Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

De allotropie van antimoon

https://hdl.handle.net/1874/278192

DE ALLOTROPIE VAN ANTIMOON

I

UNIVERSITEITS BIBLIOTHEEK UTRECHT

P. F. M. DE PAUW

DE ALLOTROPIE VAN ANTIMOON

Diss. Utrecht 1922

DE ALLOTROPIE VAN ANTIMOON

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS J. F. NIERMEYER, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 2 OCTOBER 1922 DES NAMIDDAGS TE VIER UUR, DOOR

PIETER FREDERIK MARIE DE PAUW
GEBOREN TE BUSSUM

UNIVERSITEITS BIBLIOTHEEK UTRECHT

DRUKKERIJ J. P. HARDENBOL & ZN., UTRECHT — 1922

AAN MIJNE OUDERS

EN

MIJNE AANSTAANDE VROUW.

Bij het eindigen mijner academische studiën is het mij een aangename taak U, Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, mijn dank te zeggen voor het van U genoten onderwijs.

U, hooggeleerde COHEN, hooggeachte Promotor, betuig ik op deze plaats mijne groote erkentelijkheid voor het vele, dat ik van U heb kunnen leeren; de raad en steun, mij bij de bewerking van mijn proefschrift verleend, stemmen mij tot welgemeenden dank. De jaren, gedurende welke ik het voorrecht had Uw assistent te zijn, beschouw ik als de schoonste uit mijn studietijd.

Zeer erkentelijk ben ik U, hooggeleerde VAN ROMBURGH, voor Uw onderricht en voorbeeld; Uw leiding en steun bij de beoefening der organische chemie in het laboratorium hebben een groot aandeel gehad in mijne chemische vorming.

Ook U, Hooggeleerde KRUYT, breng ik mijn dank voor het vele, dat ik van U heb mogen leeren en voor de welwillendheid, waarmede gij mij steeds te woord hebt willen staan; dat ik Uwe belangwekkende colleges heb kunnen volgen, beschouw ik als een groot voorrecht.

Ten slotte wil ik jegens U, Zeergeleerde MOESVELD, mijne groote erkentelijkheid uitspreken voor den vriendschappelijken en leerzamen omgang, welke veel heeft bijgedragen tot mijne wetenschappelijke vorming.

INHOUD.

Bladz.

INLEIDING 1

EERSTE GEDEELTE.

Historisch gedeelte.

HOOFDSTUK I.

Kritisch historisch overzicht. . . 4

a. Explosief antimoon.
b. Geel antimoon.
c. Zwart antimoon.
d. Metallisch antimoon.

Experimenteel gedeelte.

INLEIDING.

HOOFDSTUK II.

Het spec. volume van „gewoon" antimoon 22

HOOFDSTUK III.

Het spec. volume van antimoontrichloride 24

a. Oudere bepalingen.
b. Keuze der methode.
c. Bereiding der stoffen.
1. Tetrachlooraethaan.
2. Antimoontrichloride.
d. Bepaling der concentratie van de verzadigde oplossing van $SbCl_3$ in tetrachlooraethaan.
1. Directe methode.
2. Indirecte methode.
e. Bepaling van het spec. volume van $SbCl_3$.

HOOFDSTUK IV.

Geëxplodeerd antimoon 41

a. Bereiding.
b. Analyse.
c. Bepaling van het spec. volume.
d. Invloed van de explosie.
e. Invloed van den tijd.
f. Invloed van de temperatuur.

Discussie 55

Bladz

HOOFDSTUK V.

Niet-explosief antimoon 57

HOOFDSTUK VI.

Bereiding van antimoon uit het fluoride 61

HOOFDSTUK VII.

De vaste oplossing van $SbCl_3$ in antimoon 62

Discussie 63

TWEEDE GEDEELTE.

Pyrophoor antimoon.

INLEIDING.

HOOFDSTUK I.

Literatuur over pyrophoor en fijn verdeeld antimoon 64

HOOFDSTUK II.

Bereiding van antimoon door reductie van het chloride 66

HOOFDSTUK III.

De pyrophore metalen 69

HOOFDSTUK IV.

Nieuwe bereidingswijze van eenige pyrophore metalen 72

HOOFDSTUK V.

Onderzoek naar de oorzaak der pyrophore verschijnsels bij antimoon 73

A. Mogelijkheden.
B. Is waterstof aanwezig?
C. Is vocht aanwezig?
D. Analyse van pyrophoor Sb.
E. Is een allotrope vorm aanwezig?
1. Eenige eigenschappen.
2. Bepaling van het spec. gewicht.

Discussie 80

Samenvatting 81

ERRATA.

bladz. 2, alinea 5, regel 6, lees: niet-explosiefantimoon, (N.E.A.) genoemd.

bladz. 14, alinea 4, regel 13, lees: De berekende . . . . enz.

bladz. 37, regel 6, staat: $1.8335.10^{6}c^{2}$, lees: $1.8335.10^{-6}c^{2}$.

bladz. 43, in den noot, regel 2, eerste woord, staat: en, lees: een.

bladz. 49, Tabel XIII, onder B, laatste getal, staat: 0.15699, lees: 0.15629.

bladz. 49, Tabel XIV, ontbreken de namen der prep. C en D.

bladz. 65, alinea 2, regel 2, staat: het, lees: hij.

bladz. 66, alinea 2, regel 3, staat: verschilende, lees: verschillende.

Gebruikte natuurconstanten.

Atoomgew. Sb. = 120.2

Atoomgew. Cl. = 35.46

Atoomgew. Fl. = 19.0

$d\,{}^{25^\circ.00}_{4^\circ.0}$ water = 0.997071

Spec. gew. van lucht bij kamertemp. en 76 c.m. druk = 0.00120.

Spec. gew. van messing bij kamertemp. = 8.4.

INLEIDING.

Van het element antimoon bestaan verschillende modificaties; het vertoont dus het verschijnsel der allotropie [1]).

Tot dusverre vindt men in de literatuur de volgende vormen vermeld:

a. het z.g. *metallisch-*, *gewoon-* of β-antimoon, het algemeen bekende, zilverwit-glanzende, zeer brooze metaal, dat hexagonaal [2]) kristalliseert en volgens Cohen en van den Bosch [3]) een metastabiel systeem is onder de gewone omstandigheden van temperatuur en druk;

b. het *gele* antimoon [4]), dat kan worden bereid door bij —90° C. zuurstof, lucht of chloor te leiden in vloeibaar SbH_3. Het is oplosbaar in CS_2 en, zoover bekend, bij alle temperaturen metastabiel. Het zet zich om in de zwarte modificatie;

c. het *zwarte* antimoon [5]), dat men verkrijgt:

1. door omzetting van den gelen vorm;
2. door snel afkoelen van de dampen van „gewoon" Sb;
3. door inwerking van zuurstof of lucht op vloeibaar SbH_3 bij lage temperatuur, doch boven —90° C.

---

1) Berzelius' Jahresber. 1841,13. Lieb. Ann. 49, 247 (1844).
2) Laspeyres. Zeitschr. d.d. Geol. Ges. 27, 574 (1895).
3) Verslag. Koninkl. Acad. v. Wetensch. 17 Oct. 1914.
4) Stock en Guttmann. Ber. d.d. chem. Ges. 37, 885 (1904).
5) Stock en Siebert. Ber. d.d. chem. Ges. 38, 3837 (1906).

Volgens Stock en Siebert[1]) *schijnt* het bij gewone temperatuur (en druk) metastabiel te zijn;

d. α -antimoon, hetwelk *steeds* in vaste oplossing zich bevindt met antimoonhalogenide. Een dergelijk systeem heet *explosief* antimoon, werd door Gore[2]) ontdekt en is vooral door Cohen en zijne leerlingen[3]) grondig bestudeerd. Het ontstaat bij de electrolyse van antimoonhalogenide-oplossingen (met uitzondering van het fluoride) als een sterk metallisch glanzende stof, *altijd* gebonden aan antimoonhalogenide.

Het antimoon in dit explosieve antimoon (welk laatste wij voortaan E.A. zullen noemen), bevindt zich in metastabielen toestand, die gestabiliseerd kan worden door krassen, stooten of verwarmen.

Deze stabilisatie geschiedt spontaan en heftig: de vrijkomende overgangswarmte kan het preparaat dusdanig opwarmen, dat wolken dampvormig antimoonhalogenide (SbX_3) uitgestooten en antimoondeeltjes weggeslingerd worden. Het product, dat na deze explosie of omzetting achterblijft en bestaat uit innig gebonden Sb en SbX_3, noemen wij *geëxplodeerd* antimoon (G. A.).

Bij de electrolyse van het chloride doet zich de merkwaardigheid voor, dat de vorming van E. A. eischt een $SbCl_3$-concentratie der vloeistof, die niet beneden een minimum mag liggen; is zij beneden die minimum-concentratie, welke afhankelijk is van de temperatuur en de stroomdichtheid, dan ontstaat een systeem Sb + $SbCl_3$, (N.E.A.) genoemd.

Omtrent den onderlingen samenhang der allotrope vormen van het antimoon is tot dusverre slechts weinig bekend, zoodat de mogelijkheid niet is uitgesloten, dat b.v. zwart Sb identiek is met het Sb in E. A.

---

1) Ber. d.d. chem. Ges. 38, 3837 (1906).
2) Phil. Mag. (4) 9. 73 (1885).
3) Cohen en Ringer. Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 1 (1904).
Cohen, Collins en Strengers. Zeitschr. f. physik. Chemie 50, 291 (1904).
Cohen en Strengers. Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 130 (1905).

Cohen en Strengers [1]) hebben getracht het verband tusschen G. A., N. E. A. en „gewoon" Sb langs calorischen weg te bepalen en concludeeren uit hun onderzoekingen, dat G. A. en N. E. A. vaste oplossingen zijn van „gewoon" Sb en SbX_3. Echter laat de methode, welke zij toepasten om dat te bewijzen, ruimte voor andere mogelijkheden. Een nader onderzoek hieromtrent leek ons gewenscht.

Zooals vermeld, zijn Sb en SbX_3 in G. A. en N. E. A. aan elkaar gebonden: ze vormen een vaste oplossing.

Waar Gossner [2]) aantoonde, dat bij de door hem onderzochte systemen vast + vast, de *mengingsregel* binnen enge grenzen van toepassing is, ligt het voor de hand, dat wij naar analogie hiermede veronderstellen, dat die regel ook geldt voor het systeem Sb + SbX_3. Kennen wij het percentage SbX_3 in G. A. of N. E. A., dan kunnen wij, indien de spec. volumina van SbX_3 en „gewoon" Sb bekend zijn, berekenen, welk het spec. vol. van G.A. of N.E.A. zou moeten zijn, indien het een vaste oplossing ware van „gewoon" Sb en SbX_3.

Bepalen wij nu het spec. vol. van G. A. of N. E. A., dan zal dus blijken, of het antimoon in G. A. of N. E.A. al dan niet identiek is met „gewoon" Sb, want door toepassen van den mengingsregel kunnen wij het spec. vol. van het Sb in die preparaten berekenen en vergelijken met dat van „gewoon" Sb.

Bovenomschreven methode hebben wij in dit proefschrift gevolgd om de door ons gestelde vraag, of het Sb in G. A. en N.E.A. identiek is met „gewoon" Sb, te beantwoorden.

Naar aanleiding van het resultaat van een voorloopige proef werden eenige hoofdstukken aan pyrophoor antimoon gewijd.

Het gevolg van dit onderzoek is, dat de gangbare opvatting over de oorzaak der pyrophore verschijnsels bij metalen herzien of althans uitgebreid dient te worden.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 129 (1905).
2) Zeitschr. f. Krystallogr. 43, 130 (1907).

HOOFDSTUK I.

KRITISCH HISTORISCH OVERZICHT.

a. Explosief antimoon.

Gore[1]) electrolyseerde oplossingen van antimoontrichloride, -bromide of -jodide met het resultaat, dat een vastsamenhangend, metaalglanzend neerslag van „amorph" antimoon op de kathode werd afgezet.

Krassen, stooten of eenige andere mechanische bewerking, zoomede locale verhitting had een explosie ten gevolge, welke met warmte-ontwikkeling en het uitstooten van scherpriekende nevels gepaard ging, terwijl het vastsamenhangend, volkomen glad product geheel verbrokkeld werd onder het wegslingeren van metaaldeeltjes: vandaar de naam „explosief-antimoon".

Een nader onderzoek leerde hem, dat het „explosief-antimoon" (E.A.) altijd een hoeveelheid antimoonhalogenide bevatte.

De warmte, die bij de explosie vrij komt, is oorzaak, dat het product dusdanig verhit wordt, dat een gedeelte van het aanwezige halogenide in den vorm van witte nevels ontwijkt.

Gore[1]) onderscheidde twee soorten antimoon, n.m.l. „amorph" en kristallijn, en noemde als voorwaarde voor de vorming van deze beide soorten de bij de electrolyse gebruikte stroomsterkte, de concentratie van het antimoontrichloride in de vloeistof en de temperatuur.

---

1) Phil. Mag. (4) 9, 73 (1855).
Phil. Trans. of the Royal Soc. 148, 185 (1858); 797 (1858); 152, 323 (1862).

De „amorphe" soort ondergaat door krassen of verwarmen een ingrijpende verandering (zie boven), de kristallijne niet. Hij vergelijkt de verandering met de „molecular changes of sulphur, selenium, iodide of mercury, etc.".

Van het E. A. en kristallijn Sb bepaalde hij eenige physische constanten, die onderling verschilden; von Pebal en Jahn [1]) bevestigden dit later. De waarden die zij opgeven, zijn echter, zonder meer, niet met elkaar te vergelijken, daar kristallijn en explosief-antimoon een verschillende hoeveelheid antimoonhalogeenzout bevatten.

Hoe het antimoonhalogenide zich in de electrisch verkregen preparaten bevindt, is een probleem, dat Gore niet vermocht op te lossen: op verschillende tijden kwam hij tot tegenstrijdige conclusies.

Pfeiffer [2]) vermoedde, dat het grootste gedeelte van het SbX_3 *innig gebonden*, een *bestanddeel* van de metallische stof uitmaakt.

Cohen en Ringer [3]) wreven E.A. bij lage temperatuur [4]) zeer fijn, droogden het verkregen poeder snel en brachten een gewogen hoeveelheid in een mengsel van absoluten alcohol en aether (waarin $SbCl_3$ goed oplost), schudden het geheel gedurende verscheidene uren bij constante temperatuur (15° C.), filtreerden daarna de extractievloeistof af, droogden snel en bepaalden het gewicht. De gewichten van het poeder vóór en na de behandeling met de vloeistof vertoonden praktisch niet een verschil, terwijl vastgesteld werd, dat in het mengsel van alcohol en aether antimoon niet aanwezig was: *mechanisch* ingesloten was dus het $SbCl_3$ *niet*.

Wordt E.A. tot smelten verhit, dan ontwijkt al het halogenide: hierop berust de bepaling van het halogenide in E.A., G.A. en N.E.A. Deze onderzoekers verrichtten analoge proeven met N.E.A. en G.A. met een zelfde resultaat. Hun conclusie, dat het antimoonhalogenide en het Sb een *vaste*

---

1) Wied. Ann. **27**, 584 (1886).
2) Lieb. Ann. **209**, 161 (1881).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 1 (1904).
4) Phil. Trans. of the Royal Soc. **148**, 191 (1858).

oplossing vormen in de aangehaalde gevallen, is dus niet ongemotiveerd. De vraag, of eenige andere stof in E.A. ingesloten is, werd reeds door Gore[1]) en Pfeiffer[2]) onder de oogen gezien.

Cohen en Ringer[3]) bepaalden het ingesloten HCl op 0.03 à 0.06 % en vonden ± 0.3 % water. Beide stoffen zijn echter *mechanisch* ingesloten, worden dus bij het reinigen van de preparaten in de waschvloeistof opgenomen.

Toevoegen van een vreemde stof (NH_4Cl, NaCl, H_2SO_4) aan de electrolyse-vloeistof heeft tot gevolg, dat het E. A. de toegevoegde stof in meer of mindere mate insluit.

Pfeiffer[4]) zoowel als Cohen en Ringer[3]) stelden vast, dat de zuurgraad van het electrolysebad invloed op de hoeveelheid ingesloten antimoonhalogenide niet heeft.

De eerste onderzoeker wees er op, dat niet de stroom*sterkte*, zooals Gore[5]) meende, doch de stroom*dichtheid* de faktor is, die invloed heeft op het product, dat ontstaat. Die invloed is volgens Cohen en Ringer[3]) (afgezien van een grensgeval, waarover later) niet zeer groot te noemen: twee producten onder gelijke omstandigheden bereid (alleen de stroomdichtheid verschilde, welke in een verhouding van 1 : 8 genomen werd) bevatten 5.65 resp. 5.00 % $SbCl_3$.

De $SbCl_3$-concentratie der vloeistof bleek echter een zeer belangrijken invloed te oefenen; Pfeiffer[2]) wees hierop het eerst, Cohen en Ringer[3]) hebben dien invloed quantitatief nagegaan. Zij voerden hun proeven uit bij 15° C. steeds met gelijke stroomdichtheid en vonden, dat het gehalte aan SbX_3 in E. A. stijgt met dat in de electrolysevloeistof.

Daalde in de laatste het gehalte aan $SbCl_3$ beneden ± 9 %, dan verminderde het percentage $SbCl_3$ in het preparaat plotseling van 4.53 tot 1.82, en het product had

1) Phil. Trans. of the Royal Soc. 148, 191 (1858).
2) Lieb. Ann. 209, 161 (1881).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 1 (1904).
4) Lieb. Ann. 209, 161 (1881).
5) Phil. Mag. (4) 9, 73 1855).

explosieve eigenschappen niet meer, hetgeen in overeenstemming is met de waarneming van J a h n [1]).

De resultaten van het systematisch onderzoek laten zich het eenvoudigst weergeven door een kromme [2]):

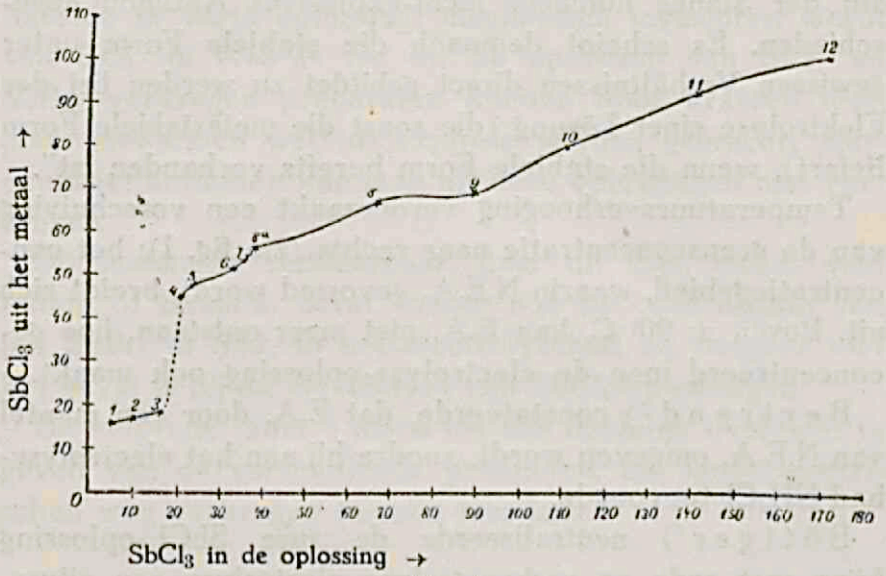

Fig. 1.

De cijfers geven aan het nummer der proef.

Bij lage $SbCl_3$-concentraties der vloeistof ontstaat *niet-explosief* Sb, met weinig $SbCl_3$ ingesloten. Verhoogen wij de concentratie, dan zal, bij een bepaald gehalte aan $SbCl_3$, plotseling explosief Sb gevormd worden, met relatief veel meer $SbCl_3$ in vaste oplossing.

Laten wij de beteekenis van het gestippelde gedeelte der kromme nagaan: beschouwen wij een vloeistof met een $SbCl_3$-concentratie, bij welke *juist* nog E. A. ontstaat (onder de gegeven omstandigheden noemen wij haar de grensconcentratie), dan zal een zeer kleine vergrooting van de stroomdichtheid een zeer groote verandering te weeg brengen: er zal n.m.l. N. E. A. ontstaan.

Laten wij de temperatuur schommelen, dan zal afwisselend E. A. en N. E. A. gevormd worden, indien hier niet gebeurt, wat C o h e n en S t r e n g e r s [3]) soms waarnamen

1) Wied. Ann. **31**, 925 (1887).
2) Zeitschr. f physik. Chemie **47**, 1 (1904).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 131 (1906).

bij G. A.: „Wird aus einer 18 %-igen $SbCl_3$-Lösung explosives Antimon abgeschieden und dieses in der Flüssigkeit zur Explosion gebracht, so dass daraus explodiertes Antimon entsteht, so wird nach Fortsetzung der Elektrolyse auf der Stange nunmehr nicht-explosives Antimon abgeschieden. Es scheint demnach die stabiele Form unter gewissen Verhältnissen direct gebildet zu werden bei der Elektrolyse einer Lösung (die sonst die metastabiele Form liefert), wenn die stabiele Form bereits vorhanden ist".

Temperatuursverhooging veroorzaakt een verschuiving van de grensconcentratie naar rechts (zie fig. I): het concentratiegebied, waarin N.E.A. gevormd wordt, breidt zich uit. Boven ± 90° C. kan E.A. niet meer ontstaan, hoe geconcentreerd men de electrolyse-oplossing ook maakt.

Bertrand [1]) constateerde, dat E.A. door een mantel van N.E.A. omgeven wordt, zoodra hij aan het electrolysebad NH_4Cl toevoegde.

Böttger [2]) neutraliseerde de zure $SbCl_3$-oplossing *bijna* met soda en verkreeg door electrolyse een zilverglanzend, metallisch product, dat door krassen niet, door verwarmen wel tot explosie kon worden gebracht.

Pfeiffer [3]) en Kahlenberg [4]) meenden, dat de hoeveelheden afgescheiden metallisch antimoon steeds evenredig zijn met de door denzelfden stroom in gelijke tijden afgescheiden hoeveelheden zilver, onafhankelijk van de hoeveelheden ingesloten SbX_3.

Atoomgewichtsbepalingen langs coulometrischen weg leverden echter niet het gewenschte resultaat. [3])

Cohen, Collins en Strengers [5]) vonden, dat hoe geconcentreerder de electrolyse-oplossing is, des te grooter de (positieve) afwijking van het aequivalentgewicht. Zij verklaarden het verschijnsel door aan te nemen de aanwezigheid van antimono-ionen in de electrolysevloeistof.

1) Compt. rend. **83**, 854 (1876).
2) Pogg. Ann. **97**, 334 (1856) en **104**, 292 (1858).
3) Lieb. Ann. **209**, 161 (1881) en Popper, Lieb. Ann. **233**,153 (1886).
4) Journ. of physic. Chem. **4**, 351 (1900).
5) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 291 (1904).

Merkwaardig is, dat bij electrolyse van het fluoride dezelfde afwijkingen optreden, explosief-antimoon echter *niet* ontstaat, welke ook de SbF_3-concentratie der electrolyse-vloeistof zij. Het antimoon, dat ontstaat, bevat *niet* fluoride in vaste oplossing; mechanisch ingesloten wordt van 0.08 tot 0.13 %. De uit de oplossing van SbJ_3 en $SbBr_3$ verkregen preparaten konden door krassen niet, door verwarmen wel tot explosie worden gebracht; niet-explosief antimoon kan men uit deze oplossingen niet verkrijgen.

Dit laatste is verklaarbaar, daar dit E.A. steeds veel jodide of bromide bevat, welke ook de concentratie van het $SbBr_3$ of SbJ_3 in het electrolysebad zij, hetgeen niet het geval is bij de electrolyse van $SbCl_3$-oplossingen.

De volgende tabel [1]) diene om een duidelijk overzicht te geven van de verschillende producten, die langs electrischen weg verkregen kunnen worden:

1) Zie Cohen en Strengers. Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 131 (1905).

TABEL I.
Temperatuur 15° C.

Naam.	Vorming bij electrolyse van een oplossing van:	Concentratie-interval der geëlectrolyseerde oplossing.	Uit het gevormde product wordt bij verhitten uitgedreven in gew. %:
1. Zuiver antimoon	SbF_3 in HF-oplossing.	willekeurig	SbF_3 0.0
2. Niet-explosief antimoon (N.E.A.)	a. $SbCl_3$ in waterige HCl-oplossing.	0—9	$SbCl_3$ 1.7
	b. $SbCl_3$ in methylalcoholische oplossing.	0—44	$SbCl_3$ 1.8
3. Explosief-antimoon (E.A.)	a. $SbCl_3$ in waterige HCl-oplossing.	10—86	$SbCl_3$ 4.5—10.5
	b. $SbCl_3$ in methylalcoholische oplossing.	48—86	$SbCl_3$ 3.8—10.2
4. Explosief antimoon (E.A.)	$SbBr_3$ in waterige HBr-oplossing.	4—68	$SbBr_3$ 11—14
5. Explosief antimoon (E.A.)	SbJ_3 in waterige HI-oplossing.	5—50	SbJ_3 18—19
6. Geëxplodeerd antimoon (G.A.)	ontstaat door explosie van 3, 4 en 5.		

De hoofdzaak, het *wezen* van het merkwaardige explosief-antimoon op te lossen, kan men langs calorischen weg benaderen.

Gore [1]) bepaalde op zeer primitieve wijze de warmte, die vrij komt bij explosie van een gram E.A.; waarde heb-

1) Trans. of the Royal Soc. 148, 301, 803 (1858).

ben zijn uitkomsten niet, daar met de hoeveelheid vastgelegd SbX_3 rekening niet is gehouden.

Jahn[1]) vermeldt terloops, dat volgens von Pebal de overgang van één gram E.A. in G.A. gepaard gaat met een energieverlies van 21 calorieën; nadere gegevens ontbraken echter.

Cohen en Strengers[2]) hebben een reeks calorische bepalingen verricht en kwamen tot het besluit, dat het Sb in E.A. zich in een metastabielen α-vorm bevindt, welke bij de explosie overgaat in den stabielen β-vorm („gewoon" antimoon), hetgeen zich als volgt laat samenvatten:

vóór de explosie:

$$\text{Explosief Sb} = \text{vaste oplossing van } \left.\begin{matrix} SbCl_3 \\ SbBr_3 \\ SbJ_3 \end{matrix}\right\} \text{in } \alpha\text{-antimoon.}$$

na de explosie:

$$\text{Geëxplodeerd Sb} = \text{vaste oplossing van } \left.\begin{matrix} SbCl_3 \\ SbBr_3 \\ SbJ_3 \end{matrix}\right\} \text{in } \beta\text{-antimoon.}$$

Niet-explosief antimoon = vaste oplossing van $SbCl_3$ in β-antimoon.

Om de overgangswarmte α-Sb $\rightarrow$ β-Sb te leeren kennen, bepaalden zij de vormingswarmte van $SbBr_3$, uitgaande van explosief resp. geëxplodeerd Sb. Eerst moest dus worden aangetoond de juistheid der veronderstelling, dat G. A. is een vaste oplossing van SbX_3 in β-antimoon.

Zij losten daartoe „gewoon" antimoon op in een oplossing van broom in zwavelkoolstof (welke wij in 't vervolg met CS_2-Br zullen aanduiden).

De volgende warmte-effecten treden op:

1. $Sb + 3\,Br \rightarrow SbBr_3$ . . . . . W_1.
2. $SbBr_3$ lost op in CS_2-Br . . . . . W_2.[3])

Bepaald was reeds W_2, n.m.l. 30.0 calorieën per gram

1) Wied. Ann. 31, 925 (1887).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 131 (1905).
3) De mengingswarmte van broom en CS_2 is nul.

Sb; uit het warmte-effect dat gemeten wordt, $W_1 + W_2$, berekenden zij W_1, waarvoor 509.8 cal. per gram Sb gevonden werd, hetgeen in goede overeenstemming is met de waarde door G u n t z [1]) opgegeven, n.l. 511.6.

Vervolgens bepaalden zij de bij de reactie tusschen CS_2-Br en G.A. vrijkomende warmte.

Daar in G.A. een hoeveelheid $SbCl_3$ in vaste oplossing zich bevindt, moet hier dus rekening gehouden worden met de warmte-effecten:

1. $Sb + 3\ Br \rightarrow SbBr_3$ . . . . . W_1^1
2. $SbBr_3$ lost op in CS_2-Br . . . . . W_2
3. $SbCl_3$ lost op in CS_2-Br . . . . . W_3
4. $SbCl_3$ wordt onttrokken aan de vaste oplossing W_4

Geheel analoog is alles voor N.E.A.

G.A., met bromide in vaste oplossing, werd op overeenkomstige wijze behandeld.

In tabelvorm volge een overzicht van eenige bepalingen:

TABEL II.

Toestand van het preparaat	halogenide	% Sb in het materiaal	gevonden per gram in gr. cal.	berekend (aangenomen, dat Sb in G.A. is „gewoon" Sb) in gr. cal.
1. G.A.	$SbCl_3$	94.7	453.6	454.0
2. G.A.	$SbCl_3$	90.0	430.5	431.2
3. G.A.	$SbBr_3$	88.15	422.0	421.7
4. N.E.A.	$SbCl_3$	98.17	470.8	470.9

Berekend en gevonden warmte-effect stemmen fraai overeen, zoodat de onderzoekers besloten tot de identiteit van het Sb in G.A. en N.E.A. met „gewoon" Sb.

1) Compt. rend. 101, 161 (1885).

Waar zij bij de berekening van het totale warmte-effect niet rekening gehouden hebben met het (onbekende) warmte-effect W_4 (voor het onttrekken van het halogenide aan het Sb), veronderstelden zij deze grootheid schijnbaar nul, of althans niet waar te nemen; wij zullen hierop later terugkomen.

Vervolgens losten zij E.A., dat evenveel halogenide bevatte als het G.A., in CS_2-Br op; de eindtoestand is dan dezelfde als met G.A. werd bereikt, doch het totale warmte-effect bevat nu de overgangswarmte α-Sb $\rightarrow$ β-Sb $= W_0$; tevens echter het aantal calorieën W_4^1 dat noodig is of vrijkomt bij het onttrekken van het $SbCl_3$ aan α-Sb, waarmee wederom rekening niet is gehouden.

De voor W_0 gevonden waarden zijn 20.3, 21.0 en 23.7 cal. per gram Sb. Het laatste getal is volgens de schrijvers te hoog, omdat E.A., bereid uit de gebruikte $SbBr_3$-oplossing, $\pm$ 1.5 % water en HBr mechanisch insluit, en het water met $SbBr_3$ oxybromide vormt, welke reactie exotherm is. Zij kiezen, o.i. eenigszins willekeurig, voor de overgangswarmte α-Sb $\rightarrow$ β-Sb 20.3 cal. per gram. De directe bepaling van de overgangswarmte geschiedde, door een staaf explosief-antimoon onder een vulvloeistof in een calorimeter tot explosie te brengen.

Zoo werd gevonden 19.6 en 19.4 cal. per gram Sb., doch ook eenige waarden, die 2 à 3 cal. hooger waren.

De onderzoekers ontdekten, dat telkens als de waarden te hoog uitvielen, tijdens de explosie een hoeveelheid $SbCl_3$ uitgejaagd werd, en bepaalden die op 1.5 %. Speciaal daarvoor ingerichte proeven bevestigden dit: zij verrichtten een serie bepalingen, terwijl gezorgd werd, dat tijdens de explosie een zelfde hoeveelheid $SbCl_3$ uit de vaste oplossing ging, waarbij het verschil van $\pm$ 2 cal. steeds werd teruggevonden.

Voor de hand ligt, die 2 cal. in verband te brengen met het ontwijken van 1.5 % $SbCl_3$ uit de vaste oplossing [1]):

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 131 (1905).

„Die Lösungswärme des ausgetriebenen $SbCl_3$ in der zurückbleibenden festen Lösung von $SbCl_3$ in gewöhnlichem Antimon beträgt etwa —2 cal. (pro Gramm) [1]).

M.a.w. als 0.015 gram $SbCl_3$ oplost in een vaste oplossing van 0.962 gram Sb en 0.038 gram [2]) $SbCl_3$, dan is het warmte-effect — 2 cal.

Worden deze 2 cal. afgetrokken van de te hoog gevonden waarden der overgangswarmte α-Sb $\rightarrow$ β-Sb, dan verkrijgt men waarden die overeenkomen met de reeds gevondene.

Deze 2 cal. staan echter in nauw verband met W_4 (of W_4^1): het warmte-effect, dat optreedt bij het onttrekken van een hoeveelheid SbX_3 aan E. A. (of G. A.) [3]).

Met dit warmte-effect, de negatieve oploswarmte van SbX_3 in β-antimoon (of α-Sb) is rekening niet gehouden. Waar de onderzoekers aantoonen, dat de oploswarmte van 0.015 gram $SbCl_3$ in een vaste oplossing van 0.038 gram $SbCl_3$ en 0.962 gram Sb —2 cal. bedraagt, is met zekerheid te zeggen, dat $W_4 > + 2$ cal.; indien we zouden mogen extrapoleeren, zou voor het onttrekken van 10.0 % $SbCl_3$ aan G. A. een warmte-effect $W_4 = 13.5$ cal. per gram in rekening gebracht moeten worden. W_4, varieerend met de $SbCl_3$-concentratie, zou men in mindering moeten brengen aan de waarde der overgangswarmte α-Sb $\rightarrow$ β-Sb, die gevonden werd door E.A. of G.A. op te lossen in CS_2-Br. berekende waarde van de overgangswarmte zou niet slechts kleiner worden, doch ook verschillende waarden verkrijgen.

Mogelijk is, dat W_4 gelijk of nagenoeg gelijk is aan W_4^1, d.i. de warmte, die vrijkomt bij het onttrekken van SbX_3 aan E.A.: de overgangswarmte α-Sb $\rightarrow$ β-Sb zou dan de waarde bezitten, zooals die door de onderzoekers berekend is.

Doch nu zou W_4^1 de waarde hebben zooals boven voor W_4 werd berekend, en men zou dit warmte-effect moeten vinden in de gevonden waarden in tabel II; de berekende

1) Door ons er bijgevoegd.

2) De staaf bevatte vóór explosie 5.3% $SbCl_3$, er na 3.8%.

3) Zie bladz. 12 van dit hoofdstuk.

warmte-effecten zouden belangrijk gaan afwijken van de gevondene en wel zouden de afwijkingen grooter zijn naarmate de hoeveelheid SbX_3 in G.A. grooter is. Dan wordt echter de identiteit van het Sb in G.A. en N.E.A. met „gewoon" Sb zeer twijfelachtig.

Hoe dit ook zij, in de overgangswarmte α-Sb $\rightarrow$ β-Sb, zooals deze door de schrijvers is berekend, schuilt een warmte-effect, dat gelijk is aan het verschil van de negatieve oploswarmten van SbX_3 in α-antimoon en β-antimoon. Resumeerend komen wij tot het besluit, dat, zooals de feiten werden geïnterpreteerd, de resultaten van dit calorisch onderzoek gedeeltelijk met elkaar in strijd zijn.

Verder zij vermeld, dat Cohen en Strengers [1]) een element samengesteld hebben volgens het schema: E.A. | $SbCl_3$-oplossing | „gewoon" Sb, waarin het potentiaalverschil $\pm$ 18 millivolt was (E.A. was steeds de negatieve pool).

Met een element G. A. | $SbCl_3$-oplossing | „gewoon" Sb konden zij, door polarisatie, niet zulke scherpe metingen verrichten, als gewenscht was.

De onderzoekingen over explosief-antimoon hebben overtuigend bewezen, dat het α-Sb een allotrope vorm is van antimoon; rest nog de vraag, in welke betrekking α-Sb en β-Sb tot elkaar staan.

Het bewijs, dat monotropie optreedt, is geleverd, zoodra aangetoond wordt, dat één vorm bij alle temperaturen (bij gewonen druk) metastabiel is en de omzetting $\alpha \rightarrow \beta$ niet omkeerbaar. Tot nog toe is gebleken, dat bij alle temperaturen, voor zoover onderzocht, het α-Sb steeds metastabiel is; een overgangstemperatuur is niet gevonden, de omzetting $\alpha \rightarrow \beta$ is niet omkeerbaar. Met vrij groote zekerheid kan men dus aannemen, dat α-Sb is een *monotrope* vorm van antimoon.

b. Het gele antimoon.

Stock en Güttmann [2]) verkregen dezen vorm door

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 131 (1905).
2) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 885 (1904).

zuurstof, lucht of chloor te leiden in vloeibare SbH_3 bij — 90° C. De lage temperatuur is oorzaak, dat de reactiesnelheid zeer gering is, doch een spoor ozon leidt de reactie in en vergroot haar snelheid. Bij verwarmen van de gele stof, die, evenals geel arseen en witte phosphor, oplosbaar is in zwavelkoolstof, praecipiteert de zwarte modificatie. De gele kleur, die de oplossing in CS_2 bezit, wordt door de onderzoekers toegeschreven aan een colloïdale oplossing van den zwarten vorm, daar de vloeistof na filtratie kleurloos is, om na eenigen tijd weer een gele kleur aan te nemen, waarna vervolgens zwarte vlokken praecipiteeren. De gele vorm is ook bij — 50° C. nog metastabiel, gaat snel over in het zwarte antimoon en is de meest metastabiele modificatie van het element. Slechts zeer geringe hoeveelheden zijn verkregen, zoodat de bepaling van physische constanten achterwege is gebleven. Linck[1]) opperde reeds het vermoeden, dat van Sb een groene of gele modificatie zou bestaan, daar hij meende, geelgroene dampen gezien te hebben bij de sublimatie van antimoon.

c. Het zwarte antimoon.

Deze door Stock en Siebert[2]) geïdentificeerde vorm kan langs drie verschillende wegen verkregen worden:

1. door omzetting van den gelen vorm;
2. door afkoelen van de dampen van gewoon antimoon, hetgeen snel en bij zoo laag mogelijke temperatuur moet geschieden, daar anders niet een zwart, doch grauw sublimaat ontstaat;
3. door de inwerking van zuurstof of lucht op vloeibare antimoonwaterstof bij lage temperatuur, doch boven — 90° C., daar anders de gele modificatie ontstaat.

Stock en Siebert[2]) leidden zeer langzaam zuurstof in vloeibare SbH_3, die op — 40° C. was gekoeld, en

1) Ber. d.d. chem. Ges. 32, 894 (1899).
2) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3837 (1906).

verkregen kleine hoeveelheden zwart Sb. Na verdampen van de SbH_3 werd het fijne, fluweelzwarte poeder door behandelen met zoutzuur van oxyde bevrijd, met alcohol en aether gewasschen en ten slotte in vacuo gedroogd. Het zoo verkregen product schijnt altijd amorph te zijn, eenige kristallisatie kon niet worden waargenomen. Het is echter zeer onwaarschijnlijk, dat het amorph (dus een onderkoelde vloeistof) is; een Röntgenogram zou de oplossing kunnen geven.

Verhit men „gewoon" antimoon in een luchtledige glazen buis, dan vormt zich allereerst op eenigen afstand van de verwarmde plaats een dunne spiegel van zwart antimoon; spoedig daarna verschijnt tusschen dezen en het verhitte antimoon een metaalgrauw beslag, waaruit blijkt, dat bij sublimatie modificaties ontstaan met verschillende vluchtigheid. De conclusie der onderzoekers, dat de *zwarte* modificatie vluchtiger is dan „gewoon" Sb is niet gerechtvaardigd door het beschreven proefje, daar in antimoondamp de gele modificatie aanwezig is, deze zich afzet en momentaan omzet in de zwarte.

Voor de dichtheid van het zwarte Sb wordt 5.3 opgegeven, doch o.i. is aan dit getal niet veel waarde te hechten, daar nergens vermeld staat, dat het preparaat, waarmee de bepaling werd verricht, watervrij was.

Wasschen van het, door het behandelen met zoutzuur, vochtige preparaat met alcohol en aether en daarna drogen in vacuo, sluit niet uit, dat water nog aanwezig is: het bleek mij, dat fijn verdeeld Sb na die behandeling nog een merkbare hoeveelheid water vasthoudt, die slechts bij hoogere temperatuur ontwijkt.

De zwarte modificatie gaat door verwarmen in de metallische over: kleur en dichtheid veranderen bij dien overgang, die bij ± 400° C. oogenblikkelijk, bij 100° C. langzaam plaats heeft. Ze is zeer oxydabel, ontvlamt soms aan de lucht en *schijnt* bij gewone temperatuur metastabiel te zijn.

Stabiel is de metallische vorm: [1])

1) Stock en Siebert. Ber. d.d. chem Ges. 38, 3837 (1906).

„Das lässt sich aus den mitgeteilten Beobachtungen und Tatsachen schliessen, dass alles natürlich vorkommende Antimon metallisch ist. Das Antimon ist also wohl gleich dem Arsen monotrop".

Een bewijs voor deze opvatting is echter geenszins geleverd.

Böttger[1]) vermoedde „amorph"-antimoon verkregen te hebben bij de reductie van $SbCl_3$ met een Al-draad. Eenzelfde vermoeden uitte Lebeau[2]) toen hij water liet inwerken op antimoonnatrium.

Stock en Siebert[3]) bepaalden van Sb, dat op dezelfde wijze verkregen was, de dichtheid, waarvoor zij opgeven 5.6 en meenden, dat het preparaat bestond uit een mengsel van zwart en gewoon Sb, doch, zooals ik reeds mededeelde, kan waarde aan dit getal niet gehecht worden, daar:

1. het preparaat ongetwijfeld waterhoudend was;
2. de methode van bereiden de mogelijkheid openlaat, dat waterstof of SbH_3 geadsorbeerd is geworden;
3. het preparaat oxyde bevat kan hebben.

Blijft dus niets over dan de kleur van het zeer fijn verdeelde antimoon, doch daar de meeste (metaalglanzende) metalen in fijn verdeelden toestand zwart zijn (b.v. nikkel, zilver), blijkt dus, dat de aanwezigheid van zwart antimoon in het preparaat nog slechts een vermoeden is.

d. Metallisch antimoon.

Cohen en van den Bosch[4]) hebben aangetoond, dat „abgeschreckt" antimoon een hooger spec. gewicht heeft ($d\,^{25^\circ.0}_{4^\circ.0} = 6.690$) dan antimoon, dat door langdurig verwarmen op ± 102.°5 C. onder een oplossing van KCl in water gestabiliseerd is ($d\,^{25^\circ.0}_{4^\circ.0} = 6.678$).

Tevens werd het afgeschrikt materiaal in een dilato-

1) Zeitschr. physik. Ver. Frankfurt 1878/79, 16.
Zie ook Wiederhold, Chem. Zentr. 1864, 995.
2) Compt. rend. **134**, 231, 284 (1902).
3) Ber. d.d. chem. Ges. 38, 3837 (1906).
4) Versl. Koninkl. Acad. v. Wetensch. 17 Oct. 1914.

meter gebracht, met paraffine-olie als vulvloeistof. Bij temperaturen beneden 119° C. werd bij een *eerste* verwarming een verandering in den stand van den meniskus niet waargenomen, daarentegen zou uit de standsverandering, nadat de dilatometer gedurende 4 weken bij 15° C. was geweest, besloten moeten worden tot het bestaan van een overgangspunt bij ± 101° C. Bij een nieuwe proef, waarbij de dilatometer eerst gedurende 50 minuten op 150° C. was gehouden, bleek de meniskus bij 96° C. gedurende zekeren tijd te *dalen*, waarna, terwijl de temperatuur constant bleef, *stilstand* intrad, gevolgd door *stijging*. Uit deze zou men moeten besluiten tot een overgangspunt bij 94° C., zoodat tengevolge der voorverwarming op 150° C. de overgangstemperatuur 7° gedaald was. Nu werd de dilatometer gedurende 12 uur op 225° C. gehouden, en bleek, dat bij 94° C. een sterke *daling* intrad, terwijl bij de vorige proef bij die temperatuur *stijging* van den meniskus plaats had.

Uit deze onderzoekingen blijkt, dat ook het metallisch antimoon een metastabiel systeem is, waarin (in 't algemeen) gelijktijdig meer dan twee allotrope modificaties aanwezig zijn.

O. Mügge [1]) deelt het volgende mede:

„Man bemerkt an den geschmolzenen Kügelchen, wie die anfänglich ziemlich glatte erstarrte Oberfläche beim weiteren Abkühlen ruckweise runzelig wird".

Mogelijkerwijze berust dit op den overgang in een andere modificatie.

Hérard [2]) meende een allotropen vorm van Sb door sublimatie afgezonderd te hebben: deze conclusie is reeds afdoende weerlegd [3]).

Kahlbaum, Siedler en Roth [4]) bepaalden kristalvorm en dichtheid van in vacuo gesublimeerd antimoon: voor de dichtheid geven zij op $d\,^{20^\circ.0}_{4^\circ.0} = 6.6178$.

Daar de dichtheid van „gewoon" Sb $d\,^{25^\circ.0}_{4^\circ.0} = 6.682$,

1) Zie Lehmann. Molekularphysik Leipzig, 1888; 217.
2) Compt. rend. 107, 420 (1888).
3) Cohen en Strengers. Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 131 (1905).
4) Zeitschr. f. anorg. Chemie. 29, 177 (1902).

veronderstellen wij, dat het Sb na sublimatie een mengsel is van twee (of meer) allotrope vormen; het enorme verschil, dat de dichtheid vertoont na pletten (7 à 8 éénheden in de tweede decimaal), wijst wellicht eveneens in die richting.

Rest ons nog te wijzen op de merkwaardige allotropie-overeenkomst der ook chemisch na verwante elementen phosphor, arseen en antimoon.

Experimenteel Gedeelte.

INLEIDING.

Zooals op bladz. 3 werd vermeld, is de vraag, die moet worden opgelost, of het Sb in G. A. en N. E. A. identiek is met „gewoon" of metallisch antimoon. Om deze te kunnen beantwoorden, moet allereerst het begrip „gewoon antimoon" scherp worden gedefiniëerd.

Op grond van de onderzoekingen van Cohen en Ringer[1]) wordt aangenomen, dat het $SbCl_3$ in G. A. en N. E. A. in vaste oplossing is met het antimoon; verder zijn wij van de veronderstelling uitgegaan, dat de mengingsregel op het systeem Sb + $SbCl_3$ voor G. A. en N. E. A. van toepassing is; Gossner[2]) heeft voor diverse systemen vast + vast aangetoond, dat de spec. volumina met voldoende nauwkeurigheid additief zijn. Vooral in het geval van G. A. en N. E. A. zijn groote afwijkingen niet te verwachten, daar één der componenten, het Sb, steeds in zeer groote overmaat aanwezig is (94 à 99 %).

Ten einde de door ons gestelde vraag te kunnen beantwoorden, zullen de volgende grootheden moeten worden bepaald:

1. het spec. vol. van „gewoon" antimoon;
2. het spec. vol. van $SbCl_3$;
3. het spec. vol. van G. A. en N. E. A.;
4. het percentage $SbCl_3$ in G. A. en N. E. A.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 1 (1904) en bladz. 5 van dit proefschrift.

2) Zeitschr. f. Kristallogr. **43**, 130 (1907).

HOOFDSTUK II.

HET SPEC. VOLUME VAN „GEWOON" ANTIMOON.

Uiterst fijn gewreven antimoon „Kahlbaum", dat onderzocht was op verontreinigingen, welke slechts voor eenige honderdste procenten aanwezig bleken te zijn, werd in een pyknometer gebracht en het spec. vol. op bekende wijze bepaald.

Hoewel Spring[1]) meende, dat de fijne verdeeling van een stof een merkbaren invloed oefent op haar spec. vol., heeft Johnston[2]) aangetoond, dat Spring's conclusie niet gegrond is.

Als vulvloeistof diende zorgvuldig gefractioneerde xylol, waarvoor in vier bepalingen werd gevonden:

$$d\ {}^{25^\circ.00}_{4^\circ.0} = 0.85222$$

In den loop van het onderzoek controleerden wij de dichtheid, welke onveranderd werd bevonden. Alle bepalingen werden bij 25.°00C±0.005 verricht.

Voor het spec. vol. van antimoon „Kahlbaum" vonden wij in twee geheel overeenstemmende bepalingen

$$v\ {}^{25^\circ.00}_{4^\circ.0} = 0.14963$$

Gesmolten Sb „Kahlbaum" lieten wij langzaam bekoelen en bepaalden hiervan eveneens het spec. vol.; gevonden werd:

$$v\ {}^{25^\circ.00}_{4^\circ.0} = 0.14964 \text{ en } v\ {}^{25^\circ.00}_{4^\circ.0} = 0.14963.$$

1) Mémoires Soc. Géol. Belg. 17, 13 (1903).
Zie ook: Rose. Pogg. Ann, 73, 1 (1848)
en Earl of Berkeley, Journ. Chem. Soc. 91, 60 (1904).

2) Johnston en Adams. Zeitschr. f. anorg. Chemie 76, 274 (1912).

De antimoonreguli, bij de analyses van G. A. en N. E. A. verkregen [1]), werden telkens op hun spec. vol. onderzocht, dat schommelde tusschen de waarden

$$v\ {}^{25^{\circ}.00}_{4^{\circ}.0}\ 0.14961 \text{ en } v\ {}^{25^{\circ}.00}_{4^{\circ}.0} = 0.14969$$

De hoeveelheden Sb bij deze laatste bepalingen gebruikt, waren belangrijk minder dan bij de vorige; de nauwkeurigheid is dus geringer, zoodat wij kunnen aannemen, dat antimoon „Kahlbaum" identiek is met het Sb der reguli en dat alle preparaten, via den gesmolten toestand door langzaam bekoelen ontstaan, identiek zijn.

Antimoon met $v\ {}^{25^{\circ}.00}_{4^{\circ}.0} = 0.14963$ is te allen tijde reproduceerbaar, zoodat wij voor „gewoon" Sb de volgende definitie kunnen geven:

„Gewoon" antimoon is chemisch zuiver antimoon, uit den gesmolten toestand door langzame afkoeling ontstaan.

1) Zie bladz. 42 van dit proefschrift.

HOOFDSTUK III.

HET SPEC. VOLUME VAN ANTIMOONTRICHLORIDE.

Zooals reeds is vermeld, moet het spec. vol van $SbCl_3$ bekend zijn om het spec. vol. van het antimoon in G. A. en N. E. A. te kunnen vaststellen. Gezien de nauwkeurigheid der bepalingen van het spec. vol. van G. A. en N. E. A. is het gewenscht, het spec. vol. van $SbCl_3$ te kennen met een nauwkeurigheid van 2 eenheden in de vierde decimaal, daar zich in G. A. tot 7 % $SbCl_3$ bevindt.

a. Oudere bepalingen.

De eerste bepaling van het spec. vol. (spec. gew.) van vast $SbCl_3$ dateert uit het jaar 1877, toen Cooke[1]) deze grootheid op de volgende wijze heeft bepaald:

gesmolten $SbCl_3$ goot hij in een pyknometer, dien hij met een ingslepen stop, van een capillair voorzien, afsloot.

Nadat het zout was gestold, vulde hij — na bepaling van het gewicht van het $SbCl_3$ — den pyknometer aan met petroleum van bekend spec. gew., zoodanig, dat de vloeistof de capillair geheel vulde. Na eenigen tijd woog hij, zoodat de hoeveelheid vulvloeistof bekend was.

Alles moest snel geschieden, daar petroleum eenigszins op het $SbCl_3$ inwerkte.

Zoo vond Cooke de waarde (één bepaling) $d_{20°} = 3.064$. Aan de gevolgde methode kleven verschillende fouten:

1e. geeft Cooke geen bepaling in duplo;

1) Proc. Amer. Acad. 13, 74 (1877).

2e. goot hij gesmolten $SbCl_3$ in den pyknometer, waarbij vocht wordt opgenomen en SbOCl gevormd;

3e. liet hij het $SbCl_3$ in den pyknometer stollen, waardoor één groote kristalmassa ontstaat, waarbij de kans op vorming van vacuolen groot is;

4e. is de vermelde inwerking van de vulvloeistof op de vaste stof niet zonder bedenkingen, terwijl nog de (niet bekende) oplosbaarheid van $SbCl_3$ in die vloeistof een niet onbelangrijken invloed op het resultaat der bepaling kan oefenen.

Om al deze redenen kan waarde aan deze bepaling niet worden toegekend.

Cohen en Strengers[1]) hebben, gebruik makend van den door Cohen en Goldschmidt[2]) beschreven pyknometer, een bepaling van het spec. vol. verricht, waarbij verschillende fouten werden vermeden. Zij vulden den pyknometer gedeeltelijk met aan $SbCl_3$ verzadigde paraffine-olie, waarna zij een hoeveelheid $SbCl_3$ in den pyknometer distilleerden, terwijl vervolgens de pyknometer werd aangevuld met de verzadigde oplossing.

Zij vonden op deze wijze $d\,^{20^\circ}_{4^\circ} = 3.14$.

Echter ook hier ontbreekt een duplicaat-bepaling en is de kans van het vormen van vacuolen niet buitengesloten; tevens komt nu de verzadigde oplossing in aanraking met de buitenlucht.

b. Keuze der methode.

Ten einde de zweefmethode, door Retgers[1]) uitgewerkt en door Andreae[2]) verbeterd, te kunnen toepassen, moet worden voldaan aan de volgende voorwaarden:

1e. $SbCl_3$ mag niet met vocht in aanraking komen;

2e. $SbCl_3$ moet onoplosbaar zijn in de te gebruiken vloeistof óf de vloeistof moet verzadigd zijn aan $SbCl_3$; in het laatste geval is zij echter moeilijk te behandelen, daar zij gedurig in aanraking is met de (vochtige) buitenlucht;

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 164 (1905).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie 50, 225 (1904).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 289 (1889).
4) Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 4 (1911).

3e. vloeistof en vaste stof mogen niet op elkaar inwerken;

4e. moeten goede, zuivere kristallen van $SbCl_3$ worden gebruikt.

Aan deze voorwaarden kan niet worden voldaan.

De eenige methode, die de bezwaren vermijdt, is die, welke Andreae[1]) heeft uitgewerkt en die door Moesveld[2]), onder aanbrengen van eenige wijzigingen, is toegepast bij het bepalen van het spec. gew. van m.-dinitrobenzol.

Fig. 2.

Het toestel, dat Andreae heeft gebruikt, is een dilatometer-reservoir C (zie fig. 2), inhoud ongeveer 25 cc., waarop een capillair B met een inwendigen diameter van ruim 1 mm. staat, die van boven uitloopt in een wijder gedeelte A, welks inhoud ongeveer met dien van het reservoir overeenkomt.

Andreae ging als volgt te werk:

Na wegen van het ledige toestel bracht hij 20 tot 40 gram zorgvuldig gedroogd zout in A en loste alle vaste stof op door toevoeging van zooveel heet water, dat het reservoir, de capillair en een gedeelte van A met de heete oplossing zijn gevuld. Hij plaatste onder de vloeistof in A een klein vlammetje: na eenigen tijd zetten zich in het reservoir kristallen af en de daardoor ontstane koude, minder geconcentreerde oplossing zal door de capillair naar boven stroomen en in het reservoir vervangen worden door heete, geconcentreerde oplossing, uit den opzet afkomstig.

Bij bekoeling zet deze oplossing ook weer een hoeveelheid zout af: zoolang men door de langzame verdamping van het water uit den opzet er voor zorgt, dat de oplossing daar voldoende geconcentreerd blijft, gaat dit door.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 82, 109 (1913).

2) A. L. Th. Moesveld. Diss. Utrecht (1918).

Zoo vult zich het reservoir en een deel van de capillair met kristalletjes en wanneer ten gevolge van de verdamping zich nog slechts weinig oplossing beneden in A bevindt, neemt men met een pipet deze vloeistof weg en bepaalt de hierin opgeloste hoeveelheid zout, die men in mindering brengt van de ingewogen hoeveelheid.

Door wegen van den op deze wijze gevulden dilatometer vindt men het gewicht van het toegevoegde water.

Vervolgens plaatst men het toestel in een thermostaat en bepaalt den stand van den vloeistofmeniscus in de capillair, die tevoren gecalibreerd is, (het volume van het reservoir werd eveneens bepaald); zoo vinden we het volume van kristallen met verzadigde oplossing.

Kent men nu nog de oplosbaarheid van het zout in de vulvloeistof en het spec. vol. van de verzadigde oplossing bij de temperatuur der proef, dan kan men het spec. vol. van de vaste stof met behulp van deze gegevens als volgt berekenen:

Noemen wij V het volume van het reservoir, vermeerderd met het volume van de capillair, dat de vloeistof bij 25.°00 C. inneemt, de ingewogen hoeveelheid $SbCl_3$ m_1, de hoeveelheid vaste stof + oplosmiddel m_2, het spec. volume der bij 25.°00 C. verzadigde oplossing bij die temperatuur v_{sv} de concentratie, uitgedrukt in grammen vaste stof per gram oplosmiddel c_v en ten slotte het spec. volume der vaste stof bij die temperatuur v, dan is:

het gewicht van het toegevoegde oplosmiddel $= m_2 - m_1$.

Hierin zijn opgelost $(m_2 - m_1)\, c_v$ gram vast $SbCl_3$, zoodat in den dilatometer aan vaste stof $m_1 - (m_2 - m_1)\, c_v$ gram (1) overblijft. De hoeveelheid verzadigde oplossing is dus:

$(m_2 - m_1) + (m_2 - m_1)\, c_v = (1 + c_v)\,(m_2 - m_1)$ gram.

Het volume van de in het reservoir C aanwezige hoeveelheid bedraagt, daar het spec. volume van die oplossing v_{sv} is:

$$(1 + c_v)\,(m_2 - m_1)\, v_{sv} \quad (2)$$

Het volume van de vaste stof is dus:

$$V - (1 + c_v)\,(m_2 - m_1)\, v_{sv} \quad (3).$$

Uit (1) en (3) volgt, dat het spec. volume der vaste stof is:

$$v = \frac{V - (1 + c_v)\,(m_2 - m_1)\,v_{sv}}{m_1 - (m_2 - m_1)\,c_v}$$

Om het spec. volume van de vaste stof te weten te kunnen komen, moeten dus de volgende grootheden nog worden bepaald:

a. De concentratie der bij 25.°00 C. verzadigde oplossing.

b. Het spec. volume van die oplossing bij die temperatuur.

Ter bepaling van het spec. vol. van $SbCl_3$ moesten eenige veranderingen in de beschreven methode worden aangebracht.

Als vulvloeistof kozen wij tetrachlooraethaan, daar dit voldoet aan de volgende voorwaarden:

1. Het is watervrij te verkrijgen;
2. De temperatuurcoëfficiënt der oplosbaarheid van $SbCl_3$ in dit oplosmiddel is groot;
3. $C_2H_2Cl_4$ werkt chemisch niet in op $SbCl_3$.

c. Bereiding der stoffen.

1. Tetrachlooraethaan.

Uitgaande van het ruw, technisch product, werd na herhaald fractioneeren een constant kokende vloeistof verkregen, die na een volgende destillatie niet van spec. gew. veranderd was.

Twee pyknometrische bepalingen leverden als resultaat $v_{4^\circ.0}^{25^\circ.00} = 0.62929$.

Het product werd boven chloorcalcium bewaard.

2. Antimoontrichloride.

$SbCl_3$ pro analyse van de Haën en van Kahlbaum werden als uitgangsproduct genomen en op verontreinigingen onderzocht, die, behalve een spoor ijzer, niet aanwezig waren.

Na 3 maal fractioneeren bleek het kookpunt volkomen constant te zijn.

Daar te allen tijde aanraking van het zout met vocht vermeden moest worden en caoutchouc door $SbCl_3$ wordt aangetast, was het noodzakelijk toestellen met ingeslepen stoppen te gebruiken (zie fig. 3 en 4).

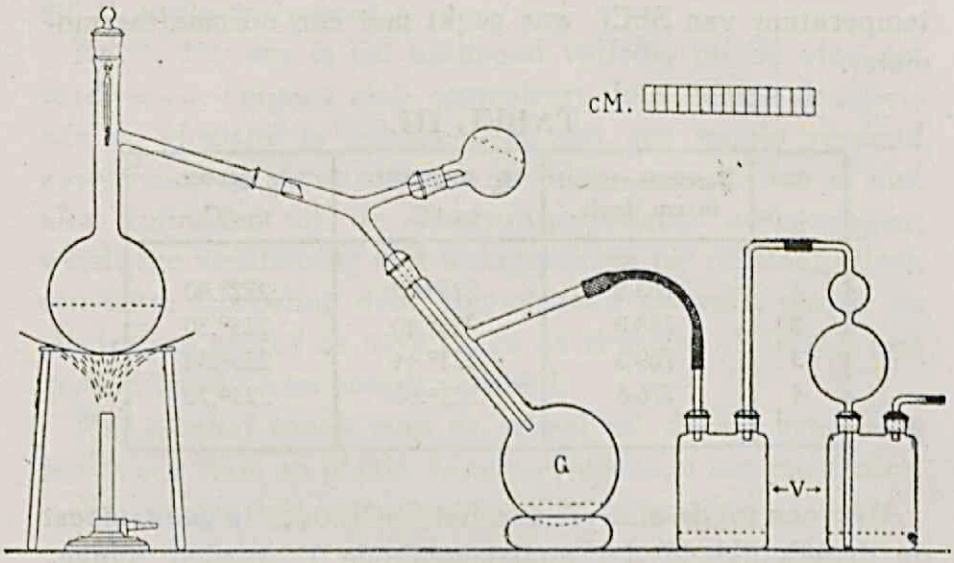

Fig. 3.

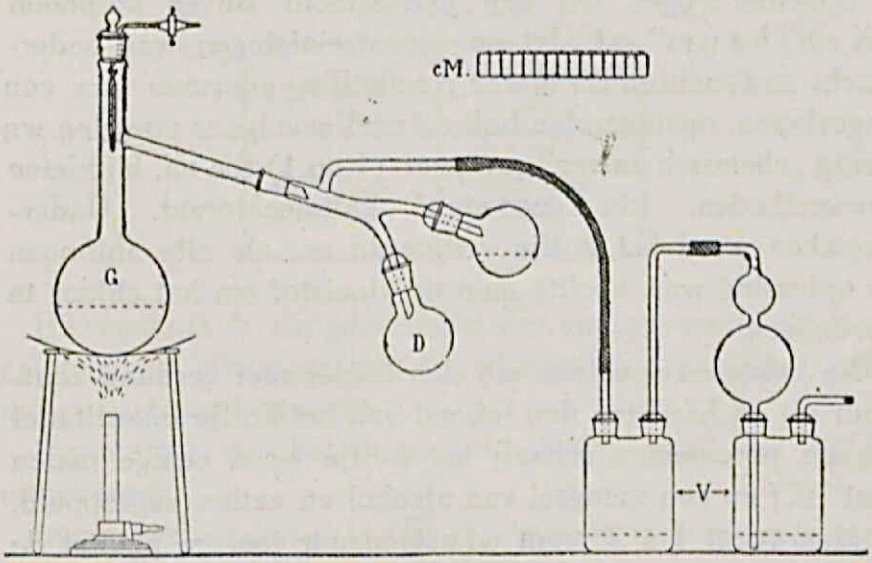

Fig. 4.

Bij elke destillatie diende de kolf, (G in fig. 3) die bij de vorige destillatie als ontvanger werd gebruikt, als fractioneerkolf. De opstelling V zorgde voor vochtvrije communicatie met de buitenlucht, waarbij zwavelzuur als droogmiddel dienst deed. Het kookpunt van de heldere, kleurlooze, sterk lichtbrekende vloeistof bepaalden wij met een thermometer volgens Anschütz, welke bij de kooktemperatuur van $SbCl_3$ was geijkt met een normaalthermometer.

TABEL III.

	Barometerstand in cm. kwik.	t_k ongecorr. in °C.	t_k gecorr. in °C.
1	763.0	223°.00	222°.90
2	768.0	223°.40	223°.30
3	769.3	223°.44	223°.34
4	776.6	223°.80	223°.70

Alvorens tot de analyse van het $SbCl_3$ over te gaan, moest de deugdelijkheid der analysemethode [1]) worden aangetoond.

Daartoe wogen wij een hoeveelheid zuiver antimoon „Kahlbaum" af, dat op verontreinigingen was onderzocht en brachten dit in een rondkolfje, voorzien van een ingeslepen, opstijgenden bolkoeler. Vervolgens voegden wij eenig „chemisch zuiver" zoutzuur (1 op 1) toe en, bij kleine hoeveelheden, fijn gepoederd kaliumchloraat. Ondertusschen werd het kolfje verwarmd en, als alle antimoon in oplossing was, kookte men de vloeistof om het chloor te verdrijven.

Na bekoelen spoelden wij den koeler met verdund zoutzuur uit en brachten den inhoud van het kolfje quantitatief in een porceleinen schaal; het kolfje werd eenige malen met HCl en een mengsel van alcohol en aether nagespoeld.

Men voegt 1 à 2 gram wijnsteenzuur toe, en plaatst de

1) Neumann. Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle, Halle 1897, bladz. 146.

schaal op een waterbad, ten einde den alcohol en den aether af te dampen.

Hierna voegden wij sterke natronloog tot alkalische reactie, vervolgens ± 35 cc. ijzervrije, kleurlooze, verzadigde natriumsulfide-oplossing toe. Het geheel werd in een gewogen platinaschaal overgebracht en met 4 Volt klemspanning en ± 0.8 Ampère stroomsterkte bij 70° à 80° C. geëlectrolyseerd.

Na ± 1½ uur is het antimoon volledig uit de vloeistof verdwenen, hetgeen men controleert door eenige druppels aan de vloeistof te ontnemen en met een weinig verdund zwavelzuur te verwarmen; is de kleur oranje, dan is niet alle antimoon uit de electrolysevloeistof neergeslagen; wordt een verkleuring niet waargenomen (er ontstaat alleen een witte troebeling door afgescheiden zwavel), dan is de electrolyse gereed en hevelt men de vloeistof af, terwijl met gedestilleerd water wordt verdund.

Met alcohol spoelt men de schaal na, droogt haar hoog boven een vlam en plaatst haar vervolgens in een exsiccator.

Na eenigen tijd wordt het gewicht bepaald.

Twee bepalingen leverden het volgende resultaat:

TABEL IV.

Ingewogen Sb	Teruggevonden Sb
0.3880 gr.	0.3878 gr.
0.2963 gr.	0.2967 gr.

Hiermede is de deugdelijkheid der analyse-methode aangetoond; het afdampen van den alcohol en den aether heeft dus niet storend gewerkt.

De analyse van het gezuiverde $SbCl_3$ werd als volgt uitgevoerd:

In een ontvangertje D (fig. 4), waarin zich een geringe, bekende hoeveelheid verzadigde, waterige, wijnsteenzuuroplossing bevond, destilleerden wij eenig $SbCl_3$. Hierna

sloten wij D met een stop en wogen, ten einde de hoeveelheid $SbCl_3$ te leeren kennen.

De zoo verkregen oplossing werd op de reeds besproken wijze geanalyseerd; hieronder volgen de resultaten van twee analyses:

TABEL V.

Ingewogen $SbCl_3$.	Gevonden Sb.	Berekend $SbCl_3$.
0.4312[5] gr. 0.2427 gr.	0.2284 gr. 0.1289 gr.	0.4308 gr. 0.2430 gr.

Hieruit blijkt, dat ons $SbCl_3$-preparaat voldoende zuiver is.

d. Bepaling van de concentratie der verzadigde oplossing van $SbCl_3$ in $C_2H_2Cl_4$.

Deze kunnen wij zoowel direct als indirect bepalen.

1. De directe methode.

Deze bestaat hierin, dat wij in een bekende hoeveelheid van de verzadigde oplossing het $SbCl_3$ bepalen, door het als Sb op de wijze, zooals bij de analyse van het gezuiverde $SbCl_3$ is beschreven, te wegen.

In den reeds genoemden dilatometer van Andreae werd een verzadigde oplossing van $SbCl_3$ in $C_2H_2Cl_4$ bereid, door in het reservoir een hoeveelheid $SbCl_3$ te destilleeren en hieraan zooveel $C_2H_2Cl_4$ toe te voegen, dat het grootste deel der vaste stof in oplossing ging, terwijl er na 't oplossen nog „Bodenkörper" aanwezig bleef.

Wij plaatsten den dilatometer, die met een caoutchouc stop was gesloten, vervolgens in een thermostaat, die door middel van een grooten toluolregulator op 25.°00 C. ± 0.005 constant werd gehouden, en hielden den dilatometer in voortdurende beweging met behulp van een schudmachine.

Voor de analyse namen wij den volgenden dag met een pipetje een hoeveelheid vloeistof uit den dilatometer.

Dit pipetje bestond uit een capillair met twee bolletjes achter elkaar aan het wijdere uiteinde; het eerste bolletje bevatte een propje watten, dat ten doel had eventueel aanwezige kristalletjes tegen te houden, wanneer de verzadigde vloeistof uit den dilatometer in het tweede bolletje werd opgezogen.

Het eerste bolletje verwarmden wij op ± 25° C., het tweede op iets hooger temperatuur, ten einde te verhinderen, dat de in die bolletjes aanwezige vloeistof zou uitkristalliseeren. Is een hoeveelheid van de oplossing in het laatste bolletje opgezogen, dan giet men haar snel uit in een weegfleschje, dat een oplossing van wijnsteenzuur in verdund zoutzuur bevat, ten einde het antimoonzout in oplossing te houden.

Door wegen vóór en na het uitnemen der antimoonvloeistof bepaalt men het gewicht van de ingebrachte hoeveelheid. Nu voegt men alcohol toe om de verzadigde oplossing en de zich in het weegfleschje bevindende vloeistof homogeen te mengen, spoelt alles zorgvuldig in een gewogen platina-schaal, dampt den alcohol, nadat de vloeistof met sterke natronloog alkalisch is gemaakt, op een waterbad af en analyseert de vloeistof op de reeds besproken wijze.

De verzadigde oplossing van $SbCl_3$ in $C_2H_2Cl_4$ werd bereid door een mengsel van de componenten van hoogere temperatuur, resp. van lagere temperatuur gedurende langeren tijd in den thermostaat, die op 25.°00 C. was ingesteld, te schudden.

Het bleek, dat de oplosbaarheid van $SbCl_3$ in $C_2H_2Cl_4$ sterk toeneemt bij aanwezigheid van sporen vocht, zoodat voor elke analyse een nieuwe verzadigde oplossing moest worden bereid, daar de vloeistof gedurende het uitpipetteeren even in aanraking komt met de (vochtige) buitenlucht.

Het resultaat der analyses was, uitgedrukt in gewichtsprocenten $SbCl_3$, betrokken op de verzadigde oplossing:

TABEL VI.

N⁰.	Verzadigde oplossing in gr.	Gew. Sb in gr.	% $SbCl_3$.
1	0.6069	0.0705	21.74
2	1.5526	0.1783⁵	21.67
3	1.0653	0.1225	21.71

d.i. gemiddeld 21.71 % $SbCl_3$.

2. *De indirecte methode.*

Als men oplossingen van $SbCl_3$ in $C_2H_2Cl_4$ van verschillende concentraties bereidt, en de spec. volumina van die oplossingen bepaalt, kan men het verband tusschen concentratie en spec. vol. vaststellen door een kromme. Kent men het spec. vol. van de verzadigde oplossing bij de proeftemperatuur, dan kan men met behulp der kromme, die dat verband weergeeft, de bijbehoorende $SbCl_3$-concentratie door extrapolatie (of interpolatie) berekenen.

Daar interpoleeren nauwkeuriger is en men dit kan doen, indien men een punt van de kromme bepaalt, dat behoort bij een concentratie, die grooter is dan de verzadigingsconcentratie, moeten ook oververzadigde oplossingen bij het vastleggen der bedoelde kromme worden onderzocht.

Wij gebruikten voor de bepalingen den meermalen genoemden dilatometer van Andreae, destilleerden een hoeveelheid gezuiverd $SbCl_3$, waarvan het gewicht werd bepaald, in het reservoir, losten het $SbCl_3$ op in $C_2H_2Cl_4$, hetwelk op een nader omschreven wijze [1]) vochtvrij in het reservoir werd gebracht, en hingen den dilatometer in een thermostaat bij 25.°00 C.

Na eenigen tijd lazen wij den stand van het vloeistofniveau in de capillair af, controleerden dien na een kwartier en bepaalden het totaalgewicht.

Door een eenvoudige berekening verkrijgt men uit de aldus gevonden gegevens de waarde van het spec. vol. der oplossing.

Zes bepalingen werden uitgevoerd, dus evenveel punten van de gewenschte kromme bepaald.

1) Bladz. 39 van dit proefschrift.

TABEL VII.

Temperatuur 25.°00 C. ± 0.005.

	$SbCl_3$-concentratie der oplossing in percenten betrokken op de oplossing.	Specifiek volume der oplossing.	Specifiek volume ber.	ber. — gev. × 10^5.
1	0	0.62929	(0.62929)	(0)
2	8.36	0.60739	0.60741	−2
3	12.20	0.59718	0.59720	−2
4	14.56	0.59104	0.59102	+2
5	15.18	0.58937	(0.58937)	(0)
6	19.66	0.57747	0.57743	+4
7	28.81	0.55280	(0.55280)	(0)

De kromme, waarop al deze punten liggen, voldoet aan de vergelijking:

$$v_s = 0.62929 - 2.6018.10^{-3}\,c - 1.8335.10^{-6}\,c^2,$$

waarin v_s = spec. vol. en c = concentratie der oplossing. Om de concentratie van de verzadigde oplossing te leeren kennen, moet haar spec. vol. worden bepaald, hetgeen op de volgende wijze geschiedde:

Een hoeveelheid gezuiverd $SbCl_3$ destilleert men uit den ontvanger D (fig. 3) in een buis G (zie fig. 5), waarin zich $C_2H_2Cl_4$ bevindt.

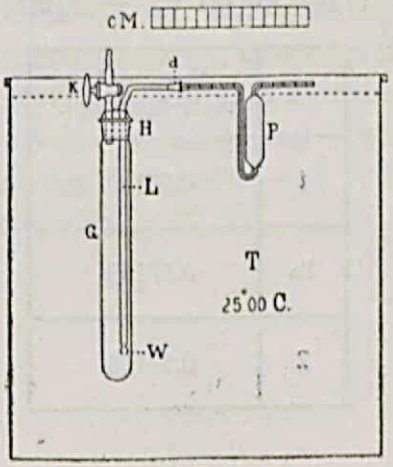

Fig. 5.

Als een voldoende hoeveelheid is overgedestilleerd, verwijdert men de buis en sluit haar af met een caoutchouc stop.

Vervolgens brengt men haar in een schudinrichting in den thermostaat, die op 25.°00 C. is ingesteld. Na langen tijd schudden wordt de buis met de, nu verzadigde, oplossing voorzien van stop H. Deze stop bezit twee buisjes: een kort met kraan K, door welke men, via een zwavelzuurfleschje, lucht kan persen in de buis, ten gevolge waarvan de vloeistof door de lange buis, die aan het benedeneinde voorzien is van een wattenprop W, gedreven wordt in een bij d ingeslepen, geijkten vloeistofpyknometer P volgens Sprengel—Ostwald, gewijzigd door Eijkman[1]).

Het geheel bevindt zich in den thermostaat.

Is het pyknometertje volgeperst, dan verbreekt men de verbinding bij d, en stelt de twee vloeistofzuiltjes in de capillairen in. Na eenigen tijd leest men den stand der twee vloeistofzuiltjes af, verwijdert den pyknometer uit den thermostaat, droogt, hangt hem gedurende ± 20 minuten in de balans en weegt.

De verzadigde oplossing werd bereid zoowel van hoogere, als van lagere temperatuur uitgaande. Eenige bepalingen leverden tot resultaat:

TABEL VIII.

T = 25°.00 C. ± 0.005.

	Spec. vol. verzadigde opl.
1	0.57190
1a	0.57189
2	0.57188

1) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **13**, 13 (1894).

1 en 2 zijn van elkaar onafhankelijke bepalingen:

1*a* is verkregen, door na 1 het toestelletje met inhoud opnieuw in den thermostaat te brengen en de bepaling te herhalen.

Substitueert men deze waarde in de vergelijking

$$v_s = 0.62929 - 2.6018.10^{-3}c - 1.8335.10^{-6}c^2,$$

dan vindt men voor $c_v' = 21.72$.

Daar de kromme met toenemende $SbCl_3$-concentratie slechts langzaam stijgt, is het onzeker, om de concentratie der verzadigde oplossing te vinden door oplossen van de vierkantsvergelijking na substitutie van de gevonden waarde van v_s.

Men bereikt het doel beter door v_s uit te rekenen, voor twee willekeurige waarden van c, in de nabijheid van de verzadigingsconcentratie en de juiste waarde te vinden door interpolatie van de gevonden waarde van v_s tusschen de twee berekende.

Zoo werd gevonden $c_v' = 21.73$, of uitgedrukt in grammen opgeloste-stof per gram oplosmiddel, $c_v = 0.2772$.

Directe en indirecte analyse-methode leveren dus fraai overeenstemmende resultaten namelijk $c_v' = 21.71$ resp. $c_v' = 21.73$.

e. De bepaling van het spec. vol. van vast $SbCl_3$.

Het kolfje D (zie fig. 4), dat gezuiverd $SbCl_3$ bevatte, werd, van de lucht afgesloten, aan stop E gebracht (fig. 6), waarna wij het $SbCl_3$ gedeeltelijk overdestilleerden naar C. B, de gecalibreerde capillair van den dilatometer van Andreae, had een doorsnede van ± 2 mm., het reservoir A een inhoud van ± 25 cc.

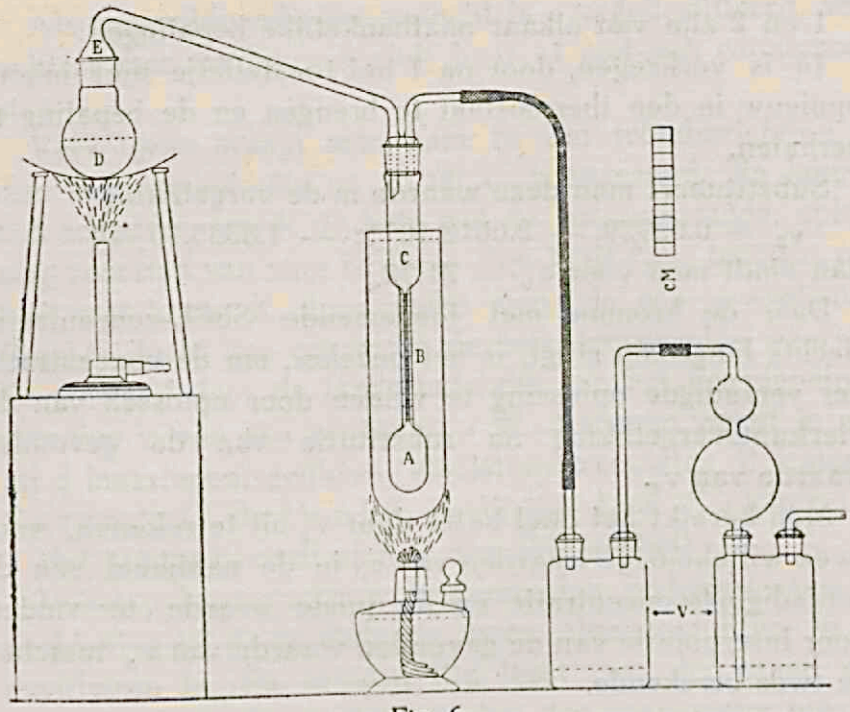

Fig. 6.

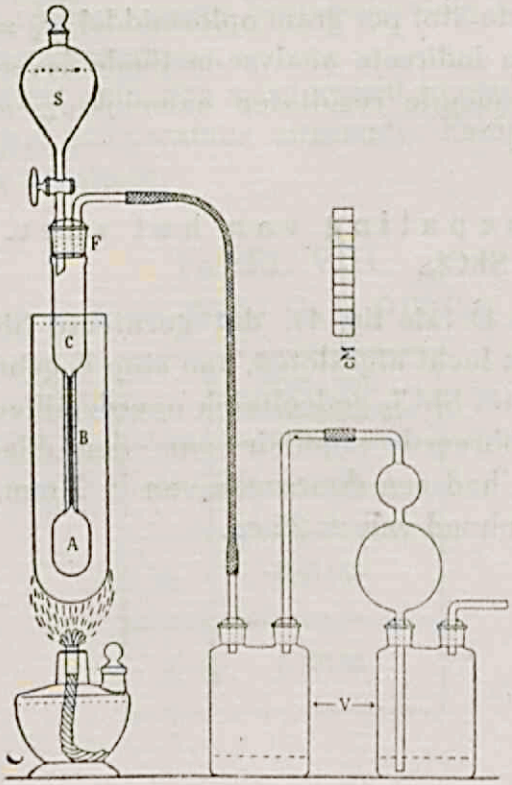

Fig. 7.

Door afwisselend verwarmen (in een zwavelzuurbad) en afkoelen, brengt men het gesmolten $SbCl_3$ van C over naar A.

De communicatie met de buitenlucht werd onderhouden met hetzelfde toestel V, dat bij het destilleeren van $SbCl_3$ werd gebruikt (fig. 3 en 4); het is tevens een verklikker bij eventueel niet sluiten van het geheel.

Men sluit den dilatometer na het vullen met een glazen stop.

Na bekoelen wordt het gewicht van den met vaste stof gevulden dilatometer bepaald, zoodat het gewicht van het $SbCl_3$ bekend is. Vervolgens plaatst men stop F op den dilatometer, verbindt het zijbuisje met V en laat onder verwarming een weinig $C_2H_2Cl_4$, dat men in S gebracht heeft, in C toevloeien door openen van de kraan.

Door afwisselend verwarmen en afkoelen brengt men de noodige hoeveelheid vulvloeistof in A, verwarmt ten slotte tot alle $SbCl_3$ is gesmolten en de oplossing in B opstijgt.

Nu verwijdert men het toestel uit het zwavelzuurbad, zwenkt A eenige malen heen en weer en vervangt de in B teruggetrokken vloeistof steeds door nieuw $C_2H_2Cl_4$. Door vervolgens zonder ophouden het toestel heen en weer te draaien, vormen zich in A zeer kleine kristalletjes, die op den bodem uitzakken.

Is de temperatuur tot op ± 25 ° C. gedaald, dan koelt men af, zoodat de vloeistofzuil in B geheel in A terugtrekt. Nadat de vloeistof, die zich nog in A bevindt, goed dooréén is geschud, wordt de dilatometer in den thermostaat, die op 25.°00 C. is ingesteld, gehangen. Na ± 3 uur is er evenwicht ingetreden; men leest den stand van het vloeistofoppervlak in de capillair af, herhaalt dit na een kwartier.

Is de stand van den meniscus niet veranderd, en heeft men den dilatometer van te voren door uitwegen geijkt, dan leert men dus zoo het volume kennen, dat ingenomen wordt door vloeistof en vaste stof. Nu smelt men het geheel op en herhaalt de bepalingen, hetgeen eenige keeren kan geschieden.

Met deze gegevens kan men, zooals bij de bespreking der

gebruikte methode is aangegeven, het spec. vol. van vast $SbCl_3$ bepalen.

Gebleken is, dat bij een eerste bepaling vacuolen zich bevonden in de vaste stof, echter na tweemaal opsmelten werden deze niet meer waargenomen.

Lieten wij de stof langzaam uitkristalliseeren, zonder den dilatometer in voortdurend draaiende beweging te houden, dan ontstond een compacte kristalmassa, waarin zich buitengewoon veel vacuolen bevonden. Aanraking met de buitenlucht dient zorgvuldig te worden vermeden.

De bepalingen leverden het volgend resultaat:

TABEL IX.

Temperatuur 25.°00 C. ± 0.005.

m_1	$m_2 - m_1$	V	Spec. volume.
55.8824	14.9939	27.4220	0.31841
55.8824	15.0029	27.4275	0.31841
52.1729	5.5950	20.2040	0.31846
52.1729	5.6056	20.2122	0.31843

gemiddeld werd dus gevonden:

$$v_s \, {}^{25^\circ.00}_{4^\circ.0} = 0.31843$$

hetgeen overeenkomt met $d \, {}^{25^\circ.00}_{4^\circ.0} = 3.1404$.

Belangrijk is het verschil met de door Cooke[1]) gevonden waarde $d_{20^\circ} = 3.064$.

Beter komt de door Cohen en Strengers[2]) gevonden waarde 3.14 er mee overeen.

1) Proc. Amer. Acad. 13, 74 (1877).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 131 (1905).

HOOFDSTUK IV.

GEËXPLODEERD ANTIMOON.

a. Bereiding[1]).

Vier platina draadjes, bevestigd aan een metalen staaf, welke geleidend is verbonden met de negatieve pool van twee achter elkaar geschakelde accumulatoren, hangt men in een zoutzure oplossing van $SbCl_3$, welke zich bevindt in een glazen bak.

Vier in staafvorm gegoten stukken antimoon „Kahlbaum", eveneens aan een metalen staaf bevestigd, zijn geleidend verbonden met de anode van de stroombron.

Een weerstand en een ampèremeter in den hoofdstroom dienen ter regeling resp. contrôle der stroomsterkte.

Twee glazen roerders volgens Witt, in het bad aangebracht en in beweging gehouden door een heeteluchtmotor, zorgen voor het opheffen van plaatselijke concentratieverschillen in de vloeistof. Bij het begin der electrolyse moet de stroomdichtheid klein zijn, daar anders aan de kathode waterstof wordt ontwikkeld. Zijn de draadjes met een laagje antimoon bedekt, dan kan de stroomdichtheid zonder bezwaar worden vergroot, doch niet willekeurig, daar bij overschrijden van een maximum-stroomdichtheid,

1) Zie Cohen en Ringer. Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 1 (1904).

die afhankelijk is van de temperatuur en de $SbCl_3$-concentratie der vloeistof, het antimoon zich onsamenhangend, zwart-slijmerig afzet.

Is de oplossing voldoende geconcentreerd, dan vormt zich op de draadjes een laag metallisch-glimmend explosief-antimoon.

Zoodra de zoo gewarmde antimoonstaven de gewenschte afmeting (± 1 cm. diameter) hebben bereikt, verwijdert men ze voorzichtig uit het bad, wascht achtereenvolgens met zoutzuur, water, zoutzuur, water, alcohol en aether, legt ze voorzichtig in een met aether gevulde schaal en brengt ze door stooten of krassen met een hard, scherp voorwerp tot explosie. De staaf bereikt niet de temperatuur, waarbij het ingesloten $SbCl_3$ wordt uitgedreven, daar de aether verdampt en de explosiewarmte dus snel wordt afgevoerd: hoogstens een spoor $SbCl_3$ is na de explosie in den aether aanwezig.

De geëxplodeerde staven wrijft men, na verwijdering van den platinadraad, in een achaten mortier uiterst fijn, wascht met een mengsel van absoluten alcohol en aether, daarna met absoluten aether en droogt vervolgens het poeder in vacuo boven zwavelzuur.

Staven, die wij in een ander medium dan aether explodeerden, werden eerst met zoutzuur en wijnsteenzuur gewasschen.

b. Analyse van geëxplodeerd antimoon[1]).

Men brengt een afgewogen hoeveelheid G. A. in een tweemaal zwak omgebogen glazen buis van moeilijk smeltbaar glas, welke aan één zijde gesloten is. (fig. 8)

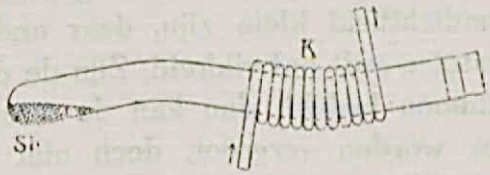

Fig. 8.

1) Zie Cohen en Ringer. Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 1 (1904).

Daarna verdrijft men de lucht uit de buis door zuurstofvrije stikstof[1]) en sluit de buis met een caoutchouc stop. Om een gedeelte van de buis is een koeler van compositiemetaal gewikkeld, welks functie tweeledig is: vooreerst zorgt hij er voor, dat de spanning in de buis bij verhitten niet te hoog wordt, vervolgens, dat het uit het preparaat verdreven $SbCl_3$ condenseert. Het G. A. verhit men tot smelten en laat daarna voorzichtig tot op kamertemperatuur bekoelen.

Nu verwijdert men den koeler, neemt de stop van de buis en brengt er snel een hoeveelheid van een mengsel van absoluten alcohol en aether in, waarin het $SbCl_3$ oplost. Door naspoelen wordt het in de buis aanwezig $SbCl_3$ in een porceleinen schaal gebracht, waarin zich een oplossing van ± 2 gram wijnsteenzuur in ± 50 cc. zeer verdund zoutzuur bevindt; de oplossing wordt verder behandeld, zooals bij de bespreking der analyse-methode van $SbCl_3$ is vermeld[2]).

c. Bepaling van het spec. vol. van geëxplodeerd antimoon.

Deze geschiedde op overeenkomstige wijze als bij „gewoon" antimoon is besproken.

In tabel X zijn eenige bepalingen met bijbehoorende analyses vermeld, tevens de stroomsterkte, bij de bereiding van het E. A. gebruikt.

De spec. volumina van G. A. zijn met een nauwkeurigheid van 3 à 4 eenheden in de vijfde decimaal bepaald; de analyses zijn nauwkeurig tot 8 à 10 eenheden in de tweede decimaal.

Alle preparaten zijn onder aether geëxplodeerd.

---

1) Om de stikstof zuurstofvrij te verkrijgen, leidden wij haar eerst over en gloeiende koperspiraal en vaste natron en waschten haar in een alkalische oplossing van pyrogallol en vervolgens in sterk zwavelzuur.

2) Zie bladz. 31 van dit proefschrift.

TABEL X.

N⁰.	Stroomsterkte in ampère.	% $SbCl_3$ in de vloeistof.	v $\frac{25°.00}{4°.0}$ van G.A.	% $SbCl_3$ in G.A.	Berekend: v $\frac{25°.00}{4°.0}$ van het Sb in G.A.	Berekend: v $\frac{25°.00}{4°.0}$ van de „rest".
1	± 1	21.8	0.16541 / 0.16542 } 0.16541	4.61 / 4.64 } 4.63	0.1580	0.491
2	± 1	22.1	0.16554 / 0.16553 } 0.16553	4.93 / 5.10 } 5.02	0.1574	0.466
3	± 1	40.0	0.16700 / 0.16701 } 0.16701	6.15 / — } 6.15	0.1582	0.432
4	± 1	21.2	0.16563 / 0.16566 } 0.16565	4.63 / 4.71 } 4.67	0,1582	0.493
5	± 1	14.2	0.16369 / 0.16367 } 0,16368	4.48 / 4.38 } 4 43	0.1566	0.465
6	2 à 3	23.7	0.16848 / 0.16845 } 0.16846	5.86 / 5.83 } 5.85	0.1591	0.472
7	± 2	21.0	0.16426 / 0.16427 } 0.16426	4.59 / 4.68 } 4,64	0.1567	0.485
8	1.5	7.6	0.15924 / 0.15926 } 0.15925	3,51 / — } 3,51	0,1535	0.423
9	0.3	18.0	0.16408 / 0.16410 } 0.16409	5.19 / 5,15 } 5,17	0,1557	0.430
Gewoon Sb.			0.14963	—	0.14963	—
$SbCl_3$			—	—	—	0.318

Uit deze tabel blijkt, dat preparaten met *eenzelfde* hoeveelheid $SbCl_3$, *niet* steeds *hetzelfde* spec. vol. bezitten (vergelijk 7 en 1). Door aan te nemen, dat $SbCl_3$ in G. A. met het Sb een chemische verbinding heeft aangegaan, kunnen de bovenvermelde onregelmatigheden in het spec. vol. van G. A. niet worden verklaard. Evenmin door te veronderstellen, dat afwijkingen van den mengingsregel bestaan voor het systeem Sb + $SbCl_3$.

Door een eenvoudige berekening kunnen we aantoonen, tot welke ongerijmdheden de veronderstelling, dat G. A. een vaste oplossing is van „gewoon" Sb en $SbCl_3$, voert.

Prep. 6 bevat 5.85 gram $SbCl_3$ op 94.15 gram Sb, prep. 9 bevat 5.17 gram $SbCl_3$ op 94.83 gram Sb. Als wij, uitgaande van 9, prep. 6 willen opbouwen, dan moet aan 9 toegevoegd worden 0.68 gram $SbCl_3$, afgenomen 0.68 gram Sb, of wel $0.318 \times 0.68 = 0.217$ cc. $SbCl_3$ en $0.1496 \times 0.68 = 0.097$ cc. Sb.

Veronderstellen wij, dat de mengingsregel van toepassing is, dan zou 100 gram van prep. 6 een volume bezitten, dat $0.217 - 0.097 = 0.120$ cc. grooter is dan het volume van 100 gram van prep. 9.

Vergelijken wij nu de gevonden spec. volumina van 6 en 9 in tabel X, dan blijkt, dat er een volumeverschil bestaat van $16.846 - 16.409 = 0.437$ cc.

M.a.w. als wij 0.217 cc. $SbCl_3$ oplossen in een vaste oplossing van ± 94 gram Sb en 5.17 gram $SbCl_3$, dan zou een volumevergrooting plaats hebben, die 3.5 maal zoo groot is als berekend werd door additiviteit der spec. volumina te veronderstellen.

Dergelijke afwijkingen zijn te eenenmale onmogelijk.

In de zesde kolom van de tabel staan vermeld de spec. volumina van het Sb in G. A., verondersteld dat het $SbCl_3$ in G. A. heeft een spec. vol. $v\,{}^{25^\circ.00}_{4^\circ.0} = 0.3184$ en de mengingsregel op het systeem Sb + $SbCl_3$, dat G. A. is, van toepassing is.

In de zevende kolom staan de spec. volumina van de „rest"; dat zijn de spec. volumina, die het $SbCl_3$ in G. A.

zou hebben, indien G. A. een vaste oplossing van $SbCl_3$ en „gewoon" Sb ware, aangenomen dat de mengingsregel geldt.

d. Invloed van de explosie.

Zooals uit tabel XI blijkt, oefent het medium, waarin de explosie plaats heeft, grooten invloed op het product, dat ontstaat. De vraag dringt zich op, of een preparaat G. A. naar willekeur reproduceerbaar is.

Drie staven explosief Sb uit één bereiding werden, ieder voor zich, onder aether geëxplodeerd, pyknometrisch onderzocht en geanalyseerd.

TABEL XI.

N⁰.	Spec. vol.		% $SbCl_3$
1	0.16847 0.16849	0.16848	5.86
2	0.16844 0.16845	0.16845	5.83
3	0.16864 0.16868	0.16866	5.88

De nauwkeurigheid der spec. volumina is, zooals reeds vermeld, 4 à 5 eenheden in de vijfde decimaal. De analyses der drie staven stemmen volkomen overeen, doch de spec. volumina niet; 2 en 3 verschillen belangrijk.

Herhalingen van analyseproeven toonden aan, dat identieke staven explosief-antimoon na explosie niet dan toevallig nog identiek zijn: de explosie is niet reproduceerbaar.

Om deze conclusie kracht bij te zetten, hebben wij in de volgende tabel de data van eenige preparaten vermeld, welke in een ander medium dan aether de explosie ondergingen. Het G. A. werd met zoutzuur en wijnsteenzuur gewasschen, vóór de behandeling met alcohol en aether.

TABEL XII.

N⁰.	Stroomsterkte in ampère.	% $SbCl_3$ in de vloeistof.	v 25°.00 / 4°.0 van G.A.		% $SbCl_3$ in G.A.		v 25°.00 / 4°.0 van de „rest".	v 25°.00 / 4°.0 van Sb in G A.	Medium bij explosie.
10^{I}	1 à 2	11.1	0.16331 0.16332	0.16331	4.78 4.78 4.79	4.78	0.436	0.1555	alcohol + vast koolzuur
10^{II}	„	„	0.16223 0.16221	0.16222	4 50 4.41	4.46	0,432	0.1549	petroleum-æther
7^{I}	2—0.2	21.0	0.16426 0.16427	0.16426	4.59 4.68	4.64	0.465	0.1567	æther
7^{II}	„	„	0,16850 0.16850	0.16850	4.19 4.32	4.26	0,593	0.1618	zoutzuur
8^{I}	1.5	7.6	0.15924 0.15926	0.15925	3.51 —	3.51	0.424	0.1535	æther
8^{II}	„	„	0.15909 0.15908	0.15909	3.14 2.96	3,05	0.459	0.1541	lucht

Uit de berekende spec. volumina van het Sb in G. A. blijkt, welken enormen invloed de aard der explosie kan oefenen op het product, dat ontstaat en het behoeft geen verwondering te wekken, dat zelfs een explosie in eenzelfde medium niet tot eenzelfde eindproduct leidt.

Eenige quantitatieve betrekking tusschen $SbCl_3$-concentratie der vloeistof, temperatuur of stroomdichtheid bij de electrolyse en het spec. vol. van het Sb in G. A. is dus niet te vinden.

De reden, waarom identieke preparaten van explosief-antimoon na explosie niet hetzelfde eindproduct geven, schuilt volgens onze meening in het feit, dat bij de explosies de warmte niet alijd even snel wordt afgevoerd, dus het antimoon zèlf bij verschillende explosies op verschillende temperaturen wordt verhit.

Te verwachten was dus, dat explosief-antimoon, in verschillende media tot explosie gebracht, waarbij dus de explosiewarmte met zeer verschillende snelheid kan worden afgevoerd en het antimoon zeer verschillende temperaturen kan bereiken, preparaten G. A. zal opleveren, die onderling zeer verschillend zijn.

Het ligt voor de hand om na te gaan, welken invloed temperatuursverhooging oefent op G. A.; tevens zou het mogelijk zijn, dat met den tijd bij kamertemperatuur het G. A. verandert. Een en ander zal in het volgende worden onderzocht.

e. Invloed van den tijd.

Een preparaat G. A., dateerend van Augustus 1902, bevatte toentertijd 7.0—7.5 % $SbCl_3$. Het was in een goed gesloten fleschje bewaard en 12 April 1920, dus bijna 18 jaar later, diende het om na te gaan, of gedurende dien tijd $SbCl_3$ al dan niet uit het preparaat was ontweken. Wij namen het G. A. uit het fleschje, poederden het onder een mengsel van alcohol en aether zeer fijn en spoelden ook de flesch met de extractie-vloeistof uit.

Deze vloeistof, die in twee deelen werd gesplitst, bevatte 0.021 resp. 0.023 % $SbCl_3$, betrokken op het gewicht van het preparaat.

De analyses van het G. A. leverden het resultaat 7.0 en 7.1 % $SbCl_3$.

Een andere voorraad, dateerend van 11 September 1903, *die niet was geëxplodeerd* en 5.7 à 5.8 % $SbCl_3$ bevatte, bleek ontladen te zijn.

Het resultaat der analyses was, dat in de waschvloeistof 0.23 resp. 0.21 % $SbCl_3$, in het preparaat 5.53 resp. 5.71 % $SbCl_3$ werd gevonden.

Uit het voorgaande blijkt, dat in een tijdsverloop van ± 18 jaar uit G. A. (practisch) niet $SbCl_3$ ontweken was, uit explosief Sb een weinig.

Twee preparaten geëxplodeerd antimoon A en B, waarvan een analyse ontbreekt, doch waarvan we op grond van het bovenvermelde weten, dat $SbCl_3$ niet ontweken is ge-

durende den tijd der proef, veranderden bij kamertemperatuur als volgt met den tijd:

TABEL XIII.

Tijd.	A v 25°.00 / 4°.0	B v 25°.00 / 4°.0
0	0.15771	0.15699
na $1^1/_2$ week	0.15710	0.15631
na $2^1/_2$ week	0.15659	0.15628
na $3^1/_2$ week	0.15661	0.15699

De spec. volumina veranderden, het gehalte aan $SbCl_3$ bleef onveranderd. Merkwaardig is, dat de spec. volumina na eenigen tijd constant bleven; de preparaten bereikten schijnbaar een evenwichtstoestand.

De preparaten C en D veranderden bij kamertemperatuur eveneens met den tijd.

TABEL XIV.

Tijd	v 25°.00 / 4°.0		% $SbCl_3$
0	0.16293 0.16291	0.16292	4.41
2 weken	0.16233 0.16228	0.16231	4.35
0	0.15907 0.15903	0.15905	2.96
2 weken	0.15791 0.15789	0.15790	3.05

Het gehalte aan $SbCl_3$ blijft gelijk, het spec. vol. verandert, dus moet een der componenten (of beide) van het systeem Sb + $SbCl_3$ veranderen.

f. Invloed van de temperatuur.

Bij verschillende preparaten E, F en G van geëxplodeerd Sb werd nagegaan, welke veranderingen het spec. vol. ondergaat, door ze gedurende langeren tijd op hoogere temperaturen te brengen.

Het prep. A splitsen wij in twee deelen, die elk voor zich in een buis, met stikstof gevuld, in een zelfden thermostaat op 50° C. werden gebracht.

Voor elke bepaling onderzochten wij het G. A. van *beide* deelen, onafhankelijk van elkaar.

TABEL XV.

Preparaat E.

N°.	Voorgeschiedenis	v $\frac{25°.00}{4°.0}$ van G.A.	% $SbCl_3$	v $\frac{25°.00}{4°.0}$ van Sb in G.A.
1	geëxplodeerd onder aether	0.16554 / 0.16555 } 0.16555	5.20 / 5.12 } 5.16	0.15723
2	2 dagen op 50° C.	0.16545 / 0.16543 } 0.16544	5.17 / 5.14 } 5.16	0,15712
3	4 dagen op 50° C.	0.16535 / 0.16539 } 0.16537	(5.16)	0.15705
4	4 dagen op 50° C. en $1^1/_2$ uur bij 102° C.	0.16511 / 0.16511 } 0.16511	5.17 / 5.17 } 5.17	0.15675
5	4 dagen op 50° C. en 19 uur op 102° C.	0.16508 / 0.16510 } 0.16509	5.16 } 5.16	0.15673

Het gehalte aan $SbCl_3$ blijft constant, de spec. volumina veranderen. Van 4 naar 5 echter verandert het spec. vol. niet meer; er is weer schijnbaar een evenwichtstoestand ingetreden.

TABEL XVI.

Preparaat F.

N°.	Voorgeschiedenis	v 25°.00 / 4°.0 van G.A.		% $SbCl_3$		Berekend v 25°,00 / 4°.0 van Sb in G.A.
1	onder aether geëxplodeerd	0.16630 0.16628	0.16629	4.79 4.82	4.81	0.15860
2	2 dagen op 50° C.	0.16743 0.16745	0.16744	4.68 [1] 4.78	4.78	0.16003
3	4 dagen op 50° C.	0.16688 0.16688	0.16688	4.76	4.76	0.15928
4	7 dagen op 50° C.	0.16688 0.16689	0.16689	4.74	4.74	0.15930
5	7 dagen op 50° C. en 4 dagen op ± 100 C.	0.16588 0.16585	0.16586	4.74 4.74	4.74	0.15804
6	7 dagen op 50° C. en 10 dagen op ± 100° C.	0.16570 0.16566	0.16568	4.73 4.76	4.75	0.15806

Preparaat F vertoonde de merkwaardigheid, dat eerst het spec. vol. steeg, alvorens het daalde.

Bij 3 is schijnbaar een evenwicht bereikt: door het preparaat op hooger temperatuur te brengen, veranderde het spec. vol.

Uit de data van prep. G blijkt, dat van 2 tot en met 6 het percentage $SbCl_3$ constant blijft, daarentegen het spec. vol. veranderd is van 1 tot 2. Bij 2 is echter schijnbaar weer een evenwicht ingetreden.

---

1) Deze waarde is te laag, daar bij de analyse iets verloren ging.

TABEL XVII.

Preparaat G.

N⁰.	Voorgeschiedenis	v 25°.00 / 4°.0 van G.A.		% $SbCl_3$		Berekend v 25°.00 / 4°.0 van het Sb in G.A.
1	geëxplodeerd onder aether	0.16743 0.16739	0.16741	5.17 5.13	5.15	0.1592(1)
2	15 uur op ± 100° C.	0.16678 0.16674	0.16676	5.03 5.04	5.04	0.15871
3	30 uur op ± 100° C.	0.16672 0.16676	0.16674	5.04	5.04	0.15869
4	76 uur op ± 100° C.	0.16666 0.16669	0.16668	5.07 5.03	5.05	0.15861
5	100 uur op ± 100° C.	0.16672 0.16670	0.16671		(5.04)	0.15866
6	117 uur op ± 100° C.	0.16670 0.16670	0.16670	5.05	5.05	0.15864

Een treffend argument voor de juistheid onzer veronderstelling, dat Sb en $SbCl_3$ in G. A. in vaste oplossing zijn, vindt men in deze tabel. Het preparaat werd gekookt in een sterke, waterige oplossing van wijnsteenzuur, waarin $SbCl_3$ buitengewoon snel oplost, Sb langzaam. Het percentage $SbCl_3$ in het fijn gepoederd G. A. blijft echter volkomen gelijk, hoewel in de oplossing veel antimoon aangetoond werd.

Ware het $SbCl_3$ niet in vaste oplossing met het Sb, dan zou het $SbCl_3$ percentsgewijs veel meer oplossen dan het antimoon, hetgeen niet gebeurt; het preparaat wordt als het ware afgeschaafd.

TABEL XVIII.
Preparaat H.

N⁰.	Voorgeschiedenis	v 25°.00 / 4°.0 van G.A.		% $SbCl_3$		Berekend v 25°.00 / 4°.0 van Sb in G.A.
1	geëxplodeerd onder aether	0.16743 0.16739	0.16741	5.17 5.13	5.15	0.1592
2	gedurende 20 uur op 161°.5 C.	0.16626 0.16621	0.16623	4.60 4.70	4.65	0.1588
3	gedurende 56 uur op 161°.5 C.	0.16595 0.16595	0.16595	4.49 4.54	4.52	0.1587
4	gedurende 2 weken op 161°.5 C.	0.16488 0.16484	0.16486	3.73 3.71	3.72	0.1592
5	prep. H gesmolten	0.14963 0.14965	0.14964	—		0.14964
6	„gewoon" antimoon	0.14963		—		0.14963

Bij het verhitten op 161.°5 verloor preparaat H antimoontrichloride, het berekend spec. vol. van het Sb in het preparaat bleef echter vrijwel gelijk. De temperatuur hielden wij constant, door het G. A. te brengen in een kokende, verzadigde oplossing van calciumchloride, waarvan het kookpunt bij 161.°5 C. ligt.

Deze oplossing bevond zich in een kolfje met ingeslepen bolkoeler, en het kolfje hing in een oliebad, dat vrijwel constant op 168° C. was ingesteld.

Het gedrag van G. A. bij temperatuursverhooging wijst er op, dat één der componenten (of beide) aan verandering onderhevig moet(en) zijn.

Ten slotte stellen wij een tabel op, waarin, met afnemend gehalte aan $SbCl_3$, de spec. volumina van G. A., het berekend spec. vol. van Sb in G. A. en dat van de „rest" opgenomen zijn.

Van eenig verband tusschen het gehalte aan $SbCl_3$ en het spec. vol. van G. A. of een der berekende spec. volumina is niet sprake.

TABEL XIX.

% $SbCl_3$ in G.A.	v $\frac{25°.00}{4°.0}$ van G.A.	Berekend: v $\frac{25°.00}{4°.0}$ van het Sb in G.A.	Berekend: v $\frac{25°.00}{4°.0}$ van de „rest".
6.15	0.16701	0.1573 ± 0.0002	0.432 ± 0.005
5.85	0.16846	0.1591 „	0.472 „
5.17	0.16509	0.1567 „	0.449 ± 0.007
5.17	0.16409	0.1557 „	0.430 „
5.16	0.16555	0.1572 „	0.458 „
5.16	0.16509	0.1567 „	0.449 „
5.15	0.16741	0.1592 „	0.495 „
5.04	0.16676	0.1587 „	0.490 „
5.02	0.16553	0.1574 „	0.466 „
4.98	0.16644	0.1585 „	0.473 „
4.81	0.16629	0.1586 „	0.496 „
4.78	0.16331	0.1555 „	0.436 „
4.78	0.16744	0.1600 „	0.520 „
4.76	0.16686	0.1593 „	0.512 „
4.74	0.16689	0.1593 „	0.515 ± 0.008
4.74	0.16568	0.1580 „	0.490 „
4.68	0.16744	0.1602 „	0.535 „
4.67	0.16565	0.1582 „	0.493 „
4.65	0.16623	0.1588 „	0.501 „
4.64	0.16426	0.1567 „	0.485 „
4.63	0.16541	0.1580 „	0.491 „
4.52	0.16595	0.1587 „	0.511 „
4.46	0.16222	0.1549 „	0.435 „
4.43	0.16368	0.1566 „	0.465 „
4.26	0.16850	0.1618 „	0.593 „
4.20	0.16568	0.1590 „	0.532 „
3.72	0.16486	0.1592 „	0.560 ± 0.010
3.51	0.15925	0.1535 „	0.424 „
3.42	0.16515	0.1597 „	0.602 „
3.05	0.15909	0.1541 „	0.459 „
1.24	0.15699	0.1549 „	0.744 ± 0.037
0	0.14963	0.1496 ± 0.0000	— —
100	—	—	0.318 ± 0.000

Discussie.

Wij hebben gezien, dat de gevonden eigenschappen van G. A. slechts te verklaren zijn door aan te nemen, dat het Sb in G. A. niet identiek is met „gewoon" antimoon en het $SbCl_3$ heeft tot spec. vol. de door ons gevonden waarde $v\ {}^{25^\circ.00}_{4^\circ.0} = 0.3184$; òf het $SbCl_3$ in G. A. is niet identiek met het door ons onderzochte $SbCl_3$ en het Sb is identiek met „gewoon Sb;

òf beide, Sb en $SbCl_3$, zijn in G. A. niet identiek met „gewoon" Sb resp. het ons bekend $SbCl_3$.

Gaan wij eerst na, of het $SbCl_3$ in een anderen vorm aanwezig kan zijn.

In verschillende tabellen hebben wij ingevoegd de kolom, waarin de spec. volumina der „rest" vermeld zijn, welke met behulp van den mengingsregel zijn berekend.

Het spec. vol. van die „rest" v a r i e e r t tusschen 0.3184 en 0.744; dat er een metastabiele vorm van $SbCl_3$ zou bestaan met een spec. vol. van 0.744 [1]) is wel zéér onwaarschijnlijk; zulk een enorm verschil in spec. vol. tusschen twee modificaties is niet bekend en zeer onwaarschijnlijk.

In de tabellen staan vermeld de spec. vol. van Sb in G.A., berekend met behulp van den mengingsregel en het spec. vol. van $SbCl_3$ $v\ {}^{25^\circ.00}_{4^\circ.0} = 0.3184$.

Indien wij G. A. beschouwen als een vaste oplossing van $SbCl_3$, zooals wij het kennen, en Sb, terwijl de spec. volumina additatief zijn, dan geven de bedoelde getallen weer de spec. vol. van het Sb in G. A., die zeer belangrijk afwijken van het spec. vol. van „gewoon" Sb; het Sb in G. A. en „gewoon" Sb zijn dan niet identiek.

De mogelijkheid bestaat, dat zoowel het Sb als het $SbCl_3$ in G.A. metastabiel is, welke veronderstelling niet afdoende kan worden weerlegd, alhoewel het wel zeer merkwaardig is, dat het spec. vol. van de „rest" nagenoeg niet verandert als een preparaat G. A. tot op 500° C. wordt verhit; stabilisatie van den onbekenden vorm van $SbCl_3$ zou niet plaats hebben

---

1) Het spec. vol. van gesmolten $SbCl_3$ bij 73° C. is 0.374!

bij een temperatuur, die meer dan 400° boven het stabiele smeltpunt van $SbCl_3$ ligt.

Beide laatste mogelijkheden sluiten echter in, dat *het antimoon in G. A. niet is identiek met „gewoon" antimoon,* hetgeen in strijd is met de conclusie, die Cohen en Strengers[1]) trokken uit hunne calorische bepalingen.

In verband met deze laatste onderzoekingen kunnen wij wel met groote waarschijnlijkheid zeggen, dat de warmte, die vrij zou komen, indien één gram van het Sb, zooals het in G. A. is, zich zou omzetten in „gewoon" Sb, binnen de proeffout van de calorische bepalingen, door bovengemelde onderzoekers verricht, moet vallen, of althans zeer gering moet zijn.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 129 (1905). Zie ook bladz. 11—15 van dit proefschrift.

HOOFDSTUK V.

NIET-EXPLOSIEF ANTIMOON.

Zooals reeds werd vermeld, ontstaat bij de electrolyse van $SbCl_3$ in zoutzure oplossing, indien de $SbCl_3$-concentratie van het bad beneden een zekere concentratie [1]) is, niet-explosief antimoon, hetwelk relatief weinig $SbCl_3$ in vaste oplossing bevat.

Cohen en Strengers [2]) vermelden, dat het Sb in N. E. A. en G. A. identiek is met „gewoon" Sb.

Gezien het feit, dat deze veronderstelling voor G. A. niet juist is gebleken, was het niet van belang ontbloot, te onderzoeken of hun conclusie voor het Sb in N. E. A. wel juist is.

Waar bij N. E. A. een explosie niet plaats heeft, konden reproduceerbare preparaten worden verwacht. Preparaten, met verschillende stroomdichtheid bereid, bevatten, in overeenstemming met hetgeen Cohen en Ringer [3]) vonden, verschillende hoeveelheden $SbCl_3$, dat ook hier in vaste oplossing is met het Sb; echter zijn de berekende spec. volumina van het Sb in de verschillende preparaten N. E. A. nagenoeg gelijk, hetgeen men in de volgende tabel ziet:

---

1) Zie bladz. 2 van dit proefschrift.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 129 (1905).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 1 (1904).

TABEL XX.

N°.	Stroomsterkte in ampère.	% $SbCl_3$ in de vloeistof.	v $\frac{25°.00}{4°.0}$ van N.E.A.	% $SbCl_3$ in N.E.A.	Berekend: v $\frac{25°.00}{4°.0}$ van het Sb in N.E.A.	Berekend: v $\frac{25°.00}{4°.0}$ van de „rest".
15	1	3.5	0,15290 / 0.15293 } 0,15292	1.41 / 1.47 } 1.44	0.1505 ± 0.0002	0.378 ± 0.012
16	1	3.5	0,15325 / 0.15324 } 0.15324	1 62 / 1.50 } 1.56	0.1506 „	0.370 „
17	1	2.6	0.15309 / 0.15307 } 0.15308	1.48 / 1.47 / 1,52 } 1.50	0.1505 „	0.377 „
18	0,7	5.1	0.15316 / 0.15314 } 0.15313	1.42 / 1.39 } 1.41	0.1508 „	0.392 „
19	0.2	5,1	0.15349 / 0.15348 } 0.15349	1.65 / 1.74 } 1.70	0.1506 „	0.370 „
20	1.2	5.1	0.15302 / 0,15301 } 0.15302	1.57 / 1.54 } 1.56	0.1504 „	0.355 „
21	0.2	5.1	0.15341 / 0,15342 } 0.15342	1.76 / 1.75 } 1.76	0,1505 „	0.366 „
22	0,5	5.1	0.15393 / 0.15394 } 0.15393	1.75 / 1.79 } 1.77	0,1509 „	0.393 „
na smelten			0.14964 / 0.14966 / 0.14968 / 0.14962 } 0.14965	—	0.14965	—
$SbCl_3$			—	—	—	0.3184

Veel variatie kon in de stroomdichtheid niet worden aangebracht, daar alras het antimoon onsamenhangend zwartslijmerig wordt afgezet, m. a. w. de maximum-stroomdichtheid [1]) ligt voor de bereiding van N. E. A. bij kamertemperatuur laag.

De spec. volumina van het Sb in de preparaten liggen veel dichter bij het spec. vol. van „gewoon" Sb, dan ooit bij G. A. werd verkregen.

Stroomdichtheid en concentratie der electrolyse-vloeistof zijn faktoren, die blijkbaar niet veel invloed oefenen op de hoedanigheid van het Sb in N. E. A.

Getracht werd N. E. A. te bereiden met meer $SbCl_3$ ingesloten dan 1.7 %.

Daartoe zetten wij een electrolyse in bij 75° C., waarbij de electrolyse-vloeistof 61 % $SbCl_3$ bevatte. Het product, niet explosief, bevatte slechts 1.59 % $SbCl_3$, en het berekend spec. vol. van het Sb in dit N. E. A. kwam volkomen overeen met dat in de vorige preparaten.

Twee electrolyses hadden plaats bij een temperatuur, bij welke juist niet-explosief antimoon ontstaat. Daalde de temperatuur 2 à 3 graden, dan zette zich explosief Sb af.

TABEL XXI,

N°.	% $SbCl_3$ in de vloeistof.	Temperatuur.	v $\frac{25°.00}{4°.0}$ van N.E.A.	% $SbCl_3$ in N.E.A.	Berekend: v $\frac{25°.00}{4°.0}$ van het Sb in N.E.A.	Berekend: v $\frac{25°.00}{4°.0}$ van de „rest".
1	61.0	75°	0.15353 / 0.15351 } 0 15352	1.53 / 1.64 } 1.59	0.1507	0.394 ± 0.012
2	61.0	62°	0.15452 / 0.15451 } 0.15451	2 17 / 2.20 } 2.19	0.1508	0.372 „
3	35.2	54°	0.15458 / 0.15462 } 0.15460	2.15 / 2.22 } 2.20	0.1508	0.371 „

1) Zie bladz. 42 van dit proefschrift.

Uit de laatste twee tabellen blijkt ten eerste, dat de temperatuur der bereiding tusschen 10° C. en 75° C. een merkbaren invloed op het Sb in N. E. A. niet heeft, ten tweede, dat tusschen 1.41 en 2.20 % $SbCl_3$ in N. E. A. de mengingsregel van toepassing is (behoudens de mogelijkheid, dat de afwijking juist opgeheven zou worden door veranderingen van de component(en) in N. E. A.), daar voor het berekend spec. vol. van het Sb in N. E. A. steeds dezelfde waarden worden gevonden.

We kunnen dus besluiten, op gelijke gronden als bij G. A., dat het antimoon in *niet-explosief antimoon niet is identiek met „gewoon" antimoon*, hetgeen eveneens in strijd is met hetgeen Cohen en Strengers[1]) uit hunne calorische bepalingen meenden te mogen concludeeren.

1) Zeitschr. f. physik, Chemie 52, 129 (1905).

HOOFDSTUK VI.

BEREIDING VAN ANTIMOON UIT HET FLUORIDE.

Cohen, Collins en Strengers[1]) hebben aangetoond, dat bij de electrolyse van SbF_3, in fluorwaterstofzure oplossing, antimoon wordt gevormd, dat slechts sporen SbF_3 *mechanisch* ingesloten houdt.

De spec. volumina van dergelijke preparaten weken slechts zeer weinig af van dat van „gewoon" antimoon. Grof gepoederd materiaal gaf iets grooter spec. vol. dan wanneer het zeer fijn gepoederd werd, bevatte dan echter nog eenige mechanisch ingesloten stoffen.

Was het in zeer fijn verdeelden toestand gebracht (het werd natuurlijk op de bekende wijze gewasschen), dan bleek het spec. vol. van antimoon, bereid door electrolyse van een oplossing van het fluoride, identiek met „gewoon" antimoon.

TABEL XXII.

N°.	% SbF_3 in de vloeistof	% SbF_3	v $\frac{25°.00}{4°.0}$		Toestand
I	22.7	—	0.14979 0.14976	0.14978	grof gepoederd
	22.7	spoor	0.14961 0.14964	0.14963	fijn gepoederd
II	1.10	—	0.14981	0.14981	grof gepoederd
	1.10	geen	0.14963 0.14966	0.14964	fijn gepoederd
I + II	—	—	0.14961	0.14961	gesmolten

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 291 (1904).

HOOFDSTUK VII.

DE VASTE OPLOSSING VAN $SbCl_3$ IN ANTIMOON.

Ten slotte trachtten wij langs anderen dan electrolytischen weg, een vaste oplossing van $SbCl_3$ in Sb te verkrijgen.

Wij smolten beide componenten samen in een met stikstof gevulde buis, doch, hetgeen ook te verwachten was (zie die analyse methode van G.A.), met negatief resultaat.

Een oplosbaarheidsbepaling, waartoe zeer fijn gepoederd antimoon „Kahlbaum" gedurende een week geschud werd met antimoontrichloride (dat smelt bij 73° C.) in een toegesmolten buis bij 90° C. in een oliebad, gaf eenzelfde uitkomst.

Fijngepoederd Sb en $SbCl_3$ werden samen gekookt en „abgeschreckt", doch $SbCl_3$ kon in het antimoon niet worden aangetoond.

Een volgende poging was, dat wij $SbCl_3$ en Sb samen sublimeerden en afkoelden.

Een hoeveelheid antimoon werd in een porceleinen schuitje gebracht; dit plaatste men in een buis van Berlijnsch porcelein, welke zich bevond in een elementairoventje. Aan het uiteinde van deze buis was een lange glazen buis met schotten van binnen aangebracht, welke aan het eind werd verbonden aan een waschflesch met zwavelzuur.

Aan het andere einde van de porceleinen buis hadden wij een retort met tubus geplaatst, waarin zich $SbCl_3$ bevond.

Het gedeelte van de buis, waar het schuitje met Sb lag, verhitten wij met een blaasvlam op zeer hooge temperatuur; het $SbCl_3$ in de retort werd tot koken verwarmd en

de elementairoventje op temperatuur gebracht. Door het geheele toestel leidden wij zorgvuldig zuurstofvrij gemaakte stikstof.

$SbCl_3$ in dampvorm kwam zoodoende samen met antimoondampen en beide stoffen condenseerden gelijktijdig in de glazen buis. Het sublimatie-product werd, zooals bij G. A. is vermeld, gereinigd.

Het resultaat was echter, dat het antimoon $SbCl_3$ niet bevatte.

De vaste oplossing van $SbCl_3$ in Sb hebben wij dus slechts langs electrischen weg kunnen realiseeren.

Discussie.

Uit dit onderzoek is gebleken, dat het antimoon in geexplodeerd en niet-explosief antimoon niet is identiek met „gewoon" antimoon; het Sb, verkregen door electrolyse van oplossingen van SbF_3, echter wel.

Hieruit volgt, dat *gebonden* antimoonhalogenide een voorwaarde is, om door electrolyse antimoon te verkrijgen, dat niet identiek is met „gewoon" antimoon.

Dit antimoonhalogenide bestendigt dus een metastabielen toestand, is conserveermiddel.

TWEEDE GEDEELTE.

PYROPHOOR ANTIMOON.

INLEIDING.

Zelfontbrandbaar of pyrophoor antimoon kan verkregen worden door het antimoon, dat ontstaat bij de reductie van een zoutzure oplossing van $SbCl_3$ zorgvuldig te reinigen en te drogen, onder uitsluiting van zuurstof. De opzet van dit onderzoek was om na te gaan, of antimoon, op de vermelde wijze bereid, identiek is met „gewoon" Sb; doch door de omstandigheid, dat pyrophore verschijnsels zich voordeden, werd eenige uitbreiding van dit onderzoek wenschelijk geacht.

HOOFDSTUK I.

LITERATUUR OVER PYROPHOOR EN FIJN VERDEELD ANTIMOON.

M. Geoffroy[1]) reduceerde spiesglans met „du savon noire", (waarschijnlijk een koolstofhoudend reductiemiddel) en verkreeg een antimoonregulus. Hieraan ontnam hij een stukje, ontstak het in een kaarsvlam en wierp het bij de rest in de smeltkroes. De stof in de kroes ging

1) Histoire de l'Acad. Royale des Sciences, années 1736 à 1740, bladz. 363.

eerst smeulen en ontvlamde: „.... il se fit une explosion vive et avec bruit, qui me lança sur les habits une gerbe de feu très considérable et y fit plusieurs trous. Il se répandit une forte odeur de souffre...."

Zijn conclusie, dat sprake zou zijn van zelfontbrandbaar antimoon, mist elken grond; zuiver antimoon heeft het niet in handen gehad, en zwavel zal een groote rol gespeeld hebben.

Stock en Siebert[1]), sprekend over het zwarte antimoon, dat verkregen was door oxydatie van vloeibaar SbH_3 met zuurstof bij ± — 50° C., vermelden, dat het chemisch actiever is dan metallisch Sb, en reeds bij kamertemperatuur aan de lucht geoxydeerd wordt: een enkele maal ontvlamde het aan de lucht. Dat dit product de elementen van water, waterstof of SbH_3 niet bevatte, is door de onderzoekers niet afdoende aangetoond[2]).

Omtrent fijn verdeeld Sb, dat verscheidene malen bereid is door verschillende onderzoekers, wordt vermeld, dat het bij kamertemperatuur door droge lucht noch door droge zuurstof wordt aangetast, echter wel door vochtige lucht en vochtige zuurstof[3]). Als men het met versch gedestilleerd water gewasschen heeft, vindt men altijd een spoor oxyde in de vloeistof[4]).

Fijnverdeeld antimoon wordt dus — schijnbaar — alleen geoxydeerd in vochtigen toestand; wij zullen echter zien, dat fijn verdeeld Sb vochtig niet, droog wèl pyrophoor kan zijn.

---

1) Ber. d.d. chem. Ges. **38**, 3837 (1905).

2) Zie verder Historisch overzicht, dit proefschrift bladz. 18.

3) Bergman. Ann. der Chemie (1) **26**, 814 (1798).
Berzelius. Journ. Chem. u. Phys. Schweigg. **6**, 144 (1812) en **22**, 69 (1818).

4) Ditte et Metzner. Compt. rend. **115**, 936 (1892) en Thiele Ann. Chem. Pharm. Lieb. **263**, 361 (1891).

HOOFDSTUK II.

BEREIDING VAN ANTIMOON DOOR REDUCTIE VAN HET CHLORIDE.

Een hoeveelheid $SbCl_3$ „Kahlbaum" lost men op in verdund, chemisch zuiver HCl en voegt arseenvrij zink „Kahlbaum" toe.

Alras scheidt het antimoon zich zwart-vlokkig uit. Als Sb niet meer neerslaat en alle zink in oplossing is, decanteert men verschilende malen met verdund zoutzuur om eventueel aanwezig Sb_2O_3 of SbOCl op te lossen.

Vervolgens brengt men dit antimoon met zoutzuur op een trechter volgens Buchner, welke op een zuigkolf was geplaatst.

Het geheel zetten wij in een groote, dikwandige glazen klok, waarin zich twee openingen bevonden: een boven op en een in den zijwand.

In de bovenste opening plaatsten wij een dubbeldoorboorde caoutchouc-stop.

In die doorboringen staken de steel van een scheitrechter en een buisje hetwelk verbonden werd met een stikstofbron.

Tusschen stikstofbron en klok werden, behalve de opstelling, die diende om de stikstof droog en zuurstofvrij te maken, ingeschakeld:

1. Een U-buis, gedeeltelijk met kwik gevuld, die diende om te controleeren, of de druk in de klok te hoog of te laag was. Door sneller of minder snel toevoeren van stikstof konden wij den druk in de klok naar wensch regelen;

2. een leeg overstort-fleschje en vervolgens een waschfleschje met zwavelzuur.

In de opening aan den zijwand van de klok bevond zich een caoutchouc stop, waardoor een buisje stak, hetwelk binnen in de klok, door middel van vacuumslang, verbonden was met de zuigkolf, aan den buitenkant met de luchtpomp.

Zoodoende konden wij het antimoon afzuigen in een zuurstofvrij stikstofmedium. De waschvloeistoffen brachten wij door middel van den scheitrechter, welks steel boven den afzuigtrechter in de klok uitkwam, op het antimoon. De klok, aan den onderkant met vaseline ingevet, klemden wij vast op een dikke glasplaat.

Als waschvloeistoffen gebruikten wij achtereenvolgens verdund zoutzuur, alcohol met een weinig zoutzuur, een mengsel van absoluten alcohol en aether, absoluten alcohol en ten slotte drogen aether.

Het antimoon werd scherp afgezogen, waarna wij het, in een met CO_2 gevulden bak, waarin voortdurend koolzuur werd geleid, op een horlogeglas verzamelden, hetwelk wij boven zwavelzuur plaatsten in een met koolzuur gevulden vacuum-exsiccator, welken wij snel koolzuurledig pompten.

Na een week lieten wij den exsiccator met koolzuur volloopen en ontnamen aan den voorraad een proefje, hetwelk op verontreinigingen werd onderzocht. Zink bleek niet aanwezig te zijn, chloor slechts voor een zeer gering spoor: uitgaande van ± 3 gram Sb verkregen wij met zilvernitraat slechts een wit-blauwe troebeling.

Het spec. gew. werd bepaald op $d\,{}^{25^\circ.00}_{4^\circ.} = 6.37$.

Ons bleek echter, dat het antimoon waterhoudend was; zelfs nadat wij het voorraadpreparaat gedurende anderhalve maand in den exsiccator hadden gelaten, bevatte het preparaat nog steeds water.

Om het volkomen droog te verkrijgen, brachten wij een gedeelte in een met koolzuur gevulde buis van moeilijk smeltbaar glas, welke door een droogstoof werd gestoken en waarvan één uiteinde verbonden was met een waterstof-

apparaat volgens Th. W. Richards, terwijl aan het andere eind een waschflesch met zwavelzuur werd bevestigd.

Nadat het kooldioxyde in de buis door waterstof [1]) was verdrongen, verwarmden wij de droogstoof op ± 180° C., terwijl de waterstofstroom bleef doorgaan. Na twee uur lieten wij de buis tot op kamertemperatuur bekoelen, waarna wij het preparaat in een met stikstof gevuld erlenmeyerkolfje brachten en dit afsloten. Wij merkten op, dat het kolfje *eenigszins warm werd* bij het inbrengen van het antimoon.

Van dit preparaat bepaalden wij het spec. gew.; in twee bepalingen werd gevonden $d\,{}^{25^\circ.00}_{4^\circ.0} = 6.41$.

Een nieuwe hoeveelheid van het voorraadpreparaat werd op gelijke wijze gedroogd, doch nu, na bekoelen op kamertemperatuur, aan de lucht op een horlogeglas uitgestrooid.

Het antimoon verbrandde onder vuurverschijnsels; het was pyrophoor.

Het bleef gedurende eenigen tijd op het horlogeglas, dat door de hitte sprong, nagloeien.

Herhalingen van bovengemelde behandeling met andere hoeveelheden Sb uit nieuwe hoeveelheden $SbCl_3$ bereid, leidden tot hetzelfde resultaat: pyrophoor antimoon is dus reproduceerbaar.

In verband met het optreden dezer pyrophore verschijnsels bij antimoon volge hier een korte beschouwing over hetgeen bekend is over pyrophore metalen in het algemeen.

---

1) Moissan. Traité de chimie minérale. Parijs 1905. „L'antimoine est sans actions sur l' hydrogène".

HOOFDSTUK III.

DE PYROPHORE METALEN.

Magnus[1]) vond, dat de langs natten weg bereide oxyden van cobalt, nikkel en ijzer, door waterstof gereduceerd kunnen worden tot pyrophore metalen en hij onderzocht, van welke omstandigheden die zelfontbrandbaarheid afhankelijk is. De toevallige ontdekking, dat na een voorafgaande vermenging van het oxyde met aluinaarde, die niet door waterstof wordt aangetast, de reductie bij veel hooger temperatuur kan plaats hebben, zonder dat het product ophoudt pyrophoor te zijn; en het feit, dat het verschijnsel zich alleen vertoonde bij die metalen, welke het moeilijkst smelten, deden hem besluiten, dat het pyrophoorzijn alleen het gevolg is van den fijn verdeelden toestand der metalen.

Te sterke verhitting zou eenigermate samensmelting ten gevolge hebben. Zooals wij echter later zullen zien, is het ons gelukt ook laag smeltende metalen in pyrophoren toestand te verkrijgen.

Later vond Magnus, dat pyrophoor ijzer, verkregen door reductie van ijzeroxyde door waterstof bij lage temperatuur, ophoudt pyrophoor te zijn na overvoeren van CO_2, doch weder pyrophoor wordt door verwarmen in een waterstofstroom.

---

1) Pogg, Ann. 3, 81 (1809).

Döbereiner[1]) verkreeg door verhitten van cobalt- en nikkeloxalaat een zwart pyrophoor product, dat hij beschouwde als te zijn metallisch, evenals Magnus[2]) het pyrophoor product, dat hij bereidde door verhitten van oxaalzuurijzer, voor metallisch ijzer hield. Later werd geconstateerd, dat het laatste een mengsel was van ijzeroxydule, ijzeroxyde en koolstofijzer[3]).

Rammelsberg[4]) onderzocht quantitatief de ontledingsproducten van ferro-oxalaat bij gloeiing in een retort, en besloot, dat het achterblijvend pyrophore poeder bestond uit $4FeO + Fe_2O_3$.

Vogel[5]) echter meende, dat het metallisch ijzer is; Liebig[6]) besloot tot pyrophoor ijzeroxydule.

Wöhler[7]) deelde mede, dat men door verhitten van ferro-oxalaat in een waterstofstroom zuiver ijzer verkrijgt, dat pyrophoor is, indien het niet gegloeid is geweest. Siewert[8]) vond, dat ijzeroxyde bij 280° à 300° C. door waterstof gereduceerd wordt tot zwart ijzeroxydule en ongeveer bij het kookpunt van kwik tot ijzer: beide producten zijn pyrophoor.

Troost en Hautefeuille[9]) reduceerden ijzeroxyde en verkregen pyrophoor ijzer.

Moissan[10]) verwarmde ijzeroxyde, dat bereid was door verhitten van ferro-oxalaat aan de lucht, in een waterstofstroom en kwam tot de conclusie, dat bij temperaturen beneden 700° C. pyrophoor ijzeroxydule ontstaat; boven 700° C. echter ontstaat metallisch ijzer, dat geenszins pyrophoor is.

---

1) Schweigg. Journ. 26, 384 (1819).
2) Pogg. Ann. 3, 81 en 88 (1825).
3) Döbereiner. Schweigg. Journ. 62, 96 (1831).
4) Pogg. Ann. 68, 276 (1846).
5) Journ. f. prakt. Chemie 63, 187 (1854).
6) Lieb. Ann. 95, 117 (1855).
7) Lieb. Ann. 95, 192 (1855).
8) Jahresber. f. Chemie, 265 (1864).
9) Compt. rend. 80, 790 (1875).
10) Compt. rend. 84, 1296 (1877).

Birnie[1]) besluit uit zijne onderzoekingen, dat pyrophore stoffen hare ontbrandbaarheid in lucht van gewone temperatuur te danken hebben, niet aan geadsorbeerde brandbare gassen, maar aan den fijnverdeelden toestand, waarin zij verkeeren.

De literatuur over de oorzaak der pyrophore verschijnsels bij ijzer, vrijwel het eenige metaal, dat is onderzocht, loopt zeer uiteen: verschillende onderzoekers komen tot verschillende besluiten.

Over pyrophoor nikkel en cobalt[2]) bestaan uitgebreide onderzoekingen niet, slechts is vermeld, dat ze ontstaan door reductie van oxyde, carbonaat of oxalaat, langs den natten weg bereid.

Feréé[3]) destilleerde het kwik uit chroom-amalgaam af beneden 300° C. Het achterblijvende chroom was zeer reactief en verbrandde aan de lucht. Bij hoogere temperatuur verliest het de pyrophore eigenschappen; er ontstaat metaal met de gewone eigenschappen.

Pyrophoor ijzer bezit de eigenschap zuiver water beneden 10° C. merkbaar, bij 50° à 60° C. zeer sterk te ontleden.

Met de mogelijkheid, dat een metaal zijn pyrophore eigenschappen ontleent aan de aanwezigheid van een allotropen vorm, is niet rekening gehouden.

---

1) S. Birnie. Diss. Utrecht. 1883.
2) Müller. Pogg. Ann. **136**, 51. (1869)
3) Compt. rend. **121**, 822. (1895)

HOOFDSTUK IV.

NIEUWE BEREIDINGSWIJZE VAN EENIGE PYROPHORE METALEN.

Alvorens over te gaan tot het onderzoek naar de oorzaak der pyrophore verschijnsels bij antimoon, leek het ons gewenscht, te trachten andere metalen op geheel analoge wijze als het antimoon pyrophoor te verkrijgen.

Koper, dat zeer glad uit zijn zouten kan worden neergeslagen, gaf een negatief resultaat.

Cobalt, dat wij met ijzerpoeder „Kahlbaum pro analyse" uit het sulfaat metallisch praecipiteerden, en met verdund zoutzuur van ijzer bevrijdden, ontvlamde, na behandelen, zooals voor antimoon is beschreven, zeer fraai aan de lucht.

Met Nikkel verkregen wij hetzelfde resultaat; Tin echter, dat, met het ongewapend oog waarneembaar, duidelijk kristallijn was, vertoonde pyrophore verschijnsels niet.

Bismuth, door behandelen van de zoutzure oplossing van het chloride met zink bereid, ontbrandde aan de lucht.

Het fijne poeder is ook in vochtigen toestand buitengemeen oxydabel.

Waar langs dezen weg verschillende metalen pyrophoor verkregen kunnen worden, was het een zaak van belang om althans bij één der metalen, de oorzaak van de pyrophore eigenschappen op te sporen.

Vermeld zij reeds hier, dat alle genoemde pyrophoor verkregen metalen dezelfde verschijnsels vertoonden, indien bij het drogen bij 180° C. stikstof in plaats van waterstof werd overgeleid [1]).

1) Zie bladz. 76 van dit proefschrift.

HOOFDSTUK V.

ONDERZOEK NAAR DE OORZAAK DER PYROPHORE VERSCHIJNSELS BIJ ANTIMOON.

A. Mogelijkheden.

I. *De fijne verdeeling*[1]).

Dat de fijne verdeeling van een stof invloed heeft op een reactie-snelheid, is niet te ontkennen, daar een reactie-snelheid evenredig is met het reactie-oppervlak en een fijn verdeelde stof een groot oppervlak heeft. De vraag is echter, of fijne verdeeling alléén voldoende is, om pyrophore verschijnsels bij metalen te voorschijn te roepen.

II. *De aanwezigheid van een vreemde stof.*

a. Geadsorbeerde waterstof.

Is waterstof aanwezig, dan kan deze met de luchtzuurstof water vormen, bij welke reactie het fijn verdeelde antimoon als positieve katalysator kan optreden.

De vormingswarmte van het water leidt de oxydatie van het antimoon in.

b. Antimoonwaterstof.

Deze zou met de luchtzuurstof kunnen reageeren onder vorming van Sb_2O_3 en H_2O of waterstof; ofwel door uiteenvallen van de endotherme verbinding $2\ SbH_3 \rightarrow 2\ Sb + 3\ H_2 + W$ cal. wordt de oxydatie van het antimoon ingeleid.

c. Een hydruur van antimoon.[2])

De mogelijkheid van het bestaan van een aan de lucht ontvlambaar hydruur is niet buitengesloten.

---

1) S. Birnie. Diss. Utrecht, 1883.

2) H. Moissan. Traité de chimie minérale. Parijs, 1905.

d. Een suboxyde.

Ook een dergelijke, zelfontbrandbare verbinding kan aanwezig zijn. [1])

III. *De aanwezigheid van een allotropen vorm.*

a. Er is — geheel of gedeeltelijk — een zeer oxydabele vorm van antimoon aanwezig.

b. De metastabiele vorm is katalysator bij de oxydatie van een geadsorbeerde vreemde stof. (Zie II.)

B. **Is waterstof in pyrophoor antimoon aanwezig?**

Dat een aanzienlijke hoeveelheid waterstof in pyrophoor Sb niet aanwezig is, bewees de volgende proef:

± 5 gram pyrophoor Sb brachten wij in een buis van moeilijk smeltbaar glas, die aan één kant gesloten en met stikstof [2]) was gevuld.

Een caoutchouc stop, waarin een tweemaal omgebogen glazen buisje stak, plaatsten wij op de buis. Het uiteinde van het glazen buisje bevond zich onder water en een met water gevulde reageerbuis rustte er op.

Het antimoon werd tot smelten verhit, waarbij zich de door de hitte uit de buis gedreven stikstof en eventueel uit het antimoon verdreven waterstof in de reageerbuis verzamelde.

Na bekoelen op kamertemperatuur bleek, dat alle gas, op een zeer klein belletje na, uit de reageerbuis teruggezogen was: uit het antimoon was dus gas niet uitgedreven.

De volgende, meer nauwkeurige, proef bevestigde dit resultaat:

Wij maakten een opstelling gereed, geheel analoog aan die, welke gebruikt wordt bij de stikstofbepaling volgens Dumas, echter nam een buis, met ± 10 gram pyrophoor antimoon, op de bekende wijze in diezelfde buis bereid, de plaats in van de verbrandingsbuis bij de stikstofbepaling.

Zuurstofvrij kooldioxyde stroomde door de buis over het

---

1) Zooals bij pyrophoor ijzer. S. Bisnie. Diss. Utrecht, 1883.

2) Zuurstofvrij. Zie bladz. 76 van dit proefschrift.

pyrophoor Sb en werd geabsorbeerd in een met sterke kaliloog gevulde meetbuis. Wij verhitten het Sb tot smelten, waardoor eventueel ingesloten of geadsorbeerde waterstof uitgedreven en met den CO_2-stroom medegenomen zou worden, om tenslotte in de meetbuis terecht te komen.

Het resultaat der proef was, dat in de meetbuis, op een belletje na ter grootte van een speldenknop, gas niet werd waargenomen, waaruit volgt, *dat waterstof in pyrophoor antimoon niet aanwezig is.*

Om na te gaan of het drogen van het antimoon met waterstof noodzakelijk is om de pyrophore verschijnsels te veroorzaken, droogden wij niet in een waterstofstroom bij 180° C., doch leidden er zuurstofvrije stikstof[1]) bij die temperatuur over: het antimoon was pyrophoor.

C. **Is vocht in pyrophoor antimoon aanwezig?**

Het bewijs, dat het pyrophoor antimoon op de beschreven wijze bereid, watervrij was, werd geleverd door het resultaat van de volgende proef.

De buis, waarin zich het pyrophoor Sb bij de bereiding bevond, stak, zooals vermeld, door een droogstoofje, dat op ± 180° C. werd verwarmd.

Tusschen het uiteinde van de buis en het waschfleschje met zwavelzuur, schakelden wij een vooraf gewogen, van twee kranen voorzien, U-buisje, waarin zich in zwavelzuur gedrenkt puimsteen bevond.

De langzame stikstofstroom, die over het pyrophoor antimoon streek, moest dus het U-buisje passeeren. Wij verhitten het pyrophoor antimoon dat zich in de bereidingsbuis bevond, tot smelten en wogen daarna het vooraf gewogen U-buisje weer.

Indien vocht in het pyrophoor Sb aanwezig was, zou dit zich openbaren door een gewichtstoeneming van het U-buisje met zwavelzuur.

Zooals echter uit de onderstaande cijfers blijkt, was vocht in het pyrophore Sb niet aanwezig.

---

1) Zie voor de reiniging van stikstof bladz. 76 van dit proefschrift.

TABEL XXIII.

	I.	II.	III.
U-buisje vóór de proef.	13,7322[5] gr.	14.3600 gr.	13.5655 gr.
U-buisje na de proef.	13.7325 gr.	14,3602 gr.	13,5655 gr.

D. **Analyse van pyrophoor antimoon.**

Ten einde aan te toonen, dat pyrophoor antimoon is zuiver antimoon, verrichtten wij een antimoon-analyse.

Bij de bereiding werden de bekende voorzorgsmaatregelen getroffen.

De stikstof, die wij gebruikten, was met behulp van de volgende opstelling gereinigd:

Twee waschfleschjes met zwavelzuur, een gloeiende koperspiraal, een U-buis met vaste natron, een waschflesch met een alkalische oplossing van pyrogallol, drie waschflesschen met zwavelzuur en een gloeiend koperspiraaltje; dit laatste ter contrôle.

De buis, waarin het Sb gedroogd werd, was aan een kant nauw uitgetrokken en iets omgebogen; over het nauwe gedeelte hadden wij een caoutchouc stop geschoven, welke paste op een terzijde geplaatst kolfje A. Toen wij het overleiden van stikstof staakten, sloten wij de buis aan den kant van den stikstoftoevoer met een klemkraan af. Daarna namen wij de buis, aan het ééne einde dus nog verbonden aan het waschfleschje met zwavelzuur, uit de droogstoof, verwijderden het waschfleschje, plaatsten het met stikstof gevulde kolfje A, waarin zich een bekende hoeveelheid zeer verdund zoutzuur bevond, aan de caoutchouc stop der buis, en brachten voorzichtig een hoeveelheid pyrophoor metaal in het kolfje door scheefhouden van en tikken tegen de buis. Vervolgens sloten wij kolfje A af en wogen het, waarmee wij de hoeveelheid ingebracht pyrophoor Sb leerden kennen.

Verder behandelden wij het antimoon, zooals beschreven is bij de contrôle van Neumann's analyse-methode [1]).

1) Zie bladz. 30 van dit proefschrift.

De analyses leverden het volgende, bevredigende resultaat:

1. Ingebracht 0.2113 gram Sb, gevonden 0.2104 gram Sb.
2. „ 0.1632 gram Sb, „ 0.1630 gram Sb.

Even zij nog gewezen op het feit, dat wij, zooals vermeld, zink niet en chloorion slechts voor een zeer gering spoor in het product konden aantoonen.

Uit het resultaat der analyses kunnen wij concludeeren, dat pyrophoor antimoon is *zuiver* antimoon.

E. **Is een allotrope vorm aanwezig?**

Deze vraag kan beantwoord worden door middel van het bepalen van het spec. gew. van pyrophoor Sb. Alvorens hiertoe over te gaan, zullen wij eenige eigenschappen van het pyrophoor Sb releveeren.

1. Eenige eigenschappen van pyrophoor antimoon.

Een hoeveelheid pyrophoor Sb brachten wij in een met stikstof gevuld erlenmeyertje, en dit in een met stikstof gevulden vacuum-exsiccator, die gedurende ± een uur luchtledig gehouden werd: het preparaat was niet meer pyrophoor. Bij deze behandeling was een kortstondige aanraking met de lucht niet geheel vermeden, zoodat het verloren gaan der pyrophore eigenschappen toegeschreven zou kunnen worden zoowel aan het zeer geringe contact met de buitenlucht als aan het gedurende eenigen tijd vertoeven in vacuo.

Om dit uit te maken, bereidden wij pyrophoor Sb en sloten de bereidingsbuis met twee klemkranen af. Nu stelden wij haar in verbinding met de luchtpomp, zogen stikstofledig, sloten haar af en lieten haar gedurende 2 uur in dien toestand. Daarna verbonden wij een uiteinde der buis met een in een klok boven water verzamelden voorraad stikstof.

Tusschen de klok en de buis bevonden zich twee waschflesschen met zwavelzuur, ten einde de stikstof te drogen.

Door openen van een klemkraan werd de buis met droge stikstof gevuld en ten slotte de inhoud aan de lucht uitge-

strooid, waarbij bleek, dat het antimoon zijn pyrophore eigenschappen niet door het zijn in vacuo had verloren; kortstondige aanraking met zuurstof of lucht heft die eigenschappen op.

Lieten wij het voorraadpreparaat (waaruit pyrophoor Sb te verkrijgen is door het bij hoogere temperatuur in een waterstof- of stikstofatmosfeer te drogen) eenigen tijd in een flesch staan, dan kon het niet meer pyrophoor gemaakt worden.

2. Bepaling van het spec. gewicht.

Het zéér fijn verdeelde antimoon werd op de gewone wijze pyknometrisch onderzocht.

Spring[1]) meende, dat een stof in fijnverdeelden toestand een spec. gew. heeft, dat merkbaar *grooter* is dan dat van dezelfde stof in minder verdeelden toestand.

Johnston[2]) toonde echter aan, dat Spring's conclusie niet juist is; hij bepaalde de spec. gew. van verschillende stoffen in verschillenden fijnheidsgraad en vond nagenoeg gelijke waarden voor eenzelfde stof. De zeer kleine onderlinge verschillen zijn van de orde der proeffout.

Een pyknometer vulden wij met zuurstofvrij kooldioxyde, brachten het pyrophore preparaat uit de bereidingsbuis, door scheefhouden van en tikken tegen de buis, in den pyknometer, terwijl *stikstof doorgeleid* werd en *koolzuur in* den pyknometer *stroomde*.

Daarna verdreven wij de stikstof in den pyknometer geheel door koolzuur, brachten er een stop op, waarin door een boring een klein trechtertje met kraan stak.

Het geheel werd gewogen, waardoor dus de hoeveelheid ingebracht antimoon bekend was. [3])

Door openen van de kraan van het trechtertje lieten wij een weinig xylol in den pyknometer vloeien, waardoor het pyrophoor Sb met een beschermende laag werd bedekt. Nu

---

1) Mémoires Soc. Géol. Belg. 17, 13 (1903).

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie 76, 274 (1912).

3) Een correctie voor het kooldioxyde in den pyknometer werd aangebracht.

namen wij de stop van den pyknometer en verwisselden haar met een ingeslepen stop met capillair.

Verder werd op de bekende wijze het spec. gew. van het antimoon bepaald; wij vonden

$$d\ \frac{25^{\circ}.00}{4^{\circ}.0} = 6.46 \text{ en } d\ \frac{25^{\circ}.00}{4^{\circ}.0} = 6.46.$$

Daar het pyrophoor antimoon zeer volumineus is en dus weinig in den pyknometer kon worden gebracht, herhaalden wij de bepaling met een veel grootere hoeveelheid (15 gram): het resultaat was $d\ \frac{25^{\circ}.00}{4^{\circ}.0} = 6.46$.

Nu diende echter nog aangetoond te worden, dat wij werkelijk het spec. gew. van *pyrophoor* Sb hadden bepaald.

Een „blinde" proef werd verricht; pyrophoor Sb brachten wij op de boven omschreven wijze in den pyknometer, sloten dien af en strooiden daarna het poeder aan de lucht uit: het was nog pyrophoor.

Meer overtuigend is echter de volgende proef: het antimoon, waarvan wij het spec. gew. bepaalden en dat zich dus onder xylol bevond, waschten wij met alcohol en aether en vervolgens met aether, droogden het boven zwavelzuur in een vacuum-exsiccator en leidden ten slotte bij 180° C. stikstof over: het preparaat was pyrophoor. Uit het voorgaande blijkt, dat we gerechtigd zijn te zeggen, dat *het spec. gew. van dit pyrophoor Sb, dat uit zuiver antimoon bestaat,* $d\ \frac{25^{\circ}.00}{4^{\circ}.0} = 6.46$.

In pyrophoor Sb moet dus een *modificatie* aanwezig zijn met een *kleiner spec. gew. dan dat van „gewoon" antimoon* $d\ \frac{25^{\circ}.00}{4^{\circ}.0} = 6.683$.

Discussie.

De verschillende analyses met pyrophoor antimoon verricht, hebben ten duidelijkste bewezen, dat het *zuiver* antimoon is.

Voor het spec. gewicht van pyrophoor antimoon werd in verschillende bepalingen, in verschillende pyknometers verricht, eenzelfde waarde gevonden, die aanmerkelijk lager is dan die van het spec. gewicht van „gewoon" antimoon.

Contrôle-proeven toonden aan, dat werkelijk het spec. gewicht van *pyrophoor* Sb was bepaald. Om het verschil in de spec. gewichten van „gewoon" en pyrophoor Sb te verklaren, moeten wij aannemen, dat het antimoon bij pyrophoor en „gewoon" Sb verschillend is: pyrophoor antimoon is fijn verdeeld antimoon, dat een allotropen vorm bevat.

Voor de veronderstelling, dat die modificatie is het zwarte antimoon [1]), zijn gegronde termen niet aanwezig; Stock en Siebert [1]) vermelden van die modificatie, waarvan weinig bekend is, dat ze bij 100° C. langzaam, bij ± 400° C. spontaan overgaat in den stabilen, metallischen vorm.

Wij verkregen echter pyrophoor antimoon door gedurende *tien* uur bij 350° C. waterstof (of stikstof) over te leiden, het spec. gew. van dit preparaat was $d\,{}^{25^\circ.00}_{4^\circ.0} = 6.47$. De conclusie van Birnie [2]), n.m.l. dat bij pyrophoor ijzer de zelfontbrandbaarheid *alléén* aan de fijne verdeeling is toe te schrijven, is zonder meer niet houdbaar. Of bij al de pyrophoor verkregen metalen allotropie een rol speelt, is a priori niet te zeggen, doch in géén geval kan tot nog toe met zekerheid worden gezegd, dat het *niet* het geval is: een nader onderzoek over elk der pyrophore metalen zal verricht moeten worden, om dit uit te maken.

---

1) Ber. d.d. Chem. Ges. 38, 3837 (1905).
2) S. Birnie. Diss. Utrecht, 1883.

SAMENVATTING.

Eerste gedeelte.

Een kritisch historisch overzicht, van hetgeen in de literatuur vermeld is over de allotrope vormen van antimoon, werd gegeven.

Wij bepaalden het spec. vol. van „gewoon" antimoon, tevens dat van vast $SbCl_3$ bij 25.°00 C.

De spec. volumina van geëxplodeerd en niet-explosief antimoon werden bepaald, eveneens het gehalte aan $SbCl_3$. Eenig duidelijk quantitatief verband tusschen het spec. vol. van G. A. en de hoeveelheid ingesloten $SbCl_3$ is niet aanwezig: preparaten met *gelijke* hoeveelheden $SbCl_3$ hebben zeer *verschillende* spec. volumina.

De verschijnsels zijn te verklaren nòch door het bestaan van een chemische verbinding, nòch door afwijkingen van den mengingsregel aan te nemen.

De aard der explosie van E. A. oefent grooten invloed op het product, dat ontstaat; prep. G. A. zijn niet naar willekeur reproduceerbaar.

Een sprekend argument voor de veronderstelling, dat het Sb en $SbCl_3$ in G. A. in vaste oplossing zijn, is gegeven. Het gedrag van G. A. met den tijd en bij temperatuursverhooging wijst ten duidelijkste uit, dat G. A. een stabiel systeem niet is.

Plausibel is gemaakt de veronderstelling, dat G. A. niet is een vaste oplossing van metastabiel $SbCl_3$ en „gewoon" antimoon. Aangetoond werd dat het antimoon in G. A. niet is identiek met „gewoon" antimoon.

De mogelijkheid bestaat, dat zoowel het $SbCl_3$ als het

Sb, in G.A. metastabiel zijn, alhoewel deze laatste veronderstelling niet zeer waarschijnlijk is. Niet-explosief antimoon werd bereid onder verschillende omstandigheden, waarbij nieuwe gezichtspunten niet werden verkregen.

Het spec. vol. van antimoon, verkregen door electrolyse van oplossingen van het fluoride, bleek identiek te zijn met dat van „gewoon" antimoon.

Tevergeefs trachtten wij op andere wijze dan electrolytisch, een vaste oplossing van Sb en $SbCl_3$ te bereiden.

Tweede gedeelte.

Pyrophoor antimoon werd bereid.

Een nieuwe bereidingswijze van verschillende pyrophore metalen is gevonden.

Wij toonden aan, dat waterstof in pyrophoor antimoon niet aanwezig is.

Een analyse van het pyrophoor antimoon werd verricht en het spec. gew. bepaald.

Wij toonden aan, dat pyrophoor antimoon is chemisch zuiver antimoon, waarin een allotrope vorm aanwezig is.

---

g 9754

STELLINGEN.

I.

De afleiding van de structuur der 1.2 dioxytetrahydronaphtalinen is niet juist.

Straus und Rohrbacher. Ber, d. d. Chem. Ges. **54**, 48 (1921).

II.

De verklaring, die Enoch Karrer geeft voor het rythmisch neerslaan van dampvormige salmiak, is niet juist.

Journ. of the Amer. chem. soc. **44**, 951 (1922).

III.

Het verdient aanbeveling, bij de qualitatieve scheiding der kationen van de 3de en 4de groep, gebruik te maken van de gewijzigde methode van Petersen.

Bolin und Stark. Zeitschr. f. anorg. Chemie **103**, 69 (1918).

IV.

De wijze, waarop Hill komt tot de veronderstelling van de juistheid der theorie van Gosh, rechtvaardigt zijne conclusie niet.

Journ. of the Amer. chem. soc. **43**, 254 (1921).

V.

Het ware te wenschen, dat iedere nieuw gesynthetiseerde vaste stof ook krystallographisch gekarakteriseerd zou worden.

VI.

De producten, die bij de inwerking van KOH op tetranitromethaan ontstaan, zijn niet beslissend voor de constitutie van laatst genoemde verbinding.

Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 400 (1919).

VII.

De verklaring, die Friend geeft voor de passiviteitsverschijnsels bij ijzer, is zeer onwaarschijnlijk.

Jour. chem. soc. **119** & **120**, 932 (1921).

VIII.

De blauwe verkleuring, die amylum verkrijgt bij de jodometrische titraties, is toe te schrijven niet aan het ontstaan van een chemische verbinding tusschen jodium en amylum.

IX.

De interpretatie, die Pontius [Chem. Zeit. **28**, 59 (1904)] en Treadwell [Helv. chim. Act. **4**, 396 (1921)] geven voor het vrijkomen van jodium bij de hypochloriet-titratie met KJ, is niet juist.

X.

De gangbare opvatting, als zouden de pyrophore eigenschappen, die eenige metalen kunnen hebben, haar oorzaak vinden alléén in den fijnverdeelden toestand, is, zonder meer, niet houdbaar.

XI.

Het is gewenscht, dat de student in de scheikunde een college over de theorie der anorganisch-analytische chemie volge.

U
1