

DE PHASENLEER.

DOOR

Dr. J. E. ENKLAAR.

Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre von Dr. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Professor an der Universität Amsterdam.

Erstes Heft. Die Phasenlehre-Systeme aus einer Komponente.

(Vervolg van blzd. 213.)¹

II

Het verschil van de fasen bestaat, zooals wij zagen, in verschil van aggregaatstoestand, van allotropischen toestand of van samenstelling.

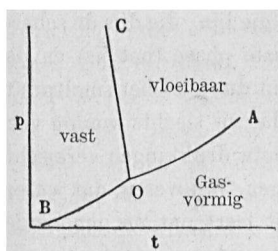


Fig. 1.

Beschouwen wij uit dit oogpunt water. Boven 0° kunnen van de 3 fasen slechts 2 bestaan; het stelsel is dan monovariant; bij een geheele reeks van temperaturen bestaat er evenwicht tusschen de vloeistof en den damp. Laat in nevenstaand diagram op de horizontale lijn de temperaturen, op de verticale de drukkingen zijn afgezet en O bij het smeltpunt van ijs een drukking van 4.6 m.M. aanduiden. Op de lijn $O A$ liggen dan alle punten, wier afstand tot de t -as de spanningen van den damp aangeven, behoorende bij de temperaturen, die de voetpunten van de loodlijnen op de t -as aanwijzen. De lijn $O A$ maakt dan de scheiding uit tusschen het zoogenaamde gebied van de vloeistof en van den damp.

¹ In het eerste gedeelte van dit opstel op bladz. 197 regel 18 v. o. leze men in plaats van „BERTHELOT” BERTHOLLET en in regel 1 v. b. in plaats van „kwikonychloride” kwikoxychloride.

Immers elk punt, boven OA gelegen, correspondeert met een drukking, waarbij de stof vloeibaar (of vast), doch geen damp kan zijn bij de temperatuur, die er bij behoort. Elk punt onder OA daarentegen wijst een drukking en een temperatuur aan, waarbij slechts waterdamp bestaan kan.

Zooals bekend is, kan ijs ook verdampen en heeft het dus bij elke temperatuur een bepaalde dampspanning. Onder 0° , bij drukkingen grooter dan die, welke OB aangeeft, kunnen wij dus in stabielen toestand slechts ijs hebben. De lijn OB geeft de spanningen van den damp aan bij de verschillende temperaturen en scheidt het gebied van de vaste phase (het ijs) van dat van den damp.

De stelsels water-damp en ijs-damp zijn beiden monovariant en bezitten één vrijheidsgraad. In het voorafgaande is opgemerkt, dat er in dit geval een betrekking bestaat tusschen de gelijktijdige verandering van drukking en temperatuur en de verandering van volume bij smelten of vast worden, de smeltingswarmte en de absolute temperatuur, waarbij de verandering van den aggregaatstoestand plaats vindt. Het smeltpunt van ijs verandert met de drukking en het wordt — volgens de boven bedoelde formule berekend — bij den overgang van 1 atm. op 4,6 m.m. drukking met $0,0074^\circ$ verhoogd. De lijn OC in het diagram verkrijgt nu haar beteekenis. De smeltpunten van ijs bij opklimmende drukkingen liggen op die lijn, die dus de scheiding uitmaakt tusschen het gebied van de vaste phase (het ijs) en de vloeibare. Het links loopen van die lijn beteekent dus, dat het smeltpunt van ijs met stijgende drukking lager wordt; dat zij slechts weinig van richting verandert, drukt uit, dat er zeer groote drukkingen vereischt worden om het smeltpunt een weinig te verlagen. Wij weten, dat water bij het bevriezen in volume toeneemt. Hieruit leert ons de genoemde formule afleiden, dat drukking het smeltpunt verlagen moet, terwijl onder deze omstandigheden een verhooging van het smeltpunt zich vertonen moet bij stoffen, die bij de temperatuur van het smeltpunt in vasten toestand een kleiner volume bezitten dan in vloeibare. Het aantal van de laatste stoffen is het grootst. De grenslijn tusschen vaste phase en vloeibare zou dan naar den rechterkant van de p -as afwijken. Op de lijn OC liggen dus alle punten, die de drukkingen bij de verschillende temperaturen aangeven, waarbij ijs en water met elkander evenwicht maken.

Zooals de figuur aanwijst, loopt de lijn OB , die de dampspanning van

het ijs aangeeft, steiler dan OA, die dezelfde beteekenis voor het vloeibare water bezit. Deze verschillen hangen samen met de verandering van het volume bij het smelten en de warmte-werking, die er bij plaats vindt en zijn te berekenen met behulp van de meer-malen genoemde formule, die de gelijktijdige verandering van drukking en temperatuur uitdrukt en de absolute temperatuur, de omzetting-warmte en de volume-verandering bij de omzetting. Uit deze formule leidt prof. BAKHUIS ROOZEBOOM de volgende regels af:

De lijn, die bij dezelfde temperatuur betrekking heeft op de omzetting met de grootste volume-verandering, is in de nabijheid van het tripelpunt in het midden gelegen.

De lijn, die bij dezelfde drukking betrekking heeft op de omzetting, die de meeste warmte absorbeert, is in de nabijheid van het tripelpunt in het midden gelegen.

Passen wij dit toe op het geval van het water en trekken wij te dien einde alle lijnen aan weerszijden van het tripelpunt door. Aangezien water bij het bevrozen uitzet, is de overgang van water van 0° tot damp gepaard met een grooter volume-vergrooting dan de overgang van ijs van 0° tot damp. Bij dezelfde temperatuur moet dus de lijn OA (water-damp) tusschen de lijnen OC en OB (ijs-damp) gelegen zijn. Trekt men in de figuur, niet ver van het punt O, een lijn evenwijdig aan de p-as, dan ligt het snijpunt er van met het verlengde van OA tusschen de snijpunten met de andere lijnen. Bij dezelfde drukking moet de lijn OB (ijs-damp) tusschen de beide andere lijnen zich bevinden. Immers bij de omzetting van ijs in damp wordt meer warmte opgenomen dan bij die van vloeibaar water in damp. De figuur toont aan, dat het gezegde inderdaad het geval is. Trekt men in de nabijheid van het punt O een lijn evenwijdig aan de t-as, dan ligt het snijpunt er van met het verlengde van BO tusschen de snijpunten met de andere lijnen.

De drie genoemde lijnen snijden elkander in O, het reeds genoemde *tripelpunt*. Dit punt behoort dus tot het gebied van de vaste phase, van de vloeibare en van de gasvormige. M.a.w. in dit punt bestaan alle 3 phasen — ijs, vloeibaar water en damp — te gelijk met elkander in evenwicht. Met één component en 3 phasen is het stelsel dus in dit punt nonvariant geworden. Er bestaan daar $F = n + 2 - z = 1 + 2 - 3 = 0$ vrijheidsgraden. Temperatuur en drukking zijn nu volkomen bepaald en kunnen slechts één bepaalde waarde hebben. Wij weten dan ook, dat bij 0° de spanning van den damp van ijs en water gelijk en 4,6 m.M. is.

Beschouwen wij nu nog nader de grenslijn OC tusschen ijs en vloeibaar water. Als de drukkingen nog betrekkelijk laag zijn, is OC nage-
noeg een rechte in geringe mate links loopende lijn. In den laatsten
tijd heeft men het gebied der drukkingen aanzienlijk kunnen uit-
breiden. Het gedrag van ijs bij het smelten is door TAMMANN tot bij
ruim 2200 atmosferen nagegaan. Het bleek toen, dat ijs dezelfde ver-
schijnselen vertoont als andere op dezelfde wijze onderzochte stoffen. Bij
hooge drukkingen buigt de grenslijn vast-vloeibaar — de smeltlijn —
zich in toenemende mate naar de p-as om; m.a.w. het smeltpunt wordt
in toenemende mate met de drukking verlaagd. De lijn O C wordt
een kromme. De volgende tabel geeft in cijfers een duidelijk beeld
van het gezegde; hij bevat de uitkomsten van TAMMANN'S' onderzoek.

WATER.

p	—t	$\frac{dt}{dp}$	p	—t	$\frac{dt}{dp}$
1	0	0.0074	1410	12.5	0.0166
336	2.5	0.0090	1625	15.0	0.0119
615	5.0	0.0091	1835	17.5	0.0121
890	7.5	0.0094	2042	20.0	0.0133
1155	10.0	0.0100	2200	22.1	

De letters p, —t en $\frac{dt}{dp}$ geven resp. aan de drukking, de
verlaging van het smeltpunt en de verlaging van het laatste, als de
drukking met de eenheid aangroeit (het laatste berekend in de onder-
stelling, dat de drukking blijft aangroeien gelijk in het eerste ondeel-
baar kleine oogenblik). Men ziet, dat de verlaging van het smeltpunt
bij gelijke aangroeiing van de drukking steeds aanzienlijker wordt.

Bij stoffen, die wegens de volume-vermeerdering bij het smelten
een verhooging van het smeltpunt met de drukking vertoonen, gaat
bij hooge drukkingen de verhooging in een verlaging over. De smelt-
lijn, die aanvankelijk rechts liep, buigt zich om naar links. Wij ont-
leenen, om dit toe te lichten nog eenige cijfers aan het boek van
prof. BAKHUIS ROOZEBOOM, die op naphthaline betrekking hebben.

Smeltemperatuur	49.75	50.48	50.53	50.33	50.01	49.83	49.61
Drukking	1	62	81	93	143	166	173

De ligging en de richting der lijnen in het diagram zijn nu volkomen
verklaard. Het diagram geeft alles aan wat bij verandering van druk-
king of temperatuur met het stelsel geschiedt. Letten wij op het
evenwicht vast-vloeibaar, dan blijkt, dat elke temperatuursverhooging

boven de temperaturen, die de lijn OC aangeeft — de smeltpunten bij de verschillende drukkingen — zonder drukverandering de vaste phase doet verdwijnen; het ijs wordt dan geheel water. Men komt in het vlak COA. Verhoogt men bij gelijk blijvende temperatuur de drukking, uitgaande van die, welke de lijn OA aangeeft, die de maximaalspanning van waterdamp bij verschillende temperaturen nitrukt, dan komt men in hetzelfde vlak; d. i. dan verdwijnt de dampphase, de waterdamp wordt geheel tot water verdicht. Verlaagt men die drukkingen zonder verandering van temperatuur, dan wordt het gasgebied bereikt; d. i. dan verdampt het water geheel; de vloeistof-phase verdwijnt. Het eerste zou het geval zijn, als men een zuiger zich nederwaarts, het tweede als men hem zich opwaarts liet bewegen in een cilinder, die water met verzadigden damp bevatte. In het tripelpunt hebben, zooals de figuur aangeeft, water en ijs dezelfde dampspanning en dit is de reden, dat zij daar — d. i. bij 0° en 4.6 mM. drukking — naast elkander kunnen bestaan en ook daar alleen.

Hierin ligt een nieuwe definitie van het smeltpunt opgesloten. Het is de warmtegraad, waarop bij een bepaalde drukking de vaste stof en de vloeistof met elkander in evenwicht zijn.

Het voorafgaande heeft alleen betrekking op het stabiele evenwicht. Het is bekend, dat men water voorzichtig kan afkoelen tot ver onder 0° zonder dat het in ijs overgaat. Op het gebied van de vaste phase in het diagram kan dus nog wel vloeibaar water bestaan. Dit water verkeert daar echter in *metastabiele toestand*. Een geringe oorzaak — het werpen van een stukje ijs er in — zou het onmiddellijk in ijs veranderen en alles terugbrengen tot den stabiele toestand van het tripelpunt. De punten voor het metastabiele evenwicht zouden in dit geval in het diagram aangewezen worden, als men de lijn OA doortrok door het tripelpunt in het gebied van de vaste phase.

Het diagram is echter nog uit te breiden, als men er in opneemt wat het onderzoek op het gebied der zeer hoge drukkingen en zeer lage temperaturen in den laatsten tijd heeft opgeleverd. Wij ontleenen te dezen opzichte een en ander aan hetgeen prof. BAKHUIS ROOZEBOOM in zijn boek mededeelt van de uitkomsten van de proefnemingen van TAMMANN, die van het zoo bekende ijs tal van nieuwe belangwekkende toestanden leerde kennen. In fig. 2 is BD de smeltingslijn van het gewone ijs (ijs_1). De punten B en D behooren resp. bij drukkingen van 1 en 2200 atmosfeeren en temperaturen van 0° en -22° . Wij zagen, dat de invloed van de drukking op het smeltpunt van ijs tot op 2200

atmosferen bestudeerd was en dat het ijs toen een verandering onderging. De laatste bestaat in den overgang in een nieuwe soort van ijs (ijs_3), waarvan DF de smeltingslijn voorstelt. Uit het rechts

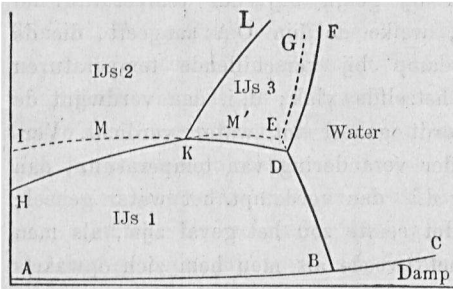


Fig. 2.

loopen van DF blijkt, dat ijs_3 in afwijking van ijs_1 , bij het smelten in volume toeneemt. De smeltingswarmte van ijs_3 schat prof. BAKHUIS ROOZEBOOM op 70 cal. Genoemde geleerde stelt in het licht, dat men, voor ijs_1 de samenstelling H_2O en voor ijs_3 die van H_4O_2 aannemend, de verhouding hunner dichtheden en de ligging

der smeltingslijnen zou kunnen verklaren.

De lijn DK scheidt het gebied van ijs_1 van ijs_3 . Bij de temperaturen en drukkingen, die zij aangeeft, kunnen dus deze ijsoorten naast elkander bestaan. De lijn KH, die naar beneden loopt, scheidt het gebied van ijs_1 van dat van een nieuwe soort ijs_2 . Het laatste ontstaat dus eveneens bij zeer hooge drukking en lage temperatuur, die lager zijn dan die, waarbij ijs_3 gevormd wordt. Te beginnen bij het punt K langs KH bestaat ijs_1 naast ijs_2 .

Van het punt K uit loopt de lijn KL als grensscheiding tusschen het gebied van ijs_2 en ijs_3 . Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM teekende de lijn KL rechts loopend, wat beteekent, dat de overgang van ijs_2 in ijs_3 met volume-vermeerdering gepaard gaat. Hij voegt er echter bij, dat dit evenwel met het oog op onderzoekingen van TAMMANN niet geheel zeker schijnt te zijn. Uit de ligging der genoemde lijnen ten opzichte van elkander kan men volgens de genoemde regels opmaken, dat de omzettingen van ijs_2 in ijs_1 en van ijs_1 in ijs_3 warmte absorbeeren, terwijl die van ijs_1 in ijs_2 of ijs_3 met volume-vermindering gepaard gaat. De figuur vertoont nog eenige stippellijnen, die op *metastabiele toestanden* betrekking hebben. De lijnen KI, KE en DE zijn resp. de verlengstukken van DK, HK en BD. Zij behooren dus resp. tot de grenslijnen van ijs_1 en ijs_3 van ijs_1 en ijs_2 en van ijs_1 en water. De lijn EG is klaarblijkelijk de smeltingslijn van ijs_2 . Hoewel deze metastabiele toestanden uit den aard der zaak slechts onder bijzondere omstandigheden te verwezenlijken zijn, is het toch aan TAMMANN gelukt het verloop der lijn EG te bepalen.

Keeren wij tot het stabiele gebied terug, dan merken wij twee tripelpunten D en K op. In het punt D zijn ijs_1 , ijs_3 en water met elkander in evenwicht. Bestond het tripelpunt, dat wij het eerst beschouwden, uit een vaste, een vloeibare en een gasvormige phase (ijs_1 , vloeibaar water en damp), hier hebben wij twee vaste fasen en een vloeibare (ijs_1 , ijs_3 en vloeibaar water). Het punt D ligt bij -22° en een drukking van 2200 atmosferen.

In het tripelpunt K, dat volgens TAMMANN bij -37° en 2240 atm. drukking gelegen is, hebben wij drie vaste fasen — ijs_1 , ijs_2 en ijs_3 — met elkander in evenwicht.

Ten slotte geven wij nog eenige cijfers, op TAMMANN's onderzoek betrekking hebbend, die een gedeelte van de feiten uitdrukken, welke het diagram aanwijst.

Punt van het diagram.	Temperatuur.	Drukking.
B	0°	1 Atmosf.
D	$-22.^\circ 4$	2230 " ijs_2
F	$-22.^\circ 0$	2200 " ijs_3
F	$-17.^\circ 3$	3605 " ijs_3
I	-80°	1880 " ijs_2
I	-80°	2220 " ijs_3

Welk een groote belangwekkende groep van verschijnselen, — deels reeds waargenomen, deels nog maar vermoed — is onder de leiding der phasenleer op het schijnbaar volkomen bekende gebied van het evenwicht van de stof water aan het licht gekomen.

Wij willen nog enkele grepen doen uit de massa feiten, waarin de phasenleer orde en regel bracht en hier en daar een blik slaan op het uitgebreide veld, waarin zij de lijnen van het onderzoek in alle richtingen doortrok en onverwachte vergezichten opende.

Het evenwicht tusschen de verschillende ijssoorten heeft ons gebracht bij de tweede groep van verschillen, die de fasen onderling kunnen vertoonen, die welke op de energie betrekking hebben. Van de laatsten willen wij ook een voorbeeld behandelen. Wij kiezen daarvoor de zwavel.

Het merkwaardige verschil in allotropische toestanden, dat de meeste elementen vertoonen, heeft reeds vroeg de aandacht getrokken. Men bestudeerde de eigenschappen, die de elementen in de verschillende toestanden bezaten, de warmte-werkingen en de volume-verandering, waarmede de overgang gepaard ging.

Het is echter weder de phasenleer geweest, die het eerst al deze verschijnselen onder het algemeene gezichtspunt van het evenwicht samenvatte en ons leerde het geheele gebied er van te overzien.

De allotropie der elementen trok reeds lang geleden de aandacht. Geen wonder. Het feit, dat de gele giftige hoogst brandbare phosphorus ook voorkomt in den vorm van een roode amorphe schadellooze stof, die eerst bij hooge temperatuur vlam vat, dat het amorphe dofzwarte lampezwart uit een scheikundig oogpunt hetzelfde is als de gekristalliseerde schitterende diamant, was in hooge mate merkwaardig. Onder die veelvormige elementen neemt de zwavel een eerste plaats in. Men behoeft slechts zwavel langzaam en geleidelijk te verhitten, om dit in te zien. Zij doorloopt dan de kleuren van lichtgeel tot bruinachtig zwart en alle graden van taatheid, van de consistentie van een dunne vloeistof af tot die van een dikke stroop toe. Laat men zwavel uit een oplossing in zwavelkoolstof bij niet te hooge temperatuur kristalliseeren, dan verkrijgt men spitse rhombische octaëders. Ook de in de natuur voorkomende gekristalliseerde zwavel behoort tot dit type. Uit gesmolten zwavel scheiden zich bij de gewone drukking meestal monoklinische kristallen af. Laat men gesmolten zwavel langzaam voor de helft vast worden, giet men dan het nog vloeibare gedeelte uit, na de korst doorboord te hebben, dan vindt men op de wanden van de kroes zeer lange, dunne, scheve rhombische zuilen van zwavel¹ Een kokende oplossing van zwavel in benzol, langzaam bekoelend, zet eerst monoklinische kristallen af, dan een mengsel

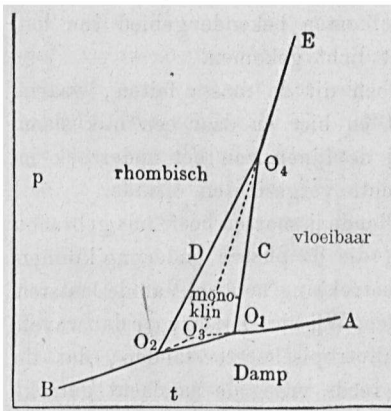


Fig. 3.

van monoklinische en rhombische en eindelijk alleen rhombische (St. Clair-Deville.) Dit zijn enkele grepen uit de massa feiten, die met betrekking tot de gedaantewisselingen van zwavel reeds lang bekend waren en die een doolhof vormden zonder een theorie, die den weg leerde vinden.

De phasenleer vat deze feiten gemakkelijk samen onder hetzelfde gezichtspunt en leert het geheel er van goed overzien. De figuur zij weder een zoogenaamd pt diagram d.w.z. op de horizontale as zijn de

¹ Volgens MITCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.*, 24, 264.)

temperaturen, op de vertikale de drukkingen afgezet. De lijnen BO_2 , O_2O_1 en O_1A vormen resp. den overgang tusschen rhombische, monoklinische en vloeibare zwavel aan den eenen kant en damp van zwavel aan den anderen. De lijn O_2O_4 vormt de scheiding tusschen het gebied van de rhombische en de monoklinische zwavel; d.w.z. bij de drukkingen en temperaturen behoorende bij de punten links van die lijn gelegen is de zwavel rhombisch; bij die, welke behooren bij rechts er van gelegen punten (tot aan de lijn O_1O_4), is zij monoklinisch. Het overgangspunt tusschen rhombische en monoklinische zwavel ligt bij 1 atmosfeer volgens de bepaling van REICHER omstreeks op $95^{\circ}.6$.¹ De grenslijn loopt rechts; dat wil dus zeggen, dat de overgang van rhombische zwavel in monoklinische met vermeerdering van volume gepaard gaat. Wij hebben in O_2 een tripelpunt, waarin twee vaste en een gasvormige phase met elkander in evenwicht zijn. Daar is het stelsel van één component dus nonvariant. Zulk een overgangspunt biedt dus ook in zijn afhankelijkheid van de drukking een treffende overeenkomst met een smeltpunt. De ligging der lijnen in de nabijheid van het tripelpunt zal de lezer met behulp der regels van prof. BAKHUIS ROOZEBOOM, op bladz. 223 gegeven, kunnen vaststellen.

Een tweede tripelpunt vinden wij in O_1 . Hier zijn monoklinische zwavel, vloeibare zwavel en damp er van met elkander in evenwicht. De lijn O_1O_4 , die den overgang vormt tusschen de monoklinische zwavel en de vloeibare — de smeltingslijn — loopt ook rechts, zoodat ook het smelten vermeerdering van volume geeft. Men kan echter uit de volume-verandering en de omzettingswarmte met behulp der bekende formule voor de gelijktijdige verandering van het smeltpunt

Overgangslijn O_2O_4 .		Smeltingslijn van de rhombische zwavel O_2O_4E .			
t	p	t	p	t	p
95 ^o .4	1	114.5	1	156.1	1551
100	120	120.0	199	163.1	1838
110	388	129.9	534	170.1	2149
120	638	141.1	914	180.1	2650
130	875	151.1	1320	190.1	3143
140	1106				
150	1348				

¹ Het overgangspunt tusschen rhombische en monoklinische zwavel is in zijn afhankelijkheid van de drukking het eerst bepaald door REICHER. (Zie Zeitschr. f. Kryst. 8. 593. 1884).

met de drukking aantoonen, dat O_2O_4 sterker rechts loopt dan O_1O_4 , zoodat deze lijnen een snijpunt O_4 moeten bezitten.

Dit is dus een derde tripelpunt, waarin in evenwicht naast elkander bestaan: rhombische zwavel, monoklinische zwavel en vloeibare zwavel. Het punt licht bij zeer hooge drukking. Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM geeft er voor 151° en 1320 KG drukking per cm^2 . Deze cijfers zijn afgeleid uit de uitkomsten van het onderzoek van TAMMANN, door prof. BAKHUIS ROOZEBOOM in zijn boek vermeld.

De derde lijn, O_4E , die in het tripelpunt O_4 samenkomt, vereischt nog toelichting. Het punt O_4 behoort tot de smeltingslijn van de rhombische zwavel. Een tweede punt van die lijn vinden wij door BO_2 en AO_1 te verlengen, waardoor de stippellijnen O_2O_3 en O_1O_3 ontstaan, die elkander in O_3 snijden. Het kan van de ééne zijde alleen bereikt worden, als men de rhombische zwavel kan beletten zich bij O_2 om te zetten in monoklinische en van de andere zijde door vloeibare zwavel in den toestand van oversmelting te houden. Dan gaat de rhombische zwavel grenzen aan de gesmoltene. De stippellijn O_3O_4 vormt dan in het metastabiele gebied de smeltingslijn der rhombische zwavel, die bij de hooge drukking in het punt O_4 een stabielen toestand gaat vertegenwoordigen, zoodat O_4E het stabiele gedeelte uitmaakt van de smeltingslijn der rhombische zwavel. Het punt O_3 is dan op metastabiel gebied een tripelpunt, waarin in evenwicht samenkomen rhombische zwavel, vloeibare zwavel en damp van zwavel.

Bedenkt men, dat en de volume-verandering en de omzettingswarmte de grootste waarde hebben bij den overgang van rhombische zwavel in vloeibare, dan blijkt met behulp der genoemde regels, dat bij het tripelpunt O_4 de smeltingslijn O_4E van de rhombische zwavel de middenste plaats moet innemen, gelijk zij in het diagram doet.

Zooals de figuur aanwijst, is het gebied, waarop monoklinische zwavel bestaan kan, beperkt tot den driehoek $O_2 O_1 O_4$.

Alle verschijnselen, die zwavel bij verschillende temperaturen en drukkingen vertoont, zijn nu samengevat in het genoemde diagram. Zoo verandert de phasenleer een massa ordelooze feiten, waartusschen de weg niet te vinden is, in een systematisch geheel, waarvan alle deelen in het nauwste verband tot elkander staan. De verklaring van bijzonderheden, als op bladz. 228 vermeld zijn, laten wij achterwege. Zij zou een beschouwing vereischen van de snelheid van omzetting in verschillende richting onder verschillende omstandigheden.

Nog merkwaardiger zijn de verschijnselen, die phosphorus onder

verschillende omstandigheden van temperatuur en drukking vertoont. Het is eerst aan prof. BAKHUIS ROOZEBOOM gelukt ze in het licht van de phasenleer begrijpelijk te maken. De gewone licht-gele phosphorus, die bij 44° smelt en bij 290° kookt en zulk een eigenaardig licht uitstraalt, is algemeen bekend. Ieder weet hoe gemakkelijk zij in aanraking met lucht of zuurstof ontbrandt en hoe giftig zij is. Van het eerste werd bij de ouderwetsche lucifers een nuttig gebruik gemaakt. De laatste hebben echter haren tijd gehad. Verderfelijk is de invloed, dien de phosphorus heeft op de gezondheid der arbeiders in de fabrieken, die zich voornamelijk openbaart in een necrose van de tanden. Dientengevolge worden er allengs in alle landen wettelijke maatregelen genomen, waardoor het technisch verwerken van witte (gele) phosphorus belet wordt. De allotropie maakt het mogelijk met phosphorus om te gaan zonder met de genoemde nadeelige eigenschappen kennis te maken. In 1845 ontdekte SCHÖRTER een andere soort van phosphorus, die bruinachtig rood van kleur is en die amorphe of roode phosphorus genoemd wordt. Zij is niet giftig, ontbrandt eerst bij hooge temperatuur, omstreeks bij 300° en geeft geen licht in een duistere omgeving; in zwavelkoolstof is zij onoplosbaar. Zij verdampt boven 300° zeer langzaam en laat daarbij een damp ontstaan, die volkomen identiek is met dien van gewone phosphorus. Laat men dien damp verdichten, dan ontstaat daar uit naar omstandigheden vaste gele of roode phosphorus; bij hooge temperatuur ontstaat zoo voornamelijk vaste roode phosphorus, bij lagen warmtegraad en snelle afkoeling voornamelijk gele. Bij verhitting in gesloten buizen gaat de gele vloeibare phosphorus

Dampdrukking van de vloeibare phosphorus.				Dampdrukking van de roode phosphorus.	
t graden	p c.m.	t graden	p atm.	t graden	p atm.
165	12	360	3.2	360	0.1
180	20.4	440	7.5	440	1.75
200	26.6	494	18.0	487	6.8
219	35.9	503	21.9	510	10.8
230	51.4	511	26.2	531	16.0
290	76.0			550	31.0
				577	56.0

in roode over. De omzetting begint bij 200° en geschiedt snel bij 300° .

In het groot wordt roode phosphorus bereid door de gele in nage-

noeg geheel gesloten ketels tot 260° te verhitten. TROOST en HAUTEFEUILLE hebben zich vooral bezig gehouden met het bepalen der verschillen tusschen gele en roode phosphorus. Zij bepaalden o.a. wat zij de drukking van den damp van gele en de omzettingsdrukking van de roode phosphorus noemden, wat prof. BAKHUIS ROOZEBOOM echter als de dampdrukkingen van vloeibare phosphorus en van de roode deed kennen. De uitkomsten zijn in het vorenstaande tabelletje samengevat.

Het tabelletje spreekt voor zich zelf. Het geeft het zeer groote verschil aan, dat de drukking van de gele en de roode phosphorus bij dezelfde temperaturen vertoont, wat wel een der meest belangwekkende onder de genoemde verschijnselen van de phosphorus is.

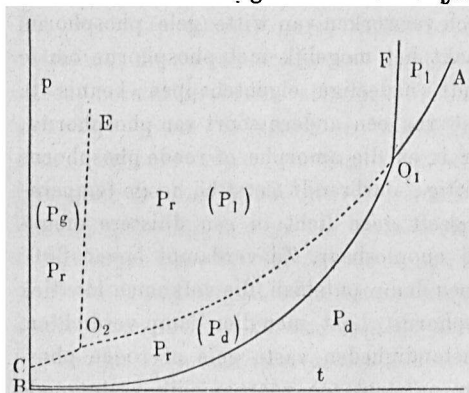


Fig. 4.

De opvatting van prof. BAKHUIS ROOZEBOOM geeft rekenschap van al de genoemde feiten, die bij de phosphorus waargenomen zijn. In het bijgaande diagram stellen de lijnen O_2O_1 en BO_1 resp. de drukkingen van den damp van vloeibare phosphorus en van roode voor. De gestippelde lijn O_2O_1 behoort tot het metastabiele gebied.

In 1887 sprak prof. BAKHUIS ROOZEBOOM de meening uit, dat men bij de phosphorus te doen had met een niet omkeerbare omzetting tusschen de vloeibare phosphorus en de roode modificatie in tegenwoordigheid en gedeeltelijk met medewerking van den damp. Op allerlei wijzen had men aanknoopingspunten gezocht voor de verklaring van het gedrag van de phosphorus bij verschillende temperaturen en drukkingen. Genoemd denkbeeld van prof. BAKHUIS ROOZEBOOM was geheel nieuw. Volgens den hoogleeraar is dus de lijn O_2O_1 die van phosphorus in den toestand van oversmelting. De voortzetting van die lijn, O_1A , vormt een stabiel gedeelte; het is de smeltingslijn van roode phosphorus, waarvan het smeltpunt bij O_1 gelegen is, die zich aldus bij het metastabiele gedeelte aansluit. Het punt O_1 ligt volgens een bepaling van CHAPMAN bij omstreeks 630° . Wij zijn daar dus in het gebied van de hooge drukkingen.

Bij de omzetting van de ééne modificatie in de andere hebben wij op een belangrijken factor te letten, n.l. op de snelheid, waar-

mede zij plaats vindt. Roode phosphorus verdamp, zooals wij reeds mededeelden, zeer langzaam; zoodat het langen tijd duurt, voordat zij in evenwicht met haar damp gekomen is. Omgekeerd gaat de omzetting van gasvormige phosphorus en ook van vloeibare in roode zeer langzaam. Er moet daarbij veel plaats vinden, omdat de roode phosphorus waarschijnlijk een polymeer is van de gele, zoodat zich bij de omzetting in den éénen zin of den anderen moleculen moeten splitsen of vereenigen. Waarschijnlijk bestaat er daarentegen weinig verschil tusschen de moleculen van gele phosphorus en van phosphordamp en worden beide voorgesteld door de formule P_4 , zoodat hier geen verandering van de samenstelling der moleculen met de omzetting gepaard gaat, waardoor de laatste aan snelheid wint. Zoo wordt het begrijpelijk, dat gesmolten phosphorus bij eenigszins snelle afkoeling geen tijd heeft om over te gaan in vaste roode en dus, terwijl de temperatuur daalt, vloeibaar blijft. Bij snelle afkoeling onder 260° van sterk verhitte vloeibare phosphorus verkrijgt men nagenoeg alles in den vorm van gele phosphorus. Bij langzame afkoeling daarentegen van phosphorus, die in een gesloten vat sterk verhit is, verdicht zich deze nagenoeg geheel tot roode. Dit geldt ook voor den damp. Zooals gezegd is, verdicht deze zich zoowel in den vorm van gele als van roode phosphorus, wat een juiste opvatting van den stand van zaken steeds belette. Men meende met verschillende soorten van damp te doen te hebben; totdat prof. BAKHUIS ROOZEBOOM in het licht stelde, dat er maar één damp is, die zich naar omstandigheden tot roode phosphorus of tot gele kan verdichten.

Zoo vindt men ook voor zwavel een verschillend smeltpunt, n.l. 114.5° en 120° , naarmate men snel of langzaam verwarmt. In het eerste geval heeft men de rhombische zwavel gesmolten, voordat zij in monokline is omgezet. Men heeft dan het metastabiele punt O_3 (zie fig. 3) bereikt. In het tweede geval geschiedde eerst de omzetting en daarna smolt de monoklinische zwavel.

Door snelle afkoeling van phosphordamp komt men dus terstond in het gebied, waar de condensatie tot roode phosphorus geen meetbare snelheid bezit, waar echter nog gemakkelijk verdichting tot de metastabiele vloeibare phosphorus kan plaats vinden.

Wordt de afkoeling van de vloeibare phosphorus tot 44° voortgezet, dan heeft er afzetting van vaste gele phosphorus plaats. Wij zijn dan bij het punt O_2 gekomen. Dit is dus een tripelpunt, waarin metastabiele vaste en vloeibare phosphorus met den damp in even-

wicht zijn. De smeltingslijn O_3E van deze phosphorus is door TAMMANN bepaald, evenals die van de roode phosphorus O_1F . Uit de gegevens van de volume-verandering bij het smelten kan men op de bekende wijze opmaken, dat beide lijnen zwak rechts loopen.

Wij hebben dus voor de gasphase het gebied onder de lijnen BO_1 en O_1A , voor de vloeibare dat tusschen FO_1 en O_1A , voor de roode phosphorus dat boven BO_1 en links van O_1F . Het laatste gebied wordt dan, als de roode modificatie niet optreedt, vervangen door het metastabiele gebied van de gele vaste phosphorus (CO_2E), van de vloeibare (EO_2O_1F) en van den damp (CO_2O_1B). Ziedaar de opvatting van prof. BAKHUIS BOOZEBOOM, waardoor op afdoende wijze alles verklaard wordt wat phosphorus bij verschillende drukkingen en temperaturen te aanschouwen geeft. De stabiele vorm is dus de roode. De omzetting geschiedt slechts in één richting, van de gele naar de roode en onder warmte-ontwikkeling. Het grootste gedeelte der waargenomen verschijnselen heeft plaats op het metastabiele gebied.

Zoo werd ook hier, waar tot nog toe elke poging tot verklaring schipbreuk leed, de phasenleer in zulke bekwame handen het middel om de gezochte eenheid en samenhang te vinden.

Het merkwaardigste van alle chemische elementen, dat met zijn verbindingen de geheele organische chemie vormt, is wel de koolstof. Merkwaardig is het ook uit het oogpunt der allotropie. Het is een algemeen bekend feit, dat lampezwart, graphiet en diamant een en dezelfde stof zijn in verschillende toestanden. Wat scheikundig niet meer is dan een verschil in energie, dat is economisch een verschil van de grootste beteekenis. Zwartzel is een eenvoudige verfstof, groote diamanten schitteren slechts in de sieraden van de vorsten en grooten der aarde. Al hebben Indië en vooral Zuid-Afrika diamanten allengs in grooter aantal en van aanzienlijker grootte opgeleverd, kostbaar zijn zij gebleven in hooge mate en de transformatie van amorphe koolstof in diamant bleef een van de vurigste wenschen. Het is bekend, dat diamant gekristalliseerde koolstof is en wel in den vorm van den diamantöëder van het regelmatige stelsel; waarvan de oppervlakte, als alle vlakken ontwikkeld zijn, met niet minder dan 48 vlakjes blinkt en schittert.

De mare, dat MOISSAN uit gewone koolstof diamant gemaakt had, ging nog niet zoo lang geleden van mond tot mond en bleek waarheid te bevatten al waren de verkregen edelsteenen niet grooter dan 3 à 4 millimeter. MOISSAN had koolstof opgelost in het eenige oplosmiddel, dat wij er voor kennen, een gesmolten metaal en wel ijzer.

Daardoor werd het kristallisatie-punt van de opgeloste koolstof aanmerkelijk verlaagd. Door een kunstgreep wist hij de laatste onder zeer hooge drukking te laten uitkristalliseeren en toen bleek een gedeelte der afgezette stof diamantjes te zijn, die wat glans en hardheid betroffen in geen enkel opzicht voor de natuurlijke steenen behoeften onder te doen. Het bleef echter bij die eerste goed geslaagde proef, die meer het gevolg was van een gelukkigen greep en van vaardigheid op experimenteel gebied, dan de verwezenlijking van goed overdachte beschouwingen van algemeenen aard.

Kan, vraagt men onwillekeurig, de phasenleer, die zooveel licht verspreide op het gebied der allotropie, ook hier niet aanwijzingen geven, die er toe leiden kunnen, om volgens vaste regels diamanten

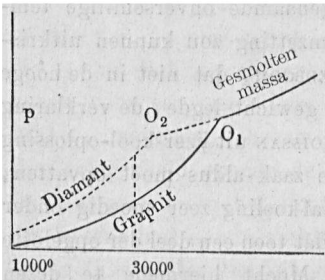


Fig. 5.

te maken? Zij zal ons voor dat doel moeten brengen in het gebied van de hooge drukkingen en de hooge temperaturen, maar daar hebben wij in den laatsten tijd wel den weg leeren vinden.

Het boek van prof. BAKHUIS ROOZEBOOM geeft het antwoord op onze vraag. Wel geeft het geen voorschrift voor de bereiding van diamanten. Maar het geeft een nieuwe beschouwing over het onder-

werp in het kader der phasenleer, geheel afwijkend van die, welke tot nu toe aan de orde waren. Volgens MOISSAN gaat diamant bij omstreeks 3000° in graphiet over, waaruit prof. BAKHUIS ROOZEBOOM afleidt, dat de laatste bij hooge temperaturen de stabiele vorm der koolstof schijnt te zijn. Ook bij 1000° acht de hoogleeraar graphiet nog de meest stabiele vorm en bij die temperatuur heeft de omzetting plaats, als de koolstof in ijzer is opgelost. Uit het feit, dat de verbrandingswarmte van diamant en graphiet bij 18° resp. 94.3 en 94.8 cal. bedraagt, leidt de hoogleeraar af, dat de omzetting van diamant in graphiet met opslorping van warmte — en wel van 0.5 cal. — moet gepaard gaan, terwijl de omzetting van zwavel en phosphor in de stabiele modificaties warmte doet ontstaan. Waarschijnlijk is dus boven 1000° diamant metastabiel en zet hij zich daar om in graphiet. Een punt, waarbij graphiet zich omzet in diamant zou dus bij lagere temperaturen gezocht moeten worden. Ongelukkig zijn beneden 1000° de omzettingssnelheid in beide richtingen en de dampspanning bijna nul. Daar gebeurt dus niets. Hadden wij nu een

oplosmiddel, waarin koolstof beneden 1000° opgenomen werd, dan kon het smelt- of kristalliseerpunt verlaagd worden.

Wij moeten dus naar de hoogere temperaturen terug. In het diagram, dat prof. BAKHUIS ROOZEBOOM ontwierp, (zie fig. 5), stelt de doorgetrokken lijn de damspanning van graphiet en de gestippelde tot O_2 die van diamant voor. Het punt O_2 is het smeltpunt van diamant, O_1 dat van graphiet.

Deze punten liggen bij hooge drukkingen en hooge temperaturen en daarbij is de snelheid van omzetting van diamant in graphiet vrij groot. Langs dezen weg, zegt prof. BAKHUIS ROOZEBOOM, zullen wij dus wel nooit diamant kunnen verkrijgen.

Verlaging van het smeltpunt door een oplosmiddel is dus noodzakelijk en gaat wellicht tot bij de zoogenaamde onverschillige temperatuur, waarbij dus diamant zonder omzetting zou kunnen uitkristalliseeren. Nu meent prof. BAKHUIS ROOZEBOOM, dat niet in de hooge drukking, waarop men tot nu toe al het gewicht legde, de verklaring moet gezocht worden van het feit, dat MOISSAN uit ijzer-kool-oplossing diamantjes verkreeg; dat men veeleer de zaak aldus moet opvatten, dat MOISSAN de oplossing door de snelle afkoeling zeer spoedig onder de onverschillige temperatuur bracht en dat toen een deel der opgeloste koolstof als diamant uitkristalliseerde. Mocht hiermede te dezen opzichte het laatste woord nog niet gesproken zijn, toch is het duidelijk, dat de phasenleer weder een verrassend licht werpt over de verschijnselen, die de koolstof bij hooge temperatuur en drukkingen vertoont. Mocht zij niet terstond het recept geven voor het maken van diamanten, zij geeft ongetwijfeld belangrijke aanwijzingen omtrent de richting, waarin de algemeene oplossing van het vraagstuk beproefd moet worden.

Het water, de zwavel de phosphorus, de koolstof hebben ons gelegenheid gegeven, om uit het werk van prof. BAKHUIS ROOZEBOOM typen van de verschillende stelsels te ontleenen, die zich bij het evenwicht met één componenten kunnen voordoen. De lezer heeft er voldoende de groote beteekenis der phasenleer door kunnen leeren kennen en zal nu het werk zelf van den hoogleeraar ter hand nemen. Een differentiaal-vergelijking hier en daar behoeft niemand af te schrikken. Het boek is geschreven met de helderheid en het meesterschap over vorm en inhoud, welke het kenmerk zijn van schrijvers, die mededeelen wat zij zelf gewrocht en doorleefd hebben.

Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM noemt zelf BANCROFT en zijn school. Het is echter geen Nederlandsche partijdigheid, als wij — met het oog op de be-

trouwbaarheid, den omvang en de beteekenis van den op het gebied der phasenleer verrichten arbeid — boven de Amerikaansche school de Nederlandsche plaatsen met prof. BAKHUIS ROOZEBOOM als voorganger en leider.

Moge de hoogleeraar spoedig in de volgende afleveringen van zijn »Phasenlehre» zijn arbeid in zijn geheelen omvang leeren kennen, zoodat de ééne componenten, die nu aan de orde kwam, niet lang op zich zelf blijft staan. Niemand heeft beter dan hij de beteekenis der phasenleer uiteengezet en de toekomst, die haar wacht. Nog onlangs geschiedde dit in de voordracht, die prof. BAKHUIS ROOZEBOOM op het congres der Duitsche natuurkundigen en artsen te Aken hield. Daarin wees hij op de belangrijke onderzoekingen van ROBERTS-AUSTEN betreffende staal- en ijzer-oplossingen van koolstof in ijzer, die hij met behulp van de phasenleer in de hoofdzaken had kunnen verklaren en die — nu het stelsel kool-ijzer goed begrepen is — den weg zullen banen voor een vruchtbare beschouwing van de stelsels van ijzer met nikkel, mangaan, chroom en andere staalvormende elementen. Bij die gelegenheid opende de hoogleeraar ook een vergezicht op geologisch gebied; in het licht stellend, dat de groote vraagstukken in die wetenschap — de verklaring van de vorming van graniet, basalt en soortgelijke gesteenten uit gloeiend vloeibare massa's — van de phasenleer verwacht moet worden; al zal er nog wel een eeuw voorbij moeten gaan, voordat er van het oplossen van zulke vraagstukken ernstig sprake kan zijn.

»Wir rufen», zoo sprak de hoogleeraar, »also mit Vertrauen alle, die wollen, zu Mitarbeitern auf, denn die neue Arbeitsrichtung verspricht nicht allein schöne Resultate, sondern bietet auch für die Arbeiter ein erhabenes Vergnügen. Wir sehen hier die unabsehbare Verschiedenheit der Stoffe auf einander wirken nach allgemeinen und einfachen Principien. Von jeder Klasse der Gleichgewichtsercheinungen steht der Haupttypus fest, wie sehr auch die Lage und Ausgedehntheit der Teile wechseln mögen».

In de eerste aflevering der Phasenlehre, die reeds verscheen, kunnen wij reeds veel van dit alles bevestigd vinden in de bijzonderheden. De volgende, die de stelsels van 2 en meer componenten zullen behandelen, zullen te dezen opzichte nog veel belangwekkender zijn. Moge de hoogleeraar spoedig niet meer schrijven kunnen: «die Phasenlehre ist aber vielfach noch eine unbekante».