

DE PHASENLEER. STELSELS MET TWEE COMPONENTEN.

DOOR

Dr. J. E. ENKLAAR.

Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre von Dr. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Prof. a/d Universiteit v. Amsterdam, 2tes Heft. Systeme aus zwei Componenten. 1ster TEIL. Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG & Sohn.

Het standaardwerk, dat prof. BAKHUIS ROOZEBOOM bezig is te schrijven, is voor eenigen tijd weder een stap tot de voltooiing genaderd. Een vrij lijvig boekdeel is verschenen — het erster Teil van het zweites Heft — waarin het eerste gedeelte van de stelsels met twee componenten behandeld wordt. Schrijver dezès besprak het »erstes Heft” in dit tijdschrift.¹⁾ Hij wenscht de aandacht der lezers nu bij den inhoud van het »zweites Heft” te bepalen. Te dien einde wil hij uit den rijken inhoud een greep doen, die later wellicht door een tweeden gevolgd zal worden.

Tot goed begrip van de zaak ga een korte recapitulatie vooraf. Een stofmassa, in al haar deelen homogeen van samenstelling en eigenschappen en gelijk van temperatuur en drukking heet een *phase*. Het geringste aantal bestanddeelen, waaruit men haar kan opbouwen, heet het aantal der *componenten*. Water is een phase met één component, een zoutoplossing is er een met twee componenten. Zulk een phase kan slechts onder bepaalde omstandigheden blijven bestaan.

Verhoogt men de temperatuur van water, dan kan het geheel overgaan in damp (een andere phase); verlaagt men de temperatuur, dan kan het geheel ijs worden. Elke bepaalde phase heeft haar bestaansvoorwaarden. De toestand van »ijs” b.v. vereischt een combinatie van bepaalde temperaturen en drukkingen.

Het is gemakkelijk in te zien, dat de bestaansvoorwaarden van een samenstel van meer dan één phase meer beperkt zijn. Bij een temperatuur van $-2^{\circ},5$ en een drukking van 1 atmosfeer kan ijs op zich zelf bestaan, doch een combinatie van ijs en water als zoodanig niet; het gaat geheel in ijs over. Bij combinaties van temperaturen en drukkingen van $-2^{\circ},5$ en 336 atmosf., -5° en 615 atmosf. en $-7^{\circ},5$

¹ *Album der Natur*, Jrg. 1902 blz. 193—213 en 221—237.

en 890 atmosf. blijven ijs en water, met elkander in aanraking, onveranderd. Bepaalde combinaties zijn dus noodig, om de bestaansvoorwaarden van beide vereenigde fasen te verzekeren. Een groot aantal combinaties blijft echter nog mogelijk.

Is er slechts één component, dan is de zaak betrekkelijk eenvoudig; zijn er echter meer, zooals bij een zoutoplossing — zout en water — dan is het aantal mogelijke gevallen van coëxistentie (bestaan in aanraking met elkander) van verschillende fasen reeds zoo groot, dat een dik boek als het zweites Heft van het werk van PROF. ROOZEBOOM noodig is, om ze nog slechts ten deele aan te geven en te behandelen. Is het aantal componenten nog grooter, dan wordt het getal combinaties verbijsterend groot en dan is de wetenschap nog slechts in bijzondere gevallen in staat, om de voorwaarden van coëxistentie eenigszins algemeen aan te geven en te formuleeren.

Studies van onderdeelen ontbraken op dit gebied niet. Hier zij in de eerste plaats de naam genoemd van onzen landgenoot prof. v. D. WAALS. Met behulp van de naar hem genoemde wet heeft hij eerst voor gassen, daarna ook voor vloeistoffen veel licht verspreid over de toestanden, waarin zij bij bepaalde temperaturen onder verschillende drukkingen verkeerden. Zijn wet betreffende de overeenkomstige toestanden der stof is niet het minst merkwaardige, dat zijn onderzoek opleverde. Dit alles betrof nog het eenvoudigste geval, dat van een enkele stof, één component, in haar verschillende toestandsveranderingen. Met de studie der *binair mengsels* heeft prof. v. D. WAALS het meer samengestelde gebied van de fasen met twee componenten betreden. Ook daar was zijn arbeid vruchtbaar. Waar prof. BAKHUIS ROOZEBOOM de stelsels van twee componenten behandelt, moet hij dan ook voortdurend melding maken van de uitkomsten door prof. v. D. WAALS verkregen. Wij hebben hier een uitnemend voorbeeld van samenwerking van wetenschappelijke arbeiders op verschillend gebied, — het physische en het chemische — die dezelfde vraagstukken van verschillende zijden en met verschillende methoden aanvatten. Als dan het onderzoek in handen is van mannen als BAKHUIS ROOZEBOOM en v. D. WAALS, kan men groote dingen verwachten. Op de meest algemeene en breede wijze is het verbijsterende vraagstuk van de coëxisterende toestanden der stof, dat een belangrijk gedeelte van den inhoud van natuur en scheikunde omvat, opgezet en behandeld door de *phasenleer*, waaraan de namen van GIBBS en BAKHUIS ROOZEBOOM voor altijd verbonden zijn. De phasenregel, elders ¹⁾ door schrijver dezes

¹⁾ T. a. p. in dit Tijdschrift.

meer uitvoerig besproken, bracht orde en regelmaat in den chaos en liet met behulp der thermodynamica voor het eerst een algemeene wetenschappelijke behandeling er van toe. De phasenregel spreekt een betrekking uit tusschen het aantal der bij het evenwicht coëxistee-rende phasen der componenten en der omstandigheden van temperatuur en drukking. Omstandigheden, die men veranderen kan zonder het evenwicht te verstoren, noemt zij *vrijheidsgraden*. Het zijn dus de veranderlijke grootheden bij een in evenwicht verkeerend stelsel, de »variabelen» tegenover de »constanten». Want — het zij met nadruk op den voorgrond gesteld — de phasenleer heeft alleen betrekking op *het omkeerbare evenwicht* van met elkander in aanraking zijnde phasen. Heeft een stelsel nu n componenten en bestaat het uit r phasen, dan is het aantal der vrijheidsgraden er van $n + 2 - r$. Ziedaar den korten inhoud van den phasenregel. Een stelsel van ijs, water en damp heeft één component en drie phasen en bezit dus $1 + 2 - 3 = 0$ vrijheidsgraden; d. w. z. al de grootheden, die den toestand van het stelsel bepalen, zijn constanten. Elke verandering bij een er van verstoort het bestaande evenwicht en vervangt het door een ander. Laat men de drukking toenemen, dan wordt de damp verdicht en het stelsel ijs+water+damp gaat over in dat van ijs+water. Verhoogt men de temperatuur, dan verdwijnt het ijs en verkrijgt men het stelsel water+damp. Alleen bij de *constante* temperatuur van omstreeks 0° en de *constante* drukking van 4.6 m.m. van den damp kan het stelsel ijs+water+damp in onderling evenwicht bestaan. Het stelsel ijs+water heeft $n + 2 - r = 1 + 2 - 2 = 1$ vrijheidsgraad, één variabele. Het is bekend, dat drukking het vriespunt van water verlaagt; m. a. w. bij verschillende drukkingen kan er evenwicht bestaan tusschen ijs en water. Het stelsel water+damp heeft eveneens $n + 2 - r = 1 + 2 - 2 = 1$ vrijheidsgraad. Water kan bij verschillende temperaturen in evenwicht zijn met zijn damp. Men noemt zulke stelsels *monovariant* tegenover de bovengenoemde *nonvariante*, waar slechts constanten den toestand bepalen. Het stelsel ijs of water of waterdamp is *divariant*. Het heeft $n + 2 - r = 1 + 2 - 1 = 2$ vrijheidsgraden. Hier zijn dus twee variabelen. Water b.v. kan bestaan bij verschillende temperaturen en drukkingen; ijs en damp eveneens. In dit geval met *twee* variabelen kan dus naar een betrekking tusschen deze veranderlijke grootheden gezocht worden, die bij elk evenwicht den toestand beheerschen. Men kan b.v. vragen: volgens welke wet verandert de spanning van waterdamp, in evenwicht met water, met de temperatuur; of hoe verandert het smeltpunt van ijs met de drukking.

Had prof. BAKHUIS ROOZEBOOM in het 1^{tes} Heft van het 1^{ste} Teil van zijn boek het eenvoudigste geval van één component behandeld, in het 2^{tes} Heft van het 1^{ste} Teil zijn de stelsels met twee componenten aan de orde. Is het eerste geval betrekkelijk eenvoudig, het tweede is reeds vrij samengesteld. In het 2^{tes} Heft wordt het dan ook nog slechts ten deele behandeld. Nemen wij tot toelichting er van terstond een concreet voorbeeld. Laten de componenten water en keukenzout een stelsel vormen. Als vast zout in aanraking is met zijn verzadigde oplossing hebben wij $n + 2 - r = 2 + 2 - 2 = 2$ vrijheidsgraden. Bij verschillende temperaturen en drukkingen kan dus zulk een oplossing in evenwicht met het vaste zout bestaan. Hier springt dus weder het vraagstuk in het oog van de constante betrekking der twee variabelen; m. a. w. van de verandering der oplosbaarheid van het zout met de temperatuur en met de drukking. *Het stelsel is divariant.*

Nemen wij alleen de fasen oplossing en damp, dan is het aantal vrijheidsgraden weder $n + 2 - r = 2 + 2 - 2 = 2$. Bij verschillende temperaturen en drukkingen kan de zoutoplossing met haar damp in evenwicht zijn. Een nieuw vraagstuk vindt hier zijn juiste plaats. Hoe verandert de spanning van den damp bij het evenwicht met de concentratie der zoutoplossing? Weder is het stelsel divariant.

Een derde divariant stelsel zou zijn het vaste zout in evenwicht met zijn damp en dan zou de verandering der dampspanning met de temperatuur aan de orde zijn. Voor een stof zoo weinig vluchtig als keukenzout zou van zulk een vraagstuk alleen voor zeer hooge temperaturen sprake kunnen zijn.

Reeds terstond vestigen wij de aandacht op de uitnemend logische wijze, waarop de phasenleer de onderhavige materie ordent; hoe zij gemakkelijk en helder laat overzien de verschillende combinaties en toestanden, die zich kunnen voordoen en de vraagstukken, die er uit voortvloeien. Zulk een scherpe ordening en formuleering van de toestanden en de vraagstukken is reeds het halve werk. Menig vraagstuk is langen tijd onopgelost gebleven, omdat het niet goed gesteld was.

In het bovenstaande zijn de combinaties, die een divariant stelsel opleveren, nog niet uitgeput. Wij hadden het evenwicht tusschen een vloeibare en een vaste fase, tusschen een vloeibare en een gasvormige en tusschen een vaste en een gasvormige. Vele vaste stoffen kunnen zonder verandering van samenstelling van toestand veranderen; wij herinneren aan de verschillende allotropische toestanden,

aan zouten, die kristalwater opnemen, enz. De laatste zijn in den zin der phasenleer uit dezelfde bestanddeelen opgebouwd als het geheele stelsel en dus uit dit oogpunt van dezelfde samenstelling. In dit geval kan er een nieuw evenwicht bestaan, n.l. vaste stof + vaste stof. Hiertoe behooren de verschillende gevallen van polymorphie en de belangwekkende vaste mengsels (mengkristallen).

Ook een evenwicht tusschen twee vloeibare fasen kan voorkomen. De moleculen van een opgeloste stof kunnen o.a. in een oplosmiddel door dissociatie, associatie, enz. in zulk een verschillenden toestand verkeeren, dat zij twee verschillende fasen vormen en tevens omkeerbaar in elkander overgaan. Gassen daarentegen vermengen zich en kunnen nooit meer dan één enkele phase uitmaken.

Vatten wij het gezegde omtrent de divariante stelsels met 2 componenten samen, dan blijken er 5 verschillende combinaties van fasen mogelijk te zijn en wel *vast + vast*, *vast + vloeistof*, *vast + gas*, *vloeistof + vloeistof* en *vloeistof + gas*, terwijl in elk geval een wet gezocht moet worden uitdrukkende de konstante betrekking tusschen twee veranderlijke grootheden. Waarlijk alleen uit een oogpunt van systematiek, van het samenstellen der mogelijke gevallen en van de vraagstukken, die zich kunnen voordoen, is de phasenleer reeds van groote beteekenis.

Keeren wij tot ons voorbeeld keukenzout en water terug. Nemen wij zout, oplossing en damp, allen met elkander in evenwicht. Het stelsel heeft nu $n + 2 - r = 2 + 2 - 3 = 1$ vrijheidsgraad. Van het zoeken van een betrekking tusschen twee variabelen kan hier geen sprake zijn, want er is er slechts één. *Het stelsel is monovariant.*

Voor de variabele kan men nemen de temperatuur of de drukking. M. a. w. bij constante drukking kan er evenwicht bestaan tusschen vast zout, oplossing en haar damp bij verschillende temperaturen en bij constante temperatuur bij verschillende drukkingen. Het is een bekend feit, dat verzadigde oplossingen van het zout van verschillende concentratie bij verschillende temperaturen een damp kunnen geven van dezelfde spanning. Ook zal men dampen van verschillende spanning verkrijgen door verzadigde oplossingen van het zout van verschillende concentratie dezelfde temperatuur te geven.

Ook hier is het aantal combinaties van fasen, die mogelijk zijn, nauwkeurig te bepalen. Men kan verkrijgen de volgende stelsels: *vast + vast + vast*; *vast + vast + vloeistof*; *vast + vast + gas*; *vast + vloeistof + gas*; *vast + vloeistof + vloeistof* en *vloeistof + vloeistof + gas*; dus niet minder dan 6 phasencomplexen. Bij het stelsel keukenzout + water zijn al deze

mogelijkheden niet te verwezenlijken, zoodat hier, wat veel het geval is, het aantal werkelijkheden kleiner is dan het aantal mogelijkheden.

Koelt men een oplossing van keukenzout in water steeds af, dan komt er een oogenblik, waarop zij befrist. Bij de vaste phase keukenzout komt nu nog de vaste phase ijs. De temperatuur, waarop dit geschiedt, heet de *kryohydratische*. Bij legeringen spreekt men van het *eutektische punt*. Is die temperatuur bereikt, dan wordt het geheele mengsel als zoodanig vast en gedraagt zich dus als een elementaire stof, die een bepaald smeltpunt vertoont. *Het stelsel is nu nonvariant*. Het aantal vrijheidsgraden is $n + 2 - r = 2 + 2 - 4 = 0$. Er zijn twee vaste phasen, een vloeibare en een gasvormige, met elkander in evenwicht. Er is geen enkele veranderlijke grootheid, die den toestand van het stelsel mede bepaalt. Hier zijn enkel constanten; d.w.z. alleen bij één bepaalde temperatuur en een bepaalde drukking kan het stelsel zout + ijs + oplossing + damp in evenwicht bestaan. In het onderhavige geval geschiedt dit bij een temperatuur van $- 22^{\circ}$ en de corresponderende dampspanning.

Alleen bij $- 22^{\circ}$ kunnen ijs, keukenzout, zoutoplossing en damp in evenwicht met elkander in aanraking bestaan. Dit is ook de laagste temperatuur, die met ijs en zout als koudmakend mengsel te verkrijgen is.

Al deze gevallen kunnen langs graphischen weg aanschouwelijk gemaakt worden, waarvop dan ook in ruime mate door prof. BAKHUIS ROOZEBOOM gebruik gemaakt wordt. Op een X as zet men de samenstelling van het mengsel af, op een Y as de temperatuur of de drukking, als men met divariante stelsels te doen heeft. Men verkrijgt dan de zoogenaamde p X en t X krommen, die de betrekking tusschen de twee variabelen in beeld brengen. De graphische voorstelling van de monovariante stelsels vereischt een X, Y en Z as, die men loodrecht op elkander plaatst. Op de X, Y en Z as worden dan resp. de samenstelling, de temperatuur en de drukking uitgemeten. Men verkrijgt dan niet een lijn maar een gebogen vlak, waarvan elk punt een corresponderende samenstelling, temperatuur en drukking aangeeft. Zulke vlakken vertoonen dan tal van merkwaardige punten en doorsneden, die haar bijzondere physische beteekenis in het phasenstelsel hebben.

Met het in het voorafgaande gezegde kan men nu gemakkelijk een overzicht verkrijgen van den inhoud van het besproken boekdeel. Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM ontwikkelt eerst het aantal gevallen van evenwicht, dat zich bij stelsels van 2 componenten kan voordoen,

om daarna elk der mogelijke fasencomplexen afzonderlijk te bespreken en de vraagstukken te behandelen, die er zich van zelf aan vast knoopen. Bij het eerste gedeelte van dien arbeid — het vraagstuk in zijn algemeenheid — stonden wij meer uitvoerig stil. Bij het tweede — de behandeling der verschillende combinaties van fasen — kunnen wij uit den aard der zaak den hoogleeraar niet op den voet volgen. Hier doen wij een greep en bepalen ons voor dit opstel tot *het divariante stelsel vloeibaar+gasvormig met twee componenten*, om ook daar nog uitermate kort in de behandeling te zijn.

Bij de bepaling van den toestand van dit stelsel komen twee variabelen in aanmerking, de drukking en de temperatuur. De vraag komt aan de orde, hoe beiden met de samenstelling van het mengsel veranderen; op het construeeren en bestudeeren van p X en t X lijnen komt het aan. Hier heeft prof. v. D. WAALS met behulp van de Gibb'sche functie der vrije energie een theorie der binaire mengsels gegeven, die schier alles omvat, wat men van het onderwerp wil weten: het gedrag van zulke mengsels bij alle mengingsverhoudingen der componenten, bij alle drukkingen en temperaturen, ook bij de kritische. Hij drukt ten slotte alle eigenschappen in de specifieke constanten van aantrekking en dimensie der moleculen uit; dus in grootheden, die een physische beteekenis hebben.

Het genoemde stelsel is niet alleen van theoretische maar ook van praktische beteekenis. Het distilleeren is een van de meest bekende en meest gebruikelijke bewerkingen op laboratorium en fabriek. Een mengsel van twee vloeistoffen geeft in het algemeen een damp van een samenstelling, verschillend van die der vloeistof. Daarom is de distillatie een der doeltreffendste middelen, om zulk een mengsel in zijn bestanddeelen zooveel mogelijk te scheiden. De praktijk heeft hier reeds veel te danken aan beschouwingen als die van BAKHUIS ROOZEBOOM en v. D. WAALS.

Het binaire mengsel van vloeistoffen alcohol en water is wel een van de meest bekende. Zulk een mengsel, door gisting van een suikerhoudende vloeistof verkregen, wordt in de branderijen aan distillatie onderworpen, om den moutwijn te verkrijgen. De eerste distillatie levert een vocht op, dat ruw-nat heet en ruim 10 pct. alcohol bevat en laat in den koperen ketel een vloeibare rest achter, die geen alcohol meer bevat. Een distillatie van het ruw-nat geeft het enkel-nat met omstreeks 22 pct. alcohol en laat weder een waterige vloeistof in den ketel achter. Een derde distillatie, nu van enkel-nat, levert den moutwijn, die omstreeks 50 pct. alcohol

bevat. Wilde men het distillaat bij gedeelten opvangen en elk deel op nieuw distilleeren, dan zou men — telkens de bewerking afbrekend, als het vat nog slechts water bevatte — gemakkelijk een distillaat verkrijgen van meer dan 90 pct. alcohol. De scheiding ware op die wijze nog voort te zetten. In de praktijk geeft men er echter de voorkeur aan, dan over ongebluschte kalk te distilleeren, waardoor in eens absolute alcohol overgaat. Met de verkorte distillatie-methode van rectificatie en dephlegmatie kan men in een enkele bewerking een product van 95 pct. alcohol verkrijgen.

Zijn er gevallen, waarin door herhaalde of door gefractioneerde distillatie een binair vloeistof-mengsel volkomen in zijn bestanddeelen te scheiden is en andere, waarbij dit niet het geval is? Houdt men bij herhaalde distillatie altijd als rest de componente met het laagste kookpunt? Hoe moet men het aanleggen, om de scheiding der bestanddeelen, waar zij mogelijk is, zoo snel en volledig mogelijk tot stand te brengen? Zulke vragen stelt niet alleen de distillateur van alcoholische dranken, maar ook de fabrikant van producten, die de steenkolenteer kan opleveren en de ruwe petroleum. De laatste wordt door distillatie gesplitst in petroleum ether, naphta, petroleum voor verlichting en vulkaanolie, die resp. tusschen 45° en 70° , 75° en 150° , 150° en 230° en 230° en 400° overgaan. De steenkolenteer levert bij gefractioneerde distillatie lichte teerolie, zware carbololie en anthraaceenolie, die resp. het distillaat vormen onder 170° en tusschen 170° en 230° en 230° en 270° en boven 270° .

De practisant op het scheikundig laboratorium mag nog minder onbekend zijn met de theorie van de distillatie. En allen moeten het antwoord verkrijgen door de theoretische behandeling van het stelsel vloeistof+damp met één of meerdere componenten in het licht der phasenleer.

Het stelsel vloeistof+damp met 2 componenten heeft twee vrijheidsgraden; twee der grootheden, die zijn toestand bepalen, zijn te veranderen met behoud van het evenwicht. De vraagstukken, die zich hier ter bestudeering aanbieden, betreffen de verandering van temperatuur en van drukking met de samenstelling van het mengsel. Bepalen wij ons in hoofdzaak tot het laatste. Een wiskundige formule, de korte uitdrukking van een natuurwet, kan hier niet opgesteld worden. Het experiment moet een reeks bij dezelfde temperatuur corresponderende samenstellingen en drukken leeren kennen. Met behulp van de verkregen getallen kan men dus een graphische voorstelling ontwerpen, die den aard en den gang van het verschijnsel

in hoofdtrekken aanschouwelijk maakt. Zulk een graphische voorstelling is bijgaand diagram.

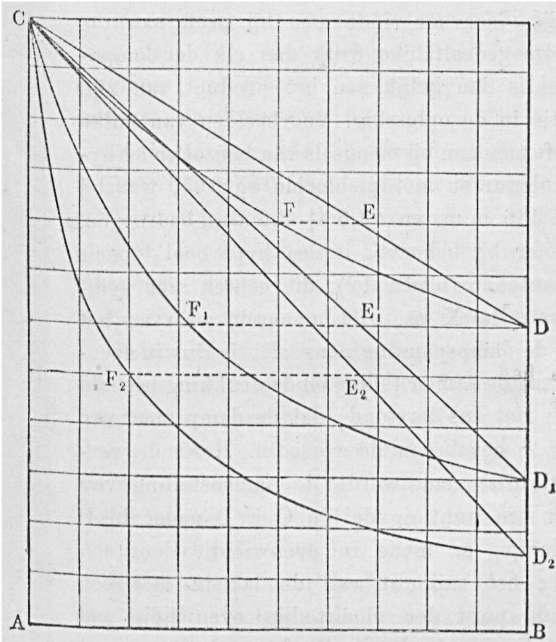


Fig. I.

Op de lijn AB (de X as) is de samenstelling van het mengsel afgezet. Men stelt de lengte der lijn $\equiv 1$ en rekent de hoeveelheid van den component A, in het mengsel aanwezig, van Bals beginpunt langs de lijn naar A. Het punt A wijst dan aan, dat het mengsel geheel uit A bestaat, het punt B, dat het geheel B is. Elk tusschen A en B op AB gelegen punt X vertegenwoordigt een mengsel van A en B met hoeveelheden van elk der componenten, die zich verhouden als X tot $1-X$, de afstanden van X tot de punten B en A. De drukkingen worden afgelezen op de

lijn AC, de IJ as. Met een punt E in het diagram correspondeeren dus een samenstelling van het mengsel, aangewezen door het voetpunt van de loodlijn, uit E op AB neergelaten en een drukking bepaald door het voetpunt van de loodlijn op AC.

Het diagram vertoont drie stelsels van lijnen CE D en CF D. De rechte lijnen CE D, CE₁ D₁ en CE₂ D₂ stellen voor de samenstelling van de vloeistofmengsels en de spanning der dampen, die er bij behooren.

De kromme lijnen CF D, CF₁ D₁ en CF₂ D₂ duiden op dezelfde wijze de samenstelling en de drukking der dampen uit. De dampen zijn verzadigd, d.i. met de vloeistoffen in evenwicht. Alle lijnen hebben betrekking op dezelfde temperatuur en zijn dus isothermen; zij worden als vloeistof- en damplijnen onderscheiden. De mengsels hebben alle dezelfde componenten A en B van een verschillende mate van vluchtigheid.

In het diagram staat nu alles geschreven wat er gebeurt, als zulke vloeistofmengsels bij constante temperatuur verdampt worden.

Beschouwen wij het bovenste stel lijnen. De vloeistoflijn CE D is recht. Dit is een bijzonder geval, dat zich voordoet, als het

mengsel zich gedraagt volgens de bekende wet van RAOULT betreffende de verlaging van den dampdruk door toevoeging van een vreemde stof. Het eenvoudige bewijs daarvoor vindt men bij prof. BAKHUIS ROOZEBOOM (zie bladz. 10). De gedeeltelijke druk van elk der componenten in het dampmengsel is dan gelijk aan het product van zijn dampdruk en zijn concentratie in de oplossing. Voorbeelden van zulke rechte lijnige vloeistoffijnen treft men aan bij mengsels van benzol en aethyleenchloride bij 50°, van koolzuur en methylchloride bij 9°.5, waarbij de drukkingen resp. 268 + 236 m.m. en 43.6 + 3.6 atm. bedroegen.

De damplijn C F D., die er bij behoort, is een hyperbool, zooals prof. BAKHUIS ROOZEBOOM aantoont (bladz. 12), die echter niet symmetrisch is ten opzichte van de X as. Het mengsel, waarvan het punt E de samenstelling en de dampspanning aangeeft, is dus in evenwicht met den damp, waarvan de samenstelling en de drukking bepaald wordt door het punt F. Men ziet dus terstond, dat de damp meer van het vluchtigste bestanddeel A bevat dan de vloeistof. Heeft de verdamping een oogenblik geduurd, dan wordt de samenstelling van de vloeistof uitgedrukt door een punt op de lijn C E D nader bij D gelegen en die van den damp, er mede in evenwicht, door een punt op de kromme CFD; het snijpunt van de laatste met een lijn door het bovengenoemde punt der vloeistoffijn evenwijdig aan de X as getrokken. En weder is uit de vloeistof een dampmengsel afgescheiden, dat rijker is aan den vluchtigsten component A dan de rest. Onderwijl daalt de totale dampspanning. Als men nu dat dampmengsel telkens verwijdert en afzonderlijk verdicht, komt men ten slotte met de rest bij het punt D. Men heeft dan het vloeistofmengsel gesplitst in een reeks fracties, die in afnemende mate telkens meer van A bevatten dan de corresponderende resten en in een fractie van den zuiveren component B. Met elk der gecondenseerde dampfracties kan men op dezelfde wijze handelen; uit elk verkrijgt men dan een weinig zuiver B en nieuwe mengsels, waarin A steeds meer de overhand verkrijgt. Met elk dier mengsels begint men dan de distillatie bij een punt van de lijn CED, dicht bij C gelegen en zoo komt men ten slotte bij C; d.i. verkrijgt men ook zuiver A. In dit geval kan dus door gefractioneerde distillatie een volledige scheiding van het mengsel in de bestanddeelen A en B verkregen worden. Het is daarvoor geen vereischte, dat de vloeistoflijn recht is. Aan welke voorwaarden zulke langs dien weg volledig splitsbare mengsels moeten voldoen zal later blijken.

Ziedaar den gang van een gefractioneerde distillatie, waarbij de

temperatuur onveranderd blijft en de dampen voortdurend weg gezogen worden, voor het geval, dat vloeistof- en damplijnen den vorm en de ligging ten opzichte van elkander hebben, die het diagram aangeeft. Bij het gewone fractioneeren stijgt de temperatuur langzaam, waardoor het geval iets samengestelder wordt, zonder evenwel de voorname bovengenoemde karaktertrekken te verliezen.

De lager liggende bij elkander behorende lijnen stellen duidelijk in het licht, dat vloeistof- en damplijn des te meer van elkander afwijken, naarmate het verschil in vluchtigheid der componenten grooter is. De punten E en F verwijderen zich des te verder van elkander, d.w.z. het verschil in samenstelling tusschen vloeistof mengsel en dampmengsel, met elkander in evenwicht, wordt grooter, de scheiding tusschen de bestanddeelen is vollediger. Hier zal men door gefractioneerde distillatie veel sneller het doel, de scheiding der componenten bereiken, voor zoover zij mogelijk is.

Een ander verloop der distillatie dan de geschetste verkrijgt men, als de drukking van de dampmengsels steeds waarden heeft, gelegen tusschen die van de drukking van de zuivere componenten. Mengsels, waarbij dit niet het geval is, gedragen zich anders.

Mengt men onder een vloeistof A een weinig van een andere B, dan wordt, volgens de wet van RAOULT, de dampdrukking van A verlaagd, tevens komt er echter de dampdrukking van B bij. Overtreft de laatste de drukvermindering, dan wordt de totale drukking door de vermenging grooter. Dit geval is voorgesteld door het diagram van fig. 2. De druklijnen vertoonen dan een maximum (E) en daarbij hebben dan vloeistof en damp dezelfde samenstelling. Zulk een geval doet zich voor bij mengsels van water en propylalkohol, van zwavelkoolstof- en aceton, van alcohol en toluol en anderen.

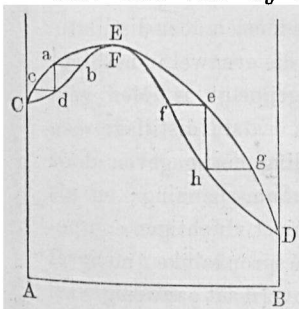


Fig. 2 .

Vor elk dier mengsels zijn de vloeistof- en damplijnen geconstrueerd. De dampen, die bij het gedeelte CE behooren, zijn klaarblijkelijk rijker aan den minst vluchtigen component B dan de vloeistof, waarmede zij in evenwicht zijn (zie de lijntjes c d en a b in de figuur). Als bij verdamping de samenstelling van de vloeistof verandert van a tot c, verandert die van den damp van b tot d.

Wat zal er gebeuren, als zulk een vloeistofmengsel, waarvan de samenstelling correspondeert met een der punten van de lijn C E, aan gefractioneerde distillatie onderworpen wordt? Van elke fractie

wordt de rest rijker aan A dan de er bij behorende damp, terwijl de laatste meer en meer nadert tot de samenstelling van het mengsel, door het punt E aangewezen, met de grootste dampspanning. Wij verkrijgen dus ten slotte weder een scheiding; maar nu in den zuiveren component A en het mengsel met de maximaal-spanning E. Gaan wij uit van een punt van het stuk van de lijn E D, die van een mengsel rijker dan de component B, dan heeft het dampmengsel ook telkens meer van A dan de vloeibare rest, die er bij blijft. De gecondenseerde damp levert dus ook hier ten slotte een mengsel van de samenstelling E met de maximaal-spanning. Als rest verkrijgt men weder een zuiveren component, maar nu B, den minst vluchtige. Uiterst merkwaardig is het, dat het vloeistofmengsel E verdampt als of het een enkele eenvoudige vloeistof was; damp en vloeistof blijven in samenstelling volkomen aan elkander gelijk. Het kookpunt zal standvastig blijven. Dit blijft zoo, totdat de laatste druppel verdampt is. Is het constant blijven van het kookpunt bij onveranderde drukking een kenmerk van een vloeistof, die slechts één bestanddeel heeft, men mag de stelling niet omkeeren. Het constant blijven van het kookpunt is nog geen bewijs, dat men niet met een mengsel maar met een enkele zuivere stof te doen heeft. Gelukkig zijn er middelen om het kookpunt de groote waarde te doen behouden, die het in de organische scheikunde heeft voor het vaststellen van de zuiverheid der stoffen.

Het einde der gefractioneerde distillatie is dus het scheiden van het oorspronkelijk mengsel in een ander, dat de samenstelling heeft, die het maximum E aangeeft en in den zuiveren component A of B. De overblijvende vloeistof kan dus het vluchtigste bestanddeel van het mengsel uitmaken. Volledige scheiding der bestanddeelen door distillatie is dus hier onmogelijk. Een vreemde uitkomst, die evenwel in het licht

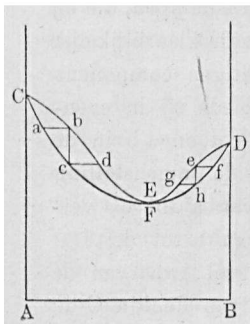


Fig. 3.

der phasenleer volkomen begrijpelijk is. Men verkrijgt dus in elk geval als laatste distillaat een mengsel van de samenstelling, aangegeven door het punt E, met de maximum-spanning; en als rest den vluchtigsten of den minst vluchtigen component, naarmate in het oorspronkelijke mengsel de eerste of de tweede in overmaat aanwezig was. Ook van deze distillatie is de geheele gang in het diagram van fig. 2 te lezen.

Nog een derde geval is mogelijk. Het mengsel kan vloeistof- en damplijnen geven met een *minimum*

dampspanning, waarbij dan weder de samenstelling van vloeistof en damp gelijk geworden is. Dit stelt het diagram van fig. 3 voor. Nemen wij een mengsel, dat behoort bij het stuk C E van de vloeistoffijn, dat dus den vluchtigsten component A in overmaat bevat. Bij het verdampen verandert de samenstelling van de vloeistof van b tot d, die van den damp van a tot c. De telkens overblijvende vloeistof nadert dus de samenstelling van het minimum E. De damp heeft, zooals de lijntjes a b en c d aanwijzen, steeds meer van den component A dan de vloeistof, die er mede in evenwicht is. Voert men dien damp dus telkens weg, dan begint men bij het opnieuw fractioneeren der gecondenseerde dampfracties er van, telkens bij een punt der vloeistoffen dichter bij C gelegen en ten slotte verkrijgt de gecondenseerde damp de samenstelling van den zuiveren component A. Hier loopt de distillatie dus uit op een scheiding van het mengsel in een der zuivere componenten en in een nieuw mengsel van de samenstelling van het minimum, dat bij het verdampen zich weder gedraagt, alsof het geen mengsel, maar een enkele niet-samengestelde vloeistof ware. Van een punt van het stuk E D der vloeistoffijn uitgaande komt men door fractioneeren tot den zuiveren component en het mengsel van het minimum. Volledige scheiding der bestanddeelen verkrijgt men ook hier dus niet. Alleen bij het eerste der drie beschouwde gevallen, waar geen mengsel zich kan vormen met een maximum- of minimum-dampspanning kan van zulk een volledige scheiding der bestanddeelen door distillatie sprake zijn.

Ziedaar een volledige theorie der distillatie van mengsels van twee vloeistoffen. De practicus op laboratorium en fabriek kan er alles in lezen, wat hij op dit gebied door distillatie kan bereiken. Aan nuttige wenken ontbreekt het niet. Uit het bovenstaande kan men afleiden, dat men des te sneller het doel der gefractioneerde distillatie bereikt — het verkrijgen van fracties, waarvan de samenstelling zooveel mogelijk verschilt — naarmate men den damp telkens in kleinere hoeveelheden wegvoert en naarmate men de vrije ruimte boven de verdampende vloeistof kleiner maakt.

Bijzonder belangwekkend is het onderzoek van de verdamping van vloeistofmengsels bij hogere temperaturen, totdat men de kritische temperatuur bereikt, waar vloeistof- en damplijnen samenvallen. Alles, wat men daarvan verlangt te weten, kan men in het boek van prof. BAKHUIS ROOZEBOOM vinden. Wij laten het ditmaal bij den greep, dien wij uit den rijken inhoud deden, de verdamping van binaire vloeistofmengsels bij constante temperatuur. De t X lijnen,

die de temperaturen aangeven, waarbij de verschillende mengsels van de componenten A en B denzelfden dampdruk bezitten, die in het boek ook uitvoerig behandeld en in diagrammen uiteengezet worden, laten wij met zooveel meer aan den lezer over. Wij merken op, dat deze lijnen zich nog meer aansluiten bij de omstandigheden, waaronder distillatie in de praktijk gewoonlijk plaats vindt.

Enkele opmerkingen vinden hier nog een plaats. Een mengsel van salpeterzuur, dat bij 86° kookt en water met het kookpunt 100° vertoont een maximaal kookpunt van 120° onder dampkringsdruk, wat overeenkomt met een minimum van dampspanning bij die temperatuur. Bij het distilleeren kan men dus niet verder komen dan tot een rest met een kookpunt van 120° , die onveranderd overdistilleert; zij bevat 68 proc. zuur. Door toevoeging van water — den component met het hoogste kookpunt — daalt het kookpunt van het mengsel weder. Men hield vroeger het mengsel van 68 pct. salpeterzuur en 32 pct. water voor een scheikundige verbinding. Het beantwoordde vrij goed aan de formule $2 \text{ H N O}_3, 3 \text{ H}_2 \text{ O}$. Thans weet men beter. De samenstelling van dit mengsel met het hoogste constante kookpunt verandert met de drukking.

Bij zoutzuur heeft men een soortgelijk verschijnsel. Het mengsel met het hoogste constante kookpunt bij een drukking van één atmosfeer 110° , ligt hier bij een gehalte van 20 pc. chloorwaterstof. Ook hier heeft men geen scheikundige verbinding. Bij een drukking van 2,3 atm. is de samenstelling van dit hoogst kokende zoutzuur 18 proc. chloorwaterstof en 82 proc. water. Is het niet merkwaardig, dat mengsels van chloorwaterstof met een kookpunt van 80° en van water met een kookpunt van $+100^{\circ}$, als regel niet koken bij een temperatuur daar tusschen gelegen (alleen zeer geconcentreerde doen dit), maar veelal bij een temperatuur boven 100° . Zeer eigenaardig is dien tengevolge het gedrag van zoutzuur (met minder dan 20 pct. H Cl) dat men distilleert. Eerst gaat een verdund zuur over, totdat de rest 20 pct. zuur bevat. Daarna distilleert het zuur onveranderd over. Gaat men uit van een zuur met meer dan 20 pct. chloorwaterstof, dan distilleert eerst een zuur over, rijker aan chloorwaterstof, en laat een waterrijker rest met hooger kookpunt achter. Weder wordt het zuur van 20 pct. bereikt en houdt de scheiding door de distillatie op.

Wij beschouwden in de diagrammen alleen de punten gelegen op de vloeistof- en damplijnen. Het spreekt van zelf, dat ook de andere punten beteekenis hebben en dat alle te zamen het gedrag aangeven van een binair vloeistofmengsel onder verschillende drukkingen. Elk

punt in de ruimte boven C E D (fig. 2 en 3) gelegen, geeft aan, dat er slechts vloeistof bestaat. De punten dier lijn correspondeeren met de vorming van den eersten damp, die in aanraking is met de vloeistof. Het gebied tusschen de lijnen C E D en C F D is dat van vloeistof in aanraking met den damp. Op de punten der lijnen C F D is juist alle vloeistof verdampt, daaronder kan slechts damp bestaan. Gaat men in verticale richting naar beneden, d.i. vermindert men de drukking bij een bepaald vloeistofmengsel in een afgesloten ruimte, dan is eerst alle vloeistof verdicht, daarna bij b (fig. 3) verschijnt de damp, bij c is alles damp geworden en blijft dit bij de verdere beweging in die richting. Beweegt men zich volgens de verticaal in opwaartsche richting, dan komen de genoemde verschijnselen in omgekeerde volgorde.

De phasenleer geeft in verband met de thermodynamica telkens zulke verrassende vergezichten op natuur- en scheikundig gebied, dat de studie er van ruimschoots den tijd en de moeite loont, die er aan besteed zijn. Voor de ouderen onder ons is het een genot feiten, die zij zoo lang zuiver empirisch hebben opgevat, onder een nieuw licht te zien, dat ze vertoont in onderling verband als deelen van een geheel van hooger orde. De meesten onzer trokken dan ook vol verwachting het nieuwe land in, door GIBBS ontdekt en voornamelijk door prof. BAKHUIS ROOZEBOOM en zijn school in cultuur gebracht. Zij hadden van de jongeren veel gehoord van de schoone vruchten, daar gekweekt, doch wilden ze met eigen oogen aanschouwen. Velen echter zijn na een heldhaftige poging de grens weder gepasseerd en keerden terug midden in het oude bekende land der scheikunde. De nieuwe waarheden waren gehuld in het kleed van ontzagwekkende formules en vergelijkingen, aan de differentiaal en integraalrekening ontleend. Men kon niet doordringen tot de kern. Prof. LORENTZ schoot te hulp en gaf een boek,¹ dat de wapens verschaftte, die men noodig had en niet meer dan die. Enkelen keerden met die hulp terug en overwonen de bezwaren. Doch niet allen.

Nu heeft het boek van prof. BAKHUIS ROOZEBOOM het groote voordeel, dat het zoo weinig mogelijk gebruik maakt van hoogere wiskunde. Het is voor alle chemici bestemd; het wil allen de blijde boodschap brengen, niet alleen aan de mathematische koppen. Daarbij is het, wat te verwachten was van een meester als prof. BAKHUIS ROOZEBOOM, geschreven met volkomen beheersching van de stof en volkomen helderheid van betoog. Niemand, die den inhoud der scheikunde kent en niet geheel vreemdeling is op wiskundig gebied, zal het na lezing onbevredigd ter zijde leggen.

Utrecht, Febr. 1905.

¹ Leerboek der differentiaal- en integraalrekening door H. A. LORENTZ.