|----------------------------------|-------------------|---------------------------------------|
| 204           | 1                                | 24                | 0.3418                                |
| 206           | 1                                | 2 × 24            | 0.3411                                |
| 198           | 2                                | 24                | 0.3423                                |
| 208           | 2                                | 24                | 0.3418                                |
| 199           | 2                                | 2 × 24            | 0.3423                                |
| 211           | 2                                | 7 × 24            | 0.3418                                |
| 212           | 2                                | 7 × 24            | 0.3420                                |
| 209           | 3                                | 24                | 0.3411                                |
| 210           | 3                                | 2 × 24            | 0.3416                                |
| 205           | 4                                | 24                | 0.3413                                |
| 207           | 4                                | 2 × 24            | 0.3402                                |

### C. Invloed van den graad van dispersie op de oplosbaarheid van benzoëzuur bij verschillende temperaturen.

De boven beschreven methode is door ERNST COHEN en THÖNESSEN <sup>1)</sup> toegepast bij het bepalen van de relatieve oplosbaarheids-

<sup>1)</sup> Proc. Acad. Sci. Amsterdam 35, 798 (1932).



verhooging  $\frac{c_2 - c_1}{c_1}$  ( $c_1$  is de normale oplosbaarheid,  $c_2$  de oplosbaarheid van het fijngedispergeerde preparaat) van salicylzuur bij verschillende temperaturen.

Bij gelijke schudintensiteit is, naar hun meening,  $\frac{c_2 - c_1}{c_1}$  alleen afhankelijk van de stabilisatie-snelheid, d.w.z. de snelheid, waarmee de kleinere deeltjes in den „Bodenkörper” zich omzetten in groote.

De schudintensiteit is van verschillende factoren afhankelijk, n.l. van de schudsnelheid, van het aantal en de grootte der gouden kogeltjes, van den vorm van het schudfleschje en van de hoeveelheid van den „Bodenkörper”.

De stabilisatie-snelheid neemt met stijgende temperatuur toe. Bij gelijke schudintensiteit moet  $\frac{c_2 - c_1}{c_1}$  bij hogere temperatuur dus kleiner en ten slotte gelijk aan nul worden.

Dit bleek bij salicylzuur inderdaad het geval te zijn;  $\frac{c_2 - c_1}{c_1}$  nam bij dit zuur van 0°.0 C. af, bij stijgende temperatuur regelmatig af en was bij 75°.0 C. gelijk aan nul geworden.

Teneinde na te gaan of ook bij benzoëzuur de relatieve oplosbaarheidsverhoging met stijgende temperatuur afneemt, hebben wij naast de proeven bij 25°.00 C. (Tabel 18) nog bepalingen uitgevoerd bij 0°.0 C. en 40°.00 C. Bij de twee laatstgenoemde temperaturen werden de proeven onder dezelfde omstandigheden uitgevoerd als bij 25°.00 C., d.w.z. wij schudden gedurende 24 uur met dezelfde snelheid 2 gr. benzoëzuur met water en 165 gouden kogeltjes in schudfleschjes van 50 cc.

De resultaten bij 0°.0 C. verkregen, staan vermeld in Tabel 20. Teneinde vóór de proef een grof dispers preparaat te verkrijgen, werd het benzoëzuur gedurende 48 uur met water bij 50° C. geschud. Nadat de kristallen in een glasfilter afgezogen waren, brachten wij ze, na droging tusschen filtreerpapier, in de schudflesschen (zie Hoofdstuk V, blz. 44).

De cijfers in Tabel 20 doen ongeveer eenzelfde verschil in oplosbaarheid van grof en fijn dispers benzoëzuur zien als wij bij de proeven in Hoofdstuk V (Tabel 11 en 13) waargenomen hebben.

TABEL 20.  
Temperatuur 0°.00 C.

| No. der proef | Opmerkingen                | Schudtijd in uren | Concentratie in gr. per 100 gr. water |
|---------------|----------------------------|-------------------|---------------------------------------|
| 223           | { zonder gouden kogeltjes. | 24                | 0.1564                                |
| 224           |                            | 24                | 0.1562                                |
| 225           | { met gouden kogeltjes.    | 24                | 0.1588                                |
| 226           |                            | 24                | 0.1583                                |
|               |                            |                   | } gem. 0.1585                         |

In Tabel 21 zijn vermeld de resultaten, verkregen bij 40°.00 C. Uit de bepalingen zonder gouden kogeltjes komen wij tot waarde 0.5613 voor de blijvende oplosbaarheid van benzoëzuur bij 40°.00 C. BOURGOIN <sup>1)</sup> en MIYAKE <sup>2)</sup> vonden bij 40° C. resp. de waarden 0.5551 en 0.5611. Dit laatste cijfer stemt overeen met dat van ons.

Tenslotte geven wij in Tabel 22 een samenvatting van de waarden, verkregen met fijn en grof benzoëzuur bij de temperaturen 0°.0 C., 25°.00 C. en 40°.00 C. (Tabel 18, 20 en 21). In de laatste kolom zijn vermeld de relatieve oplosbaarheidsverhoogingen.

TABEL 21.  
Temperatuur 40°.00 C.

| No. der proef | Opmerkingen                | Schudtijd in uren | Concentratie in gr. per 100 gr. water |
|---------------|----------------------------|-------------------|---------------------------------------|
| 227           | { zonder gouden kogeltjes. | 24                | 0.5616                                |
| 228           |                            | 24                | 0.5614                                |
| 229*          |                            | 24                | 0.5611                                |
| 230*          |                            | 24                | 0.5613                                |
| 231           | { met gouden kogeltjes.    | 24                | 0.5622                                |
| 232           |                            | 24                | 0.5613                                |
|               |                            |                   | gem. 0.5613                           |
|               |                            |                   | gem. 0.5617                           |

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (5) 15, 161 (1878); Bull. soc. chim. (2) 31, 53 (1879).

<sup>2)</sup> Memoirs of the College of Engineering, Kyushu Imperial University, Vol. 6, No. 1 (1931).



TABEL 22.

| Temperatuur<br>in C°. | Tijdelijke oplosbaar-<br>heid na 24 uur<br>schudden met<br>gouden kogeltjes | Blijvende oplos-<br>baarheid <sup>1)</sup> | $\frac{c_2 - c_1}{c_1} \cdot 100$ |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------|
| 0.0                   | 0.1585                                                                      | 0.1561                                     | 1.5                               |
| 25.00                 | 0.3420                                                                      | 0.3390                                     | 0.9                               |
| 40.00                 | 0.5617                                                                      | 0.5613                                     | 0.0                               |

Evenals bij salicylzuur neemt dus bij benzoëzuur de invloed van den graad van dispersie op de oplosbaarheid met stijgende temperatuur af. Bij 40°.00 C. is deze invloed verdwenen.

<sup>1)</sup> De waarden voor de blijvende oplosbaarheid bij 25°.00 C. en 0.0 C. zijn ontleend aan Hoofdstuk II en V.

## HOOFDSTUK X.

### Oudere oplosbaarheidsbepalingen van benzoëzuur.

Aan de hand van de door ons gevonden waarden voor de oplosbaarheid bij 25°.00 C. van benzoëzuur willen wij de door vroegere onderzoekers gevonden getallen (zie Tabel 23) aan een beschouwing onderwerpen. Voor de blijvende oplosbaarheid stelden wij vast het cijfer 0.3390 (gr. per 100 gr. water). De hoogste concentratie bij onze bepalingen met fijn dispers benzoëzuur bedroeg bij die temperatuur 0.3426.

Om een vergelijking van onze getallen met die uit de literatuur mogelijk te maken, moesten wij de laatste omrekenen. Voor zoover ze opgegeven waren in grammen of millimolen per Liter, hebben wij bij onze berekening gebruik gemaakt van de door ons gevonden dichtheid van de verzadigde oplossing van benzoëzuur bij 25°.00 C.; deze bedroeg 0.99782 (concentratie 0.3390).

TABEL 23.

Oplosbaarheid van benzoëzuur in water (gr. per 100 gr. water) bij 25°.00 C.

| Naam van den onderzoeker | Literatuur                                                                  | Oplosbaarheid | Opmerkingen                                               |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------------|
| BOURGAIN.                | Ann. chim. phys. (5) 15, 161 (1878);<br>Bull. soc. chim. (2) 31, 53 (1879). | 0.345         | Met een interpolatieformule berekend.                     |
| PAUL.                    | Z. physik. Chem. 14, 105 (1894).                                            | 0.3436        | Direct gevonden.                                          |
| VAUBEL.                  | J. prakt. Chem. (2) 52, 72 (1895).                                          | 0.3           | Direct gevonden.                                          |
| NOYES en CHAPPIN.        | Z. physik. Chem. 27, 267, 442 (1898);<br>J. Am. Chem. Soc. 20, 751 (1898).  | 0.3428        | Direct gevonden.                                          |
| HOFFMANN en LANGBECK.    | Z. physik. Chem. 51, 385 (1905).                                            | 0.3413        | Direct gevonden.                                          |
| GAEDICKE.                | Dissertatie Berlijn (1905).                                                 | 0.3417        | Direct gevonden.                                          |
| KARPLUS.                 | Dissertatie Berlijn (1907).                                                 | 0.3397        | Berekend met den temperatuur-coëff. van de oplosbaarheid. |



TABEL 23 (vervolg).

| Naam van den onderzoeker | Literatuur                                                                               | Oplosbaarheid         | Opmerkingen                        |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| RIKEN.                   | Dissertatie Berlijn (1907).                                                              | 0.3400                | Direct gevonden.                   |
| PHILIP en GARNER.        | J. Chem. Soc. 95, 1466 (1909).                                                           | 0.3400                | Direct gevonden.                   |
| SEIDELL.                 | Hyg. Lab. U. S. Publ. Health and Mar. — Hosp. Serv. Bull. 67, 91 (1910).                 | 0.368                 | Hierover ontbreken bijzonderheden. |
| FREUNDLICH en SEAL.      | Kolloid Z. 11, 257 (1912).                                                               | 0.3435                | Direct gevonden.                   |
| v. EULER en LÖWENHAMN.   | Z. Elektrochem. 22, 199 (1916).                                                          | 0.3437                | Direct gevonden.                   |
| KENDALL en ANDREWS.      | J. Am. Chem. Soc. 43, 1545 (1921).                                                       | 0.3387                | Direct gevonden.                   |
| RØRDAM.                  | Dissertatie Kopenhagen (1925)                                                            | 0.3406                | Direct gevonden.                   |
| LARSSON.                 | Z. anorg. allgem. Chem. 155, 247 (1926).                                                 | 0.3413                | Direct gevonden.                   |
| MIYAKE.                  | Memoirs of the College of Engineering, Kyushu Imperial University, Vol. 6, No. 1 (1931). | 0.3390                | Direct gevonden.                   |
| KILPATRICK en CHASE.     | J. Am. Chem. Soc. 53, 1732 (1931).                                                       | 0.3413 (temp. 25.15°) | Direct gevonden.                   |
| BOSCH.                   | Dissertatie Utrecht (1931).                                                              | 0.3410                | Direct gevonden.                   |

Daar de meeste onderzoekers bij hun bepalingen niet rekening gehouden hebben met den dispersiteitsgraad, kunnen wij verwachten, dat hun uitkomsten schommelen tusschen de beide uiterste waarden, die wij gevonden hebben. Dit is bij het meerendeel ook inderdaad het geval. Enkele onderzoekers vinden echter veel hogere oplosbaarheden. Wij zullen trachten de oorzaak hiervan op te sporen. Hierbij denken wij het eerst aan een chemische verontreiniging. Hoewel PAUL en ook NOYES en CHAPPIN hun benzoëzuur eenige malen omkristalliseeren, blijft het toch mogelijk, dat hun benzoëzuur verontreinigd gebleven is. Een beter oplosbaar organisch zuur, dat met benzoëzuur mengkristallen geeft, laat zich door omkristalliseeren niet verwijderen. Wanneer er bovendien



slechts een klein verschil in moleculairgewicht van de beide zuren bestaat, kan een ingewogen hoeveelheid van een dergelijk benzoëzuur na titreeren het juiste moleculairgewicht opleveren. Zoo gaf ons een onzuiver preparaat, waarvoor wij het juiste moleculairgewicht hadden gevonden, bij  $25^{\circ}.00$  C. als oplosbaarheidscijfers: 0.3462 en 0.3450.

De waarde van BOURGOIN is berekend uit een interpolatieformule, die gebaseerd is op een aantal oplosbaarheidsbepalingen bij verschillende temperaturen. De nauwkeurigheid bij zijn proeven is zeker niet grooter dan 1%, terwijl hij bovendien nog een aantal rekenfouten maakt. Dat zijn waarde van de onze afwijkt, behoeft ons dus niet te verwonderen.

Een veel beteren indruk maakt het werk van PAUL. Over zijn methodiek schrijft hij aldus: „Zu diesem Zwecke beschickte ich Glasflaschen mit Wasser und überschüssiger Säure und liess sie im Thermostaten bei  $25^{\circ}$  so lange rotieren, bis durch Titrieren kleine weitere Aciditätszunahme nachgewiesen werden konnte." Van de door hem gebruikte preparaten zegt hij: „....., wurden die Präparate aus heissem verdünntem Alkohol bzw. Wasser so oft bei stetem Umrühren mit einem Centrifugalrührer mikrokrySTALLINISCH umkrystallisiert, bis nach sorgfältigem Trocknen (bei ca.  $+ 45^{\circ}$ ) zu konstantem Gewicht die Acidität mit der berechneten innerhalb der Fehlergrenzen übereinkam." Hoe groot zijn proeffout was, vermeldt hij echter niet. Hij gebruikt bij het titreeren een barytoplossing, die ongeveer tweemaal zoo geconcentreerd is als de onze. Daar wij uit zijn publicatie bovendien den indruk krijgen, dat hij zijn proeven uitvoerde met ongeveer de helft van de hoeveelheid zuuroplossing, welke wij gebruikten, kunnen wij aannemen, dat de nauwkeurigheid van zijn bepalingen kleiner is dan die van onze titraties. In dit licht bezien is het getal 0.3436, dat hij met fijndispers materiaal vond, verklaarbaar.

Ook de waarde 0.3428 van NOYES en CHAPPIN <sup>1)</sup> is bepaald met fijn verdeeld benzoëzuur. „Da krystallisierte Benzoesäure sich weit langsamer bis zur Sättigung auflöst als pulverisierte, so wurde das Präparat geschmolzen und fein zerrieben." Zij voeren hun bepalingen uit zoowel van de onverzadigde als van de oververzadigde zijde uitgaand. In beide gevallen met fijn gedispergeerd benzoëzuur als „Bodenkörper". De schudtijd bedroeg 16 uur. Het feit, dat ze na

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. 27, 442 (1898).



een dergelijk langen schudtijd een hoge concentratie vinden, is niet bevreemdend. Bij fijngevreven benzoëzuur hebben wij dit verschijnsel ook geconstateerd (zie o.a. Tabel 3, blz. 30). De waarde 0.3428 is het gemiddelde uit een 10-tal bepalingen, die soms 1.5% uiteenloopen. De nauwkeurigheid is dus niet zeer groot.

Over de abnormaal hoge oplosbaarheid 0.368, door SEIDELL bepaald, ontbreken ons helaas nadere gegevens. Waarschijnlijk speelt hier een chemische verontreiniging een rol.

Het getal 0.3435 van FREUNDLICH en SEAL werd verkregen na verscheidene dagen schudden. Zij geven niet bijzonderheden over herkomst en zuiverheid van hun preparaat, ook niet over de proeffout bij hun titraties.

Het zelfde geldt voor de waarde 0.3437 van VON EULER en LÖWENHAMN.

Bij de overige getallen uit Tabel 23, die verkregen zijn bij een schudtijd, langer dan 6 uur, kunnen de verschillen behalve uit de fijne dispersie van den „Bodenkörper”, verklaard worden uit het feit, dat het meerendeel der onderzoekers zich tevreden stelt met een proeffout van 0.5%.

## SAMENVATTING.

De conclusies, waartoe wij op grond van dit onderzoek gekomen zijn, kunnen in het kort als volgt worden samengevat:

1. Benzoëzuur kan, evenals salicylzuur, een tijdelijke en een blijvende oplosbaarheid vertoonen.
2. Het optreden van tijdelijke oplosbaarheden bij benzoëzuur is toe te schrijven aan den graad van dispersie, niet aan polymorphie (Hoofdstuk VI).
3. Er bestaat bij een gegeven temperatuur en druk een bovenste grens der tijdelijke oplosbaarheid, die niet bij toenemende fijnheid van verdeling kan worden overschreden (Hoofdstuk VI en IX).
4. De invloed van den graad van dispersie op de oplosbaarheid van benzoëzuur neemt met stijgende temperatuur af. Bij  $40^{\circ}$  C. is hij verdwenen (Hoofdstuk IX).
5. De in de literatuur voorkomende waarden voor de oplosbaarheid van benzoëzuur bij  $25^{\circ}.00$  C. wijken in vele gevallen zeer belangrijk van de juiste waarde af. Deze afwijkingen vinden veelal hare verklaring in den door ons gevonden invloed der dispersie.
6. Eerst dan mag benzoëzuur als ijkstof in de calorimetrie worden gebruikt, wanneer experimenteel zal zijn bewezen, dat het bij dergelijk onderzoek gebruikte materiaal een verbrandingswarmte heeft, die binnen de fouten der proef gelijk is aan die van het grof disperse zuur.



## STELLINGEN.

---

### I.

Het is niet bewezen, dat de door WILH. OSTWALD bij verschillende zouten vastgestelde oplosbaarheidsverhoogen moeten worden toegeschreven aan een fijne verdeeling van den „Bodenkörper”.

WILH. OSTWALD, Z. physik. Chem. 34, 495 (1900).

### II.

De argumenten, die S. N. BANERJI en S. GHOSH aanvoeren voor het bestaan van het evenwicht: enkelvoudige moleculen  $\rightleftharpoons$  geaggregeerde moleculen  $\rightleftharpoons$  kolloïd in gelatine-oplossingen, zijn niet steekhoudend.

S. N. BANERJI en S. GHOSH, J. Ind. Chem. Soc. 7, 923 (1930).

### III.

Ten onrechte spreekt J. STRAUB van een — nog niet voldoende opgehelderde — directe afhankelijkheid van het vriespunt van de melk van dat van het bloed.

J. STRAUB, Chem. Weekblad 28, 427 (1931).

### IV.

De onderzoeken aan tin, uitgevoerd door G. TAMMANN en medewerkers, zijn aan bedenkingen onderhevig.

G. TAMMANN en K. L. DREYER, Z. anorg. allgem. Chem. 199, 97 (1931).

G. TAMMANN en R. KOHLHAAS, Z. anorg. allgem. Chem. 199, 209 (1931).





## V.

De opvatting van E. WALDSCHMIDT-LEITZ en medewerkers, dat de imino-groep van proline bij clupeïne en salmine eindstandig zou zijn, is onvoldoende gefundeerd.

E. WALDSCHMIDT-LEITZ, F. ZIEGLER, A. SCHÄFFNER  
en L. WEIL, Z. physiol. Chem. 197, 219 (1931).

## VI.

In sommige Koninklijke Besluiten bij de Warenwet is de toelichting tot het soortelijk gewicht voor tweeërlei uitleg vatbaar.

## VII.

De berekening van de oppervlakte-spanning van vaste stoffen in aanraking met haar verzadigde oplossing met behulp van de formule van OSTWALD-FREUNDLICH levert onbetrouwbare resultaten.

FREUNDLICH, Kapillarchemie I (Leipzig 1930), blz. 218.























