



De praktische sublimatietemperatuur

<https://hdl.handle.net/1874/359650>

A. om. 192, 1942.

Fluorene liob
in 1942.

DE PRACTISCHE SUBLIMATIETEMPERATUUR

J. S. N. CRAMER

100

Diss. Utrecht 1942

DE PRACTISCHE SUBLIMATIETEMPERATUUR

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NA-
TUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT
TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN WAAR-
NEMENDEN RECTOR MAGNIFICUS L. VAN
VUUREN, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT
DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS
BESLUIT VAN DE SENAAT DER UNIVERSITEIT
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN
OP MAANDAG 15 JUNI 1942 DES NAMIDDAGS

TE 4 UUR DOOR

JOHANNES STEPHANUS NICOLAAS CRAMER

GEBOREN TE AMSTERDAM

1942

DRUKKERIJ S. W. MELCHIOR TE AMERSFOORT



BOEK- EN KUNSTDRUKKERIJ S. W. MELCHIOR - AMERSFOORT

AAN MIJNE VROUW

Het verschijnen van dit proefschrift is mij een aanleiding, om een woord van dank te richten tot U, Hooggeleerden in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen.

Hooggeleerde De Graaff, Hooggeachte Promotor. Dat gij de taak op U hebt willen nemen, mijn promotor te zijn, stemt mij tot dankbaarheid. Uwe raadgevingen en de vele andere bewijzen van belangstelling in mijn werk, zullen mij steeds met genoegen aan dezen tijd doen terugdenken.

Hooggeleerde Schoorl. Zeer in het bijzonder gaat mijn dank uit tot U, voor alles wat gij mij gegeven hebt, zoowel in den tijd, dat ik dit proefschrift bewerkte als gedurende de jaren, dat ik het voorrecht had bij U assistent te zijn. Zij zullen mij steeds onvergetelijk blijven.

Er rest mij nog, mijn dank uit te spreken aan Noppen, Veldhuysen en het overige personeel van het Pharmaceutisch Laboratorium voor hunne bijdragen tot het slagen van dit proefschrift.

INHOUD

	Blz.
INLEIDING	1
HOOFDSTUK I. Beschrijving van de uitgevoerde sublimatie- proeven	3
Het sublimatieapparaat	3
HOOFDSTUK II. De sublimatiesnelheid en de factoren, waar- door zij wordt beïnvloed	8
A. De sublimatieafstand	8
B. en C. De dampdruk en de temperatuur	9
Kamfer	10
Salicylzuur	14
D. De luchtdruk	18
Kamfer	18
Salicylzuur	24
E. De aard van het oppervlak der stof	25
HOOFDSTUK III. De praktische sublimatietemperatuur . . .	27
HOOFDSTUK IV. Vaststelling van de praktische sublimatie- temperatuur met behulp van de dampdrukbeïnvloeding . . .	31
HOOFDSTUK V. De praktische sublimatietemperatuur van een aantal stoffen	48
Organische stoffen	49
Anorganische stoffen	96
De praktische sublimatietemperatuur en de dampdruk	102
OVERZICHT DER ONDERZOCHE STEFFEN MET HUNNE PRACTISCHE SUBLIMATIETEMPERATUREN	104
TABEL VAN LITERATUURPLAATSEN OVER DE SUBLIMATIE	105
SAMENVATTING	109

INLEIDING

De mate van vluchtigheid van chemische lichamen is een eigenschap, die veelzijdige belangstelling geniet wegens de vele problemen, zoowel theoretische als praktische, die daarmee samenhangen.

Niet het minst vragen de toepassingen de aandacht, die kunnen leiden tot het vinden van scheidings- en zuiveringsmethoden van natuur- en synthetische producten, die op velerlei gebied van belang zijn.

Ook de analytische chemie is geïnteresseerd bij deze toepassingen. Hier immers heeft men dikwijls zeer zuivere, z.g. „analytisch zuivere” stoffen nodig, waarbij voor vaste lichamen de toepassing van sublimatiemethoden het gewenschte effect kan opleveren, namelijk het verkrijgen van een preparaat, dat een hoogere graad van zuiverheid bezit dan het uitgangsmateriaal. Dit is het geval, wanneer de stof verontreinigingen bevat, die bij de gekozen temperatuur, waarbij de sublimatie plaats vindt, niet vluchtig zijn of althans in mindere mate dan de stof zelf, en, indien de stof, die aan de zuivering wordt onderworpen, bij de gekozen temperatuur niet onderhevig is aan ontleding.

Echter is het doel in de analytische chemie niet op de eerste plaats het verkrijgen van zuivere stoffen voor analytisch gebruik, maar vooral bij het onderzoek van mengsels gericht op het scheiden van stoffen, zoodat identificatie kan plaats hebben.

Voor een mengsel van vloeistoffen is hiervoor dikwijls aangegeven de gefractioneerde destillatie, voor een van vaste stoffen de uitschudding met verschillende oplosmiddelen als eerste bewerking¹⁾. Beide methoden zijn echter in vele gevallen niet op te vatten als scheidings- maar als ophoopingsmethoden en dit-zelfde geldt ook voor de stoomdestillatie.

Deze wordt soms met succes toegepast op een mengsel van vaste stoffen, teneinde een gedeeltelijke scheiding te bewerkstelligen. Men maakt hierbij gebruik van de grootere of kleinere dampdruk van de stoffen ongeveer bij het kookpunt van water, waarbij de aanwezigheid van water ook nog invloed kan hebben op de vluchtigheid der stoffen tengevolge van ionisatie, hydratatie of associatie. Beperkt men zich echter niet tot een temperatuur van ongeveer 100 C°, maar kiest men deze zoodanig, dat zij gunstiger ligt ten opzichte van de dampspanningen der te scheiden stoffen, dan zal een grooter effect bereikt

¹⁾ Schoorl. Organische analyse. Deel I, blz. 129 e.v.

kunnen worden dan bij de gewone stoomdestillatie, ofschoon ook dan een absolute scheiding wel tot de uitzonderingen zal behooren.

Voordat men kan overgaan tot de toepassing der sublimatiemethode, is het noodzakelijk, dat de sublimatiesnelheid der te onderzoeken stoffen bekend is bij verschillende temperaturen.

Bij het naslaan van de literatuur over de sublimatie van organische en anorganische stoffen, met het doel de meest geschikte temperatuur te vinden voor deze bewerking, stuit men op moeilijkheden. Van vele stoffen is deze temperatuur niet bekend, van andere zijn de omstandigheden, waaronder de sublimatie plaats vindt, niet voldoende nauwkeurig vermeld. Het is duidelijk dat, wanneer men een bepaalde temperatuur opgeeft als sublimatietemperatuur, er dan rekening moet worden gehouden met de factoren, waarvan de snelheid der vervluchtiging afhankelijk is. Dit nu is door vele onderzoekers te veel over het hoofd gezien, waar nagenoeg geen enkele heeft gelet op de hoeveelheid sublimaat, die het resultaat van de verhitting was. Over het algemeen heeft men genoeg genomen met het aangeven van die temperatuur, waarbij juist een condensaat waarneembaar was, al of niet binnen een bepaalden tijd, hetzij met behulp van microscoop of loupe, hetzij met het ongewapende oog.

Vandaar dan ook, dat men in de verschillende publicaties, voor dezelfde stof, ook al door verschil in apparaat of werkwijze niet dezelfde sublimatietemperatuur vindt opgegeven.

Dit proefschrift is een poging om de omstandigheden vast te stellen, waaronder de sublimatiesnelheid beantwoordt aan het gestelde doel, namelijk het verkrijgen van een geschikte hoeveelheid sublimaat binnen een redelijken tijd en tevens voor verschillende stoffen vergelijkbare sublimatietemperaturen te vinden.

De temperatuur, die bij het onderling vergelijken de beste indruk geeft van de mate van vluchtigheid der verschillende stoffen is wel die, waarbij onder dezelfde omstandigheden ook dezelfde hoeveelheid sublimaat wordt opgevangen, zoodat de bewerkingen, naar aanleiding waarvan in dit proefschrift conclusies worden getrokken, bestaan uit quantitative sublimatieproeven, onder bepaalde, steeds dezelfde omstandigheden.

Door de tijdsomstandigheden (papierbezuiniging) moesten verschillende hoofdstukken uit dit proefschrift worden weggelaten. Zoo is het overzicht van de in de literatuur beschreven sublimatie-apparaten geheel vervallen, evenals de beschrijving der sublimatiere resultaten op het gebied van de plantkunde en simplicia, van levens- en genotmiddelen en van de toxicologie.

Bovendien waren van de vaste, organische en anorganische stoffen de literatuurgegevens verzameld op dit gebied, van welke overzichten slechts de literatuurlijst is overgebleven op blz. 105.

HOOFDSTUK I

BESCHRIJVING VAN DE UITGEVOERDE SUBLIMATIEPROEVEN.

Het apparaat, dat hierbij werd gebruikt.

Van het eigenlijke sublimatietoestel is een afbeelding gegeven in fig. 1. De buitenbuis A heeft een vlakke bodem, bevat onderin de te sublimeren stof en kan aan de vacuumpomp worden aangesloten.

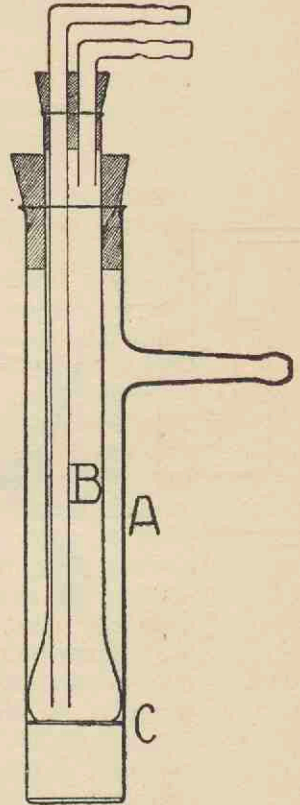
De binnenbuis B wordt inwendig met leidingwater gekoeld. Het geheele apparaat bestaat uit Jenaglas.

Onderaan de vlakgeslepen bodem van B wordt met water of glycerinewater 1 : 1 (dit laatste bij een badtemperatuur $> 120^{\circ} \text{C}$) een rond glaasje C (z.g. dekglasje) aangekleefd, dat dient om het sublimaat op te vangen. De doorsnede van dit glaasje is 25 mm, de dikte 0.6 mm, terwijl de binnendoorsnede van de buitenbuis A 26 mm bedraagt.

Behoudens het verbreedte onderste gedeelte, is de koelbuis B vrij nauw gemaakt, teneinde de invloed van het koude water op de thermostaattemperatuur te verkleinen.

Het toestel wordt voor ongeveer de helft in de thermostaat-vloeistof gedompeld, waardoor de wand van de buitenbuis tusschen den bodem en de ontvanger zich geheel op de temperatuur van de thermostaat bevindt. Hierdoor wordt vermeden, dat er tengevolge van temperatuursverlaging sublimaat op de wand neerslaat. Dit was dan ook bij geen der proeven, die met dit apparaat zijn uitgevoerd, het geval.

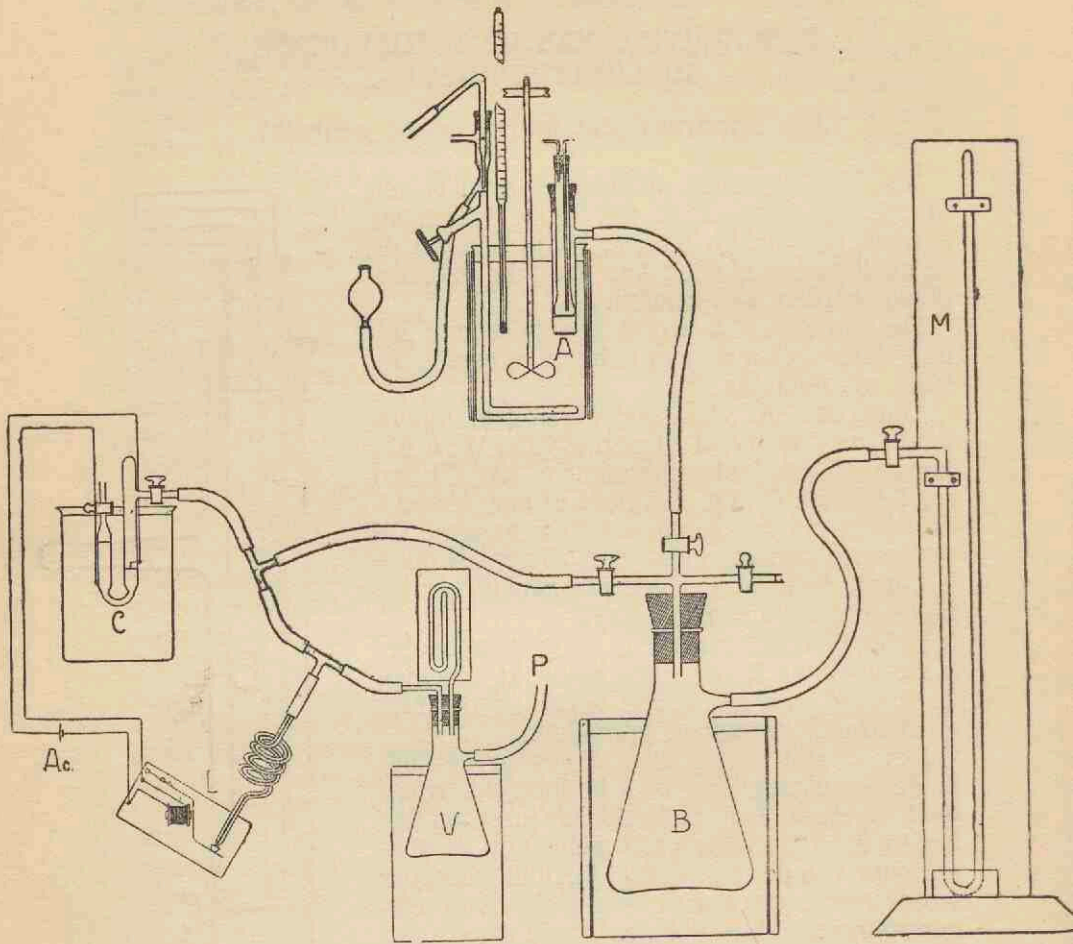
De hoeveelheid stof op den bodem van de buitenbuis is in de meeste gevallen 0.5 gram, van een enkele zeer volumineuze stof 0.4 gram, waardoor de dikte van het laagje op den bodem ± 1 mm wordt na aandrukken met een juist in de buis passende koperen staaf van 550 gram, die voorzien is van een vlakgedraaid ondervlak. De



Figuur 1
Het sublimatietoestel

oppervlakte van de fijngepoederde stof, waarvan de verdamping plaats vindt, is dus glad.

De opstelling van het geheele apparaat ziet men in fig. 2. Het sublimatietoestel is geplaatst in een thermostaat. Hierin be-



Figuur 2
Het sublimatieapparaat

vindt zich een thermoregulator, waarvan het kwikvat spiraalvormig op den bodem ligt, en die voorzien is van een kwikreservoir en een stelschroef. Verder bevindt zich in de thermostaatvloeistof (bij lagere temperaturen, water, bij hoogere, dikke paraffine) een koperen roervin, die vrij heftig roert en een thermometer.

De thermometers hebben een insteeklengte van 15 cm en een verdeelde schaal van 30 cm, die bij elke thermometer 50°C beslaat en in 0.1°C verdeeld is, zoodat met de loupe nog 0.01°C geschat kan worden. Zij werden geijkt door vergelijking met standaardthermometers P. T. R. onder de omstandigheden van de proef.

Het sublimatieapparaat wordt door middel van vacuumslang verbonden met B, een ledige vacuumerlenmeyer van 5 l inhoud, die vier aan- resp. afvoeropeningen bezit, waarvan er drie voorzien zijn van een kraan. Een opening geeft verbinding met een manometer M, de tweede dient om zoo noodig lucht in het apparaat te laten, de derde voert naar het sublimatietoestel en de vierde is verbonden met de manostaat.

De manometer heeft een buisdoorsnede van 1 cm en een papieren schaal. Ze werd geijkt op een standaardmanometer van German n¹⁾. De correctie, die bij een manometerstand van 30 mm + 0.5 mm op aflezing bedroeg, werd bij het aflezen der druk in rekening gebracht. Dit aflezen geschiedde met een loupe.

De manostaat²⁾ bestaat uit twee gedeelten n.l. het contactapparaat C en het lek L.

Het contactapparaat (zie fig. 2 C) wordt gevormd door een U-buis, voorzien van twee ingesmolten platina-oogjes en een zoodanige hoeveelheid kwik, dat, wanneer het omgebogen platina-draadje in het rechterbeen contact maakt met het kwik, het hoogteverschil der kwikoppervlakken in het linker- en rechterbeen en dus ook de druk in het geheele apparaat juist 30 mm bedraagt. (De ruimte in het linkerbeen is luchtledig). Op dit oogenblik wordt de stroom gesloten van een 2-volts accu (Ac), de veer van een elektrische bel wordt aangetrokken door de weekijzeren kern der bobine en de lucht kan toetreden in het apparaat door het nu geopende lek L. Door de drukvermeerdering die hiervan het gevolg is, daalt het kwik in de rechterbuis van het contactapparaat, en het lek sluit zich weer, zoodra het contact tusschen het kwik en het platinadraadje verbroken is. De pomp bij P (een waterstraalluchtpomp) blijft voortdurend in werking en een regelmatig getik elke 10 à 20 seconden van het lek wijst op het goed functioneeren van de manostaat. Het omgebogen gedeelte der U-buis is vernaauwd om de min of meer heftige beweging van het kwik bij een luchtstoot, te verminderen. Het einde van de capillair, waardoor de lucht toetreedt is puntvormig bijgeslepen, welke punt in gesloten toestand rust tegen een stukje rubber met glad oppervlak, dat door middel van lak is vastge-

¹⁾ Germann. J. Amer. Chem. Soc. 36, 2456-62 (1914).

²⁾ Voor een overzicht van de bestaande automatische drukregulatoren zij verwezen naar de publicatie van Huntress en Hershberg, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 144-46 (1933), alwaar 35 literatuurplaatsen worden vermeld.

maakt aan de veer. Door het buisje met kraan aan het linkerbeen, kan kwik worden ingelaten of verwijderd, totdat de juiste hoeveelheid ingebracht is. Dit wordt beoordeeld op de manometer.

Het geheele contactapparaat bevindt zich in een bekeerglas van 2 l inhoud, dat gevuld is met water van kamertemperatuur, hetgeen een voldoende waarborg biedt tegen temperatuurveranderingen van het kwik gedurende de proef (30 minuten). Wanneer de temperatuur van het kwik hoger wordt, dan heeft dit in het geheele apparaat een slechter vacuüm tengevolge.

De vacuumerlenmeyer V is als veiligheid tegen het terugslaan van water tusschen de pomp en het apparaat ingeschakeld en draagt een manometertje ter oriëntering.

Teneinde de luchtstoot te remmen, is de toevoerbuis der lucht (het lek) capillair en bovendien voorzien van een capillair verlengstuk in de vorm van een spiraal, terwijl voor demping van de stooten in het sublimatieapparaat A de luchtbuffer B dient. De ingelaten lucht wordt aldus verdeeld over meer dan 5 l.

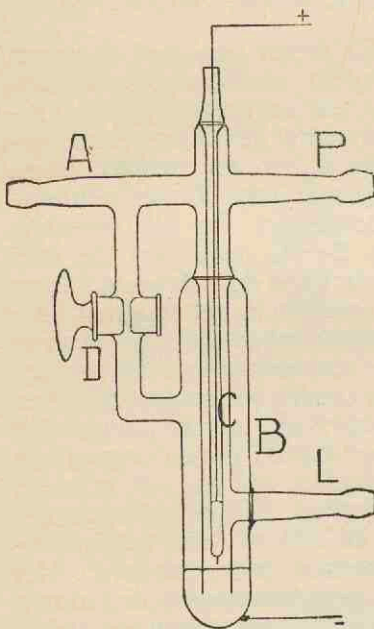
Het resultaat hiervan is, dat op de manometer M nagenoeg geen schommelingen in de druk worden waargenomen, mits men er zorg voor draagt, dat het kwikoppervlak in C zuiver schoon is.

De ledige vacuumerlenmeyers B en V zijn geplaatst in water van kamertemperatuur met het oog op plotselinge temperatuurschommelingen, welke tijdelijk drukveranderingen in het apparaat teweeg zouden brengen.

Het hierboven beschreven contactapparaat is ingesteld op een constante druk van 30 mm en kan bruikbaar gemaakt worden (door verandering van de hoeveelheid kwik) voor drukken van ± 40 mm en lager.

Er worden echter in dit proefschrift ook proeven beschreven, waarbij luchtdrukken werden toegepast varierende van 760 mm tot 16 mm (fig. 6).

Hierbij werd de eenvoudige U-buis vervangen door een contactapparaat, dat op een willekeurige druk ingesteld kan worden. Een afbeelding hiervan vindt men in fig. 3. Het toestelletje wordt in het apparaat geschakeld op de plaats van het contactapparaat C in figuur 2.



Figuur 3

Het contactapparaat der manostaat

U-buis vervangen door een contactapparaat, dat op een willekeurige druk ingesteld kan worden. Een afbeelding hiervan vindt men in fig. 3. Het toestelletje wordt in het apparaat geschakeld op de plaats van het contactapparaat C in figuur 2.

Het bestaat uit een glazen buitenmantel B en een aan de onderzijde open binnenbuis C, die aan elkaar zijn gesmolten. In de binnenbuis bevindt zich een dun buisje, waarin onderaan, in het gesloten einde, een platinadraadje is ingesmolten, dat door middel van een weinig kwik contact maakt met de koperdraad, die de verbinding vormt met de accumulator. Onder in de buitenmantel wordt eveneens kwik gebracht, dat via een platina-oogje en koperdraad in verbinding staat met de tweede pool van de accu.

Het toestelletje, waarvan de totale hoogte 15 cm bedraagt, heeft drie aan- resp. afvoeropeningen, die door middel van vacuumslang worden aangesloten met het sublimatieapparaat (bij A), met de pomp (bij P) en met het lek (bij L).

Links is in een zijbuisje een kraan D aangebracht, die vacuumdicht afsluit. Voor het in gebruik stellen van het apparaat, laat men de pomp bij P met geopende kraan D het geheele apparaat leegpompen tot men op de manometer de verlangde druk waarneemt. Op dit moment wordt de kraan D gesloten, terwijl de pomp in werking blijft. Hierdoor stijgt het kwik in de binnenbuis C tot het contact maakt met het platinadraadje, waardoor het lek geopend wordt en lucht intreedt, totdat het contact kwik-platina weer verbroken is. Ditzelfde herhaalt zich, zoodat men regelmatig elke 10 à 20 seconden een getik hoort van het openen en sluiten van het lek.

Het geheel wordt in water geplaatst van kamertemperatuur, tot boven de kraan, om de lucht in de buitenmantel B vanaf de kraan tot de kwikoppervlakte en het kwik zelf op nagenoeg constante temperatuur te houden.

HOOFDSTUK II

DE SUBLIMATIESNELHEID EN DE FACTOREN, WAARDOOR ZIJ WORDT BEINVLOED.

De factoren, die naar willekeur veranderd kunnen worden en die invloed kunnen uitoefenen op de snelheid van vervluchtigen eener stof, zijn de volgende:

- A. De sublimatieafstand.
- B. De temperatuur.
- C. De dampdruk.
- D. De luchtdruk.
- E. De aard van het oppervlak der stof.

Van deze vijf factoren zijn er twee van elkaar afhankelijk, namelijk de temperatuur en de dampdruk. Dit blijkt uit de formule van Young $\log p = -\frac{0.05223 A}{T} + B$, waarin p is de dampdruk, T de absolute temperatuur en A en B constanten voor een bepaalde stof.

De invloed van deze factoren werd nu achtereenvolgens nagegaan door het uitvoeren van quantitative sublimatieproeven onder verschillende omstandigheden.

A. De sublimatieafstand

Reeds uit de eerste proeven (bij gewone luchtdruk) bleek, dat de dampdruk wel een groote invloed zou hebben en dat de sublimatieafstand veel minder van belang is.

Er werden een drietal stoffen gekozen, die dezelfde dampdruk bezitten bij ongeveer dezelfde temperatuur, namelijk kamfer, naphhtaleen en menthol. Het bleek dat een dampdruk (p) van 5 mm bij een buitendruk van 1 atmosfeer een voldoende oplevering opleverde, zoodat de temperatuur gekozen werd waarbij de drie stoffen deze dampdruk bezitten ¹⁾.

Deze is voor kamfer	72.1° C (vast)
naphhtaleen	73.7° C (vast)
menthol	82.1° C (vloeibaar).

Het sublimatieapparaat werd voorzien van een laagje stof van ± 1 mm, verkregen door 0.5 gram poeder samen te persen, de koelbuis voorzien van een glaasje, vastgeplakt met een druppel

¹⁾ De temperaturen werden berekend uit gegevens in de tabellen van Landolt, Börnstein, Roth.

water en het toestel, na instellen op de gewenschte afstand (10, 20, 30 of 40 mm) in de thermostaat geplaatst.

Na meestal 15 minuten werd in koud water afgekoeld, het glaasje met sublimaat op een horlogeglas gebracht, de druppel water met filtreerpapier verwijderd en het geheel gewogen.

De tijd werd gerekend vanaf het moment, dat het apparaat in de thermostaat was gebracht en vastgezet met een klem. De resultaten en de verschillen die optreden in de hoeveelheid sublimaat tengevolge van variaties in de sublimatieafstand zijn af te lezen in het volgende tabelletje, waarvan de getallen (het aantal mgr) gemiddelden zijn van 3 à 4 sublimatieproeven.

Deze uitkomsten gelden voor gewone luchtdruk, een dampdruk van 5 mm en een sublimatieduur van 15 minuten.

Afstand mm	Kamfer mgr 72.1° C	Δ 1 mm %	Naphtaleen mgr 73.7° C	Δ 1 mm %	Menthol mgr 82.1° C	Δ 1 mm %
10	25.0	0.5	20.6	—	30.7	1.2
20	23.8	0.8	21.0	0.6	27.1	0.6
30	21.8	1.1	19.7	0.2	25.4	0.8
40	19.4		19.3		23.3	

De sublimatieafstand heeft dus wel invloed, maar tusschen 10 en 40 mm is deze toch niet zeer groot. De relatieve fout, die men maakt door een foutieve instelling van 1 mm in de afstand (de kolom Δ 1 mm in bovenstaande tabel) is ongeveer 1%.

Bij het vergelijken van de hoeveelheden sublimaat, die de drie verschillende stoffen opleveren, blijkt, dat deze onderling niet zeer sterk wisselen, zoodat men hieruit de conclusie kan trekken, dat vermoedelijk de grootte van de dampdruk vooral beslissend zal zijn voor de sublimatiesnelheid. Het feit, dat de menthol vloeibaar was tijdens de sublimatieproef zal wel invloed gehad hebben op de grootere hoeveelheid sublimaat.

B en C. De dampdruk en de temperatuur

Het is niet mogelijk de invloed van de dampdruk en van de temperatuur op de sublimatiesnelheid afzonderlijk te bepalen: wanneer men de temperatuur varieert dan verandert ook de dampdruk.

De invloed van deze twee factoren tezamen werd nagegaan door quantitative sublimatieproeven met kamfer en met salicylzuur, eerst bij gewone luchtdruk, later ook met luchtverduunning.

Kamfer

Als temperaturen werden gekozen die, waarbij de dampdruk van de kamfer is

10 mm	(85.5° C)
5 mm	(72.1° C)
2.5 mm	(59.8° C)
1 mm	(44.7° C).

Deze gegevens werden berekend met behulp van de formule $\log p = -\frac{0.05223 A}{T} + B$, waarin de waarden voor de constanten A en B zijn ontleend aan de Internat. critic. Tables (A 53559 B 8.799). Bij de proeven werden de hieronder volgende resultaten verkregen:

- I $p = 10$ mm; temp. 85.5° C; tijd 10 min.; afstand 20 mm; luchtdruk 1 atm.
Hoeveelheid sublimaat in mgr: 33.2; 32.3; 32.2; 32.8; 31.6.
Het gemiddelde is 32.4 mgr in 10 min. of 48.6 mgr in 15 min.
- II $p = 5$ mm; temp. 72.1° C; tijd 15 min.; afstand 20 mm; luchtdruk 1 atm.
Hoeveelheid sublimaat in mgr: 23.5; 23.6; 24.2.
Het gemiddelde is 23.8 mgr in 15 min.
- III $p = 2.5$ mm; temp. 59.8° C; tijd 30 min.; afstand 20 mm; luchtdruk 1 atm.
Hoeveelheid sublimaat in mgr: 21.6; 21.5; 21.2; 21.8.
Het gemiddelde is 21.5 mgr in 30 min. of 10.7⁵ mgr in 15 min.
- IV $p = 1$ mm; temp. 44.7° C; tijd 60 min.; afstand 20 mm; luchtdruk 1 atm.
Hoeveelheid sublimaat in mgr: 14.4; 14.3; 14.6.
Het gemiddelde is 14.4 mgr in 60 min. of 3.6 mgr in 15 min.
- Overzichtelijker is het volgende tabelletje:

No.	p mm	Temp. °C	Subl./15 min. mgr
I	10	85.5	48.6
II	5	72.1	23.8
III	2.5	59.8	10.7 ⁵
IV	1	44.7	3.6

Wordt met deze waarden een curve uitgezet, dan blijkt deze recht te zijn, waaruit volgt, dat voor kamfer de hoeveelheid sublimaat evenredig is met de dampdruk, binnen de onderzochte temperatuur — resp. dampdrukgrenzen, wanneer deze curve door het nulpunt gaat. De vraag of deze evenredigheid ook opgaat bij luchtverduunning werd bevestigend beantwoord door de volgende proeven.

Er werden quantitative sublimaties uitgevoerd met kamfer en met salicylzuur in vacuum en bij verschillende dampdrukken, en de resultaten, (mgr sublimaat, verkregen na 30 minuten) en de gekozen dampdrukken tegen elkaar uitgezet in curven.

De dampdrukken, zoowel bij kamfer als bij salicylzuur, waren wederom 10, 5, $2\frac{1}{2}$ en 1 mm, voor de luchtdrukken werden gekozen 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{10}$ en $\frac{1}{25}$ atmosfeer.

De resultaten werden verzameld in tabellen.

Proeven met kamfer

Dampdruk $p = 1$ mm; temp. 44.7° C; afstand 20 mm				
Luchtdruk mm	Tijd min.	Sublimaat mgr	Luchtdruk mm gemiddeld	Sublimaat mgr/30 min.
760	60	14.4	760	7.2
760	90	21.5		
760	60	14.6		
382.6	120	39.0	381.7	9.7 ⁶
380.9	120	38.8		
191.1	60	16.9	190.7	8.5
190.4	99	28.1		
76.5	30	18.8	76.0	18.9
75.5	35	22.0		
30.8	25	35.3	30.6	41.3
29.7	25	33.1		
31.3	40	54.3		
30.5	30	42.5		

De gegevens in het nu volgende tabelletje werden ontleend aan de tabel op bladz. 20 die reeds tevoren bepaald was. Ze werden afgelezen op de bijbehorende curve.

Dampdruk $p = 2.5$ mm; temp. 59.8° C; afstand 20 mm

Luchtdruk mm	Sublimaat mgr/30 min
760	21.5
380	28.1
190	24.5
76	56.5
30	13 ²

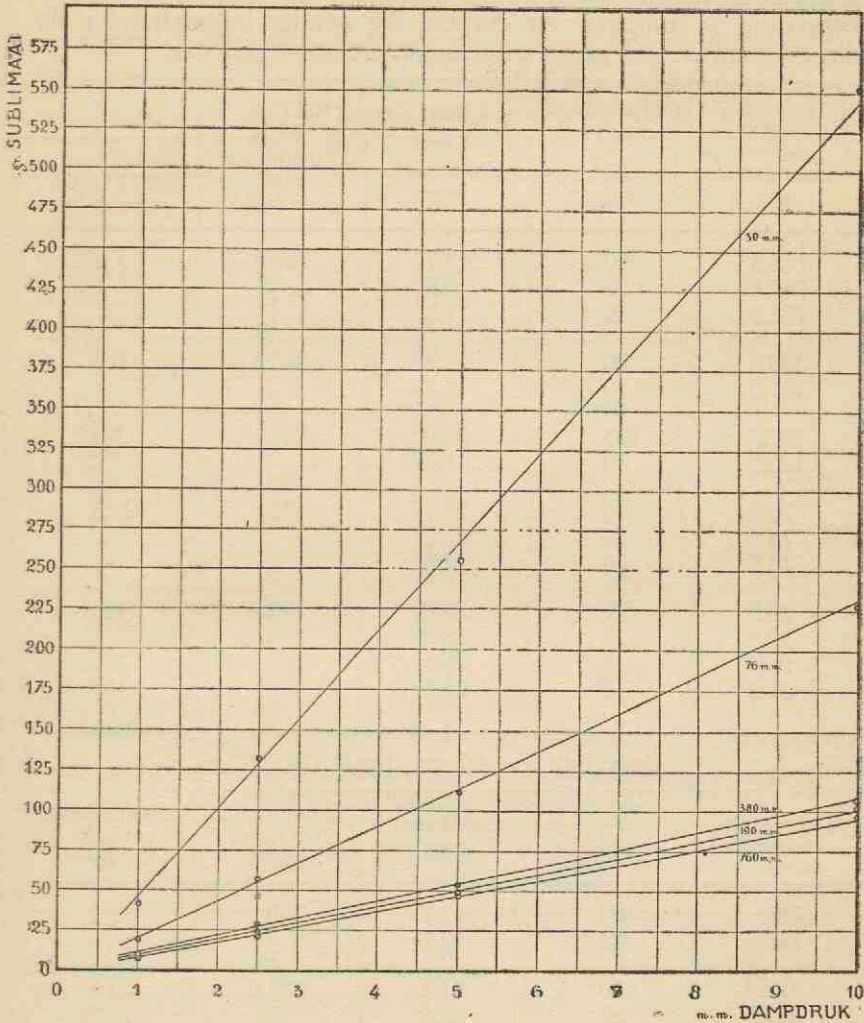
Dampdruk $p = 5$ mm; temp. 72.1°C ; afstand 20 mm

Luchtdruk mm	Tijd min.	Sublimaat mgr	Luchtdruk mm gemiddeld	Sublimaat mgr/30 min. gemiddeld
760	15	23.5	760	47.5
760	15	23.6		
760	15	24.2		
379.3	15	55.4	380.3	54.8
381.2	15	54.2		
190.4	15	24.5	190.6	49.2
190.9	15	24.7		
76.6	10	39.2	76.2	111.8
76.4	10	39.2		
76.4	10	36.3		
76.0	10	36.3		
75.9	10	35.1		
77.2	10	37.4		
30.2	5	41.1	30.2	255.4
30.2	5	40.6		
30.2	5	43.5		
30.2	5	44.4		
30.4	5	43.7		
29.9	5	42.1		

Dampdruk $p = 10$ mm; temp. 85.5°C ; afstand 20 mm

Luchtdruk mm	Tijd min.	Sublimaat mgr	Luchtdruk mm gemiddeld	Sublimaat mgr/30 min. gemiddeld
760	10	33.2	760	97.3
760	10	32.3		
760	10	32.2		
760	10	32.8		
760	10	31.6		
381.4	10	35.1	381.2	106.6
381.0	10	36.4		
381.3	10	35.1		
190.6	10	34.6	190.9	102.0
190.8	10	35.1		
190.7	10	32.9		
191.4	10	33.4		
76.5	5	36.4	76.5	228.3
76.8	5	38.1		
76.3	5	39.2		
76.4	5	38.5		
30.9	5	92.3	30.4	552
30.4	3	53.9		
30.2	3	52.9		
30.5	3	54.1		
30.2	3	56.1		
30.1	3	59.1		

Ook bij deze proeven, uitgevoerd onder verminderde luchtdruk, blijkt evenals bij 1 atmosfeer, dat de uit de resultaten opgestelde curven (fig. 4) recht zijn, waaruit de conclusie getrokken kan worden, dat de hoeveelheid sublimaat in een bepaalden tijd, ofwel de sublimatiesnelheid evenredig is met de dampdruk, wanneer deze curven door het nulpunt der grafiek loopen.



Figuur 4

Kamfer. Het verband tusschen de dampdruk en de hoeveelheid sublimaat bij verschillende uitwendige druk

Sublimatieproeven met salicylzuur

De sublimatieproeven hadden ten doel om uit te maken of met deze stof hetzelfde te bereiken is als met kamfer, bij gewone of lagere luchtdruk namelijk of ook hier de sublimatiesnelheid evenredig is met de dampdruk. Het onderzoek is een herhaling van de zoo juist beschreven proeven met kamfer, maar nu met salicylzuur, terwijl ook weer de gegevens en resultaten werden verenigd in tabellen en curven, die eender ingericht zijn als die bij kamfer. De sublimatieafstand bedraagt 20 mm.

Dampdruk $p = 1$ mm; Temp. 106.7° C				
Luchtdruk mm	Tijd min.	Sublimaat mgr	Luchtdruk mm gemiddeld	Sublimaat mgr/30 min. gemiddeld
762.5	60	13.7	762.5	7.0 ⁵
762.5	30	6.9		
762.5	30	7.4		
380.1	30	8.9	380.8	8.6
381.5	30	8.3		
191.5	105	33.0	191.1	9.3
190.8	60	18.4		
75.7	30	21.7	75.8	22.3
75.9	30	22.2		
75.7	30	22.9		
30.5	15	23.8	30.4	48.6
30.6	15	23.0		
30.4	15	25.6		
30.1	15	24.7		

Dampdruk $p = 2.5$ mm; temp. 120.5° C				
Luchtdruk mm	Tijd min.	Sublimaat mgr	Gemiddelde luchtdruk mm	Gemiddeld subl./30' mgr
749	20	12.9	749	19.2
749	20	12.7		
379.9	30	21.3	381.0	22.2
381.5	30	22.3		
381.6	20	15.3		
190.5	30	29.6	190.2	29.5
190.0	30	29.4		

76.8	15	32.1	76.4	64.6
76.4	15	33.3		
76.1	15	31.5		
30.6	10	48.0	30.3	147.9
30.0	10	50.4		
30.4	10	49.5		

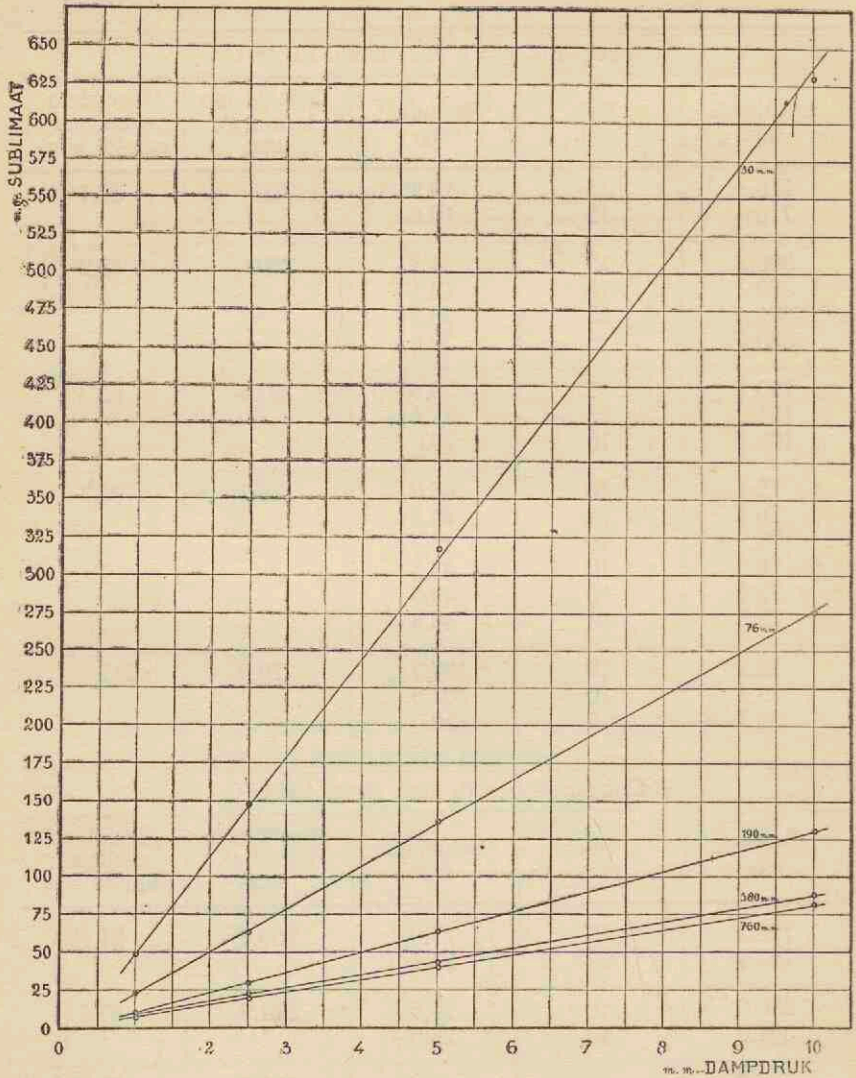
Dampdruk $p = 5$ mm; temp. 131.6° C

Luchtdruk mm	Tijd min.	Sublimaat mgr	Gemiddelde luchtdruk mm	Gemiddeld sublimaat mgr/30 min.
770	15	19.5	770	39.1
770	15	19.6		
380.3	15	21.3	380.6	43.2
380.2	15	19.1		
381.4	15	23.2		
380.4	15	22.8		
190.1	15	33.9	190.6	63.3
191.2	15	31.4		
190.4	15	29.6		
75.7	10	48.0	76.5	136.7
76.3	10	44.6		
75.9	10	47.1		
76.8	10	43.5		
75.6	10	43.5		
76.0	10	46.8		
29.7	10	107.7		
29.4	10	107.5		
30.7	5	50.0		

Dampdruk $p = 10$ mm; temp. 143.4° C

Luchtdruk mm	Tijd min.	Sublimaat mgr	Gemiddelde luchtdruk mm	Gemiddeld sublimaat mgr/30 min.
759.9	10	27.0	759.9	81.1 ⁵
759.9	10	27.1		
380.6	10	29.5	381.8	87.6
381.0	10	28.9		
189.6	10	43.2	189.7	130.8
189.8	10	44.0		

76.2	5	46.4	76.1	275.4
76.1	5	45.4		
29.9	5	103.9	29.9	629
29.8	4	85.0		
29.9	4	82.0		
29.7	4	85.2		



Figuur 5

Salicylzuur. Het verband tusschen de dampdruk en de hoeveelheid sublimaat bij verschillende luchtdrukken

Wanneer met deze resultaten de curven geteekend worden (fig. 5) dan blijkt ook hier, evenals bij kamfer, het rechtlijnig verloop.

De sublimatiesnelheid is dus recht evenredig met de dampdruk, ook bij verminderde luchtdruk.

Beschouwen we de curven (fig. 4 voor kamfer en fig. 5 voor salicylzuur) nader, dan blijkt het dat zij niet uitkomen in het nulpunt maar dat ze, waarschijnlijk tengevolge van de inrichting van het apparaat of de werkwijze, tezamen komen bij een dampdruk van 0.2 mm.

Sublimeert men echter bij deze dampdruk dan blijkt de hoeveelheid sublumaat niet nul te zijn, zoodat geconcludeerd moet worden dat de curven nabij het nulpunt een weinig krom verlopen.

De resultaten, verkregen bij de sublimatieproeven onder 30 mm luchtdruk en bij deze lage dampdrukken zijn de volgende:

Kamfer leverde bij 0.5 mm dampdruk (34.2° C) 16.7 en 16.6 mgr sublumaat en bij 0.2 mm dampdruk (21.3° C) 4.6 en 4.2 mgr, gemiddeld dus 4.4 mgr sublumaat op.

Bij 0.1 mm dampdruk werd geen sublimatieproef uitgevoerd, omdat de bijbehorende temperatuur (12.3° C) te weinig verschilde van die van het koelwater (10 à 11° C).

Dezelfde proeven uitgevoerd met salicylzuur hadden het resultaat dat bij 0.5 mm dampdruk (96.9° C) hoeveelheden sublumaat werden opgevangen van 19.2 en 19.3 mgr, bij 0.2 mm dampdruk (81.7° C) bedroegen deze 4.2 en 4.1 mgr en bij 0.1 mm 2.9 en 2.8 mgr.

Hieruit blijkt dat zelfs bij 0.1 mm dampdruk de hoeveelheid sublumaat nog niet nihil is.

Een gevolg van het feit, dat de curven niet tezamen komen in het nulpunt is, dat de hoeveelheid sublumaat, volgens deze methode bepaald, niet evenredig is met de dampdruk p maar met $p - 0.2$.

Dat dit inderdaad het geval is, blijkt uit de berekening van de verhouding $\frac{a}{p}$ en $\frac{a}{p - 0.2}$ uit de gegevens van de voorafgaande kamfer- en salicylzuur-sublimatieproeven. Hierin stelt a voor de hoeveelheid sublumaat, die op 1 cm² van den ontvanger wordt opgevangen en p de bijbehorende dampdruk.

De resultaten van deze berekeningen vindt men hieronder vermeld en hieruit blijkt dat men inderdaad een meer constant verhoudingsgetal verkrijgt, wanneer in de verhouding $\frac{a}{p}$ de waarde van p vervangen wordt door $p - 0.2$.

Kamfer

Luchtdruk mm	760		380		190		76		30	
Dampdruk mm	$\frac{a}{p}$	$\frac{a}{p-0.2}$	$\frac{a}{p}$	$\frac{a}{p-0.2}$	$\frac{a}{p}$	$\frac{a}{p-0.2}$	$\frac{a}{p}$	$\frac{a}{p-0.2}$	$\frac{a}{p}$	$\frac{a}{p-0.2}$
0.5									6.8	11.3
1	1.5	1.8	2.0	2.5	1.7	2.2	3.9	4.8	8.4	10.5
2.5	1.8	1.9	2.3	2.5	2.0	2.2	4.6	5.0	10.8	11.7
5	1.9	2.0	2.2	2.3	2.0	2.1	4.6	4.8	10.4	10.9
10	2.0	2.0	2.2	2.2	2.1	2.1	4.7	4.8	11.3	11.5

Salicylzuur

Luchtdruk mm	760		380		190		76		30	
Dampdruk mm	$\frac{a}{p}$	$\frac{a}{p-0.2}$	$\frac{a}{p}$	$\frac{a}{p-0.2}$	$\frac{a}{p}$	$\frac{a}{p-0.2}$	$\frac{a}{p}$	$\frac{a}{p-0.2}$	$\frac{a}{p}$	$\frac{a}{p-0.2}$
0.5									7.8	13.0
1	1.4	1.8	1.8	2.2	1.9	2.4	4.6	5.7	9.9	12.4
2.5	1.6	1.7	1.8	2.0	2.4	2.6	5.3	5.7	12.1	13.1
5	1.6	1.7	1.8	1.8	2.6	2.7	5.6	5.8	12.9	13.5
10	1.7	1.7	1.8	1.8	2.7	2.7	5.6	5.7	12.8	13.1

D. Luchtdruk

Bij beschouwing van de resultaten der voorafgaande proeven is reeds op te merken, dat de invloed van de luchtdruk op de sublimatiesnelheid aanmerkelijk is, vooral bij de kleinere drukken.

Bekijkt men een willekeurige proevenreeks, waarbij de dampdruk constant blijft en de luchtdruk daalt van 1 atmosfeer naar $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{10}$ en $\frac{1}{25}$ atmosfeer, dan blijkt dat bij afname van de luchtdruk vanaf 760 mm in het begin de sublimatiesnelheid niet veel toeneemt.

Bereikt men echter drukken van ± 150 mm en kleiner, dan is de toename plotseling veel grooter. Dit wijst op een eigenaardig verloop van de curve, waarin de sublimatiesnelheid en de luchtdruk tegen elkaar zijn uitgezet, namelijk in de hogere drukken kleine, in de lagere groote toename van de sublimatiesnelheid.

Met het doel een goede indruk te verkrijgen van het verloop van deze curve werd van kamfer de sublimatiesnelheid nagegaan bij afnemende luchtdrukken vanaf 760 mm, telkens met ± 50 mm verschil en de verkregen resultaten verzameld in de hieronder volgende tabel.

Voor de dampdruk werd bij deze proeven 2.5 mm gekozen, zoodat de temperatuur constant gehouden werd op 59.8°C .

Bij luchtdrukken grooter dan 200 mm werd bij elke proef gedurende 30 minuten gesublimeerd, bij kleinere drukken een korteren

tijd, omdat dan de hoeveelheid sublimate in 30 minuten zoo groot werd, dat het dreigde van het opvangglasje af te vallen.

Er is bij luchtdrukken van 450 mm en grooter duidelijk op te merken dat er meer neiging bestaat tot de vorming van „vlinderkristallen”, dus van grootere kristallen, die van de ontvanger naar omlaag groeien en die veel meer kans op afvallen geven dan het vaste beslag, dat bij lagere luchtdrukken ontstaat.

De hier volgende cijfers, afkomstig van de kamfersublimaties, gelden alle voor een

temperatuur 59.8° C
dampdruk 2.5 mm
sublimatieafstand 20 mm

Luchtdruk mm	Tijd min.	Sublimate mgr	Gemiddelde luchtdruk mm	Gemiddeld sublimate mgr/30 min.
760	30	21.6	760	21.5
760	30	21.5		
760	30	21.2		
760	30	21.8		
704.9	30	23.5	705.2	23.5
705.0	30	23.5		
705.8	30	23.6		
652.8	30	24.2	652.4	24.2
653.5	30	23.7		
650.9	30	24.6		
601.6	30	24.7	601.2	25.4
600.4	30	25.5		
601.5	30	26.0		
552.1	30	24.9	551.3	25.7
550.7	30	25.5		
550.8	30	26.5		
551.7	30	25.7		
500.5	30	26.6	500.8	26.7
500.9	30	27.0		
501.1	30	26.5		
451.5	30	28.1	451.2	27.9
451.2	30	27.9		
450.8	30	27.7		
410.5	30	27.6	404.5	27.0
401.1	30	26.4		
401.9	30	26.9		

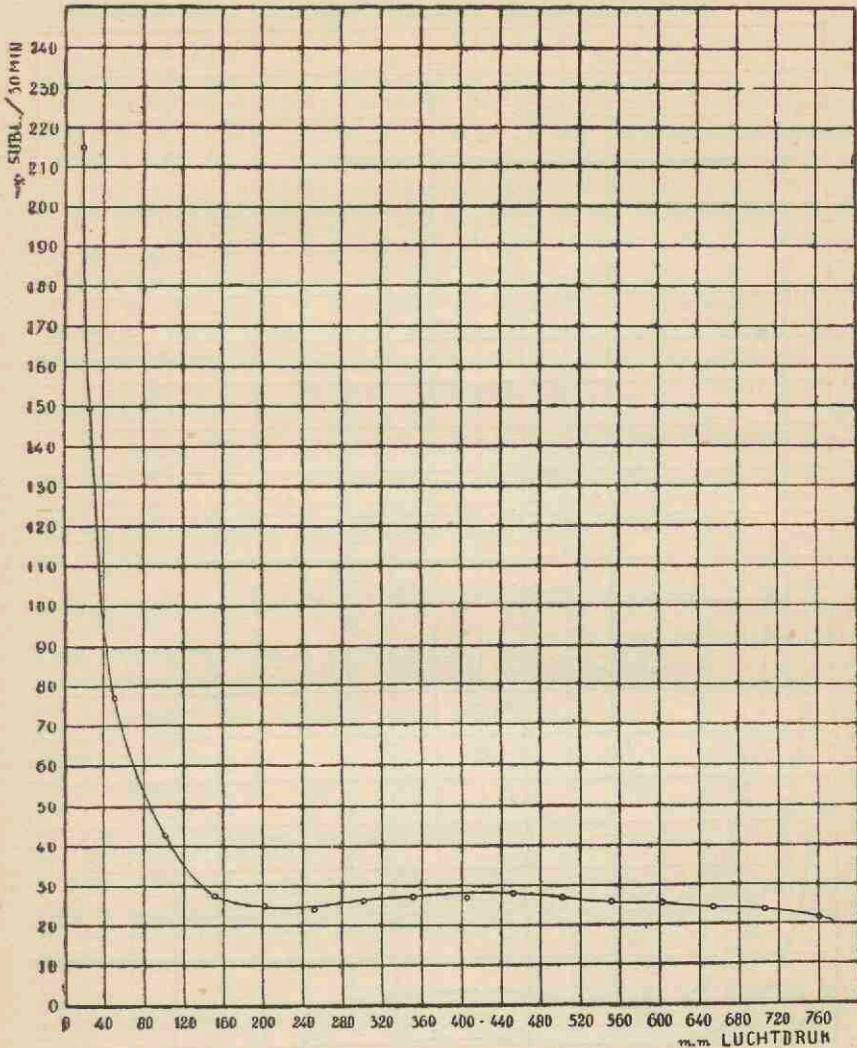
350.9	30	26.9	350.9	27.2
350.4	30	27.6		
351.4	30	27.1		
301.5	30	25.8	300.8	26.1
300.3	30	26.1		
300.7	30	26.3		
250.8	30	23.9	251.0	23.8
250.8	30	23.7		
251.3	30	23.7		
200.6	30	25.0	200.6	25.0
200.8	30	25.0		
200.3	30	25.0		
149.6	15	13.7	150.2	27.4
150.1	20	18.1		
150.8	20	18.3		
99.8	15	21.6	100.4	42.6
100.5	15	22.1		
100.6	15	21.2		
100.5	15	20.3		
50.9	15	37.3	50.6	76.9
50.7	15	38.8		
51.2	15	38.4		
50.0	15	39.3		
25.0	10	50.0	25.3	149.7
25.5	10	49.9		
25.4	10	49.8		
16.8	21	149.5	16.6	215.4
16.3	11	79.9		
16.5	11	77.7		
16.8	10	72.7		

Uit de gegevens der laatste twee kolommen van deze tabel werd een curve samengesteld (fig. 6), die inderdaad dezelfde vorm vertoont als reeds uit de vorige proeven vermoed werd.

Het blijkt uit het verloop van deze curve, dat de sublimatiesnelheid niet sterk wordt beïnvloed door vermindering van luchtdruk tot ongeveer 150 mm. Is de luchtdrukdaling echter grooter, dan vertoont de hoeveelheid sublimaat een sterke stijging.

Een tweede eigenaardigheid, die bij beschouwing van deze curve opvalt is het maximum bij ± 450 mm. Bij afname van de luchtdruk, gerekend vanaf 760 mm, neemt eerst de sublimatiesnelheid een weinig toe tot een druk van 450 mm, gevolgd door

een langzame afname tot ± 250 mm. Daarna blijft deze snelheid ongeveer constant, totdat bij ongeveer 150 mm de sterke stijging begint.

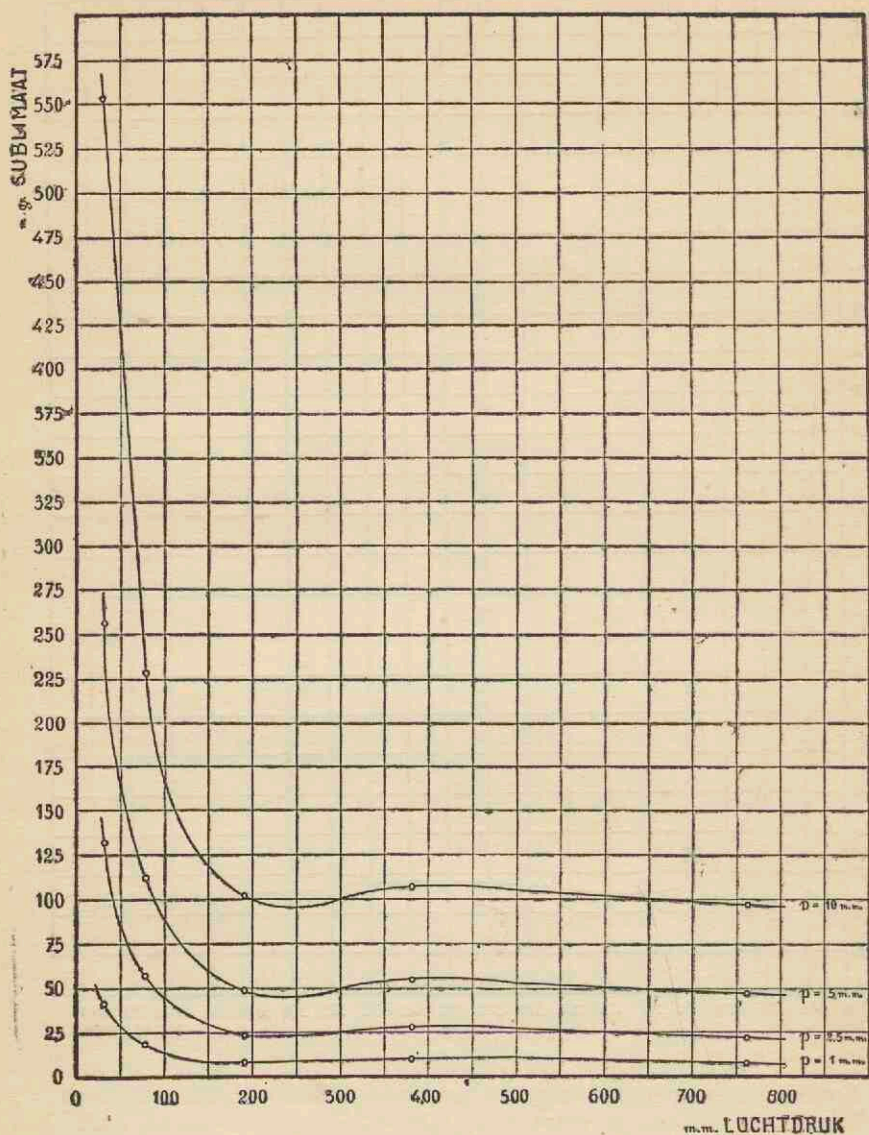


Figuur 6

Kamfer. Het verband tusschen de luchtdruk en de hoeveelheid sublimaat

Tengevolge van het verschil in temperatuur van de verdampende stof en van het sublimaat is het sublimatieverschijnsel niet een gevolg van zuivere diffusie, maar heeft men ook rekening

te houden met een luchtstroom, die opstijgt langs de zijwand en daalt in het midden der sublimatieruimte. Deze luchtstroom kan als transportmiddel dienst doen voor de kamfermoleculen en wel-



Figuur 7
Kamfer. Het verband tusschen sublimatiesnelheid
en luchtdruk bij verschillende dampdrukken

licht zou deze overweging een bijdrage ter verklaring kunnen geven voor het eigenaardige verloop der curve.

Intusschen werd het maximum bij 450 mm luchtdruk in de curve van kamfer, niet opgemerkt bij die van salicylzuur (fig. 8), zoodat dit geen algemeen verschijnsel schijnt te zijn, dat voor iedere stof geldt.

De resultaten uit de proeven met kamfer en met salicylzuur, die op blz. 11 e.v. werden vermeld en die ten doel hadden de invloed van de dampdruk na te gaan, kunnen ook dienst doen om de invloed van de luchtdruk te leeren kennen. Het was daar namelijk de bedoeling, om na te gaan of de sublimatiesnelheid evenredig is met de dampdruk, *ook* bij verschillende luchtverduunningen. De proeven werden aldus uitgevoerd, dat bij elke reeks de dampdruk constant gehouden werd en de luchtdruk gevarieerd. Deze veranderingen komen hierop neer, dat voor elke dampdruk de hoeveelheid sublimaat werd vastgesteld bij vijf punten en wel bij 760 mm, 380 mm, 190 mm, 76 mm en 30 mm luchtdruk.

Uit deze vijf punten kunnen nu met de gevonden hoeveelheden sublimaat curven worden samengesteld, weliswaar niet zoo nauwkeurig als bij de bovenstaande curve voor kamfer (fig. 6) waarvan 17 punten werden vastgelegd, maar die toch voldoende is om een indruk te geven van het verloop.

De curven (fig. 7 en fig. 8) werden geteekend met de volgende gegevens.

Kamfer (de gegevens uitgezet in een grafiek, zie figuur 7).

Dampdruk 1 mm, temperatuur 44.7° C.

Luchtdruk mm	760	381.7	190.7	76.0	30.6
Sublimaat/30 min. mgr	7.2	9.7 ⁵	8.5	18.9	41.3

Dampdruk 2.5 mm, temperatuur 59.8° C.

Luchtdruk mm	760	380	190	76	30
Sublimaat/30 min. mgr	21.7	28.1	24.5	56.5	132

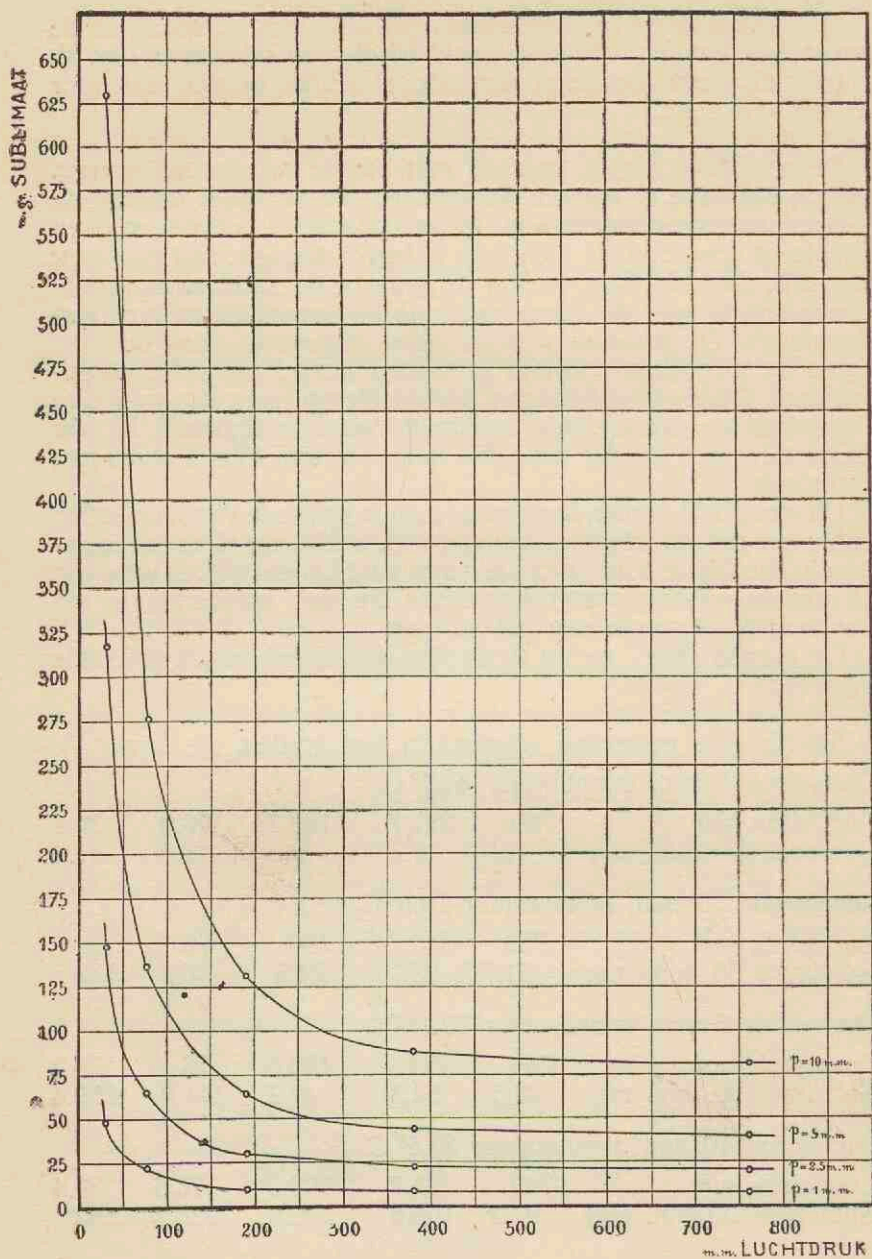
Dampdruk 5 mm, temperatuur 72.1° C.

Luchtdruk mm	760	380.3	190.6	76.2	30.2
Sublimaat/30 min. mgr	47.5	54.8	49.2	111.8	255.4

Dampdruk 10 mm, temperatuur 85.5° C.

Luchtdruk mm	760	381.2	190.9	76.5	30.4
Sublimaat 30/min. mgr	97.3	106.6	102.0	228.3	552

Salicylzuur (de gegevens uitgezet in een grafiek, zie figuur 8).



Figuur 8

Salicylzuur. Het verband tusschen sublimatiesnelheid en luchtdruk bij verschillende dampdrukken

Dampdruk 1 mm, temperatuur 106.7 C.

Luchtdruk mm	762.5	380.8	191.1	75.8	30.4
Sublumaat/30 min. mgr	7.0 ⁵	8.6	9.3	22.3	48.6

Dampdruk 2.5 mm, temperatuur 120.5° C.

Luchtdruk mm	749	381.0	190.2	76.4	30.3
Sublumaat/30 min. mgr	19.2	22.2	29.5	64.6	147.9

Dampdruk 5 mm, temperatuur 131.6° C.

Luchtdruk mm	770	380.6	190.6	76.5	29.9
Sublumaat/30 min. mgr.	39.1	43.2	63.3	136.7	317

Dampdruk 10 mm, temperatuur 143.4° C.

Luchtdruk mm	759.9	381.8	189.7	76.1	29.9
Sublumaat/30 min. mgr	81.1	87.6	130.8	275.4	629

Bij het beschouwen van de curven is, bij salicylzuur, duidelijk te zien, dat de knik in de curve (het punt waarbij de sterke stijging begint) scherper is bij kleinere dampdrukken en vervaagt, wanneer de dampdruk grooter wordt.

E. De aard van het oppervlak van de verdampende stof

Aan den invloed van het verdampende oppervlak wijdt Kempf¹⁾ een hoofdstukje, waarin hij aanraadt de stof in fijngepoederde toestand aan sublimatie te onderwerpen.

De verdampingssnelheid, zoo zegt hij, is bij overigens gelijke omstandigheden recht evenredig met de grootte van het grensvlak tusschen vaste stof en damp.

Wanneer de stof fijngepoederd wordt, neemt het oppervlak sterk toe en is dus de sublimatiesnelheid ook grooter, mits het geheele vergrootte oppervlak ook voor vrije verdamping toegankelijk is.

Daar de voorbereiding van de stof, namelijk het meer of minder fijn poederen, in verband hiermede invloed zou kunnen hebben op de hoeveelheid sublumaat, werden enkele proeven ingesteld, met het doel een indruk te krijgen van de grootte van deze invloed.

Hiertoe werd naphhtaleen gepoederd en afgezift tot voldoende verkregen was van een poeder < B 30, B 20, B 10 en stukjes van 1 à 1½ mm groot.

Het poeder (0.5 gram) werd in het sublimatieapparaat gebracht en op den vlakken bodem aangedrukt met een koperen staaf.

Met een willekeurig fijngepoederd monster naphhtaleen werd bij 50.7° C geconstateerd, dat bij 30 mm luchtdruk en 20 mm sublimatieafstand 49.2 mgr. sublumaat werd verkregen in 30 minuten.

¹⁾ Houben. Die Methoden der organischen Chemie 1925 I 668.

De hoeveelheden die gevonden werden met de poeders van bepaalde korrelgrootte was bij

< B 30	49.6 mgr
B 20	50.6 mgr
B 10	51.8 mgr
stukjes 1 à 1½ mm	48.6 mgr

Deze resultaten zijn gemiddelden van telkens vier sublimaties. Het blijkt dus wel, dat de invloed van de korrelgrootte tusschen deze grenzen slechts van weinig belang is.

Er is zelfs een kleine afname te constateeren bij het fijner worden der poeders, maar de verschillen zijn te klein en de proeven te weinig in aantal om hieruit conclusies te kunnen trekken.

In het vervolg werd als regel aangenomen, dat de stof, vóórdat ze aan sublimatie werd onderworpen in een mortier gewoon, niet extra fijn gepoederd werd. In het sublimatieapparaat werd de poeder vastgestampt tot een laagje van ongeveer 1 mm en werd op de verschillen in sublimatiesnelheid tengevolge van de aard van het verdampende oppervlak niet meer gelet.

HOOFDSTUK III

DE PRACTISCHE SUBLIMATIETEMPERATUUR.

De sublimatietemperatuur is in de literatuur een slecht gedefinieerd punt, die voor een bepaalde stof zeer verschillend wordt opgegeven, dit in tegenstelling met de smelttemperatuur en de kooktemperatuur.

Terwijl deze beide laatste gelden voor den druk van 1 atmosfeer (760 mm) zou men volgens het toestands-(PT-)diagram tot een meer rationeele bepaling der sublimatietemperatuur kunnen komen door als zoodanig de temperatuur te beschouwen, waarbij de vaste stof een dampdruk heeft van 0.001 atmosfeer.

Het bezwaar tegen een dergelijke bepaling is evenwel, dat van slechts weinig stoffen deze temperatuur bekend is, terwijl de metingen van de kleine dampdrukken en bijbehorende temperaturen niet eenvoudig zijn.

Er werd daarom uitgezien naar een meer practische omschrijving van de sublimatietemperatuur, zoodanig dat deze toch evengoed een vergelijking der sublimeerbaarheid van verschillende stoffen mogelijk zou maken.

Nu was bij proeven met een drietal stoffen (kamfer, salicylzuur en naphhtaleen) reeds gebleken, dat de sublimatie-opbrengst practisch evenredig is met den dampdruk der stof en verder zeer afhankelijk van den uitwendigen druk (luchtdruk) althans sterk toenemend met verkleining der luchtdruk beneden 150 mm. Verder bleek bij deze stoffen dat bij gelijken dampdruk en gelijke luchtdruk een ongeveer even groote opbrengst aan sublimaat werd verkregen.

In verband daarmee werd als *practische sublimatie-temperatuur* die temperatuur der stof gekozen, waarbij onder geschikte omstandigheden evenveel sublimaat werd opgevangen.

Deze omstandigheden zijn in het hiervoor beschreven apparaat: luchtdruk van 30 mm (nog geschikt met de waterstraalpomp bereikbaar) afstand ontvangglas tot stof 20 mm (1 mm verschil geeft $\pm 1\%$ verschil in opbrengst) duur der sublimatie 30 min. (waarbij in het algemeen een geschikte hoeveelheid sublimaat).

Wanneer onder deze omstandigheden als eisch gesteld werd, dat een hoeveelheid sublimaat van 10 mgr per cm^2 (dus van 49 mgr op ons ontvangglasje) werd opgevangen, zou de temperatuur waarbij dit plaats vindt, de practische sublimatietemperatuur kunnen heeten.

Deze zou in de plaats komen van de boven omschreven

rationeele sublimatietemperatuur, waarbij dan in plaats van gelijkheid van druk voor de verschillende stoffen, gelijkheid van opbrengst aan sublimaat in denzelfden tijd (dus gelijke sublimatiesnelheid) als eisch wordt gesteld.

Het zal hierna blijken dat deze beide voorgestelde sublimatietemperaturen niet ver uiteenloopen.

De keuze van bovenstaande omschrijving der practische sublimatietemperatuur werd verder beheerscht door den eisch, dat deze bij de organische stoffen niet al te laag en niet al te hoog mag uitvallen.

Indien men bij de bepaling als uitwendige druk den druk van 1 atmosfeer gemakshalve zou handhaven, dan komt bij de meeste organische stoffen de sublimatietemperatuur ongeveer 25°C hooger te liggen en daarmee neemt de kans op ontleding toe. Bovendien sublimeren vele stoffen bij een luchtdruk van boven 450 mm veel grover kristallijn en vallen dan gemakkelijk van het ontvangglasje af.

Indien men daarentegen den luchtdruk sterk verkleinde, bijv. tot 1 mm en verder dezelfde eischen stelde, dan zou de sublimatietemperatuur veel lager gevonden worden, hetwelk van voordeel zou zijn bij gemakkelijk ontleedbare stoffen (vele alkaloiden) maar wat de noodzakelijkheid zou meebrengen om de waterstraalpompe door een oliepompe te vervangen.

Hetgeen men bereikt met de vaststelling van de practische sublimatietemperatuur bij een groot aantal organische stoffen is in de eerste plaats een vergelijking dezer stoffen onderling wat betreft de mogelijkheid hunner sublimatie.

In verband daarmee zal in bepaalde gevallen ook beoordeeld kunnen worden of scheiding van stoffen mogelijk is en onder welke omstandigheden.

De boven gedefinieerde *practische sublimatietemperatuur* kan op verschillende manieren bepaald worden.

In de eerste plaats kan men tastenderwijze te werk gaan en bij eenige, vermoedelijk in de buurt liggende temperaturen in het beschreven sublimatieapparaat de opbrengst aan sublimaat bepalen. Trekt men door de gevonden uitkomsten een curve ten opzichte van de temperaturen, dan kan door interpolatie de temperatuur gevonden worden, waarbij de sublimatieopbrengst 10 mgr per cm^2 bedraagt, dus de practische sublimatietemperatuur, die dan bovendien nog door een bepaling gecontroleerd kan worden.

Deze methode is voor ieder gemakkelijk uitvoerbaar, die zich van het eenvoudige, beschreven sublimatieapparaat met manostat en een temperatuurbad voorziet.

De uitkomst is tot op ongeveer 1°C nauwkeurig.

Van een vrij groot aantal (± 80) stoffen is in dit proefschrift de op deze wijze verkregen uitkomst vermeld.

In de tweede plaats kan de bepaling geschieden door bij één en dezelfde temperatuur, ruw geschat in de buurt van de praktische sublimatietemperatuur gelegen, zoowel de sublimatieopbrengst a als de dampdruk van de stof p te bepalen. Hoewel deze beide bepalingen voldoende zijn, is de uitvoering toch moeilijker dan die van de eerste methode, daar de opstelling voor de bepaling van den dampdruk minder eenvoudig is.

Men verwerkt de gegevens als volgt:

Daar onder overigens gelijke omstandigheden de sublimatieopbrengst evenredig is met den dampdruk der stof, (eigenlijk met $p - 0.2$, zie bladz. 17) berekent men den dampdruk, waarbij de gewenschte hoeveelheid sublimaat (10 mgr per cm^2) ontstaan zal uit de evenredigheid $a : (p - 0.2) = 10 : (p_x - 0.2)$.

Om nu nog te weten bij welke temperatuur de stof dezen dampdruk p_x zal bereiken — en dit is dan de gezochte praktische sublimatietemperatuur — zou men de dampdrukcurve (P-T-curve) van de stof moeten kennen, doch men kan ook met voldoende benadering de dampdrukcurve gebruiken, passend bij het kookpunt van de stof, welke afgeleid is als met die van water (hexaan) overeenstemmende dampdrukcurve volgens de wetten van Dühring (1877) en Ramsay-Sydney Young (1885).

Hierop vindt men hoeveel de temperatuur der stof moet stijgen om van den dampdruk p op den dampdruk p_x te komen. Dit geeft de gezochte praktische sublimatietemperatuur, die dan bovendien nog door een bepaling gecontroleerd moet worden.

In dit proefschrift komen geen bepalingen met deze methode voor.

De derde methode ter bepaling der praktische sublimatietemperatuur is de minst eenvoudige, maar de meest nauwkeurige. Deze geeft de uitkomst op 0.1 à 0.2°C nauwkeurig en werd door mij op een betrekkelijk klein aantal (8) stoffen toegepast. Noodig is daarvoor om bij *twee* temperaturen zoowel sublimatieopbrengst als dampdruk van de stof te bepalen. Men kiest deze twee temperaturen in de buurt van de verwachte praktische sublimatietemperatuur (het mooiste is wel één er onder en één er boven). Zij zijn aangeduid als t_1 en t_2 of in absoluten maat T_1 en T_2 .

De verwerking der zoo verkregen vier gegevens a_1 , a_2 en p_1 , p_2 (bij t_1 , t_2) sluit zich aan bij die der tweede methode. Men verkrijgt evenwel met grooter nauwkeurigheid de uitkomst p_x (dampdruk der stof, waarbij de sublimatieopbrengst 10 mgr per cm^2 is) en eveneens met grooter nauwkeurigheid de temperatuur, waarbij de stof deze p_x bereikt.

Door de bepaling der sublimatieopbrengsten a_1 en a_2 bij de

dampdrukken p_1 en p_2 kan men onafhankelijk van de apparatuurfout den dampdruk berekenen, waarbij de sublimatieopbrengst 10 mgr per cm^2 zal zijn, volgens:

$$(a_2 - a_1) : (p_2 - p_1) = 10 : p_x$$

welke vergelijking enkel steunt op het feit, dat de sublimatieopbrengsten ten opzichte van de dampdrukken der stof als curve een rechte lijn geven.

Is deze dampdruk p_x bekend, dan kan men nu met een grootere nauwkeurigheid de bijbehorende temperatuur bepalen, doordat twee punten van de dampdrukcurve der stof (p_1 bij T_1 en p_2 bij T_2) bekend zijn en daaruit de T_x , behorende bij p_x , gevonden kan worden door interpolatie met de formule van Sydney Young, die in het algemeen de dampdrukcurve beschrijft en luidt:

$$\log p = -\frac{0.05223 A}{T} + B \text{ of anders: } \log p = -\frac{C}{T} + B.$$

Door bekendheid van twee punten der curve kan men de constante B elimineeren en de constante C bepalen, want

$$\log p_2 - \log p_1 = C \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Hieruit volgt de gezochte temperatuur T_x , behorende bij de reeds gevonden dampdruk p_x , want $\log p - \log p_x = C \left(\frac{1}{T_x} - \frac{1}{T} \right)$, waarin p en T (hetzij p_1 en T_1 of p_2 en T_2) bekend zijn en dus T_x als eenige onbekende voorkomt.

Het is natuurlijk verstandig om de verkregen uitkomst nog door een afzonderlijke sublimatieproef te controleeren, maar deze blijkt dan niet meer dan 0.1° à 0.2° C van de berekende temperatuur te verschillen.

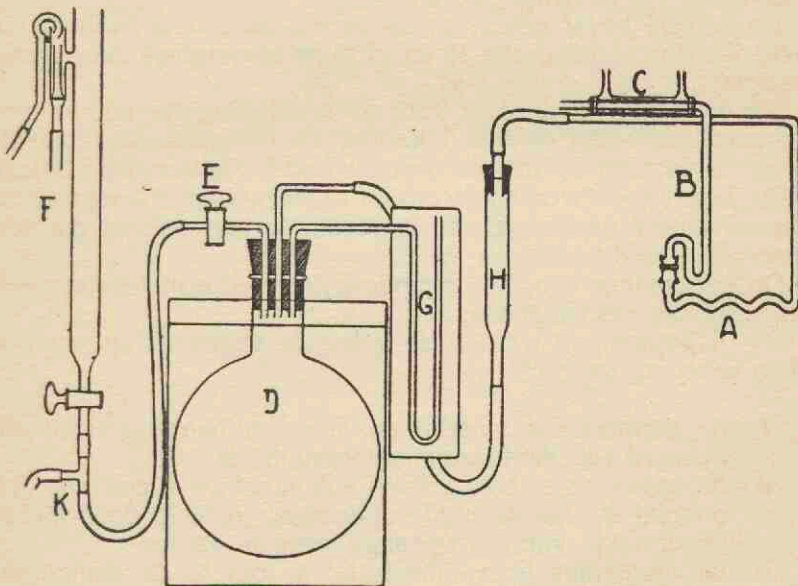
Behalve de gewenschte praktische sublimatietemperatuur, kent men dan ook nog nauwkeurig den bijbehorende dampdruk.

HOOFDSTUK IV

DE VASTSTELLING VAN DE PRACTISCHE SUBLIMATIE- TEMPERATUUR MET BEHULP VAN DE DAMPDRUKBEPALING.

De dampdrukken der stoffen die men moet kennen om de sublimatietemperatuur te kunnen berekenen volgens de tweede of derde methode van het vorige hoofdstuk werden bepaald bij dezelfde temperaturen als waarbij de sublimaties werden uitgevoerd en wel volgens de „meesleepingsmethode”. Deze methode is wel het meest geschikt voor de kleine dampdrukken in de nabijheid van 1 mm, waar het hier om gaat.

Van het apparaat dat hiervoor gebruikt werd vindt men een afbeelding in fig. 9. Ter verklaring van deze teekening diene het volgende: De stof, waarvan de dampdruk moet worden bepaald bevindt zich bij A in een buisje dat eenige golvingen vertoont, waardoor, ook bij een thermostaattemperatuur, waarbij



Figuur 9
Het apparaat voor de bepaling van de dampdruk

de stof vloeibaar is, deze zoo goed mogelijk over het geheele oppervlak der buis verdeeld blijft. Door middel van een slijpstuk, voorzien van klemmetjes wordt de ontvanger B bevestigd aan de verdampingsbuis. Over de buis B wordt, nauw aansluitend een waterkoelertje C aangeschoven.

Het meeste condensaat bevindt zich meestal ter hoogte van dit koelertje, een enkele maal ook in het vertikale gedeelte der ontvanger, waar het terugvallen in de verdampingsbuis wordt verhinderd door het omgebogen gedeelte onderaan.

Het geheel, verdampingsbuis en ontvanger bevinden zich voor ongeveer $\frac{4}{5}$ in de thermostaatvloeistof.

Het doorleiden van lucht wordt bereikt door in de groote kolf D (3,40 resp. 3,81 liter tot de op de hals aangebrachte streep) langzaam de lucht te verdringen door indruppelen van water. De snelheid hiervan wordt geregeld door de kraan E, daarbij geholpen door de constante druk van het invloeiende water, bereikt door de buis F met constant niveau, die naar behoefte hooger of lager gesteld kan worden, in verband met de (kleine) weerstand in het geheele apparaat.

Daar de temperatuur en de druk der doorgeleide lucht bekend moeten zijn voor de berekening, is de kolf geplaatst in water van kamertemperatuur, waarvan de temperatuur bij elke bepaling wordt opgenomen, en voorzien van een manometertje G met water als aanwijsvloeistof.

De buis H bevat gekorrelde chloorcalcium zoodat de lucht, die over de stof strijkt droog is en er in de opvangbuis geen water neerslaat.

De aftakking bij K dient voor de aansluiting van een tweede apparaat, dat juist zoo is ingericht als bovenstaande, met als eenigste verschil de grootte van de kolf D (3,40 resp. 3,81 liter).

De bepalingen werden steeds in duplo gelijktijdig verricht en zowel de verdampte als de opgevangen hoeveelheid der stof gewogen.

De berekening van den dampdruk geschiedde met de hoeveelheid stof die verdampt was.

Bij de bepalingen werden de volgende gegevens opgenomen of in rekening gebracht.

- t de temperatuur waarbij de dampdrubbepaling werd uitgevoerd (de thermostaatteratuur) in °C.
- a de opgevangen hoeveelheid sublimaats op 1 cm² van den ontvanger, dus de totale opbrengst, gedeeld door 4,9 (de oppervlakte van het opvangglaasje is 4,9 cm²).
- b de verdampte hoeveelheid stof in mgr bij de dampdrubbepaling.
- c de opgevangen hoeveelheid stof in mgr bij de dampdrubbepaling.

t_1 de temperatuur der doorgeleide lucht (opgenomen in het water, waarin de kolven geplaatst waren) in °C.

p_w de waterdampdruk bij de temperatuur t_1 in mm kwikdruk.

t_k de temperatuur van het koelwater (opgenomen in de uitvloeiende waterstroom) in °C.

B de barometerstand in mm kwik.

V_o het volume der doorgeleide lucht, droog en omgerekend tot 0° C en 760 mm kwikdruk, in liters.

V de snelheid van het doorleiden der lucht in min. per liter.

p_t de dampdruk van de stof bij t° C, als resultaat der bepaling, in mm kwikdruk.

V_o wordt gevonden door het volume bij 20° C tot de streep om te rekenen op 0° C en 760 mm druk:

$$3,40 \text{ resp. } 3,81 \times \frac{273}{273 + t_1} \times \frac{B}{760} \times \frac{B - p_w}{760}.$$

De factor $\frac{B - p_w}{760}$ moet worden toegevoegd, omdat de tusschengeschakelde chloorcalciumbuis de aanwezige waterdamp wegneemt en deze in het volume dus niet meer meetelt.

p_t wordt berekend met behulp van de vergelijking:

$$\frac{p_t}{760} \times V_o = \frac{b}{M} \times 22,4,$$

waarin M voorstelt het moleculairgewicht van de stof en V_o is uitgedrukt in cm^3 .

Volgens deze methode werd met een achttal stoffen de bepaling van de praktische sublimatietemperatuur doorgevoerd, van welk onderzoek de gegevens en resultaten hieronder worden weergegeven.

Kamfer smp. 177,5° C; 171-172° (synth.)

Uit de verschillende dampdrukbepalingen ontstond de volgende tabel.

t° C	40.0	49.0	45.9		46.7	
b	19.7	37.2	28.8	30.4	29.3	31.9
c	16.6	30.5	25.4	26.7	24.8	26.7
t ₁	16	16.5	17	16.5	18.5	18.5
p _w	13.6	14	14.5	14	16	16
t _k	13	14	12	12	12.5	12.5
B	762.1	760.2	755.5	755.5	755.0	755.0
V _o	3.174	3.147	3.028	3.505	3.097	3.470
V	—	57	38	25	37	38
p _t	0.69	1.32	1.06	0.97	1.06	1.03

De bepalingen van de hoeveelheid sublimaat bij dezelfde temperaturen als waarbij de dampdrukbepalingen werden verricht, leverden de volgende resultaten op.

Temperatuur 40.0° C.

Luchtdruk 29.1 mm: 32.2; 33.7; 36.1; 33.0 mgr sublimaat.

" 29.0 " : 31.8; 31.0; 31.7; 30.9 " "

" 31.1 " : 30.3; 29.8; 30.1; 29.9 " "

" 29.9 " : 29.8; 30.4; 29.0; 30.6 " "

Het gemiddelde van alle bepalingen is 31.3 mgr sublimaat bij 29.8 mm luchtdruk.

Temperatuur 49.0° C.

Luchtdruk 30.4 mm: 58.0; 60.2; 56.2; 60.1 mgr sublimaat.

" 29.5 " : 62.5; 63.0; 57.4; 62.7 " "

Het gemiddelde is 60.0 mgr sublimaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De praktische sublimatietemperatuur en de bijbehorende dampdruk werden berekend uit de volgende gegevens:

$$\begin{array}{lll}
 t_1 & 49.0 & p_1 & 1.32 & a_1 & 12.25 \\
 t_2 & 40.0 & p_2 & 0.69 & a_2 & 6.39
 \end{array}$$

De berekening leverde een temperatuur op van 46.1° C en een dampdruk van 1.08 mm.

De juistheid der berekening werd gecontroleerd door de bepaling uit te voeren bij enkele temperaturen in de buurt van de berekende.

Temperatuur 45.9° C.

Luchtdruk 30.5 mm: 46.3; 47.9; 45.0; 47.1 mgr sublimaat.

„ 30.4 „ 47.8; 46.3; 43.8; 47.4 „

Het gemiddelde is 46.4 mgr sublimaat bij 30.4⁵ mm luchtdruk.

Temperatuur 45.7° C.

Luchtdruk 29.9 mm: 50.0; 52.2; 48.5; 52.1 mgr sublimaat.

Het gemiddelde is 50.7 mgr sublimaat bij 29.9 mm luchtdruk.

Temperatuur 46.4° C.

Luchtdruk 30.8 mm: 47.7; 48.1; 46.3; 48.6 mgr sublimaat.

Het gemiddelde is 47.7 mgr sublimaat bij 30.8 mm luchtdruk.

Worden de resultaten van deze bepalingen verzameld en overzichtelijk bij elkaar gezet, dan ontstaat het volgende tabelletje (de hoeveelheden sublimaat zijn hierin gecorrigeerd voor de afwijking van de luchtdruk van 30.0 mm met de factor 3.3% voor elke mm verschil, een factor waarvan de waarde later gemotiveerd zal worden).

Temp. ° C	Sublimaat mgr/30 min.	Dampdruk mm
40.0	31.1	0.69
45.9	47.1	1.02
46.4	49.0	—
46.7	50.5	1.04 ⁵
49.0	60.0	1.18

Uit dit overzicht blijkt dat de praktische sublimatietemperatuur voor kamfer 46.4° C is.

De hierbij behorende dampdruk is 1.03 mm.

Naphtaleen smp. 80.1° C.

De proeven werden uitgevoerd bij 45.2° C en 55.0° C, zowel sublimatie als dampdrukbepaling. Uit de verkregen cijfers werd de praktische sublimatietemperatuur en de bijbehorende dampdruk berekend en door proeven gecontroleerd of deze juist waren.

De naphtaleen, waarmede de proeven werden uitgevoerd, was een tweemaal uit verdunde alcohol omgekristalliseerd preparaat „Naphtalin alc. dep. pro uso interno O.P.G.” en vertoonde het goede smeltpunt en kookpunt.

Temperatuur 45.2° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 30.2 mm: 28.7; 28.8; 28.6 mgr sublimaat.

Het gemiddelde is 28.7 mgr sublimaat bij 30.2 mm luchtdruk.

De dampdrukbeplating.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	ρ_t
Apparaat 1	13.0	10.8	18.5	16	13	760.4	3.118	43	0.55
" 2	13.3	12.2	18.5	16	13	760.4	3.493	26	0.51

Temperatuur 55.0° C.

De hoeveelheid sublumaat.

Luchtdruk 28.7 mm: 77.5; 79.0 mgr sublumaat.

30.8 " : 71.6; 70.1; 70.2; 70.5 mgr sublumaat.

Het " gemiddelde bij een luchtdruk van 28.7 mm is 78.2 mgr, bij 30.8 mm is 70.6 mgr, waaruit volgt een verschil van 3.62 mgr voor de invloed van 1 mm luchtdrukverschil en een resultaat van 73.5 mgr sublumaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbeplating.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	ρ_t
Apparaat 1	29.0	28.2	20	17.5	14	760.4	3.096	31	1.25
" 2	32.8	31.6	20	17.5	14	760.4	3.391	30	1.29

De praktische sublimatietemperatuur en de bijbehorende dampdruk werden berekend uit de volgende gegevens:

t_1 55.0 p_1 1.27 a_1 15.0

t_2 45.2 p_2 0.53 a_2 5.85

De berekening leverde een temperatuur op van 50.7° C en een dampdruk van 0.86 mm.

De juistheid van deze cijfers werd gecontroleerd door de volgende proeven.

Temperatuur 50.7° C.

De hoeveelheid sublumaat.

Luchtdruk 29.5 mm: 50.4; 51.2; 51.5 mgr sublumaat.

Het gemiddelde is 51.0 mgr sublumaat bij 29.5 mm luchtdruk of, gecorrigeerd als boven 49.2 mgr sublumaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbeplating.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	ρ_t
Apparaat 1	21.5	20.7	21.5	19.2	15	760.9	3.077	—	0.93

Zooals uit deze bepalingen blijkt is de berekening der gezochte temperatuur juist, terwijl de gevonden dampdruk 0.07 mm hooger is dan de berekende.

De praktische sublimatietemperatuur van naphtaleen is 50.7° C en de bijbehorende dampdruk 0.9 mm.

Menthol smp. 42° C

Sublimaties en dampdrukbeplatingen werden uitgevoerd bij 49.9° C en 64.6° C, uit de resultaten de praktische sublimatietemperatuur en de bijbehorende dampdruk berekend en gecontroleerd of deze juist waren.

Het preparaat menthol, waarmede de proeven werden uitgevoerd was bereid uit „menthol recryst. O.P.G.” door gefractioneerde destillatie, waarbij na een voorloop van 20% de rest werd overgehaald bij 214.7 – 215° C (bar.stand 758 mm).

Temperatuur 49.9° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 29.4 mm: 28.0; 28.3; 28.3; 28.4 mgr sublimaat.

34.1 „ : 24.1; 24.1; 24.6; 24.4 „

Het gemiddelde bij een luchtdruk van 29.4 mm is 28.2⁵ mgr, bij 34.1 mm is 24.3 mgr, waaruit volgt een verschil van 0.84 mgr sublimaat voor de invloed van 1 mm luchtdrukverschil en een resultaat van 27.7⁵ mgr sublimaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbeplating.

	b	c	t ₁	p _w	t _k	B	V _o	V	p _t
Apparaat 1	12.2	11.6	20	17.5	14.5	773.4	3.150	25	0.42
„ 2	14.2	13.1	20	17.5	14.5	773.4	3.530	21	0.44

Temperatuur 64.6° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 29.6 mm: 89.3; 90.8; 91.7; 90.1 mgr sublimaat.

34.8 „ : 77.8; 79.8; 80.1; 76.2 „

Het gemiddelde bij een luchtdruk van 29.6 mm is 90.5 mgr sublimaat, bij 34.8 mm is 78.5 mgr, waaruit volgt een $\Delta_{1\text{ mm}}$ van 2.31 mgr en een resultaat van 89.6 mgr sublimaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbeplating.

	b	c	t ₁	p _w	t _k	B	V _o	V	p _t
Apparaat 1	39.2	37.0	19	16.5	14.5	772.5	3.161	26.5	1.35
„ 2	43.5	42.3	19	16.5	14.5	772.5	3.542	24	1.34

De praktische sublimatietemperatuur en de bijbehorende dampdruk werden berekend uit de volgende gegevens:

t₁ 64.6 p₁ 1.346 a₁ 18.28
t₂ 49.9 p₂ 0.431 a₂ 5.76

De berekening leverde een temperatuur op van 56.7° C en een dampdruk van 0.74 mm. De juistheid van deze cijfers werd gecontroleerd door de volgende proeven.

Temperatuur 56.7° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 30.2 mm: 47.9; 46.8; 47.2 mgr sublimaat.

Het gemiddelde is 47.3 mgr sublimaat bij 30.2 mm luchtdruk.

De dampdrukbeplating.

	b	c	t ₁	p _w	t _k	B	V _o	V	p _t
Apparaat 2	24.2	23.9	21	18.5	14	771.2	3.503	25	0.75

De opbrengst aan sublumaat is te laag, zoodat de proeven herhaald werden bij 57.1° C.

Temperatuur 57.1° C.

De hoeveelheid sublumaat.

Luchtdruk 30.2 mm: 50.3; 48.4; 48.3 mgr sublumaat.

" 33.3 " : 44.4; 43.2; 44.2 "

Het gemiddelde bij 30.2 mm luchtdruk is 49.0 mgr; bij 33.3 mm is 43.0 mgr sublumaat, waaruit volgt een $\Delta_{1\text{ mm}}$ van 1.94 mgr en een resultaat van 49.4 mgr sublumaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbepaling.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	ρ_t
Apparaat 1	22.5	20.6	22.5	20.4	14.5	770.3	3.099	31	0.79
" 2	23.9	22.6	21.5	19.2	14.5	770.3	3.488	27.5	0.75

Zooals uit de bovenstaande bepalingen volgt, is de praktische sublimatietemperatuur van menthol 57.0° C, terwijl de bijbehorende dampdruk 0.75 mm bedraagt.

Thymol smp. 49.6° C.

Zowel de sublimatieproeven als de dampdrukbepalingen werden uitgevoerd bij 55.6° C en 64.9° C. De inrichting der proeven, berekening en contrôle geschiedde als bij de voorafgaande stoffen.

De thymol, waarmede de proeven werden uitgevoerd, was gezuiverd door gefractioneerde destillatie van een preparaat, dat een smeltpunt vertoonde van 49.4° C. Uit 50 gr stof werd 30 gr middenfractie opgevangen van een kookpunt 232.5—232.6° C (bar. stand 765.3 mm). Het smeltpunt hiervan bedroeg, evenals van de oorspronkelijke stof, 49.4° C.

Temperatuur 55.6° C.

De hoeveelheid sublumaat.

Luchtdruk 31.0 mm: 24.6; 22.2; 23.5; 21.7 mgr sublumaat.

" 28.8 " : 24.5; 26.2; 24.3; 24.5 "

Het gemiddelde is 23.0 mgr bij 31.0 mm luchtdruk en 24.9 mgr bij 28.8 mm waaruit volgt een $\Delta_{1\text{ mm}}$ van 0.86 mgr en een resultaat van 23.9 mgr sublumaat bij een luchtdruk van 30.0 mm.

De dampdrukbepaling.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	ρ_t
Apparaat 1	10.7	10.0	21.5	19	18	762.3	3.083	21	0.39 ⁴
" 2	11.8	11.6	21.5	19	18	762.3	3.393	33	0.39 ⁵
" 1	11.1	10.0	19.5	17	14	760.0	3.103	34	0.40 ⁶
" 2	12.0	11.5	19.5	17	14	760.0	3.477	31.5	0.39 ²

De gemiddelde dampdruk uit de 4 bepalingen is 0.40 mm.

Temperatuur 64.9° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 29.2 mm: 49.5; 48.8; 49.1 mgr sublimaat.

" 31.3 " : 45.7; 46.7; 46.0 "

Het gemiddelde bij een luchtdruk van 29.2 mm is 49.1 mgr sublimaat, bij 31.3 mm is 44.6 mgr, waaruit een $\Delta_{1\text{ mm}}$ volgt van 2.14 mgr en een resultaat van 47.4 mgr. sublimaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbepaling.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	ρ_t
Apparaat 1	20.7	20.0	19	16.5	15.5	760.0	3.111	32	0.75
" 2	23.6	22.8	19	16.5	15.5	760.0	3.485	28	0.77

De praktische sublimatietemperatuur en de bijbehorende dampdruk werden berekend uit de volgende gegevens

t_1	64.9	p_1	0.76 ²	a_1	9.67
t_2	55.6	p_2	0.39 ⁷	a_2	4.88

De berekening leverde een temperatuur op van 65.4° C en een dampdruk van 0.79 mm. De juistheid van deze cijfers werd gecontroleerd door de volgende proeven.

Temperatuur 65.4° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 29.4 mm: 49.8; 49.4; 51.2; 51.4 mgr sublimaat.

Het gemiddelde is 51.7 mgr sublimaat bij 29.4 mm luchtdruk of, gecorrigeerd als boven met de factor $\Delta_{1\text{ mm}} = 2.14$ mgr 50.4 mgr sublimaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbepaling.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	ρ_t
Apparaat 1	20.9	24.1	20	17	14.5	765.4	3.120	28	0.76

Bij deze temperatuur is de hoeveelheid sublimaat (50.4 mgr) een weinig te hoog, zoodat de proeven werden herhaald bij een iets lagere temperatuur.

Temperatuur 65.1° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 30.2 mm: 50.3; 47.1; 47.9; 47.6 mgr sublimaat.

Het gemiddelde is 48.2 mgr sublimaat bij 30.2 mm luchtdruk of gecorrigeerd als boven 48.6 mgr bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbepaling.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	ρ_t
Apparaat 1	20.5	19.8	18	15.5	14.5	766.9	3.154	28	0.74
" 2	23.9	22.8	18	15.5	14.5	766.9	3.534	33	0.77

Uit deze bepalingen volgt, dat de practische sublimatietemperatuur van thymol 65.1°C is, en de bijbehorende dampdruk 0.75 mm bedraagt.

Benzoëzuur smp. 122.5°C

Het smeltpunt van de stof, waarmee de proeven werden uitgevoerd, was 122.5°C .

De sublimaties en de dampdrukbepalingen bij 70°C en bij 80°C bleken te lage resultaten op te leveren, waaruit minder nauwkeurig de gezochte temperatuur en dampdruk te berekenen zijn.

Voor deze berekening werden de gegevens gebruikt, die verkregen werden bij 90.5°C en 98.1°C . Daarna volgde weer de gebruikelijke contrôle. Volledigheidshalve worden hieronder ook de resultaten der beide eerstgenoemde temperaturen vermeld.

Temperatuur 70.4°C .

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 29.8 mm: 5.3; 5.5; 5.4; 5.6 mgr. sublimaat.

Het gemiddelde is 5.4^5 mgr sublimaat bij 29.8 mm luchtdruk.

De dampdrukbepaling.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	p_t
Apparaat 2	2.6	2.7	23.5	21.7	16	763.8	3.426	29	0.11

Temperatuur 79.4°C .

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 30.0 mm: 14.4; 15.1; 12.8; 13.7 mgr sublimaat.

Het gemiddelde is 14.0 mgr sublimaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbepaling.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	p_t
Apparaat 1	4.4	5.8	23.5	21.7	17	762.7	3.054	—	0.20
"	2	5.6	7.2	23.5	21.7	762.7	3.422	—	0.23

Temperatuur 90.5°C .

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 29.0 mm: 34.9; 34.7; 34.9 mgr sublimaat.

" 33.4 " : 31.7; 33.7; 32.9; 32.9 " "

Het gemiddelde is 34.8 mgr sublimaat bij 29.0 mm luchtdruk en 32.8 mgr bij 33.4 mm. Hieruit volgt een $\Delta_{1\text{mm}}$ van 0.45^5 mgr en een resultaat van 34.3^5 mgr sublimaat bij 30.0 mm. luchtdruk.

De dampdrukbepaling.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	p_t
Apparaat 1	12.0	14.3	24	22.4	15	760.5	3.036	32.5	0.55
"	2	14.4	14.8	23.5	21.8	760.5	3.411	30	0.59

Temperatuur 98.1° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 29.7 mm: 66.4; 66.6; 68.0; 68.7 mgr sublimaat.

Het gemiddelde is 67.4 mgr sublimaat bij 29.7 mm luchtdruk of 66.7 mgr bij 30.0 mm.

De dampdrukbeplating.

	b	c	t ₁	p _w	t _k	B	V _o	V	ρ _t
Apparaat 1	23.7	25.3	24	22.4	15	759.8	3.033	—	1.09
" 2	26.5	27.1	22.5	20.4	15	759.8	3.426	—	1.07

De praktische sublimatietemperatuur en de bijbehorende dampdruk werden berekend met behulp van de volgende gegevens.

$$t_1 98.1 \quad p_1 1.08^4 \quad a_1 13.61$$

$$t_2 90.5 \quad p_2 0.57^\circ \quad a_2 7.01$$

Het resultaat van de berekening was een temperatuur van 94.3° C en een dampdruk van 0.80 mm, welke waarden gecontroleerd werden op hun juistheid door de volgende proeven.

Temperatuur 94.3° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 28.7 mm: 49.9; 50.2; 49.2; 49.0 mgr sublimaat.

" 32.0 " : 46.0; 48.0; 49.4; 47.0 "

Het gemiddelde is 49.6 mgr sublimaat bij 28.7 mm luchtdruk en 47.6 mgr bij 32.0 mm, waaruit volgt een $\Delta_{1\text{mm}}$ van 0.6 mgr en een resultaat van 48.8 mgr sublimaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbeplating.

	b	c	t ₁	p _w	t _k	B	V _o	V	ρ _t
Apparaat 1	18.7	19.4	22.5	20.4	17	762.2	3.067	35	0.85
" 2	20.0	21.8	22.5	20.4	17	762.2	3.437	33	0.81

Uit deze bepalingen blijkt, dat de praktische sublimatietemperatuur voor benzoëzuur 94.3° C is, en de bijbehorende dampdruk 0.83 mm bedraagt.

Borneol smp. 204° C

De stof, waarmede de proeven werden uitgevoerd, vertoonde het smeltpunt van 206° C en was omgekristalliseerd uit petroleum-aether.

Zoowel de sublimaties als de dampdrukbeplatingen werden uitgevoerd bij 60.3° C en 69.7° C, uit de verkregen cijfers werden de gezochte temperatuur en dampdruk berekend.

Temperatuur 60.3° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 29.4 mm: 33.9; 34.4; 35.1; 34.6 mgr sublimaat.

De gemiddelde is 34.5 mgr sublimaat bij een luchtdruk van 29.4 mm, hetwelk met een correctie van 0.9 mgr voor een verschil van 1 mm luchtdruk een waarde oplevert van 34.0 mgr sublimaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbeplating.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	p_t
Apparaat 1	16.5	16.4	23	21	15	769.2	3.086	28	0.59
" 2	18.4	18.2	23	21	15	769.2	3.457	29	0.59

Temperatuur 69.7° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 28.1 mm: 67.1; 68.3; 68.8; 68.5 mgr sublimaat.

" 32.9 " : 62.2; 61.9; 62.5; 62.1

Het gemiddelde is 68.2 mgr sublimaat bij 28.1 mm luchtdruk en 62.2 mgr bij 32.9 mm, waaruit volgt een $\Delta_{1\text{ mm}}$ van 1.29 mgr en een resultaat van 65.7⁵ mgr. sublimaat bij 30.0 mm. luchtdruk.

De dampdrukbeplating.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	p_t
Apparaat 2	38.5	37.7	23	21.1	15	769.2	3.457	26	1.23

De praktische sublimatietemperatuur en de bijbehorende dampdruk werden berekend uit de volgende gegevens

$$\begin{array}{l} t_1 \ 69.7 \quad p_1 \ 1.23 \quad a_1 \ 13.4^2 \\ t_2 \ 60.3 \quad p_2 \ 0.59 \quad a_2 \ 6.9^4 \end{array}$$

Het resultaat van de berekening was een temperatuur van 65.5° C en een dampdruk van 0.89 mm, welke waarden werden gecontroleerd door de volgende proeven.

Temperatuur 65.5° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 29.0 mm: 50.5; 51.8; 51.9 mgr sublimaat.

" 32.4 " : 45.9; 44.9; 45.9 " "

Het gemiddelde is 51.4 mgr sublimaat bij 29.0 mm luchtdruk, en 45.6 mgr bij 32.4 mm, waaruit volgt een $\Delta_{1\text{ mm}}$ van 1.7 mgr en een resultaat van 49.7 mgr. sublimaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbeplating.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	p_t
Apparaat 1	25.5	23.9	23.5	21.6	15	768.8	3.079	30	0.91
" 2	27.3	27.3	23.5	21.6	15	768.8	3.449	35	0.87

Uit deze proeven volgt, dat de praktische sublimatietemperatuur van borneol 65.5° C en dat de bijbehorende dampdruk 0.89 mm bedraagt.

N-Methylaceetanilide (Exalgine) smp. 102° C.

Het preparaat dat voor de proeven gebruikt werd, had een smp. van 99.5° C.

De sublimaties en dampdrukbepalingen werden uitgevoerd bij 73.6° C en 83.3° C, uit de verkregen cijfers de praktische sublimatietemperatuur en de bijbehorende dampdruk berekend en door proeven gecontroleerd of de berekende waarden de juiste waren.

Temperatuur 73.6° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 29.0 mm: 31.5; 29.4; 28.7; 30.2 mgr sublimaat.

" 33.2 " : 25.7; 25.6; 24.6; 26.3 " "

Het gemiddelde is 29.9⁵ mgr sublimaat bij 29.0 mm luchtdruk en 25.5⁵ mgr bij 33.2 mm, waaruit volgt een $\Delta_{1\text{ mm}}$ van 1.04 mgr, en een resultaat van 29.1 mgr sublimaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbepaling.

	b	c	t ₁	p _w	t _k	B	V _o	V	p _t
Apparaat 1	13.8	13.9	22.5	20.4	15	766.5	3.084	40	0.51
" 2	15.4	15.3	22	19.8	15	766.5	3.463	34	0.51

Temperatuur 83.3° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 29.6 mm: 69.6; 66.7; 69.3 mgr sublimaat.

" 33.8 " : 60.2; 57.3; 58.5 " "

Het gemiddelde is 68.5 mgr sublimaat bij 29.6 mm luchtdruk en 58.7 mgr bij 33.8 mm, waaruit volgt een $\Delta_{1\text{ mm}}$ van 2.34 mgr en een resultaat van 67.5⁵ mgr sublimaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbepaling.

	b	c	t ₁	p _w	t _k	B	V _o	V	p _t
Apparaat 1	30.0	30.4	23	21.1	15	766.9	3.077	32	1.12
" 2	32.8	33.6	22	19.8	15	766.9	3.465	30	1.10

De praktische sublimatietemperatuur en de bijbehorende dampdruk werden berekend uit de volgende gegevens.

t ₁	83.3	p ₁	1.10 ⁸	a ₁	13.78
t ₂	73.6	p ₂	0.51 ⁰	a ₂	5.92

Het resultaat van de berekening was een temperatuur van 79.5° C en een dampdruk van 0.82 mm, welke waarden gecontroleerd werden door de volgende bepalingen.

Temperatuur 79.5° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 31.0 mm : 47.0; 46.2; 48.2 mgr sublimaat.

26.1 " : 54.3; 54.9; 54.7 "

Het gemiddelde is 47.1 mgr sublimaat bij 31.0 mm luchtdruk en 54.6 mgr bij 26.1 mm, waaruit volgt een $\Delta_{1\text{mm}}$ van 1.5 mgr en een resultaat van 48.6 mgr sublimaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbepaling.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	ρ_t
Apparaat 1	23.1	21.9	23	21.1	14.5	766.0	3.073	37	0.86
" 2	25.4	24.7	22	19.8	14.5	766.0	3.461	37	0.84

Uit deze proeven blijkt, dat de praktische sublimatietemperatuur van N-Methylaceetanilide 79.5° C is en dat de bijbehorende dampdruk 0.85 mm bedraagt.

Acenaphteen smp. 96° C

Het smeltpunt van de stof, waarmede de proeven werden gedaan, was 95° C.

Zowel de sublimaties als de dampdrukbepalingen werden uitgevoerd bij 76.0° en 84.2° C, uit de verkregen gegevens de praktische sublimatietemperatuur en de bijbehorende dampdruk berekend en door proeven gecontroleerd of deze berekende waarden de juiste waren.

Temperatuur 76.0° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 29.7 mm : 27.1; 27.4; 28.0; 26.9 mgr sublimaat.

33.9 " : 22.7; 23.6; 23.6; 23.4 "

Het gemiddelde is 27.3⁵ mgr sublimaat bij 29.7 mm luchtdruk en 23.3 mgr bij 33.9 mm, waaruit volgt een $\Delta_{1\text{mm}}$ van 0.97 mgr en een resultaat van 27.0 mgr sublimaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbepaling.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	ρ_t
Apparaat 1	—	10.8	21.5	19.2	14.5	761.8	3.081	32	0.39
" 2	—	12.7	20	17.5	14.5	761.8	3.477	32	0.40

Temperatuur 84.2° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 30.0 mm : 52.8; 52.9; 54.0; 51.3 mgr sublimaat.

Het gemiddelde is 52.7⁵ mgr sublimaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbepaling.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	ρ_t
Apparaat 1	21.1	19.4	21	18.6	14.5	767.6	3.111	34	0.75
" 2	23.9	22.6	20	17.5	14.5	767.6	3.501	37	0.75

De praktische sublimatietemperatuur en de bijbehorende dampdruk werden berekend uit de volgende gegevens.

$$\begin{array}{lll} t_1 & 84.2 & p_1 \ 0.75^2 & a_1 \ 10.76 \\ t_2 & 76.0 & p_2 \ 0.39^6 & a_2 \ 5.51 \end{array}$$

Het resultaat van de berekening was een temperatuur van 83.3° C en een dampdruk van 0.70 mm, welke waarden gecontroleerd werden door de volgende proeven.

Temperatuur 83.3° C.

De hoeveelheid sublimaat.

Luchtdruk 31.0 mm: 47.9; 48.7; 45.6 mgr sublimaat.

" 26.2 " : 54.3; 56.7; 53.7; 52.0 " "

Het gemiddelde is 47.4 mgr sublimaat bij 31.0 mm luchtdruk en 54.2 mgr bij 26.2 mm, waaruit volgt een $\Delta_{1\text{mm}}$ van 1.41 mgr en een resultaat van 48.8 mgr sublimaat bij 30.0 mm luchtdruk.

De dampdrukbepaling.

	b	c	t_1	p_w	t_k	B	V_o	V	p_t
Apparaat 1	19.9	19.1	23.5	21.7	16	769.1	3.079	26.5	0.71
" 2	21.6	21.4	22.5	20.4	16	769.1	3.467	25	0.69

Uit deze proeven blijkt dat de praktische sublimatietemperatuur van acenaphteen 83.3° C is en dat de dampdruk bij deze temperatuur 0.70 mm bedraagt.

Overzichtelijker dan met de voorafgaande beschrijving worden de resultaten, gerangschikt in de volgende tabel.

Stof	Temp. ° C	a subli- maat mgr	p mm	t_x ber.	t_x gev.	Δ	P_x ber.	P_x gev.	Δ
Kamfer	49.0	12.25	1.18	46.1	46.4	-0.3	1.08	1.03	+0.05
	40.0	6.39	0.69						
Naphtaleen	55.0	15.0	1.27	50.7	50.7	0	0.86	0.93	-0.07
	45.2	5.85	0.53						
Menthol	64.6	18.28	1.34 ⁶	56.7	57.0	-0.3	0.74	0.75	-0.01
	49.9	5.76	0.43 ¹						
Thymol	64.9	9.67	0.76 ²	65.4	65.1	+0.3	0.79	0.75	+0.04
	55.6	4.88	0.39 ⁷						
Benzoëzuur	98.1	13.61	1.08 ⁴	94.3	94.3	0	0.80	0.83	-0.03
	90.5	7.01	0.57 ⁰						
Borneol	69.7	13.42	1.23	65.5	65.5	0	0.89	0.89	0
	60.3	6.94	0.59						
N-Methylaceetanilide (Exalgine)	83.3	13.78	1.10 ⁸	79.5	79.5	0	0.82	0.85	-0.03
	73.6	5.92	0.51 ⁹						
Acenaphteen	84.2	10.76	0.75 ²	83.3	83.3	0	0.70	0.70	0
	76.0	5.51	0.39 ⁶						

Bij het beschouwen van deze tabel blijkt duidelijk de groote nauwkeurigheid van de methode, die berust op de bepaling zoowel van de sublimatiesnelheid als van de dampdruk der stof bij twee verschillende temperaturen, gevolgd door de berekening van de practische sublimatietemperatuur (de derde bepalingsmethode uit het vorige hoofdstuk).

Tevens is uit dit overzicht te zien, dat de dampdruk van de verschillende stoffen bij de practische sublimatietemperatuur niet ver van 1 mm verwijderd is. Het gemiddelde voor de bovenstaande acht stoffen bedraagt ongeveer 0.8 mm of ± 0.001 atmosfeer.

De correctie voor een afwijking van de 30.0 mm luchtdruk, waarbij wordt gesublimeerd

Het instellen van de luchtdruk op precies 30.0 mm vereischt eenigen tijd en een gelijke temperatuur van het kwik in het contactapparaat met die van het water, waarin dit apparaat wordt geplaatst.

Bij de bepalingen kwam het meermalen voor, dat de afgelezen druk op den manometer enkele tienden van mm verschilde met de vereischte 30.0 mm.

De invloed van deze verschillen op de hoeveelheid sublimaat hangt samen met het verloop der curve, die het verband aangeeft tusschen de twee grootheden, luchtdruk en sublimatiesnelheid, die voor kamfer en salicylzuur zijn vastgelegd in fig. 6, 7 en 8. Aangenomen kan worden, dat voor de meeste stoffen, althans over kleine afstanden, de vorm van deze curve gelijk is.

Er werden nu bij de proeven in dit hoofdstuk in verschillende gevallen sublimaties uitgevoerd bij luchtdrukken, die opzettelijk iets verschillend van 30.0 mm gekozen werden. Worden nu de verschillen in de hoeveelheid sublimaat, voor een verschil van 1 mm in de luchtdruk, omgerekend in procenten van de opbrengst bij 30.0 mm uitwendige druk, dan ontstaat het volgende overzicht, waarin de berekende procenten een plaats vonden in de laatste kolom.

Stof	Temp. °C	Sublimaat mgr	Δ_1 mm mgr	%
Naphtaleen	55.0	73.5	3.62	4.9
Menthol	49.9	27.7 ^b	0.84	3.0
	64.6	89.6	2.31	2.6
	57.1	49.4	1.94	3.9
Thymol	55.6	23.9	0.86	3.6
	64.6	47.4	2.14	4.5

Borneol	69.7	65.7 ^b	1.29	2.0
	65.5	49.7	1.7	3.4
N-Methylaceetanilide	73.6	29.1	1.04	3.6
	83.3	67.5 ^b	2.34	3.5
Acenaphteen	79.5	48.6	1.5	3.1
	76.0	27.0	0.97	2.6
	83.3	48.8	1.41	2.9

Het gemiddelde van de getallen in de laatste kolom is 3.3% voor een afwijking in de luchtdruk van 1 mm, zoodat deze correctie bij de volgende proeven werd toegepast in de gevallen, waarin de luchtdruk een weinig verschildte van 30.0 mm.

HOOFDSTUK V

DE PRACTISCHE SUBLIMATIETEMPERATUUR VAN EEN AANTAL ANDERE STOFFEN.

In dit hoofdstuk worden de bepalingen van de praktische sublimatietemperatuur beschreven van een betrekkelijk groot aantal stoffen en wel volgens de tastende methode (de eerste bepalingsmethode van hoofdstuk III uit dit proefschrift). Behalve het vaststellen van deze temperatuur voor een aantal organische stoffen, waaronder vertegenwoordigers van allerlei groepen als zuren, aldehyden, esters enz. voorkomen, werden ook enkele anorganische stoffen in het onderzoek betrokken.

Als hulpmiddel om deze temperatuur te vinden werd soms gebruik gemaakt van de omstandigheid, dat de gezochte temperatuur ongeveer die moest zijn, waarbij de dampdruk van de stof ± 1 mm bedraagt, maar in zeer vele gevallen was de dampdruk der onderzochte stoffen niet bekend. In het algemeen werd dan ook gehandeld als omschreven is in hoofdstuk III. Met de aldus gevonden waarden, het aantal mgr sublimaat, gecondenseerd op het opvangglasje, werden tegen de temperatuur curven uitgezet, die een plaats vonden in een grafiek aan het einde van dit proefschrift.

Na enkele sublimaties was in den regel de praktische sublimatietemperatuur bereikt. Daar de dampdrukbepalingen, die telkens 2 à 3 uren tijd in beslag namen bij deze methode kwamen te vervallen, bleek deze methode sneller tot het resultaat te voeren, maar moet men tevreden zijn met het vaststellen der gezochte temperatuur met een nauwkeurigheid van 0.5 à 1° C, terwijl de vorige, meer bewerkelijke methode op 0.1 à 0.2° C nauwkeurig is.

Het leek geen bezwaar, waar het doel in hoofdzaak was, uit de verkregen temperaturen door onderlinge vergelijking een indruk te verkrijgen van de mate van vluchtigheid, om de praktische sublimatietemperatuur af te ronden tot geheele getallen of hoogstens tot halve graden.

Voor de bepalingen werd gebruik gemaakt van de „ultrathermostaat van Höppler”, waarin getijktijdig 4 sublimatieapparaten bij elke bepaling een plaats konden vinden. Voor de laatstbepaalde 15 stoffen moest wegens oliebesparing een kleine thermostaat van 2 liter (Pyrex bekersglas) in gebruik genomen worden.

De luchtverdunning werd bereikt door middel van een waterstraalluchtpomp.

De beoordeeling van de zuiverheid der stoffen geschiedde door de bepaling van het microsmeltpunt in het aluminiumblokje van Berl-Kullmann ¹⁾. Bleek dit sterk af te wijken, dan werd de stof door omkristalliseeren of op andere wijze gezuiverd, vóórdat de sublimatie werd ingezet.

Zoowel van het sublimaats als van de sublimatierest is door het bepalen van het microsmeltpunt een eventueele ontleding gecontroleerd.

Tenslotte werden bij iedere stof nog enkele opmerkingen gemaakt over de aard van het sublimaats en eventueele verkleuring of ontledingsverschijnselen van de sublimatierest.

Koolwaterstoffen en afgeleiden

Jodoform smp. 120° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 119° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de practische sublimatietemperatuur, waren de volgende.

Temp. ° C	Sublumaats mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt ° C
60.0	11.6 12.0 12.2	11.9	Verzamelde subl. 119
70.0	24.2 25.0 25.2	25.6	subl. rest. 119
79.0	51.1 50.5 51.4	51.0	
80.0	54.1 57.7 57.0	56.3	
90.0	107.4 114.2 110.8	111	

De practische sublimatietemperatuur is 78.5° C.

Het sublimaats bestaat uit een fijn kristallijn beslag, waaraan doorzichtige gele kristalplaatjes hangen, die niet gemakkelijk afvallen. De kleur is zuiver lichtgeel tot 80° C toe, maar bij

¹⁾ Commentaar op de Pharm. Ed. V. Deel I.

90° C en hooger vormt zich in het midden van het opvang-glaasje een bruine vlek, veroorzaakt door ontleding.

De sublimatierest is zuiver geel en vertoont het goede smelt-punt, evenals de sublimaten.

Er werd ook nog een sublimatieproef uitgevoerd bij 118° C, die een veel te hoog resultaat opleverde en waarbij de stof voor een groot gedeelte verdampte. Het smeltpunt van de subli-matierest was echter 120° C en dit bestond dus, ofschoon lichtbruin gekleurd, uit zuivere jodoform, zoodat de ontledingsproducten vervluchtigen. Het sublimaats, dat bruin gekleurd was, smolt bij 117° C. Behalve kooldi- en koolmonoxyde is, volgens Schmidt⁸²⁾ jodium de eenigste verontreiniging, die in het sublimaats kan optreden en dit schijnt het smeltpunt niet veel te beïnvloeden.

Anthraceen smp. 216° C; kp. 342° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 216° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de practische sublimatietemperatuur, waren de volgende.

Temp. ° C	Sublimaats mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt ° C
120.0	6.4 6.5 6.9 7.2	6.5	subl. 214
143.0	45.7 44.2 47.7 44.7	45.6	subl. 215
144.0	49.9 55.0 50.4 52.5	51.9	subl. 215

De practische sublimatietemperatuur is 143.5° C.

Het sublimaats bestaat uit groote, violet fluoresceerende platen, die gemakkelijk afvallen. De sublimatierest is wit en heeft een smeltpunt van 216° C.

Phenanthreen smp. 100.4° C; kp. 340° C.

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 99° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de practische sublimatietemperatuur, waren de volgende.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
120.0	48.2 48.2 49.5 51.6	49.4	subl. 99 subl.rest. 100
128.0	73.5 76.5 75.7 77.0	75.7	subl. 98 subl.rest. 100
134.0	104.1 110.5 111.7 111.9	109	subl. 98 subl.rest. 100
143.0	173.3 182.1 185.7 179.8	180	subl. 98 subl.rest. 100

De praktische sublumatietemperatuur is 120° C.

Het sublumaat bestaat, behoudens een weinig vast, fijn-kristal-
lijn beslag, uit groote, zwak violet fluoresceerende platen, die
tamelijk gemakkelijk afvallen.

De sublumatierest is, na stollen, wit.

Zuren

Anijszuur smp. 184° C; kp. 280° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 182° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de praktische
sublumatietemperaturen, waren de volgende.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
100.0	2.5 2.1 2.1	2.2	subl. 144, na drogen bij 80° C 174
130.0	20.1 18.2 19.1 19.0	19.1	subl. 181 (onscherp)
140.0	45.6 45.0 46.1	44.1	subl. 182
141.0	55.7 54.1 54.2	54.6	subl. 183

De praktische sublimatietemperatuur is 140.5° C.

Het sublimaat is een wit poedervormig beslag, benevens een vilt van fijne, witte naaldjes, hetwelk gemakkelijk afvalt.

De sublimatierest, na gebruik van dezelfde stof bij 130, 140 en 141° C, smolt bij 183° C.

Kaneelzuur smp. 137° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was, ook na drogen, 135° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur, waren de volgende.

Temp. °C	Sublimaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
120.0	24.5 26.7 26.1 29.0	26.7	subl. 135 subl.rest 135
127.0	47.5 49.5 46.6 49.8	48.4	subl. 135 subl.rest 135
128.0	52.5 51.9 57.1 56.2	54.7	subl. 135 subl.rest 135

De praktische sublimatietemperatuur is 127° C.

Het sublimaat bestaat uit een weinig, vast aanhechtend poeder en veel losse, lichte, dunne kristalplaatjes, die zéér gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is wit.

p-Oxybenzoëzuur smp. 215° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 216° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur, waren de volgende.

Temp. °C	Sublimaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
130.0	1.7 1.4 1.5 1.4	1.5	subl. ± 212 (traject)
170.0	50.8 46.8 48.2 48.5	48.6	subl. 216 subl.rest 216

De praktische sublimatietemperatuur is 170° C.

Het sublimaatslag is een wit poedervormig beslag, benevens ahangende doorzichtige kristallen, die gemakkelijk afvallen.

Barbituurzuur smp. (245° C)

Een preparaat „Barbitursäure gereinigt” van Fraenkel en Landau, dat grijs van kleur was, werd gezuiverd door het tweemaal uit water om te kristalliseeren onder toevoeging van norit. De stof was toen wit, verkreeg bij het drogen aan de lucht een lichtroze tint en had een smeltpunt van 252° C (gecorr.). Vóór de sublimatieproeven werd het maandenlang bewaard in een exsiccator boven zwavelzuur.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur, waren de volgende.

Temp. ° C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt ° C
150.0	1.3 1.2 1.0 1.0	1.1	—
180.0	11.3	—	subl. 252
190.0	20.8	—	subl. 251
203	49.3	—	subl. 252
205	57.9	—	subl. 252
224	284	—	subl. 252

De praktische sublimatietemperatuur is 203° C.

Het sublimaatslag is een wit, poedervormig beslag, met aan de rand losse kristallen, die vrij gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is onveranderd of hoogstens een weinig grauw gekleurd. Het smeltpunt van de verzamelde resten bedroeg 252° C.

Luminaal smp. 173° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 174° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur, waren de volgende.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
188.0	24.5 24.5 26.5 26.6	25.5	subl. 174 subl.rest. 174
188.0 ¹⁾	24.9 24.7 26.9 26.9	25.9	subl. 174 subl.rest. 174
194.0 ²⁾	47.8 46.9 47.1 48.5	47.6	subl. 174 subl.rest. 174
194.0 ³⁾	49.3 48.3 47.1	48.2	subl. 174 subl.rest. 174

De praktische sublimatietemperatuur is 194° C.

Het sublumaat bestaat uit een harde kristalkorst, oogenschijnlijk gestolde vloeistof, die zéér vast aan het opvangglaasje hecht, benevens veervormige, lichte kristallen, die zéér gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is na stollen lichtgeel, glasachtig bros. Door stooten ontstaan in alle richtingen barsten, maar de massa blijft aan elkaar zitten en vertoont het normale smeltpunt.

Veronaal smp. 191° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 188° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur, waren de volgende.

¹⁾ met nieuwe vulling.

²⁾ met dezelfde vulling van de vorige proef (188° C), glasachtig gestold.

³⁾ met tusschenschakelen van een gaasje, om de afvallende kristallen op te vangen.

Temp. °C	Sublimaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
150.0	24.7 23.6 24.5 25.1	24.5	subl. 186 subl.rest. 188
159.0	48.5 50.0 52.0	50.2	subl. 186 subl.rest. 188
160.0	52.6 53.9 56.3 55.7	54.6	subl. 188 subl.rest. 188

De praktische sublimatietemperatuur is 159° C.

Het sublimaat bestaat voor ongeveer de helft uit een wit, poedervormig beslag en voor de andere helft uit naaldjes, soms lang uitgegroeid (tot 5 mm). De naaldjes vallen gemakkelijk af. Ze ontstaan hoofdzakelijk aan de rand, terwijl het witte beslag zich in het midden bevindt.

De sublimatierest is wit.

Zuuranhydriden

Cantharidien smp. 218° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 217° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur, waren de volgende.

Temp. °C	Sublimaat mgr	Smeltpunt °C
140.0	39.5	} subl. 215-216 subl.rest. 217
141.0 ¹⁾	42.3	
143.0 ¹⁾	48.4	} subl. 215-216 subl.rest. 217
180.0	270	

De praktische sublimatietemperatuur is 143° C.

Het sublimaat bestaat uit een weinig vast, fijnkristallijn beslag en vele aanhangende kristallen, die gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is wit.

¹⁾ Met tussenschakelen van een gaasje, om de afvallende kristallen op te vangen.

Maleienzuuranhydride smp. 54° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 54° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur, zijn de volgende.

Temp. °C	Sublimaats mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
40.0	34.8 34.6 35.0 32.7	34.3	subl. 53.5 subl.rest 130-136
42.7	44.1 44.1 45.5	44.6	subl. 54
44.0	59.0 60.8 59.6	52.8	subl. 53 subl.rest 130-136
51.0	98.6 94.6 97.1 102.1	98	subl. 54

De praktische sublimatietemperatuur is 43.5° C.

Het sublimaats is soms vloeibaar, bijna altijd gestolde druppeltjes, en soms een kristalkorst. De sublimatierest is wit.

Men dient bedacht te zijn op het aantrekken van water. Het anhydride wordt door de aanwezigheid van water snel omgezet tot maleienzuur. De sublimatierest van 3 achtereenvolgende sublimaties, die een nacht had overgestaan in de sublimatiebuis, afgesloten met een kurk, vertoonde een smelttraject van 130—136° C en gaf bij 44° C hoeveelheden sublimaats van 12.8, 13.6, 9.2 en 3.9 mgr (terwijl deze hoeveelheden volgens bovenstaande tabel 52.8 mgr moeten zijn). Daar maleienzuur met een p_{k_1} van 1.93 en een p_{k_2} van 6.10 als tweebasisch zuur titreerbaar is op phpht., werd deze titratie uitgevoerd met 129.2 mgr der sublimatierest. Het titercijfer bedroeg 21.96 cm³ 0.1 N, waaruit een moleculairgewicht volgt van 118 (het moleculairgewicht van maleienzuur is 116, van het anhydride 98) of een gehalte aan maleienzuur van 98.6%. Hiermede is dus het afwijkende smeltpunt verklaard. (Het smeltpunt van maleienzuur is 130° C).

o - Phtaalzuuranhydride smp 131° C; kp. 284.5° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 131° C. Het preparaat was zelf bereid door langzame sublimatie in vacuo bij 110° C van een mengsel van o - phtaalzuur (van goed moleculairgewicht, bepaald door titratie) en $\frac{1}{3}$ gewicht phosphor-pentoxyde.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur, zijn de volgende.

Temp. ° C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt ° C
90.0	23.5 22.0 21.7 20.9	22.0	subl. 131 subl.rest 131
100.0	48.6 47.9 46.8 47.9	47.8	subl. 131 subl.rest 131
120.0	222.1 223.4 223.5	223	subl. 131 subl.rest 131

De praktische sublimatietemperatuur is 100.5° C.

Het sublumaat bestaat uit een weinig fijn, wit, vast aanhechtend beslag en vele lange, heldere naalden, die aan elkaar vastgroeien en niet afvallen.

De sublimatierest is wit.

Lactonen**Cumarien** smp 70° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 68° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur, zijn de volgende.

Temp. ° C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt ° C
95.0	38.1 38.9 39.7 38.4	38.8	subl. 68 subl.rest 68

98.0	48.8 50.1 49.1 47.6	48.9	subl. 68 subl.rest 68
100.0	57.2 57.9 57.9 56.7	57.4	subl. 68 subl.rest 68
105.0	74.1 71.7 74.6 70.6	72.7	subl. 68 subl.rest 68

De practische sublimatietemperatuur is 98° C.

Het sublimaats bestaat uit zeer weinig, sterk vasthechtend beslag, benevens een bolstaand netwerk van fijne naaldjes dat als geheel niet zeer gemakkelijk afvalt.

De sublimatierest is wit.

Santonien smp. 172° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 172° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de practische sublimatietemperatuur, zijn de volgende.

Temp. ° C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt ° C
192.4	52.8 48.9 50.9 53.6	51.5	Verzamelde subl. 168 subl.rest 170
195.4	54.3 55.9 57.4	55.9	
200.0	74.1 71.0 72.8 73.7	72.9	

Uit het verloop der curve is af te leiden dat de practische sublimatietemperatuur 190° C bedraagt.

Het sublimaats bestaat uit een fijn poedervormig beslag, bij 200° gedeeltelijk uit gestolde druppeltjes, benevens vele kleine en weinig groote, plaatvormige kristallen, die zéér gemakkelijk afvallen.

Esters**Aethylurethan smp. 48° C**

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 47.5° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur, zijn de volgende.

Temp. ° C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt ° C
40.0	32.8	32.0	subl. 47 subl.rest 48
	31.5		
	32.1		
	31.6		
44.0	50.3	49.5	subl. 47 subl.rest 48
	48.4		
	49.8		
	49.7		
45.0	56.4	54.9	subl. 47 subl.rest 48
	52.6		
	56.5		
	54.0		

De praktische sublimatietemperatuur is 44° C.

Het sublumaat is een kristalkorst van groote plaatjes, soms vochtig, waaraan heldere, doorzichtige plaatjes hangen, die niet afvallen.

De sublimatierest is wit.

Anæsthesine smp. 89.3° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 89° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. ° C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt ° C
85.0	2.8	2.8	subl. 89
	2.9		
	2.6		
	2.9		
110.0	22.2	23.2	subl. 89
	23.4		
	22.3		
	24.9		

120.0	41.9	43.6	subl. 89
	44.4		
	45.1		
	42.9		
121.0	46.6	49.0	subl. 89
	48.8		
	51.0		
	50.0		

De praktische sublimatietemperatuur is 121° C.

Het sublimaat bestaat uit een vilt van vergroeide naalden, benevens lichte kristalplaatjes, die gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is een weinig grauw gekleurd, maar vertoont toch het goede smeltpunt, zoodat ontleding practisch niet opgetreden is.

p - Oxybenzoëzure methylester smp. 131° C
(Nipagine, Solbrol M)

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 128° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublimaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
120.0	50.5	50.4	subl. 125 subl.rest 126
	49.3		
	51.4		
	50.6		

De praktische sublimatietemperatuur is 119.5° C.

Het sublimaat is een wit, fijnkristallijn vast beslag, waarvan lange, dunne naalden uitgroeien, die zéér gemakkelijk loslaten.

De sublimatierest is wit.

p - Oxybenzoëzure æthylester smp. 113° C
(Nipacombine, Solbrol A)

De oorspronkelijke stof had een smeltpunt van 115° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
123.0	47.9 51.8 48.9 50.4	49.7	Verzamelde subl. 115 subl.rest 115
124.0	52.3 54.6 54.0 49.1	52.5	
126.0	54.7 62.5 57.5 65.3	60	

De praktische sublimatietemperatuur is 123° C.

Het sublumaat bestaat uit zéér weinig, vast aanhechtend beslag, maar voor verreweg het grootste gedeelte uit losse, witte naalden, die zéér gemakkelijk afvallen. Dit afvallen is zoo sterk, dat na vele proeven met onregelmatige uitkomsten besloten werd een brongsaasje tusschen de stof en het opgevangen sublumaat te plaatsen. Het bleek toen wel dat er inderdaad veel kristallen van het glaasje loslieten, die boven op het gaasje bleven liggen. De onregelmatigheid in de verkregen resultaten zal wellicht een gevolg zijn van kleine verschillen in de weerstand, die de damp ondervindt van deze kristallen.

De sublimatierest is wit.

p - Oxybenzoëzure propylester smp. 96.2° C

(Nipazol, Solbrol P)

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 96° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur, zijn de volgende.

Temp. °C	Sublumaat mgr.	Gemiddeld mgr.	Smeltpunt °C
125.0	24.8 22.5 24.0 24.9	24.0	Verzamelde subl. 96 subl.rest 96

132.0	36.8 35.4 37.6 34.6	36.1	
136.0 ¹⁾	23.9 23.4 23.4 24.0	49.9	
138.0 ¹⁾	30.4 29.1 29.6 29.5	59.3	

De praktische sublimatietemperatuur is 136° C.

Het sublimaats is een wit, poedervormig beslag, benevens losse, doorschijnende kristalletjes, die gemakkelijk afvallen.

Salol smp 41.5° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 41° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur zijn de volgende.

Temp. ° C	Sublumaat mgr.	Gemiddeld mgr	Smeltpunt ° C
75.0	5.2 3.8 3.4	4.1	Verzamelde subl. 41.5 subl.rest 41
97.0	15.6 16.3 15.8 15.4	16.8	
110.0	36.0 35.8 38.1 37.2	36.8	
115.0	49.2 50.8 53.2 51.2	51.1	
118.0	61.4 61.3 65.5 63.2	62.8	

¹ Sublimatie gedurende 15 minuten.

De praktische sublimatietemperatuur is 115° C.

Het sublimaat is een kristalkorst met aanhangende losse kristalletjes, die niet gemakkelijk afvallen. Na de sublimatie bij de bovenstaande 5 temperaturen, steeds met dezelfde vulling der sublimatiebuis, was hierin een zwakke phenolgeur waarneembaar.

Aldehyden

Heliotropien (Piperonal) smp. 36° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 36° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur, zijn de volgende.

Temp. ° C	Sublimaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt ° C
71.0	18.7 20.7 19.6 21.6	20.6	Verzamelde subl. 36 subl.rest 36
84.0	47.2 47.3 48.5 49.9	48.2	
85.0	49.5 51.3 54.3 53.6	52.2	
100.0	125 132 135	± 131	

De praktische sublimatietemperatuur is 84° C.

Het sublimaat is een wit, fijnkristallijn beslag, benevens korte forsche kristallen, die niet gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is wit.

Vanillien smp. 82° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 81° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. ° C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt ° C
100.0	35.2 38.0 37.7 39.3	37.7	Verzamelde subl. 81.5 subl.rest 82
104.0	47.1 47.6 48.6 46.9	47.6	
108.0	59.7 61.2 62.3 62.8	61.5	

De praktische sublimatietemperatuur is 104.5° C.

Het sublumaat bestaat uit een weinig vast beslag en vele samengegroeide naalden, die niet gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is lichtgeel.

Trioxymethyleen smp. 160° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 170° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. ° C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt ° C
100.0	6.9 6.7 6.5	6.7	—

Quantitatieve sublimatie is onder deze omstandigheden onmogelijk. Door het geheele apparaat, ook in de luchtbuffer en manostaat is een dunne, wazige aanslag ontstaan van verdampte en weer gecondenseerde formaldehyde. Er was uit de sublimatiebuis gedurende de proef ongeveer 300 mgr stof verdampt en slechts 6.4 mgr weer gecondenseerd op het opvangglasje. Waarschijnlijk is de tijd te kort of de afkoeling te zwak om de (gedeeltelijk) gesplitste polyformaldehyde weer als polymeer neer te slaan.

Ketonen

Benzophenon smp. 47.85° C; kp. 305.9° C

Het smeltpunt van het preparaat was 45° C en dus te laag. Het werd voor de zuivering gefractioneerd gedestilleerd en de

fractie opgevangen van het kookpunt 304.8-305.4° C (bar.stand 743.2 mm). (Het opgegeven kookpunt 305.9 + 0.63 (B-76) is bij deze druk 304.8° C). Het hierna gevonden smeltpunt was 47° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
106.0	46.4 46.4 46.1 44.7	45.9	Verzamelde subl. 47 subl.rest 48
107.0	48.4 51.2 50.5	50.0	
110.0	59.3 57.0 57.4	57.9	

De praktische sublimatietemperatuur is 107° C.

Het sublumaat vormt een wit beslag, waaraan vertakte witte naaldjes hangen, die gemakkelijk afvallen. Soms is het geheele sublumaat vloeibaar, maar kristalliseert dan bij krassen.

De sublimatierest is wit.

Phenolen

Phenol smp. 41° C; kp. 182° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 41° C.

De resultaten, verkregen bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur, zijn de volgende.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
38.0	44.4 42.6 44.2 46.7	44.5	subl. 40
40.0	49.3 47.9 48.8	48.7	subl. 41
60.0	241 233 228 234	234	subl. 40 subl.rest 40

De praktische sublimatietemperatuur is 40°C .
 Het sublimaat is een doorschijnende kristalkorst, bestaande uit groote kristallen.

Guajacol smp. 28°C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 27°C .
 Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. $^{\circ}\text{C}$	Sublimaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt $^{\circ}\text{C}$
45.0	41.8 39.9 40.7 40.9	40.8	subl. 27 subl.rest 28
47.5	51.2 49.1 49.3 49.7	49.8	subl. 27 subl.rest 28
50.0	64.7 59.9 62.7	62.4	subl. 27 subl.rest 28

De praktische sublimatietemperatuur is 47°C .
 Het sublimaat is meestal vloeibaar, soms gedeeltelijk gekristalliseerd.

α - Naphtol smp. 94°C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 94°C .
 Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. $^{\circ}\text{C}$	Sublimaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt $^{\circ}\text{C}$
90.0	32.1 33.8 33.2 34.1	33.3	subl. 94
95.0	49.9 45.4 45.2 49.2	47.4	subl. 94

96.0	55.5 58.5 50.3 58.8	56	subl. 94
100.0 ¹⁾	94.9 97.5 96.9 99.2	71.1	subl. 94
115.0	165.0 145.4 175.0 153.2	± 160	subl. 94 subl.rest 94

De praktische sublimatietemperatuur is 95° C.

Het sublimaats bestaat uit een aanhechtend wit beslag en lange, heldere naalden, die gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is zéér weinig bruin gekleurd.

β - Naphtol smp 122° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 122° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
100.0	18.1 16.9 17.1 18.3	17.6	Verzamelde subl. 121 subl.rest 122
110.0	47.2 48.7 47.2	47.7	
112.0	54.9 52.2 54.9 55.2	54.3	

De praktische sublimatietemperatuur is 110.5° C.

Het sublimaats is een weinig vast beslag en veel aanhangende kleurloze plaatjes, die gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest was vóór en na alle sublimaties zwak gekleurd.

¹⁾ Gesublimeerd gedurende 41 minuten.

Pyrocatechol smp 105° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 105° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublimaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
79.8	24.0 23.8 25.0	24.3	Verzamelde subl. 105 subl.rest 105
87.0	51.7 48.7 48.7 48.0	49.2	
90.0	64.0 62.7 66.0	64.2	

De praktische sublimatietemperatuur is 87° C.

Het sublimaat is een wit, grofkristallijn beslag, met vele aanhangende kristalplaatjes, die gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is wit.

Resorcinol smp. 111.4° C; kp. 281° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 110° C, ook na drogen bij 100° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublimaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
100.0	20.3 19.6 18.7 20.5	19.8	Verzamelde subl. 108 subl.rest 110
105.0	41.7 37.6 38.4 43.0	40.2	
107.0	45.7 50.1 46.0 50.8	48.2	

110.0	65.6 58.9 64.1	63	
115.0	90.6 89.0 85.4 86.8	88	

De praktische sublimatietemperatuur is 107° C.

Het sublimaat vormt een netwerk van lange, doorzichtige naalden, die aan elkaar vastgroeien en niet gemakkelijk afvallen.

Hydrochinon smp 172° C; kp. 286° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 172° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublimaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
80.0	0.7 0.7 0.6 0.8	0.7	subl. 172
126.0	36.1 34.0 34.8 38.4	35.8	subl. 172
128.0	44.7 40.7 44.0	43.1	subl. 172
130.0	59.8 60.1 61.7 63.4	61.3	subl. 172 subl.rest 172

De praktische sublimatietemperatuur is 129° C.

Het sublimaat bestaat uit een vast aanhechtend wit beslag en heldere naalden, die gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is slechts zéér weinig bruin gekleurd.

Galluszuur smp. (253° C)

De stof werd tevoren gedroogd bij 90° C en het smeltpunt bedroeg hierna 245° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
140.0	±0.1	—	—
180	0.4	—	—
220	6.6 6.3 6.9 7.4	6.8	subl. 239 subl.rest 252.5
238	52.3	—	subl. 225 subl.rest 246
242	83.4	—	subl. 214 subl.rest 242

De praktische sublimatietemperatuur is 237.5° C.

Het sublumaat is een licht, geelgrijs gekleurd, poedervormig beslag, benevens heldere gele, aanhangende kristalletjes, die niet gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is grauw gekleurd, aan de onderkant zwart.

Aminen

α - Naphtylamine smp. 48.5° C; kp. 300.8° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 48° C. Dit preparaat werd verkregen door 10 gram van een onzuiver, gekleurd preparaat (smp. 45° C) op te smelten met 2 cm³ xylol, na mengen en bekoelen de kristalmassa scherp af te zuigen en twee maal af te wasschen, telkens met 2 cm³ xylol. Hierna was de stof lichtviolet gekleurd. De geheele bewerking werd herhaald en leverde een wit product, dat 2 uren in een dunne laag (Petri-schaal) bij 50° C werd verwarmd om de xylol te verwijderen en toen het reeds vermelde smeltpunt van 48° C vertoonde. De opbrengst was 6.5 gram zuiver product.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
102.0	46.3 47.4 46.9 46.6	46.8	Verzamelde subl. 48.6 subl.rest 47-48

104.0	56.9 59.5 55.8 57.7	57.5
106.0	61.4 61.1 57.8 58.3	59.6
110.0	74.7 77.0 76.1 76.8	76.1
120.0	125.3 136.0 129.4 136.0	132

De praktische sublimatietemperatuur is 103° C.

Het sublimaat is zuiver wit en bestaat uit een samenhangende kristalkorst, benevens losse kristallen, die niet gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is na enkele malen gebruik paars gekleurd.

β - Naphtylamine smp. 111.5° C; kp. 306° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 111° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. ° C	Sublimaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt ° C
115.0	31.2 29.6 32.4 32.5	31.4	subl. 111
121.0	48.8 50.6 48.5 50.8	49.7	subl. 111 subl.rest 111

De praktische sublimatietemperatuur is 121° C.

Het sublimaat is een wit kristallijn beslag, benevens grotere aangroeiende kristallen, die gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is bruinrose gekleurd.

Stikstofhoudende halogeenderivaten
Adaline smp. 118° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 117° C.
Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
115.0	23.2 23.2 24.5	23.6	subl. 116
123.0	49.4 50.3 50.8	50.2	subl. 116
124.0	53.1 53.3 52.7	53.0	subl. 116
125.0	58.3 61.0 55.4 61.5	59	subl. 117 subl.rest 116

De praktische sublimatietemperatuur is 123° C.
Het sublumaat is een wit poedervormig beslag met weinig losse, witte, aanhangende kristalletjes, die gemakkelijk afvallen.
De sublumatierest is zéér weinig grijsbruin gekleurd.

Bromuraal smp. 149° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 148° C.
Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
110.0	3.3 3.8 3.7	3.6	subl. 136
130.0	21.0 21.3 20.4 21.5	21.0	subl. 144

140.0	54.7 52.5 54.5 52.9	53.6	subl. 144 subl.rest 149
-------	------------------------------	------	----------------------------

De praktische sublimatietemperatuur is volgens de curve 139° C.
Het sublimaats is hoofdzakelijk een zéér licht poedervormig beslag, benevens een uitgroeiing van vertakte naalden, die niet gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is wit.

Zwavelhoudende stoffen

Sulfonaal smp. 126° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 126° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
110.0	19.9 18.2 18.9 20.0	19.2	subl. 126 subl.rest 126
119.0	48.4 46.5 49.1 51.1	48.8	subl. 126 subl.rest 126
122.0	72.7 73.8 76.8	74.2	subl. 126 subl.rest 126

De praktische sublimatietemperatuur is 119° C.

Het sublimaats bestaat uit een weinig, vast aanhechtend, wit beslag, benevens afhingende heldere kristalplaatjes, die zéér gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is wit.

Stoffen met zwavel en stikstof

Saccharine smp 228.5° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 226° C. Wegens de mogelijke aanwezigheid van parasaccharine werd dit preparaat driemaal uit water omgekristalliseerd. Bij de pharmacopee-

proef op deze verontreiniging, uitgevoerd op de oorspronkelijke stof, werden na 24 uur staan slechts enkele kristalletjes afgezet, zoodat maximaal 2% parasaccharine aanwezig was. Na tweemaal omkristalliseeren was het smeltpunt gestegen tot 228° C, na driemaal tot 228.5° C. Met deze stof werden na drogen de sublimatieproeven uitgevoerd.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
120.0	0.4 0.3 0.3 0.4	0.3 ⁵	subl. 200 subl.rest 228.5
170.0	12.4 11.8 11.9 12.7	12.2	subl. 226 subl.rest 228
184.0 ¹⁾	34.1 35.8 39.1 36.8	48.4	subl. 228 subl.rest 228
187.0	73.4 71.4 76.2 68.9	72.5	subl. 228 subl.rest 228

De praktische sublimatietemperatuur is 184° C.

Het sublumaat bestaat uit een wit beslag van fijne naaldjes, die vrij gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is wit en bevat kleine holten in de samengesinterde massa.

Chinolinederivaten

8 - Oxychinoline smp 75° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 74° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

1) Gesublimeerd gedurende 22 minuten.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
76.0	43.5 46.1 44.5 41.9	45.0	subl. 73 subl.rest 73
77.0	47.3 50.5 46.7 50.5	48.8	subl. 73 subl.rest 73
80.0	55.0 56.9 57.0 59.0	57.0	subl. 73 subl.rest 73

De praktische sublumatietemperatuur is 77° C.

Het sublumaat bestaat uit een weinig wit, kristallijn beslag en lange, heldere naalden, die niet gemakkelijk afvallen.

De sublumatierest is zéér lichtbruin gekleurd.

Atophan smp 215° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 215° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublumatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
150.0	0.1 0.1 0.1 0.0	0.1	—
190.0	2.6 2.0 2.1 2.2	2.2	subl. 213
220.0 ¹⁾	55.3 57.9 54.6 56.7	52.6	subl. aanhan- gende witte kris- tallen 215 Lichtgelepoeder- korst 209 subl.rest 217

¹⁾ Gesublimeerd gedurende 32 minuten.

De practische sublimatietemperatuur is 219.5° C.

Het sublimaat bestaat uit een vaste korst fijn poeder van gele kleur, en losse, aanhangende kristalletjes, wit van kleur, die vrij gemakkelijk afvallen.

Novatophan smp. 59° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 59° C.

Bij het zoeken naar de practische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublimaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
120.0	0.9 1.0 1.0 0.9	0.9 ⁵	—
150.0	9.1 8.6 8.8 8.5	8.7	subl. 59
173.0	34.6 35.4 34.7 35.2	35.0	subl. 59 subl.rest 57-58
173.0*	35.8 33.9 35.0 33.9	34.6	subl. 59
176.0	43.6 41.9 42.7 41.3	42.4	subl. 59
178.0	48.9 47.8 49.1 48.3	48.5	subl. 59 subl.rest 58-59

De practische sublimatietemperatuur is 178° C.

Het sublimaat is soms gedeeltelijk vloeibaar en bestaat uit gestolde kleurloze druppeltjes, waaraan een samenhangende kristal massa hangt, bestaande uit kleine, witte naaldjes, die niet gemakkelijk afvalt.

De sublimatierest blijft lang geel strooperig, wordt na een nacht staan vast, ofwel onmiddellijk door roeren met entmateriaal. Na het stollen is de rest lichtgrauw gekleurd.

Glycosiden

Solanine smp. (250° C)

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 251° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Smeltpunt °C
206	0.7	—
230	5.7	subl. — subl.rest 250
249.5	12.3	subl. — subl.rest ± 240

De praktische sublimatietemperatuur ligt dus boven 250° C.

Er treedt tijdens de sublimatie ontleding op. Bij 230° C is het sublumaat geel, de sublimatierest is aan de bovenkant wit, aan de onderkant bruin. Bij het openen van de sublimatiebuis was een caramelseur waarneembaar.

Bij 249.5° C is het sublumaat geel, kleverig, niet met een spatel te verwijderen. De sublimatierest is bruingeel en samengeklonterd.

Zowel het sublumaat als de sublimatiebuis ruiken sterk naar caramel.

„Pseudo-alkaloïden”

Acetanilide smp. 114° C; kp. 305° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 113° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
110.0	23.3 22.1 22.8 24.2	23.1	Verzamelde subl. 114 subl.rest 113
119.7	47.3 45.1 45.9 48.5	46.7	

121.2	60.5 59.8 62.0	60.8	
149.9	352.2 356.0 356.4	355	

De praktische sublimatietemperatuur is 120° C.

Het sublimaat is een fijn beslag met aanhangende lange naalden, die gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is na stollen wit kristallijn.

Antipyrine smp. 110° C; kp. 319° C 174 mm

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 110° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublimaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
121.3	5.3 5.2 5.1 5.5	5.3	Verzamelde subl. 110 subl.rest 109.5
149.5	30.5 30.3 29.8 30.6	29.3	
155.6	40.9 44.6 41.9 41.4	42.2	
157.8	45.6 46.1 46.6 47.1	46.4	
159.0	47.2 49.8 46.8 49.0	48.2	

De praktische sublimatietemperatuur is 159° C.

Het sublimaat is een fijn beslag, benevens kleurloze plaatjes en naalden, die gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is zéér zwak geel gekleurd.

Cardiazool smp. 58° C
(Penta-methyleen-tetrazool)

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 58° C.

Bij het zoeken naar de practische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublimaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
125.0	32.1 33.0 31.0 30.9	31.7	Verzamelde subl. 58 subl.rest 58
130.0	39.3 40.0 38.2 40.7	39.6	
134.0	48.3 48.1 47.7 49.5	48.4	
135.0	52.4 53.0 51.5	52.3	

De practische sublimatietemperatuur is 134° C.

Het sublumaat bestaat uit een kristallijn, vast beslag, met aanhangende losse, vertakte kristallen, die tamelijk gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is wit, ook na de vier sublimaties met dezelfde vulling.

Dulcine smp. 174° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 174° C.

Bij het zoeken naar de practische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
150.0	0.9 1.0 0.8 0.9	0.9	subl. 167

Bij het openen der sublimatiebuis is ammoniak te ruiken. Dulcine ontleedt dus reeds bij 150° C onder deze omstandigheden.

200.0	243.8 248.3 243.0	245	subl. 191 subl.rest 204
185.0	90.9 88.8 93.2	91.0	subl. 182
Met de sublimatierest van deze sublimatie bij 185° C werd de volgende proef uitgevoerd bij 180° C.			
180.0	33.2 34.2 33.0 33.3	33.6	subl. 175 subl.rest 210
Bij dezelfde temperatuur (180° C) werd nu ook een sublimatie uitgevoerd met een nieuwe vulling van 0.5 gr dulcine. Zooals uit de volgende cijfers te zien is, vallen deze resultaten veel hoger uit.			
180.0	69.9 75.9 71.5 71.1	72.1	subl. 178 subl.rest 185
Bij de bovenstaande proeven (behalve die bij 150° C) was de dulcine in de sublimatiebuis gesmolten. De volgende proeven werden uitgevoerd bij temperaturen beneden 174° C.			
170.0	18.3 17.4 21.4 18.2	18.8	subl. 158
173.0	49.2 51.1 46.9 48.4	48.9	subl. 170 subl.rest 177

De praktische sublimatietemperatuur is 173° C.

Bij deze, en ook reeds bij lagere temperaturen ontleedt de dulcine onder vorming van ammoniak. Er ontstaat door de verhitting een stof, die een hooger smeltpunt heeft en minder vluchtig is dan de dulcine. Het smeltpunt van het sublimaat is meestal lager, maar soms ook hooger dan dat van de oorspronkelijke stof. Overigens vertoonen zoowel het sublimaat als de sublimatierest een smelttraject en smelten de kleinste partikeltjes tegen de wand reeds ongeveer 5° C lager.

Het sublimaat is een fijn, wit, poedervormig beslag, dat niet afvalt en dat naar ammoniak ruikt.

De sublimatierest is na een sublimatie bij temperaturen hooger dan 170° C een wit, kristallijn gestolde vloeistof.

Ephedrine smp 38-40° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 40° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
50.0	2.4 2.4 2.3 2.5	2.4	—
85.0	42.1 42.0 41.7	41.9	subl. 40
88.0	52.8 48.7 50.2 48.3	50.0	subl. 40 subl.rest 40

De praktische sublimatietemperatuur is 87.5° C.

Het sublumaat is gedeeltelijk, soms geheel vloeibaar; voor zoover het vast is, is het grofkristallijn. Na enten en roeren stolt de geheele massa tot een kristalkorst.

De sublimatierest blijft lang ondersmolten en is kleurloos. (Het sublumaat van een proef bij 70° C gaf voor het smeltpunt, nadat dit vast geworden was, binnen een half uur een onscherp smeltpunt van 34° C, na dagen liggen van 39° C, zoodat de mogelijkheid van twee modificaties der stof niet uitgesloten is).

Methacetine smp 131° C**(p - Oxymethylacetanilide)**

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 128° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Smeltpunt °C
140.0	30.6	subl. 128
170.0	50.2	subl. 128 subl.rest 128

De praktische sublimatietemperatuur is 146.5° C.

Het sublimaats bestaat voor het grootste gedeelte uit een los, wit, poedervormig beslag, benevens groote, heldere, kleurloze kristalplaten. Deze vallen vrij gemakkelijk af.

De sublimatierest is eenigszins grauw gekleurd, maar stolt toch mooi kristallijn.

Novocaine - base smp 62° C

De watervrije base werd bereid uit de stof met 2 moleculen kristalwater, welke een smeltpunt vertoonde van 51° C.

Gedurende het drogen in de koude (bij 12° C) naast phosphorpenoxyde, werd de stof vloeibaar en bleef dit eveneens na verlies van 2 moleculen kristalwater (gevonden werd 13.24 % water bij 80° C naast P₂O₅ in vacuo, theor. voor 2 H₂O 13.23 %). Door krassen, enten en maandenlang bewaren in een exsiccator was de stof niet tot kristallisatie te brengen, ofschoon toch voor het smeltpunt van de watervrije base 62° C wordt opgegeven.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Smeltpunt °C
143.0	18.7	vloeibaar
155.0	39.3	
158.0	45.7	
159.0	48.7	

De praktische sublimatietemperatuur is 159° C.

Zoowel het sublimaats als de sublimatierest zijn vloeibaar en eerst na maandenlang staan in een exsiccator gekristalliseerd. Het smeltpunt der kristallen was van beide 47 à 49° C.

Phenacetine smp 137° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 134° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
150.0	37.1	38.1	subl. 134 subl.rest 135
	43.1		
	36.2		
	36.1		
153.0	54.0	52.4	subl. 134 subl.rest 135
	49.6		
	53.6		

De praktische sublimatietemperatuur is volgens de curve 152° C. Het sublumaat bestaat uit vrij veel wit, poedervormig beslag, benevens afvallende naalden, plaatjes en vlinders, waaronder vooral veel groote kleurlooze platen.

De sublimatierest is wit.

Pyramidoon smp. 106° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 106° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
146.5	44.1 47.5 47.3 44.2	45.8	subl. 105.5 subl.rest 105.5
147.5	55.7 50.8 54.0 55.2	53.9	subl. 105.5 subl.rest 105.5
153.0	83.2 81.1 76.7 79.6	80.2	subl. 105.5 subl.rest 105

De praktische sublimatietemperatuur is 147° C.

Het sublumaat is een fijnkristallijn netwerk, samenhangend, er vallen geen of slechts weinige kristalletjes af. De kleur is zéér lichtgeel.

De sublimatierest is grijsbruin. Er treedt bij alle drie bovenstaande sublimaties ontleding op: bij het openen van de sublimatiebuis is een sterke aminegeur waarneembaar.

Salipyryne smp. 92° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 92° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
100.0	3.2 3.5 3.2 3.5	3.3 ^b	subl. 130-155 (traject)

125.0	16.6 17.0 16.5 16.5	16.6	subl. 130-150 (traject) subl.rest 85-88
138.0 ¹⁾	35.5 36.0 35.0 36.4	35.7	—
142.0 ¹⁾	48.2 46.2 46.4 47.1	47.0	—
143.0 ¹⁾	48.8 48.9 47.9 48.7	48.6	—

De practische sublimatietemperatuur is 143° C.

Het sublimaats is een weinig, vast aanhechtend, wit poeder, benevens een vilt van fijne naaldjes, dat niet afvalt.

De sublimatierest is na stollen wit.

Zooals reeds blijkt uit de gevonden smeltrajecten, ontleedt salipyryne bij de sublimatie. Omtrent deze ontleding werd een quantitative indruk verkregen door titratie van de oorspronkelijke stof, het sublimaats en de sublimatierest op phph. na oplossen in enkele cm³ neutrale spiritus. De resultaten van deze titraties volgen hieronder. Het theoretische salicylzuur-gehalte van salipyryne is 42.3%.

				Salicylzuur- gehalte in %
Oorspr. stof	: 614.4 mgr	nam 18.66 cm ³	0.1 N loog	42.1
Subl. 138° C	: 83.6	" "	5.38	88.8
" 142° C	: 63.3	" "	4.16	90.7
" 143° C	: 69.7	" "	4.55	90.1
Subl.rest 138° C	: 992.8	" "	27.20	37.8
" " 142° C	: 453.5	" "	12.00	36.2
" " 143° C	: 403.9	" "	10.76	36.8

Het sublimaats bestaat dus voor ± 90% uit salicylzuur en als sublimatierest blijft een mengsel achter, dat minder salicylzuur bevat dan de oorspronkelijke stof. Smeltpunten werden van deze sublimaten en resten niet bepaald.

De practische sublimatietemperatuur van salipyryne (143° C) ligt tusschen die van salicylzuur (107° C) en antipyryne (159° C) in.

¹⁾ Telkens met nieuwe vulling.

Urotropine smp. 295° C (dicht); kp. 270° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 295° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
90.0	10.2 9.9 9.4 9.5	9.7 ^s	subl. 288 subl.rest 295
110.0	35.1 33.6 33.6 35.9	34.5	subl. 288
117.0	50.6 50.0 51.5 51.2	50.8	subl. 290 subl.rest 287
120.0	60.1 61.5 62.2 64.3	61.7	subl. 288
130.0	113.3 118.8 121.1 127.4	120	subl. 295 subl.rest 294

De praktische sublimatietemperatuur is 116.5° C.

Het sublumaat bestaat uit een aanhechtend kristalpoeder, waaraan grovere kristalletjes hangen, die niet gemakkelijk afvallen, behalve wanneer, zoals bij 130° C, veel sublumaat wordt opgevangen.

Purinederivaten**Coffeine smp. 236° C (dicht)**

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 235° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen met een preparaat anhydrische coffeine.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
90.0	0.3 0.4 0.4 0.2	0.3	Verzamelde subl. 234 subl.rest 235
105.2	0.2 0.4 0.4 0.2	0.3	
125.0 ¹⁾	0.8 1.1 1.0 0.9	1.7	subl. 233
140.1	3.8 4.1 4.2	4.0	
159.6	17.2 18.9 17.2	17.8	subl. 235
173.2	51.4 50.9 53.7 54.3	52.6	

De praktische sublimatietemperatuur is volgens de curve 172° C.
Het sublumaat bestaat uit een fijn, vast beslag, benevens lange
naalden, die gemakkelijk afvallen.

Theobromine smp. 350° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 348° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden
de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
210.2	8.1 8.1 9.2 9.4	8.7	subl. 347

¹⁾ Sublimatieduur 17 minuten.

237.0	49.5 48.0 50.5	48.9	subl. 348
240.0	64.4 57.1 61.9	61.1	subl. 348 subl.rest 350

De praktische sublimatietemperatuur is 237° C.
 Het sublimaats is een fijn, zéér licht, wit poedervormig beslag,
 dat zéér gemakkelijk afvalt.
 De sublimatierest is wit.

Theophylline smp 272° C

Het preparaat werd watervrij gemaakt, door 5.0406 gram stof bij 100° C te drogen. Het gewichtsverlies, 0.4579 gram, komt overeen met 9.08% water (theor. voor Th. 1 aq 9,09%).

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
190.1	4.6 4.4 4.4 4.9	4.6	subl. 267
223.0	46.9 46.8 48.8 48.3	47.7	subl. 272
226.0	60.0 57.9 58.3	58.7	subl. 272
230.1	68.4 68.2 73.4 72.5	70.6	subl. 272 subl.rest 272

De praktische sublimatietemperatuur is 223° C.
 Het sublimaats is een fijn, poedervormig, wit beslag, benevens naalden, die gemakkelijk loslaten.

Alkaloïden

Atropine smp 115° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 116° C.
Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Smeltpunt °C
130.0	5.0	vloeibaar
150.0	27.9	
158.0	47.2	
158.0 ¹⁾	47.5	
160.0	60.6	

De praktische sublimatietemperatuur is 158° C.

Het sublumaat is vloeibaar, maar wordt na enten en enkele dagen staan in de exsiccator kristallijn. Het gevonden smeltpunt is dan echter toch nog te laag.

De sublimatierest is vloeibaar, lichtgeel of kleurloos. Een proef bij 159° C, nadat met dezelfde vulling reeds viermaal was gesublimeerd (bij 130°, 150°, 160° en 158°) gaf een opbrengst aan sublumaat van 40.3 mgr, hetwelk te laag is. De sublimatierest was hierna vloeibaar bruin, zoodat wellicht langzamerhand ontleding was opgetreden.

Brucine smp. 178° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was na drogen 179° C. De brucine werd watervrij gemaakt door verwarmen bij 95-100° C. Het gewichtsverlies bedroeg 13.15 % der uitgangsstof, hetwelk overeenkomt met de samenstelling B. 3.3 H₂O. Het preparaat was dus reeds eenigszins verweerd.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
190.0	0.5	0.6	—
	0.8		
	0.5		
	0.7		
240.0	6.1	5.9	subl. 145 subl.rest 118
	5.8		
	5.5		
	6.3		

¹⁾ Gesublimeerd met nieuwe vulling.

De praktische sublimatietemperatuur ligt boven 240° C. Het heeft echter geen zin om bij een hoogere temperatuur te zoeken, aangezien blijkens de smeltpunten ontleding optreedt.

Het sublimaat is gedeeltelijk een wit poedervormig beslag, gedeeltelijk glasachtig bros gestolde vloeistof.

Cevadine smp. 209° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 205° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublimaat mgr	Smeltpunt °C
180	0.1	subl. —
210	2.8	subl.rest 205
230	22.0	

De praktische sublimatietemperatuur ligt hoger dan 230 C.

Bij 210° C bestaat het sublimaat uit enkele grove naalden en verder uit vloeistofdruppeltjes. De sublimatierest is geel, glasachtig bros gestold. Bij het openen van de sublimatiebuis is een scherpe aminegeur waar te nemen.

Bij 230° C is het sublimaat dun vloeibaar en lichtbruin gekleurd; uit de vloeistof scheiden zich na een nacht liggen enkele kristalletjes af. De kleur van de vloeistof is dan rood geworden. Ook bij deze temperatuur werd de scherpe aminegeur zoowel aan sublimaat als sublimatierest opgemerkt. Er treedt blijkbaar ontleding op, zoodat het geen zin heeft om bij hoogere temperaturen te sublimeren.

Chinidine smp. 171.5° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 170.5° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublimaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
200.3	11.0	11.1	subl. 163
	11.2		
	10.6		
	11.6		
224.0	47.9	48.0	subl. 156 subl.rest 150-153
	47.7		
	46.0		
	50.4		

De praktische sublimatietemperatuur is ruim 224° C (evenals van chinine).

Het sublimaat bij 200° C is wit, poedervormig, los, bij 224° C daarentegen een zéér vast gelijkmatig laagje, waarvan de buitenkant kanariegeel, de binnenkant wit is. Het splintert bij afkrabben met een spatel. Blijkens de smeltpunten treedt een weinig ontleding op.

Chinine smp. 176° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 176° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublimaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
146.4	0.7 0.8 0.7 0.5	0.7	subl. 165
200.1	10.5 10.4 10.0 10.9	10.4	subl. 165
219.5	34.5 32.9 35.3 34.1	34.2	subl. 166 subl.rest 159
224.2	52.0 48.0 47.3 52.5	49.0	subl. 166 subl.rest 157

De praktische sublimatietemperatuur is 224° C.

Het sublimaat bij 200° C is een poedervormig beslag met enkele kristalpluimpjes, zéér licht en licht geel van kleur, bij 220° C is het een fijn beslag, aan de buitenkant geel, van binnen wit. Bovendien bij deze laatste temperatuur een fijn kristallijn hol „mutsje”.

De sublimatierest stolt donkerbruin, doorzichtig, glasachtig bros. Blijkens de gevonden smeltpunten treedt een weinig ontleding op.

Cinchonidine smp. 207° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 206° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublimate mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
200.0	14.0 13.4 12.4 12.8	13.3	subl. 189
218.0	51.2 51.4 51.9	51.5	subl. 204 subl.rest 205
219.0	55.4 53.8 54.7 55.1	54.8	subl. 204 subl.rest 202

De praktische sublimatietemperatuur is 217° C.

Het sublimate is een vaste, aanhechtende poederkorst, benevens vlinder- en plaatvormige kristalletjes, helder doorzichtig, die gemakkelijk afvallen. Blijkens de smeltpunten treedt onder deze omstandigheden slechts zeer weinig ontleding op.

Cinchonine smp (255-264° C)

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 260° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublimate mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
190.0	2.4 2.1 2.2 2.7	2.4	subl. 235
226.0	30.9 33.1 33.0 34.5	33.6	subl. 247 subl.rest 259
229.0	47.8 46.6 44.9 48.0	46.8	subl. 247 subl.rest 259

De praktische sublimatietemperatuur is 229° C.

Het sublimate is een poedervormig beslag, benevens vrij veel aanhangende doorzichtige kristallen tot 2 à 3 mm lang, die vrij gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is eenigszins grauw gekleurd. Aan de smeltpunten der sublimatieresten is te zien dat er nagenoeg geen ontleding optreedt.

Cocaïne smp. 96° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 97° C.

Bij het zoeken naar de practische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Smeltpunt °C
110.0	2.0	} subl. 97
130.0	7.2	
150.0	23.7	} subl.rest 97
163.0	49.2	} subl. 97
164.0	52.5	
166.0	56.9	} subl.rest 97

De practische sublimatietemperatuur is 163° C.

Het sublumaat is voor het grootste gedeelte een gestolde massa, die wit kristallijn en soms nog gedeeltelijk vloeibaar is. Tevens komen aanhangende kristallen voor, lichte, witte, vertakte naalden, die tamelijk gemakkelijk afvallen.

De sublimatierest is kleurloos en vloeibaar, stolt echter vrij vlug en is dan wit kristallijn.

Codeïne smp. 157° C.

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof bedroeg 154° C na drogen bij 100° C, waarbij 9.6693 gram stof 550.2 mgr aan gewicht verloor, hetwelk overeenkomt met 5.67 % water (berekend voor C. 1 H₂O 5.68 %).

Bij het zoeken naar de practische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Gemiddeld mgr	Smeltpunt °C
170.0	21.5	21.9	subl. 154
	21.5		subl.rest 154
	21.6		
	22.9		
180.0	38.2	38.6	subl. 154
	38.3		subl.rest 154
	38.4		
	39.4		
184.0	48.2	—	subl. 154
185.0	52.4	—	subl.rest 154
			subl. 154
			subl.rest 154

De praktische sublimatietemperatuur is 184° C.

Het sublimaats is een wit, voor het grootste gedeelte tamelijk vast, poedervormig beslag, waaraan naalden groeien aan de omtrek van het glaasje. Deze vallen niet gemakkelijk af. De sublimatierest is na éénmaal gebruik bij 184 of 185° C lichtgeel, vrijwel kleurloos, stolt glasachtig met hier en daar wat kristal. Deze massa kristalliseert slechts langzaam en is na een nacht oppervlakkig wit. Na twee- of driemaal verhitten is de rest lichtbruin, soms donkerbruin, maar nog wel kristallijn.

Cytisine smp 153° C; kp. 218°_{2 mm}

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 152° C.

Zij bestond uit gele naaldjes en was verkregen door eenmaal omkristalliseeren uit aceton van een preparaat dat een smeltpunt had van 148° C, en drogen bij 80° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. ° C.	Sublumaat mgr	Smeltpunt ° C
160.0	31.9	subl. 155
166.0	49.5	subl. 155 subl.rest 153-154

De praktische sublimatietemperatuur is 166° C.

Het sublimaats is volkomen kleurloos, mooi kristallijn en vormt een netwerk van forsche, doorschijnende naalden en zeshoekige plaatjes.

De sublimatierest is lichtbruin gestold. Bij het openen van de sublimatiebuis is een sterke bloemengeur waar te nemen.

Hydrastine smp. 132° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 132° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. ° C	Sublumaat mgr	Smeltpunt ° C
200	7.3	subl. ± 47
227	57.5	subl. 45-46.

De praktische sublimatietemperatuur is ± 225° C. Er treedt echter ontleding op. Bij 200° C is het sublimaats wit, aan de buitenkant kanariegeel, eenigszins kleverig, zoodat het blijkbaar voor een klein gedeelte ook als druppeltjes neerslaat. De sublimatie-

rest is bruin, bros, glasachtig gestold. Bij het openen van de sublimatiebuis is een ammoniakgeur waar te nemen.

Het sublimaats, verkregen bij 227° C is een dikke, gele vloeistof, sterk kleverig. (De alcoholische oplossing hiervan fluoresceert sterk). De sublimatierest is donkerbruin. De inhoud van de sublimatiebuis ruikt sterk naar amine.

Morphine smp. 230-254° C

De stof werd gedroogd bij 80° C in vacuo naast P₂O₅; 3.6369 gr verloor hierbij 221.4 mgr aan gewicht, hetwelk overeenkomt met 6.09 % water (berekend voor M. 1 H₂O 5.94 %). Het smeltpunt was na het drogen 250° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Smeltpunt °C
200.0	4.1	subl. 240
230.0	34.7	subl. 241
		subl.rest 252
233.0	46.3	subl. 243
		subl.rest 252
235.0	58.3	subl. 243
		subl.rest 250

De praktische sublimatietemperatuur is volgens het verloop van de curve 233.5° C.

Het sublimaats bestaat uit een vast, poedervormig beslag, dat aan de buitenkant lichtbruin, aan de binnenkant wit is, benevens wat aanhangend fijn korrelig kristal, dat lichtbruin van kleur is en niet gemakkelijk afvalt.

De sublimatierest is aan de onderkant zwartbruin, aan de bovenkant lichtbruin gekleurd. Blijkens de smeltpunten is geen ontleding opgetreden.

Narcotine smp. 176° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 175° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Smeltpunt °C
180	2.5	subl. 156
		subl.rest 169-173
225	91.7	subl.rest ± 150
235	95.2	subl. 58-75
		subl.rest ± 210

Er treedt ontleding op, zelfs bij 180° C. Bij deze temperatuur is het sublimaats wit poedervormig, de sublimatierest lichtbruin. Hoewel in mindere mate dan bij de hoogere temperaturen, is toch ook hier reeds een sterke aminegeur waar te nemen.

Het sublimaats bij 225° C en 235° C is geel-oranje, gedeeltelijk vloeibaar, maar voor het grootste gedeelte vast, ruikt sterk naar amine (vischgeur) en is kleverig. De sublimatierest is zwart glimmend, bros.

Piperine smp. 129.5° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 128° C.

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaats mgr	Smeltpunt °C
150.0	0.5	—
180.0	3.6	subl. 118 subl.rest ± 80
220.0	16.7	subl. 118 subl.rest ± 80
240.0	35.9	subl. 115 subl.rest ± 80

De praktische sublimatietemperatuur ligt bij 248° à 250° C.

Het sublimaats is vloeibaar, kristalliseert na krassen zéér langzaam en is na een nacht vast geworden.

De sublimatierest is doorschijnend geel, bros, glasachtig gestold. Blijkens de smeltpunten van sublimaats en sublimatierest treedt er onder deze omstandigheden ontleding op.

Strychnine smp. (268° C, 288° C)

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 273-274° C (ontleding).

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaats mgr	Smeltpunt °C
200.0	1.5	
230.0	7.2	subl. ± 250 subl.rest 272
250.0	27.8	subl. ± 243 subl.rest 257

De practische sublimatietemperatuur ligt boven 250° C.

Het sublumaat is een wit, vast poedervormig beslag met lichtgele rand, benevens fijnkorrelig kristal, dat niet gemakkelijk afvalt.

De sublimatierest is bij 230° C grauw gekleurd, bij 250° C bruin. Blijkens de smeltpunten van sublumaat en sublimatierest treedt ontleding op.

Overzicht

Bij het overzien der resultaten van het onderzoek naar de practische sublimatietemperatuur blijkt dat verreweg de meeste stoffen onder de vastgelegde omstandigheden niet ontleden. Onder de alkaloiden zijn er naar verhouding vrij veel die ontleding vertoonen zooals brucine, hydrastine, narcotine, piperine en strychnine terwijl chinine en chinidine slechts weinig veranderen. Gedurende de sublimatie blijven atropine, cevadine, cinchonidine, cinchonine, cocaine, codeine, cytisine en morphine onveranderd. Van de overige stoffen ontleden de volgende:

Trioxymethyleen, hetwelk dissocieert en als formaldehyde ontsnapt.

Galluszuur. Deze stof geeft gedeeltelijk pyrogallol; de sublimatieresten bij 220° C en 238° C vertoonen echter nog het goede smeltpunt.

Solanine. Ook bij deze stof is het smeltpunt van de sublimatierest in orde, maar de ontleding werd geconstateerd door het optreden van een caramelgeur, afkomstig van de suiker.

Dulcine. Reeds bij 150° C (en 30 mm luchtdruk) wordt ammoniak afgesplitst.

Salipyrine. Het sublumaat bestaat voor ongeveer 90 % uit salicylzuur.

In totaal ontleden er dus van de 80 onderzochte organische stoffen een tiental en van de overige 70 vertoonen zoowel het sublumaat als de sublimatierest het goede smeltpunt (behoudens de geringe verlaging bij chinine en chinidine).

Uit de gegevens, die bij het onderzoek van deze stoffen werden verzameld, werd een curvenreeks opgesteld, welke een plaats vond aan het einde van dit proefschrift. Hieruit blijkt bij verschillende stoffen duidelijk het asymptotisch verloop van de curve.

De practische sublimatietemperatuur van enkele anorganische stoffen

Evenals bij de organische stoffen werd ook hier de tastmethode gevolgd voor het vinden van de gezochte temperatuur en werden de verkregen gegevens verzameld in tabelletjes.

Ammoniumbromide

Bij het zoeken naar de practische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr
167.0	9.3
191.0	33.6
198.0	48.3
200.0	50.1

De praktische sublimatietemperatuur is 199° C.
Het sublumaat vormt een vast beslag, dat niet afvalt.

Ammoniumchloride

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr
130.0	5.4
150.0	18.8
160.0	33.8
167.0	49.2
168.0	51.2
170.0	56.3

De praktische sublimatietemperatuur is 167° C.
Het sublumaat bestaat uit een vaste zoutkorst, waarvan niets afvalt.

Ammoniumjodide

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr
176	9.6
204	30.1
216	52.4

De praktische sublimatietemperatuur is 215° C.
Het sublumaat is fijnkristallijn, lichtgeel gekleurd. Tusschen de kristallen bevinden zich bruine druppeltjes van jodium. De 52.4 mgr sublumaat, verkregen bij 216° C, nam na oplossen in water 0.32 cm³ 0.1 N thio tot ontkleuring, zoodat de hoeveelheid vrije jodium 4.1 mgr of ongeveer 8% bedraagt van de hoeveelheid sublumaat. Hieruit blijkt de ontleding van dit zout onder deze omstandigheden, ook reeds bij 176° C. Het preparaat ammoniumjodide was van Merck en werd bewaard in een kalkstopflesch.

Arseentrioxyde smp. 272° C

Het smelttraject van de oorspronkelijke stof was 272° C—299° C.
Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. ° C	Sublimaat mgr	Smeltpunt ° C
150.0	3.5	Verzamelde subl. 272-301
170.0	15.5	
180.0	32.5	
186.0	50.5	
190.0	65.0	

De praktische sublimatietemperatuur is 185.5° C.

Het sublimaat is voor het grootste gedeelte zéér fijn kristallijn en vastgehecht aan het opvangglasje. Weinige, iets grovere, kristallen groeien later uit en deze vallen tamelijk gemakkelijk af.

Volgens de literatuur is de dampdruk van As_2O_3 bij 185.5° C 0.6 mm.

Jodium

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. ° C	Sublimaat mgr
25.0	18.3
30.0	47.1
35.0	81.4

De praktische sublimatietemperatuur is 30.5° C.

Het sublimaat is prachtig kristallijn en wordt gevormd door betrekkelijk weinige, groote kristallen.

De dampdruk van jodium bij 30.5° C is volgens de literatuur 0.47 mm.

Wordt jodium gesublimeerd bij gewone druk van 1 atmosfeer, dan worden de volgende resultaten verkregen.

Temp. ° C	Sublimaat mgr	Luchtdruk mm
45.0	29.1	762
51.0	48.7	763
52.0	52.8	763
55.5	74.7	762

De temperatuur, waarbij 10 mgr sublimaat wordt opgevangen per cm^2 der ontvanger is bij gewone druk 51.0°C , welke een verschil oplevert met de practische sublimatietemperatuur van 20.5°C .

De groote kristallen, die aan een fijnkristallijn laagje hangen, vallen gemakkelijk af.

Kwik (II)-bromide smp. $236-242^\circ \text{C}$

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 238°C .

Bij het zoeken naar de practische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. $^\circ \text{C}$	Sublimaat mgr	Smeltpunt $^\circ \text{C}$
110.0	40.4	Verzamelde
113.0	49.6	subl. 237
115.0	57.0	subl.rest 238.5

De practische sublimatietemperatuur is 113°C .

Het sublimaat is een vast, fijnkristallijn beslag, dat niet afvalt.

De dampdruk van HgBr_2 bij 113°C bedraagt volgens de literatuur 0.31 mm.

Wordt kwik (II)-bromide gesublimeerd bij gewone druk van 1 atmosfeer dan verkrijgt men de volgende resultaten.

Temp. $^\circ \text{C}$	Sublimaat mgr	Luchtdruk mm
141	41.4	762
143	50.1	762

De temperatuur, waarbij 10 mgr sublimaat neerslaat per cm^2 der ontvanger is bij gewone druk 143°C , welke een verschil maakt met de practische sublimatietemperatuur van 30°C .

Het sublimaat wordt gevormd door zeer lichte, veervormige kristallen, die zéér gemakkelijk afvallen. De in het begin der sublimatie gecondenseerde stof is licht en poedervormig.

Kwik (I)-chloride

Bij het zoeken naar de practische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. $^\circ \text{C}$	Sublimaat mgr
158.0	35.6
163.0	45.7
164.0	48.0
170.0	66.9
190.0	190

De practische sublimatietemperatuur is 164.5° C.

Het sublimaat is een vaste korst, die niet afvalt. Bij 170° C en 190° C is de buitenkant hiervan geelachtig wit, daaronder, dus op de plaats waar het eerste sublimaat neersloeg, is de stof grijs door kwikafscheiding. Bij de lagere temperaturen is deze donkergrijze vlek niet meer aanwezig, maar toch is het poeder, na verwijderen van den ontvanger, eenigszins grauw gekleurd.

De dampdruk van calomel bij 164.5° C is volgens de literatuur 0.20 mm.

Kwik (II)-chloride smp. 277-280° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 280-281° C.

Bij het zoeken naar de practische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublimaat mgr	Smeltpunt °C
110.0	37.6	Verzamelde subl. 271-275 subl.rest 279-281
114.0	43.7	
116.0	51.9	
132.0	141	

De practische sublimatietemperatuur is 115.5° C.

Het sublimaat bestaat voor het grootste gedeelte uit een vast aanhechtend kristalpoeder, terwijl naalden (van enkele mm lengte) uitgroeien, die betrekkelijk gemakkelijk afvallen.

De dampdruk van HgCl₂ bij 115.5° C is volgens de literatuur 0.33-0.34 mm.

Wordt kwik (II)-chloride gesublimeerd bij gewone druk van 1 atmosfeer dan verkrijgt men de volgende resultaten.

Temp. °C	Sublimaat mgr	Luchtdruk mm
143	29.4	761
150	47.2	761

De temperatuur waarbij 10 mgr sublimaat per cm² ontvanger wordt opgevangen bij gewone druk is 150.5° C, welke een verschil maakt met de practische sublimatietemperatuur van 35° C.

Het sublimaat bestaat uit een wit beslag, waaraan fijne, lange naalden hangen, die zéér gemakkelijk afvallen.

Kwik (II)-jodide smp. 241-257° C

Het smeltpunt van de oorspronkelijke stof was 256° C.

Bij het zoeken naar de practische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublumaat mgr	Smeltpunt °C
120.0	27.1	Verzamelde subl. 256
128.0	49.1	subl.rest 255
130.0	59.1	

De praktische sublimatietemperatuur is 128° C.

Het sublumaat is geel, gaat gedurende het wegen reeds gedeeltelijk in de roode modificatie over, veel sneller bij het verwijderen van het sublumaat met een spatel (enten). Het overgangspunt van de metastabiele gele (rhombische) modificatie en de stabiele roode (tetragonale) is 128° C.

De dampdruk van HgJ_2 bij 128° C bedraagt volgens de literatuur ± 0.25 mm.

Wordt kwik (II)-jodide gesublimeerd bij gewone druk van 1 atmosfeer dan verkrijgt men de volgende resultaten.

Temp. °C	Sublumaat mgr
155	36.7
159	48.6

De temperatuur, waarbij 10 mgr sublumaat per cm^2 ontvanger wordt opgevangen bij gewone druk is 159° C, welke een verschil maakt met de praktische sublimatietemperatuur van 31° C.

Het sublumaat bestaat uit een weinig geel beslag, benevens vele grovere, gele kristallen, die gemakkelijk afvallen en die reeds tijdens de sublimatie overgaan in de roode modificatie.

Water

De omstandigheden van de proef werden voor deze sublimatie van sneeuw eenigszins gewijzigd. De thermostaatvloeistof was alcohol in een Pyrex bekerglas van 2 liter, dat geplaatst werd in een bad van sneeuw en keukenzout (4 + 1), waarvan de temperatuur -20°C bedroeg. De temperatuur van de alcohol, die vrij heftig werd geroerd met een koperen roervin, daalde slechts langzaam en bleef bij -12.5°C constant. De temperatuur werd opgenomen met een geijkte alcoholthermometer.

De koelbuis van het sublimatieapparaat werd gevuld met vast koolzuur (-60°C) en het opvangglasje vastgeplakt met een druppel alcohol.

De resultaten van de sublimaties volgen hieronder.

Temp. °C	Sublimaat mgr
— 12.5	31.1
— 10.2	41.3
— 8.8	48.1

Uit een curve, uitgezet met deze gegevens blijkt de praktische sublimatietemperatuur te liggen bij -8.6°C .

Het sublimaat bestaat uit fijne ijsnaaldjes, die omlaag groeien uit een fijn, wit beslag op het opvangglaasje.

De dampdruk van ijs bij -8.6°C bedraagt 2.20 mm (Chem. Jaarb. Dl. II, tabel 81) en is dus grooter dan voor andere anorganische stoffen werd gevonden.

Zwavel

Bij het zoeken naar de praktische sublimatietemperatuur werden de volgende resultaten verkregen.

Temp. °C	Sublimaat mgr
155.0	33.3
160.0	44.3
162.0	48.3
162.0	50.6
165.0	58.5

De praktische sublimatietemperatuur is 162°C .

Het sublimaat vormt een samenhangend vlies, benevens losse kristalletjes, helder en geel van kleur, vooral aan de rand van het opvangglaasje.

De dampdruk van zwavel bij 162°C is volgens de literatuur 0.43 mm.

Stoffen, waarvan de dampdruk bekend is bij de praktische sublimatietemperatuur

Hieronder volgt een overzicht van de stoffen, waarvan de praktische sublimatietemperatuur in het voorafgaande onderzoek bepaald is, en waarvan tevens in de literatuur of door eigen bepalingen de dampdruk bekend is bij die temperatuur.

Stof	Pract. subl. temperatuur ° C	Dampdruk meeslee- pings- methode mm	Dampdruk uit de literatuur of zelf bepaald mm
Acetanilide	120		(0.94) 1).
Acenaphteen	83.3	0.70	1.18.
Anthraceen	143.5		0.91; 0.75; 0.95.
Benzoëzuur	94.3	0.83	0.95; 0.92; (2.99).
Benzophenon	107		(1.35).
Borneol	65.5	0.89	
Cumarien	98		0.63.
Hydrochinon	129		(1.79).
Kamfer	46.5	1.03	1.02; 2.22; ± 2.5; 5.48;
Maleieenzuuranh.	43.5		1.00; 0.96. [1.12; 1.04.
Menthol	57.0	0.75	1.19.
Methacetine	146.5		(1.15).
N-Methylacetanilide	79.5	0.85	(1.34).
Naphtaleen	50.7	0.9	0.88; 0.86; 0.88.
α Naphtol	95		0.70.
β Naphtol	110.5		1.37.
Phenacetine	152		(0.68).
Phenanthreen	120		(1.47).
Phenol	40		1.11.
o-Phtaalzuuranh.	100.5		1.55; (2.22).
Salicylzuur	107		1.02.
Thymol	65.1	0.75	1.03.
Arsentrioxyde	185.5		0.6.
Jodium	30.5		0.47.
Kwik (II)-bromide	113		0.31.
Kwik (I)-chloride	164.5		0.20.
Kwik (II)-chloride	115.5		0.33.
Kwik (II)-jodide	128		0.25.
Water	- 8.6		2.20.
Zwavel	162		0.43.

1) De getallen, die tusschen haakjes geplaatst zijn, werden verkregen door extrapolatie met behulp van de formule van Young

$$\log p = -\frac{0.05223 A}{T} + B,$$

welke het bezwaar heeft, dat meestal de waarden van de twee constanten A en B niet over het geheele dampdrukgebied dezelfde zijn.

De opgaven voor de dampdrukken van de organische stoffen loopen bij de verschillende onderzoekers weliswaar eenigszins uiteen, maar blijven toch ongeveer in de buurt van 1 mm. Voor het gemiddelde van alle getallen, met weglaten van die, welke tusschen haakjes zijn geplaatst en van de waarde van 5.48 mm voor kamfer, die onwaarschijnlijk hoog is, werd 1.05 mm berekend, zoodat men wel mag aannemen dat bij de organische stoffen de practische sublimatietemperatuur ongeveer daar ligt, waar de dampdruk van de stof een waarde bereikt van 1 mm. Afwijkingen naar boven en naar beneden komen voor, zoodat het bedrag van 1 mm als een globaal gemiddelde te beschouwen is.

Dit geldt echter niet voor de anorganische stoffen, alwaar de dampdruk over het algemeen lager ligt, namelijk bij ± 0.4 mm (met uitzondering van water).

**OVERZICHTSTABEL DER ONDERZOCHE STEFFEN MET
HUN PRACTISCHE SUBLIMATIETEMPERATUUR.**

Organische stoffen

	° C		° C
Acetanilide	120	Menthol	57.0
Acenaphteen	83.3	Methacetine	146.5
Adaline	123	N-Methylacetanilide	79.5
Aethylurethan	44	Morphine	233.5
Anaesthesine	121	Naphtaleen	50.7
Anthraceen	143.5	α -Naphtol	95
Antipyrine	159	β -Naphtol	110.5
Anijszuur	140.5	α -Naphtylamine	103
Atophan	219.5	β -Naphtylamine	121
Atropine	158	Narcotine	± 200
Barbituurzuur	203	Novatophan	178
Benzoëzuur	94.3	Novocaine-base	159
Benzophenon	107	p. Oxybenzoëzuur	170
Borneol	65.5	p. Oxybenzoëzure aethylester	123
Bromuraal	139	p. Oxybenzoëzure methylester	119.5
Brucine	> 240	p. Oxybenzoëzure propylester	136
Cantharidien	143	8-Oxychinoline	77
Cardiazool	134	Phenacetine	152
Cevadine	> 230	Phenanthreen	120
Chinidine	224	Phenol	40
Chinine	224	o. Phtaalzuuranh.	100.5
Cinchonidine	217	Piperine	249
Cinchonine	229	Pyramidoon	147
Cocaine	163	Pyrocatechol	87
Codeine	184	Resorcinol	107
Coffeine	172	Saccharine	184
Cumarien	98	Salicylzuur	106.7
Cytisine	166	Salipyrine	143
Dulcine	173	Salol	115
Ephedrine	87.5	Santonien	190
Galluszuur	237.5	Solanine	> 250
Guajacol	47	Strychnine	254
Heliotropien	84	Sulfonaal	119
Hydrastine	225	Theobromine	237
Hydrochinon	129	Theophylline	223
Jodoform	78.5	Thymol	65.1
Kamfer	46.4	Trioxymethyleen	—
Kaneelzuur	127	Urotropine	116.5
Luminaal	194	Vanillien	104.5
Maleienzuuranh.	43.5	Veronaal	159

Anorganische stoffen

	° C		° C
Ammoniumbromide	199	Kwik (I)-chloride	164.5
Ammoniumchloride	167	Kwik (II)-chloride	115.5
Ammoniumjodide	215	Kwik (II)-jodide	128
Arseentrioxyde	185.5	Water	— 8.6
Jodium	30.5	Zwavel	162
Kwik (II)-bromide	113		

LITERATUURPLAATSEN

1. Fischer, *Mikrochemie* 10, 409 (1932).
2. Mayrhofer, *Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte*. Teil I, 1923.
3. Mayrhofer, *Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte*. Teil II, 1928.
4. Helwig, *Z. Anal. Chem.* 3, 43 e. v. (1864).
Das Mikroskop in der Mikrochemie (1865).
5. Guy, *Pharm. J. II* 9, 370 (1867-68).
6. Eder, *Diss. Zürich* 1912.
(*Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm.* 51, 228-31 (1931)).
7. Tunmann, *Apoth. Z.* 30, 678 (1915).
8. Heiduschka en Meiszner, *Arch. Pharm.* 261, 114 (1923).
9. Rosenthaler, *Toxicologische Mikroanalyse* 1935.
10. Tutin, *Pharm. J. [4]* 34, 157 (1912).
11. Fischer, *Arch. Pharm.* 275, 516-26 (1937).
12. Tunmann, *Apoth. Z.* 26, 812 (1911).
13. Niethammer, *Mikrochemie* 9, 136 (1931).
14. Thoms en Vogelsang, *Ann.* 157, 145 (1907).
15. Tunmann, *Apoth. Z.* 29, 120 (1914).
16. Kofler en Dernbach, *Arch. Pharm.* 269, 104-14 (1931).
17. Werner, *Mikrochemie* 1, 33 (1923).
18. Hoffmann en Johnson, *Journ. Assoc. offic. agricult. chemists* 13, 367-77 (1930).
19. Brown, *Trans. Roy. Soc. Canada [3]* 26, sect. III 173-175 (1932);
Chem. Zentr. 1933 I 2226.
20. Fischer en Ehrlich, *Molisch Festschr.* 1936, bladz. 103-105.
21. Waddington, *Pharm. J. II* 9, 409 (1867-68).
22. Schunck en Roemer, *Ber.* 13, 41-43 (1880).
23. Krafft en Weilandt, *Ber.* 29, 2240 (1896).
24. Kempf, *J. prakt. Chem. [2]* 78, 201-259 (1908).
25. Kempf, *Z. anal. Chem.* 62, 286 (1923).
26. Hansen, *Ber.* 42, 210-14 (1909).
27. Soltys, *Emich Festschr.* 1930, bladz. 275-79.
28. Eder en Haas, *Emich Festschr.* 1930, bladz. 43-82.
29. Fischer en Hepp, *Ber.* 22, 357 (1889).
30. Senft, *Pharm. Praxis* 3, 337-44 (1904).
31. Klein en Werner, *Z. physiol. Chem.* 143, 141 (1925).
32. Wagenaar, *Pharm. Weekblad* 66, 1123 (1929).
33. Eder, *Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm.* 51, 228-31 (1913).
34. Van Zijp, *Pharm. Weekblad* 70, 1245 (1933).
35. Mayrhofer, *Pharm. Monatsh.* 7, 83 (1926).
36. Tunmann, *Apoth. Z.* 30, 272 (1915).
37. Krafft en Dyes, *Ber.* 28, 2583 (1895).
38. Steiner, *Molisch Festschrift* 1936, bladz. 405-7.
39. Fuchs en Mayrhofer, *Pregl Festschrift* 1929, 106-26.
40. Keeser en Keeser, *Arch. exp. path. pharmacol.* 147, 360-65 (1930).
41. Fischer, *Z. Untersuch. Lebensm.* 67, 161 (1934).
42. Fischer en Paulus, *Mikrochemie* 17, 356 (1935).
43. Wynter Blyth, *J. Chem. Soc.* 33, 313 (1878).
44. Fischer en Schropp, *Arch. Pharm.* 269, 157 (1931).
45. Tunmann, *Apoth. Z.* 31, 181 (1916).
46. Brown, *Trans. Roy. Soc. Canada [3]* 26 sect. III 173-175 (1932).
47. Tunmann, *Handelsber. v. Gehe & Co. Dresden* 1912, bladz. 165.

48. Sommaruga. Ann. 195, 305 (1879).
49. Crum en Dumas. Gmelin's Handb. d. Chem. IVe Aufl. 6, 412.
50. Riiber. Ber. 33, 1655 (1900).
51. Borodin. Arb. d. Petersb. Naturf. Ges. 13, 47-60 (1884).
52. Molisch. Mikrochemie der Pflanzen 3e Aufl. 1923.
53. Fischer en Ehrlich. Arch. Pharm. 275, 268 (1936).
54. Hortvet. Journ. assoc. offic. agricult. chemists 6, 481 (1923).
55. Tunmann. Apoth. Z. 32, 441, 447 (1917).
56. Mayrhofer. Z. allg. Österr. Apoth. Vereins. 56, 297, 303 (1918).
57. Volhard. Ann. 261, 380 (1891).
58. Karrer en Rosenberg. Helv. chim. act. 5, 575-76 (1922).
59. Gorup Besanez. Ann. 98, 19 (1856).
60. Clarke en Fittig. Ann. 139, 203 (1866).
61. Schlebusch. Ann. 141, 327 (1867).
62. Schmidt en Sachtleben. Ann. 193, 106 (1878).
63. Lipp. Ann. 205, 20 (1880).
64. Behrens. Anleitung zur mikrochem. Analyse 1896.
65. Pictet en Sarasin. Helv. chim. act. 1, 87 (1918).
66. Bayer. Ann. 202, 164 (1880).
67. Kunsemüller. Crells Annalen 1789 I, 417.
68. John. Ann. [2] 31, 332.
69. Buchner. Repetitorium für die Pharmazie. 9, 284.
70. Fuller. Chem. analyst 29, 6-10 (1920); Chem. Abstr. 14, 3607 (1920).
71. Illari. Ann. chim. applic. 21, 127-36 (1931); Chem. Abstr. 25, 2880 (1931).
72. Kopp. Ann. 95, 329 (1855).
73. Brocke Jahresber. f. Chem. (Berzelius) 12, 308 (1833).
74. Philippe. Mitt. Lebensmitt. Hyg. 3, 41 (1921).
75. Ernest. Friedl. Fortschr. d. Teerfarbenfabr. 3, 834.
76. Rautert. Ber. 8, 537 (1875).
77. Fehling. Neues Handw.buch d. Chemie 1871. Bd. I, bladz. 1039.
78. Widmann. Ann. 193, 205 (1878).
79. Hertkorn. Chem. Ztg. 16, 795 (1892).
80. Fischer en Stauder. Mikrochemie 8, 330 (1930).
81. Plowman. Arch. Pharm. 205, 238 (1874).
82. Schmidt. Therap. Monatsh. 15, 545 (1901); Chem. Zentr. 1901, II 1095.
83. v. Itallie en Steenhauer. Pharm. Weekblad 63, 4 (1926).
84. Nolte. Pharm. Ztg. 65, 320 (1920).
85. Fischer en Hauschild. Pharm. Monatsh. 15, 64 (1934).
86. Krepelka en Svarc. Coll. Trav. chim. Tchechosl. 8, 191-206 (1936);
Chem. Zentr. 1936 II, 3708.
87. Fischer en Dilthey. Ann. 335, 339 (1904).
88. Fischer en Kofler. Arch. Pharm. 270, 207 (1932).
89. Fischer. Arch. Pharm. 267, 31 (1929).
90. Boullay en Boutron-Charlard. J. d. pharm. et sc. access.
11, 486 (1825).
91. Fontana. Jahresber. (Berzelius) 14, 311 (1835).
92. Senft. Pharm. Praxis 3, 77-83 (1904).
93. Wuite. Diss. Amsterdam 1913.
94. v. Zijp. Pharm. Weekblad 64, 841 (1927).
95. Wagenaar. Mikrochemie 13, 141 (1933).
96. Kofler en Geyr. Mikrochemie 15, 67 (1934).
97. Herndlhofer. Mikrochemie 5, 21 (1927).
98. Kofler en Kofler. Mikrochemie 9, 45 (1931).
99. Fittig en Mielck. Ann. 152, 38 (1869).
100. Carles. Bull. Soc. chim. [27] 17, 13 (1872).
101. Schaeffer. Ann. 152, 281 (1869).
102. Zwenger. Ann. 37, 329 (1842).
103. Fittig en Mayer. Ber. 8, 365 (1875).
104. Preusse. Z. physiol. Chem. 2, 325, Anm. 7 (1878).

105. Weevers. Rec. trav. chim. bot. Neërl. IX, 236-276, 279 (1912).
 106. Eissfeldt. Ann. 92, 103 (1854).
 107. Wöhler. Ann. 51, 151 (1844).
 108. Hesse. Ann. 200, 242 (1880).
 109. Zinin. J. prakt. Chem. [1] 27, 143 (1843).
 110. Ballo. Ber. 3, 288 (1870).
 111. Liebermann en Scheiding. Ann. 183, 265 (1876).
 112. Merz en Weith. Ber. 13, 1301 (1880).
 113. Krafft en Weilandt. Ber. 29, 1328 (1896).
 114. Fischer en Stauder. Z. Unters. Lebensm. 62, 658 (1931).
 115. Skraup. Monatsh. f. Chem. 3, 536 (1882).
 116. Fischer. Pharm. Zentralhalle 72, 545 (1931).
 117. Heiduschka en Sieger. Arch. Pharm. 255, 18 (1917).
 118. Puckner. Pharm. Review. 23, 302-4 (1905); Chem. Zentr. 1905 II, 1742.
 119. Klein en Wenzel. Mikrochemie X, 70-89 (1932).
 120. Miller. Arch. Pharm. 240, 486 (1902).
 121. Streckker. Ann. 118, 171 (1861).
 122. Philippe. Mitt. Lebensm. Hyg. 6, 233-47 (1915).
 123. Oehrli. Diss. Zürich 1923.
 124. Kley. Rec. trav. chim. 20, 350 (1901).
 125. Kofler. Mikrochemie 15, 319 (1934).
 126. Burmann. Bull. Soc. chim. Paris [4] 7/8, 239 (1910).
 127. Fendler en Stüber. Z. Nahr. Gen. m. 30, 274-77 (1915).
 128. Keller. Ann. 92, 73 (1854).
 129. Wagenaar. Pharm. Weekblad 66, 131 (1929).
 130. Klein. Österr. botan. Zeitschr. 1927, 89.
 131. Klein en Schilhab zie Rosenthaler. Toxicologische Mikroanalyse 1905.
 132. Behrens. Z. Anal. Chem. 35, 135 (1896).
 133. Wagenaar. Pharm. Weekblad 65, 1334 (1928).
 134. id. id. id. 66, 1, (1929).
 135. id. id. id. 65, 197, (1928).
 136. id. id. id. 66, 1170 (1929).
 137. id. id. id. 66, 197 (1929).
 138. id. id. id. 66, 177 (1929).
 139. id. id. id. 66, 261 (1929).
 140. id. id. id. 66, 250 (1929).
 141. id. id. id. 64, 671 (1927).
 142. id. id. id. 64, 472 (1927).
 143. id. id. id. 64, 354 (1927).
 144. id. id. id. 64, 7 (1927).
 145. id. id. id. 65, 1213 (1928).
 146. id. id. id. 67, 165 (1930).
 147. id. id. id. 67, 77 (1930).
 148. Thomas. Vegetable chemistry 1837.
 149. Hesse. Ann. 122, 230.
 150. Behrens-Kley. Org. mikrochem. Analyse 1923, bladz. 199.
 151. Tunmann. Apoth. Z. 31, 148-150 (1916).
 152. Wagenaar. Pharm. Weekblad 67, 205 (1930).
 153. id. id. id. 64, 1119 (1927).
 154. id. id. id. 67, 44-46 (1930).
 155. Krafft en Bergfeld. Ber. 38, 258 (1905).
 156. Damm en Krafft. Ber. 40, 4776 (1907).
 157. Krafft en Knocke. Ber. 42, 202-04 (1909).
 158. Jonker. Chem. Weekblad 5, 783-85 (1908).
 159. Heikichi en Saito. Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. 16, 37-200 (1927).
 Chem. Zentr. 1927 II 1457.
 160. Knocke. Ber. 42, 207 (1909).
 161. Krafft en Lehmann. Ber. 38, 253 (1905); zie ook Ber. 36, 1710 (1903).

162. Harris en Meyer. Ber. 27, 1482-89 (1894).
163. Gucker en Münch. J. Amer. Chem. Soc. 59, 1275-79 (1937).
164. Arctowski. Z. anorg. Chem. 7, 167 (1894).
165. Berthelot. Compt. rend. 117, 827-28 (1893).
166. Rinse. Rec. trav. chim. 47, 33-36 (1928).
167. Arctowski. Z. anorg. Chem. 12, 225 (1896).
168. Krafft en Merz. Ber. 36, 4347 (1903).
169. Krafft. Ber. 36, 1764 (1903).
170. Greenwood. Proc. Roy. Soc. London 82, 404 (1910).
171. Porter. Proc. Chem. Soc. 1897-98 No. 191, 65-66.
172. Dewar. Proc. Roy. Soc. London 14, 7 (1894); Chem. Zentr. 1894 I 573.
173. Beutell. Zentr. Min. u. Geol. 1913, 758-67.
174. Kahlbaum. Z. anorg. Chem. 29, 177 (1902).
175. Arctowski. Z. anorg. Chem. 12, 422, 427-30 (1896).
176. Eder. Ber. Wien. Akad. 82, II 1287 (1880).
177. Smits. Rec. trav. chim. 46, 448 (1927).
178. Scheffer. Z. physik. Chem. 71, 214-34 (1910).
179. Smits en De Lange. J. Chem. Soc. 134, 2944-51 (1928).
180. Wöhler. Ann. 41, 155 (1842).
181. Faraday. Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. 19, 551 (1830).
182. Selmi. Monit. scient. [3] 8, 1012 (1878); Jahresber. d. Chem. 1878, 1049.
183. Sulc. Z. anorg. Chem. 25, 400 (1900).
184. Smellie. J. Soc. Chem. Ind. 42, 466 (1923).
185. Rushton en Daniels. J. Am. Chem. Soc. 48, 384 (1926).
186. Stelzner. Diss. Erlangen 1901.
187. Niederschulte. Diss. Erlangen 1903.
188. Volmer. Physik. Z. 30, 591 (1929).
189. Berthelot. Ann. chim. phys. [5] 18, 382 (1879).
190. Hampe. Chem. Ztg. 11, 904 (1887).
191. Zenghelis. Z. physik. Chem. 57, 96 (1907).
192. Jonker. Chem. Weekblad 6, 1035 (1909).
193. Riegel. Arch. Pharm. [2] 61, 294 (1837).
194. Vignon. Compt. rend. 118, 1099 (1894).
195. Bolte. Zie Schmidt en Walter. Ann. d. phys. [4] 72, 563 (1923).
196. Borelli. Chem. Zentr. 1908 II 1987.
197. Saha en Choudhuri. Z. anorg. Chem. 77, 45, 47 (1912).
198. Ruff en Graf. Ber. 40, 4199 (1907); Z. anorg. Chem. 58, 209 (1908).
199. West en Menzies. Journ. phys. chem. 33, 1880-92 (1929).
200. Joly. Phil. Mag. [6] 25, 301 (1913).
201. Emich. Mikrochemisches Praktikum 1931. bladz. 110.
202. Gutbier en Payer. Chem. Ztg. 48, 807 (1924).
203. Honigschmidt en Birckenbach. Ber. 55, 4 (1923).
204. Hartwich en Toggenburg. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 46, 831 (1908).
205. Tunmann. Pharm. Post 51, 305 (1918).
206. Demarcay. Compt. rend. 95, 183 (1882).
207. Baxter, Hickey en Holmes. J. Am. Chem. Soc. 29, 127 (1907).
208. Straszmann. Diss. Hannover 1929.

SAMENVATTING

De onzekerheid, die in de literatuur heerscht over het sublimatiepunt en wat hieronder is te verstaan, heeft ten gevolge, dat bij dezelfde stof dikwijls zeer verschillende temperaturen voor dit punt worden opgegeven en dat het verkrijgen van gegevens omtrent onderling vergelijkbare temperaturen voor de verschillende stoffen onmogelijk wordt.

Dit waren de redenen, waarom in hoofdstuk II van dit proefschrift, de factoren, waardoor de sublimatiesnelheid wordt beïnvloed, afzonderlijk werden behandeld, waarbij door proeven werd vastgesteld, dat er slechts een kleine invloed wordt ondervonden door variaties in de sublimatieafstand en in de aard van het oppervlak der verdampende stof, terwijl de dampdruk van de stof en de luchtdruk, waaronder de sublimatie wordt uitgevoerd een veel grootere invloed uitoefenen op de snelheid, waarmede de stof sublimeert.

Zoo werd experimenteel vastgesteld, dat de opgevangen hoeveelheid sublimaat bij verschillende temperaturen, onder overigens dezelfde omstandigheden, recht evenredig is met de dampdruk der stof.

De invloed van de vermindering in luchtdruk vanaf één atmosfeer, bleek zéér klein te zijn, totdat een luchtdruk bereikt wordt van ongeveer 150 mm. Bij verder verlagen van de druk beneden deze grens wordt de invloed van de vermindering steeds grooter, zoodat zelfs bij 30 mm een verschil van 1 mm in de luchtdruk een verandering in de hoeveelheid sublimaat teweeg brengt van gemiddeld 3.3 %.

Nadat deze verschillende invloeden waren onderzocht, werden in een volgend hoofdstuk de omstandigheden vastgesteld, waaronder voor de sublimeerbare stoffen onderling vergelijkbare temperaturen konden worden verkregen. De voorwaarden, waaraan de omstandigheden moesten voldoen, werden alle vanuit een praktisch oogpunt bezien en hieruit groeide de definitie van de temperatuur, die in dit proefschrift de naam verkreeg van „de praktische sublimatietemperatuur.”

Deze definitie luidt: Zij is die temperatuur, waarbij in 30 minuten 10 mg sublimaat per cm^2 condenseert bij een luchtdruk van 30 mm en een sublimatieafstand van 20 mm.

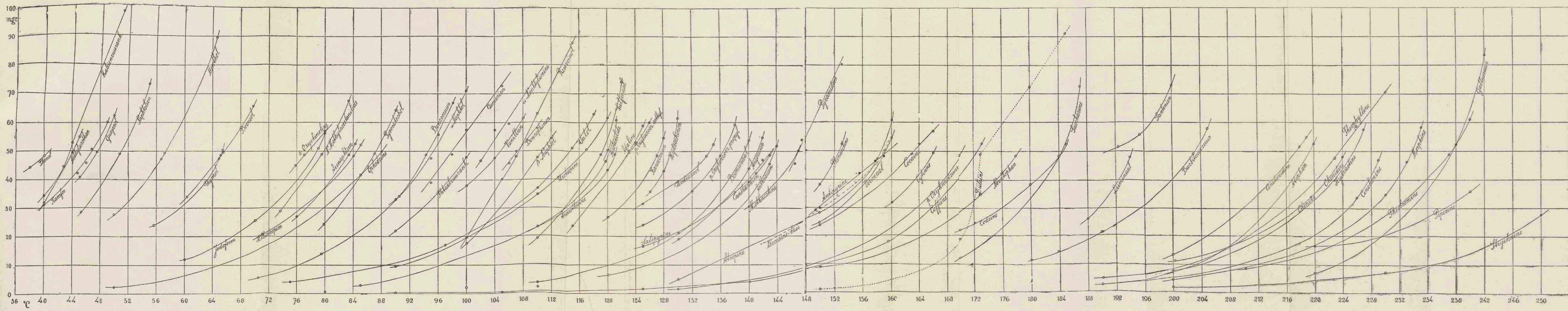
Deze temperatuur werd voor ongeveer 80 organische stoffen vastgesteld en wel voor 8 stoffen met behulp van dampdrukbepalingen en voor de overige volgens een benaderende methode. Bovendien werden 11 anorganische stoffen in behandeling genomen.

De eerstgenoemde methode bestaat hierin, dat men bij twee verschillende temperaturen zoowel de dampdruk van de stof als de hoeveelheid sublimaat vaststelt en uit deze gegevens de gezochte temperatuur en de daarbij behorende dampdruk berekent.

Bij de toepassing van de tastmethode werd gebruik gemaakt van het verloop der curve, die het verband aangeeft tusschen de temperatuur en de hoeveelheid sublimaat, welke curve, evenals de dampdruk-curve asymptotisch nadert tot de temperatuuras en voor verschillende stoffen overeenkomst vertoont.

Het bleek bij het beoordeelen der resultaten, dat de eerstgenoemde methode een nauwkeurigheid bezit van 0.1 à 0.2°C , terwijl de tastmethode niet nauwkeuriger werd opgevat dan op 0.5 à 1°C .

Als bijzonderheid dient nog vermeld te worden, dat uit de gegevens, die van verschillende, organische stoffen verkregen werden, op te maken is, dat de practische sublimatietemperatuur ongeveer die temperatuur is, waarbij de dampdruk van de stof in de nabijheid ligt van 1 mm, maar dat deze dampdruk voor de anorganische stoffen (met uitzondering van water) kleiner is.



Curvenreeks, aangevende het verband tusschen de temperatuur en het aantal mgr sublimaat dat in 30 minuten condenseert op den ontvanger van 4.9 cm² oppervlak bij een luchtdruk van 30.0 mm en een sublimatieafstand van 20 mm.

STELLINGEN

I

De toepassing van de Wet van Stefan ¹⁾ $V = C. \log \frac{p}{p - p_1}$ ²⁾ op de sublimatie in een normaal apparaat, is ontoelaatbaar.

Kempf in Houben, Die Methoden der organischen Chemie I, 1925, bladz. 667.

II

Bij de tegenwoordige stand van onze kennis omtrent de beteekenis van de kleurstoffen in de plant, is het niet geoorloofd, de door verschillende kleurstoffen geabsorbeerde lichtenergie als æquivalente energiewinst voor de plant te beschouwen.

Montfort, Ber. d. deutsch. botan. Gesellsch. 59, 320-32 (1941).

III

Wanneer men suikers aan inversie onderwerpt, dan kunnen door de ontstane reversieproducten, onjuiste gevolgtrekkingen gemaakt worden omtrent het verloop of het resultaat van de proef.

IV

Het op sterkte brengen van opiumpoeder dient te geschieden met ander opiumpoeder en niet, zooals in de pharmacopee wordt toegestaan, met rijstzetmeel.

¹⁾ Stefan, Ber. d. k. k. Akad. Wien [2] 68, 385 (1873).

²⁾ Met p wordt de luchtdruk aangeduid, met p_1 , de dampdruk der stof.

V

Het verdient aanbeveling, bij het bereiden van extracten en tincturen, de percolatie te vervangen door de evacolatiemethode.

Breddin, *Pharmaz. Ztg.* **75**, 75 (1930).
Keszler, *id.* **80**, 1080 (1935).

VI

De te hoge resultaten, die Erber verkrijgt bij de jodidebepaling met FeCl_3 , worden niet veroorzaakt door vrij chloor, maar door luchttoxydatie van de H J.

Erber, *Z. anal. Chem.* **123**, 161-65 (1942).

VII

Een specifieke jodium-gehaltebepaling in joodijzerpreparaten is te verkiezen boven de gecombineerde ijzer- en jodiumbepaling volgens Heisig.

Heisig, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1687 (1928).
v. Pinxteren, *Pharm. Weekblad* **79**, 257-64 (1942).

