

P1020
4046

C10021
74827

Bibliotheek TU Delft
P 1020 4046



C 217482

50.

DISSOCIATIE-EVENWICHTEN IN HET STELSEL
METAAL-ZWAVEL-ZUURSTOF. BIJDRAGE TOT
DE THEORIE DER ROOSTPROCESSEN

**DISSOCIATIE-EVENWICHTEN IN
HET STELSEL METAAL-ZWAVEL-
ZUURSTOF. BIJDRAGE TOT DE
THEORIE DER ROOSTPROCESSEN.**

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD
VAN DOCTOR IN DE TECHNISCHE WETENSCHAP
AAN DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE DELFT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
W. K. BEHRENS c. i., HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING
DER WEG- EN WATERBOUWKUNDE, VOOR DEN
SENAAT TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG DEN
11DEN MEI 1916 DES NAMIDDAGS TE 3 UUR, DOOR
FRANS GOUDRIAAN
SCHEIKUNDIG INGENIEUR, GEBOREN TE AMSTERDAM.



A. H. KRUYT — UITGEVER — AMSTERDAM — 1916

*AAN MIJN VADER EN AAN DE
NAGEDACHTENIS MIJNER MOEDER.*

Bij het voltooiën van dit proefschrift is het mij een aangename plicht een woord van dank te richten tot allen, die tot mijn vorming hebben bijgedragen.

Hierbij denk ik in de eerste plaats aan mijn ouders, wier opofferende liefde het mij mogelijk maakte, de studie aan te vangen.

Hooggeleerde REINDERS, wees er van overtuigd, dat ik diep doordrongen ben van het besef, hoe buitengewoon veel ik U te danken heb. Uw belangstelling en aanmoediging bij mijn werk, het groote vertrouwen, dat U in mij stelde en de aangename omgang, dien ik steeds met U mocht hebben, zullen mij immer met dankbaarheid en genoeg doen terugzien naar de jaren, gedurende welke ik op het Delftsche laboratorium als uw assistent werkzaam was.

Ook U, Hooggeleerde TER MEULEN, heb ik zeer veel te danken; Gij zijt het geweest, die mij de moeilijkheden van de eerste jaren hebt leeren overwinnen. Steeds zal dit bij mij in dankbare herinnering blijven.

Hooggeleerde BÖESEKEN, VAN ITERSON en STEGER, U ben ik dank verschuldigd voor het vele, dat ik op uw colleges en praktika geleerd heb.

Ten slotte moet ik een woord van dank richten tot de Hooggeleerden en oud-Hooggeleerden in de Afdeeling der Algemeene Wetenschappen, wier onderwijs ik mocht genieten, en die mij in de propaedeutische vakken, zoo onmisbaar voor een doeltreffende chemische studie, hebben ingeleid.

INHOUD.

	pag.
HOOFDSTUK I. Inleiding, algemeene beschouwingen. . .	1
HOOFDSTUK II. Gegevens omtrent de factoren, welke de evenwichten in het stelsel Me-S-O be- heerschen.	13
§ 1. De affiniteit metaal-zuurstof	13
§ 2. De affiniteit metaal-zwavel	20
§ 3. De affiniteit van het metaaloxyd tot SO ₂	26
§ 4. Het homogene evenwicht in de gasphase	29
HOOFDSTUK III. Doel en inrichting van het experimenteel onderzoek	35
§ 1. Inleiding	35
§ 2. Beschrijving der gebruikte apparatuur	36
§ 3. Algemeene gang der metingen.	38
HOOFDSTUK IV. Het stelsel lood-zwavel-zuurstof	41
§ 1. Inleiding, historisch overzicht	41
§ 2. Mogelijke fasen in dit stelsel	45
§ 3. Eigen onderzoek	47
HOOFDSTUK V. Het stelsel koper-zwavel-zuurstof	65
§ 1. Inleiding, historisch overzicht	65
§ 2. Mogelijke fasen in dit stelsel	69
§ 3. Eigen onderzoek	72
HOOFDSTUK VI. Het stelsel zilver-zwavel-zuurstof	101

HOOFDSTUK VII.	Het stelsel zink-zwavel-zuurstof	106
§ 1.	Overzicht, mogelijke fasen	106
§ 2.	Eigen onderzoek	109
HOOFDSTUK VIII.	Het stelsel nikkel-zwavel-zuurstof	119
§ 1.	Inleiding, mogelijke fasen	119
§ 2.	Eigen onderzoek	123
HOOFDSTUK IX.	Het stelsel ijzer-zwavel-zuurstof	134
§ 1.	Inleiding	134
§ 2.	Eigen onderzoek	139
HOOFDSTUK X.	Het stelsel kobalt-zwavel-zuurstof	164
§ 1.	Inleiding, gegevens der literatuur over de te verwachten fasen	164
§ 2.	Eigen onderzoek	166
HOOFDSTUK XI.	De roostreakties bij antimoon, bismuth en tin	176
§ 1.	Antimoon-zwavel-zuurstof	177
§ 2.	Bismuth-zwavel-zuurstof	178
§ 3.	Tin-zwavel-zuurstof	182

HOOFDSTUK I.

Inleiding, algemeene beschouwingen.

Het samenstel van metallurgische bewerkingen, dat men pleegt samen te vatten onder het begrip roosten, geeft aanleiding tot zeer ingewikkelde en voor den chemicus moeilijk te doorgronden chemische reacties. De groote verscheidenheid van materialen, welke men deze bewerkingen doet ondergaan, eenerzijds, de zeer uiteenlopende omstandigheden, waaronder zij worden uitgevoerd anderzijds, hebben het langen tijd onmogelijk doen schijnen een eenigszins exakt inzicht in deze processen te verkrijgen. Zij hebben zich geheel empirisch ontwikkeld en schenen slechts door de ervaring geleid te kunnen worden.

Intusschen heeft de ontwikkeling der physische chemie, speciaal van de phasenleer, ook op dit gebied een belangrijken invloed gehad, ja wellicht heeft deze wetenschap juist in de metallurgie één harer fraaiste toepassingen gevonden. Natuurlijk was het noodig, ten einde in het uitgebreide feitenmateriaal, dat bovendien op de meest fundamenteele punten veelal in onderlinge tegenspraak was, eenige orde te brengen, te beginnen met zeer eenvoudige gevallen m. a. w. zeer sterk te idealiseeren. Van het erts met zijn gecompliceerde samenstelling en talrijke bijmengselen, moest men overgaan tot de bestudeering van een of meerdere hoofdbestanddeelen, ten einde reproduceerbare gegevens te verkrijgen. Eerst langzamerhand zal men het

aantal componenten kunnen uitbreiden, en op deze wijze de technische materialen „benaderen”.

Ofschoon dus de resultaten der fasenchemische beschouwingen op dit gebied thans nog niet pasklaar zijn voor de praktijk, zoo is het waarschijnlijk, dat zij ons in de toekomst een belangrijken stap nader zullen brengen tot het doel, dat men zich hier te stellen heeft: de wetenschappelijke leiding der metallurgische bedrijven.

In het volgende zal onder roosten uitsluitend verstaan worden een verhitting onder toetreding van lucht, en zullen dus de in sommige speciale gevallen toegepaste chloreerende roostingen, enz. buiten beschouwing blijven. Het doel der luchtroosting kan verschillend zijn en daarmede samenhangend de voorwaarden, die men aan de uitvoering van het proces zal stellen. Al naar gelang van het beoogde doel meen ik de roostprocessen als volgt te kunnen indeelen:

I. Verwijderen van bestanddeelen, die voor verdere bewerkingen schadelijk of minder gewenscht zijn; of die men afzonderlijk produktief kan maken. Tot deze groep behooren verreweg de talrijkste roostingen. Meestal is het te verwijderen element de zwavel, die men als SO_2 wenscht te vervluchtigen, in sommige gevallen ook arseen.

II. Het scheiden van metalen, door enkele in uitloogbare verbindingen om te zetten, terwijl de andere in den vorm van onoplosbare produkten achterblijven. Het bekende Ziervogelproces, voor de verwerking van zilverhoudende kopersteenen behoort hiertoe.

III. Het doen ontstaan van verbindingen, welke op het oorspronkelijk materiaal onder bepaalde omstandigheden kunnen inwerken, waarbij of een afscheiding van metaal plaats heeft, of wel produkten gevormd worden, die gemakkelijker verder bewerkt kunnen worden.

Bij de verwerking van één erts kunnen somtijds de verschillende categorieën successievelijk op den voorgrond treden.

In de volgende hoofdstukken zal ik nu nagaan, welke voorwaarden men in deze gevallen aan een rationeele roosting heeft te stellen.

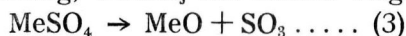
Denken wij ons het eenvoudigste geval, dat een metaalsulfide MeS in een luchtstroom geroost wordt, dan zal — mits het metaal niet tot de zeer edele behoort — het oxyd ontstaan, volgens de reactie:



Het is evenwel reeds zeer lang bekend, dat het nooit zonder meer gelukt, het sulfid op deze wijze, quantitatief in oxyd om te zetten; steeds heeft er ook sulfaatvorming plaats, welke men zich volgens:



verloopen kan denken. De intensiteit van de sulfaatvorming varieert sterk met den aard van het metaal. Zij is bijzonder groot o.a. bij loodglans, waarbij men door zuiver oxydeerende roosting een produkt verkrijgt, dat bevat: 66.3 % PbO tegen 33.7 % PbSO_4 ; ¹⁾ zoo ook bij zinkblende; daarentegen bedraagt het sulfaatgehalte bij de roosting van pyriet veelal niet meer dan 0.4—0.5 %. Hieruit volgt reeds direct, dat — indien het doel van het proces het onder I genoemde is — men de sulfaatvorming zooveel mogelijk zal moeten tegengaan, hetgeen soms door sterke verhitting, waarbij het sulfaat volgens:



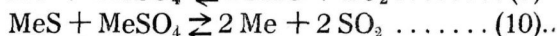
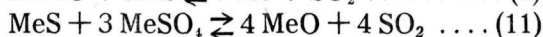
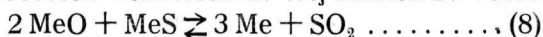
ontleedt, bereikt kan worden. Dat dit echter in vele gevallen zeer moeilijk is, en men dus zijn toevlucht moet nemen tot andere middelen (toevoeging van kalk, e. m. d.) is welbekend.

In het eenvoudigste geval hebben wij in het gedeeltelijk gerooste sulfide dus naast elkaar de fasen MeS , MeO , MeSO_4 en de gasfase, welke in 't algemeen bestaat uit een mengsel van SO_3 , SO_2 en O_2 . Het aantal mogelijke fasen kan belangrijk

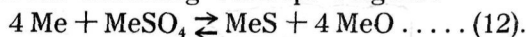
1) SCHNABEL. Handbuch der Metallhüttenkunde.
PLATTNER. Metallurgische Röstprocesse (Freiberg 1856).

grooter zijn, indien er meerdere oxyden, basische sulfaten enz. mogelijk zijn; dit geeft evenwel tot geen principieel nieuwe gezichtspunten aanleiding: *steeds* kan het systeem beschouwd worden als een stelsel van drie componenten Me, S en O.

Prof. REINDERS heeft aangetoond, ¹⁾ welke evenwichten in zulk een stelsel mogelijk zijn, en welke omzettingen bij het samenbrengen van verschillende fasen plaats kunnen hebben. Denken wij ons het meest algemeene geval, dat de roosting onderbroken wordt, vóórdat het sulfide volledig omgezet is, en dat de massa daarna op bepaalde konstante temperatuur in een afgesloten ruimte verhit wordt, dan zullen tusschen de roostprodukten verschillende reacties kunnen optreden, welke tot evenwichten voeren. Het zijn deze reacties, welke de onder III genoemde processen beheerschen. Wij kunnen ze voorstellen door:



Ten einde een duidelijk inzicht in deze evenwichten te verkrijgen, merken wij allereerst op, dat de coëxistentie van de vier vaste fasen Me, MeO, MeS en MeSO₄ met de gasphase, slechts bij één bepaalden druk en één bepaalde temperatuur mogelijk is (quintuplepunt). Worden zij dus bij willekeurige temperatuur samen-gevoegd, dan moet er een reactie intreden waarbij één der gecondenseerde fasen verdwijnt, waarna dan de druk volkomen bepaald is. Deze omzetting verloopt volgens:



Stel dat beneden de overgangstemperatuur van het quintuplepunt de omzetting \rightarrow verloopt, dan is in dit gebied Me + MeSO₄ metastabiel, MeS + MeO stabiel naast elkaar. De reacties (9) en (10) stellen dan evenwichten voor tusschen metastabiele fasen, welke dus neiging zullen bezitten om in de stabiele over te gaan; zij zullen bijgevolg respectievelijk overgaan in de door

1) Verslagen Kon. Acad. van Wetensch. 23, 596 (1914).

(11) en (8) uitgedrukte monovariante evenwichten. In dit geval hebben wij dus als stabiele fasencombinaties: Me , MeO , MeS , en MeO , MeS , $MeSO_4$ (Fig. 1).

In het tegenovergestelde geval, m. a. w. in het gebied, waarin de omzetting (12) \leftarrow verloopt, zal $MeO + MeS$ het metastabiele fasenpaar vormen, de vergelijkingen (9) en (10) stellen nu de stabiele evenwichten voor, zoodat de stabiele combinaties zijn Me , MeO , $MeSO_4$ en Me , MeS , $MeSO_4$ (Fig. 2).

De volgende figuren 1 en 2 beantwoorden aan deze beide gevallen; zij stellen voor projecties op het grondvlak eener ruimtefiguur, waarin op de verticale as de dampdruk P is afgezet.

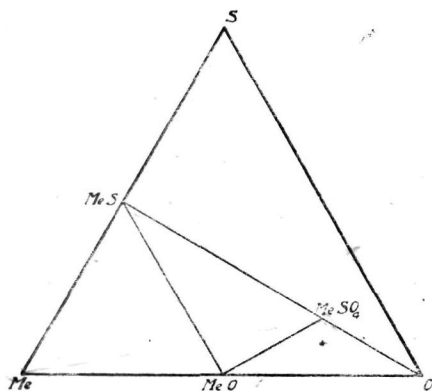


Fig. 1.

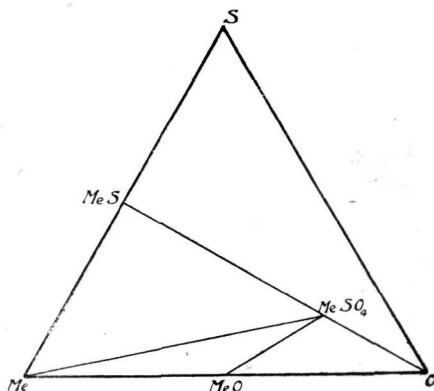


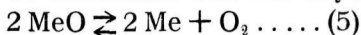
Fig. 2.

Worden in het laatste geval de fasen MeO en MeS saamgebracht, dan zullen zij de omzetting (12) ondergaan, en bijgevolg een monovariant evenwicht leveren, dat betrekking heeft op de fasen Me , MeS , $MeSO_4$ of Me , MeO , $MeSO_4$, al naar gelang oorspronkelijk MeS dan wel MeO in overmaat aanwezig was. Het overeenkomstige verschijnsel heeft in het eerste geval plaats bij samenvoeging van de fasen Me en $MeSO_4$.

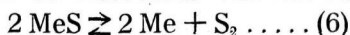
Stelt men zich nu de algemeene vraag, van welke eigenschappen van het metaal, het optreden van de boven beschreven „roostreakties” afhankelijk is, dan is gemakkelijk in te zien,

dat zij volkomen bepaald zullen zijn door de volgende factoren:

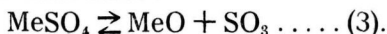
1e de affiniteit van het metaal tot zuurstof, die b.v. gegeven kan worden door de dissociatie van het oxyd MeO volgens:



2e de affiniteit van het metaal tot zwavel; op dezelfde wijze gegeven door de dissociatie van het sulfide MeS in:



3e de affiniteit van het metaaloxyd tot zwaveltrioxyd, waardoor het vormen van sulfaten beheerscht wordt. Deze is dus gegeven door de dissociatie:

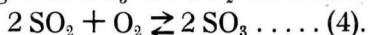


Behalve deze door het metaal respectievelijk metaaloxyd vastgelegde grootheden komen hier dan nog bij de volgende, van den aard van het metaal onafhankelijk:

4e de SO_2 -vorming uit zuurstof en zwavel volgens:



5e de vorming van SO_3 uit SO_2 en zuurstof volgens:



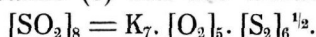
Het is nu mogelijk de door (8)–(12) voorgestelde evenwichten in de door (3)–(8) bepaalde grootheden uit te drukken, zooals ik in het volgende zal aantoonen.

1e Geval. A. Evenwicht tusschen de vaste fasen Me, MeO, MeS.

Dit, door (8) voorgestelde evenwicht, kan men zich tot stand gekomen denken door combinatie van (5), (6) en (7). Bij konstante temperatuur vereischt (5) een konstanten O_2 druk, welken wij door $[\text{O}_2]_5$ zullen voorstellen, eveneens moet volgens (6) de S druk

$[\text{S}_2]_6$ konstant zijn. Volgens (7) zal verder: $K_7 = \frac{[\text{SO}_2]_7}{[\text{S}_2]_7^{1/2} \cdot [\text{O}_2]_7}$ zijn.

Hierin zal nu $[\text{S}_2]_7 = [\text{S}_2]_6$ en $[\text{O}_2]_7 = [\text{O}_2]_5$ moeten zijn, immers dit vereischt de coëxistentie van de fasen Me—MeS resp. Me—MeO. De SO_2 druk van reactie (8) kan dus worden voorgesteld door:



Behalve dus door de van het metaal onafhankelijke konstante K_7 wordt de reactie:



door de *dissociatiespanning van het oxyd en van het sulfide bepaald*.

Het bestaan van het evenwicht tusschen de drie vaste fasen Me, MeO en MeS vereischt verder, dat de SO_3 partiaaldruk in de gasphase blijft beneden de dissociatiespanning van het sulfaat volgens (3). Nu is volgens (4):

$$K_4 = \frac{[\text{SO}_3]_4 \cdot [\text{O}_2]_4^{1/2}}{[\text{SO}_3]_4}$$

waarin $[\text{O}_2]$ en $[\text{SO}_2]$ uit de vorige vergelijkingen bekend zijn, zoodat dus:

$$[\text{SO}_3]_4 = \frac{[\text{SO}_2]_4 \cdot [\text{O}_2]_4^{1/2}}{K_4} = \frac{K_7 \cdot [\text{O}_2]_5 \cdot [\text{S}_2]_6^{1/2} \cdot [\text{O}_2]_5^{1/2}}{K_4} =$$

$$[\text{SO}_3]_4 = \frac{K_7}{K_4} \cdot [\text{S}_2]_6^{1/2} \cdot [\text{O}_2]_5^{3/2}.$$

De voorwaarde, welke het optreden van sulfaat uitsluit, moet dus zijn:

$$[\text{SO}_3]_3 > \frac{K_7}{K_4} \cdot [\text{S}_2]_6^{1/2} \cdot [\text{O}_2]_5^{3/2}$$

waaruit volgt, dat de sulfaatvorming bij de reactie tusschen MeO en MeS zal intreden bij die metalen, die sulfaten met geringe dissociatiespanning bezitten. Tevens is duidelijk, dat een quintuplepunt bestaat bij die temperatuur, waarvoor:

$$[\text{SO}_3]_3 = \frac{K_7}{K_4} \cdot [\text{S}_2]_6^{1/2} \cdot [\text{O}_2]_5^{3/2} \dots \dots (\alpha).$$

Daar alle grootheden in deze formule voor experimenteele bepaling toegankelijk zijn, zou het mogelijk zijn hieruit de temperatuur van het quintuplepunt te bepalen. Later zal blijken, op welke moeilijkheden dit evenwel stuit.

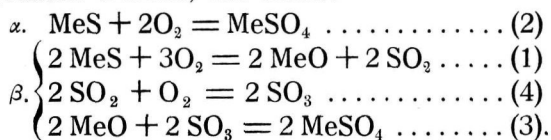
B. Evenwicht tusschen de vaste fasen MeO, MeS, MeSO_4 .

Dit monovariante evenwicht, voorgesteld door:



kan op overeenkomstige wijze als het eerst gekozenen worden behandeld. Het evenwicht tusschen de MeSO_4 en de MeO

phase is verzekerd, indien de SO_3 druk gelijk is aan den door (3) vereischten. Bijgevolg moet $[\text{SO}_3]_{11} = [\text{SO}_3]_3$ zijn. Lastiger is in te zien, onder welke omstandigheden MeS en MeSO_4 coëxisteeën kunnen. Het sulfaat kan op twee wijzen uit het sulfide ontstaan gedacht worden, n.l. aldus:



Het kan dus m. a. w. ontstaan door directe zuurstofopname van het sulfide, of wel dit laatste kan primair overgaan in oxyd, terwijl dit dan op het SO_3 inwerkt onder sulfaatvorming. Hoe dit zij, beide wegen zullen — mits wij de processen omkeerbaar verloopen denken — leiden tot hetzelfde stabiele evenwicht tusschen MeS en MeSO_4 , waarbij de samenstelling der gasphase bepaald is door $[\text{O}_2]_{11} = [\text{O}_2]_2$, zoodat dus hier:

$$K_4 = \frac{[\text{SO}_2]_{11} \cdot [\text{O}_2]_{11}^{1/2}}{[\text{SO}_3]_{11}} = \frac{[\text{SO}_2]_{11} \cdot [\text{O}_2]_2^{1/2}}{[\text{SO}_3]_3} \text{ of}$$

$$[\text{SO}_2]_{11} = K_4 \frac{[\text{SO}_3]_3}{[\text{O}_2]_2^{1/2}}.$$

Uit deze laatste betrekking, zou de SO_2 druk — en dus ook de totaal druk — van (11) berekend kunnen worden, indien slechts $[\text{O}_2]_2$ bekend was. Daar deze grootheid voor experimenteele bepaling evenwel zeer moeilijk toegankelijk is, zal het aanbeveling verdienen haar te elimineeren, door haar in de grootheden, welke door (3)—(8) bepaald zijn, uit te drukken. Dat dit inderdaad mogelijk is, zal later blijken (zie pag. 11).

2e Geval. A. *Evenwicht tusschen de vaste fasen Me, MeO, MeSO₄.*

In dit geval verkeeren wij, indien MeO , MeS het metastabiele, dus $\text{Me} + \text{MeSO}_4$ het stabiele fasenpaar vormt.

De reactie tusschen bovenstaande vaste fasen wordt dan voorgesteld door:



Het is duidelijk, dat de O_2 druk bij dit evenwicht gelijk moet zijn aan den dissociatiedruk van het oxyd, en de SO_3 druk gelijk aan dien van het sulfaat. De gasphase is dus bepaald door:

$$K_4 = \frac{[SO_2]_9 \cdot [O_2]_5^{1/2}}{[SO_3]_3} \text{ of}$$

$$[SO_2]_9 = K_4 \frac{[SO_3]_3}{[O_2]_5^{1/2}}.$$

Praktisch zal natuurlijk de O_2 en de SO_3 druk zéér klein zijn in verhouding tot de SO_2 spanning, zoodat de totaal druk van reactie (9) gelijk $[SO_2]_9$ gesteld kan worden.

B. Evenwicht tusschen de vaste fasen Me, MeS, MeSO₄.

De hierbij mogelijke reactie:



vereischt wegens de coëxistentie van Me en MeS, dat:

$[S_2]_{10} = [S_2]_6$, en daar tevens MeS en MeSO₄ coëxisteeren moet $[O_2]_{10} = [O_2]_2$ zijn, zoodat dus:

$$K_7 = \frac{[SO_2]_{10}}{[O_2]_2 \cdot [S_2]_6^{1/2}} \text{ of}$$

$$[SO_2]_{10} = K_7 \cdot [O_2]_2 \cdot [S_2]_6^{1/2}.$$

Daar het optreden van oxyd uitgesloten moet zijn, is het noodig, dat de SO_3 druk hierbij blijft boven $[SO_3]_3$, immers anders treedt de ontleding $MeSO_4 \rightleftharpoons MeO + SO_3$ op.

Nu is: $[SO_3]_{10} = \frac{[SO_2]_{10} \cdot [O_2]_{10}^{1/2}}{K_4}$ en dus:

$$[SO_3]_{10} = \frac{K_7}{K_4} \cdot [S_2]_6^{1/2} \cdot [O_2]_2^{3/2}.$$

De voorwaarde wordt dus:

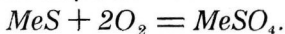
$$\frac{K_7}{K_4} \cdot [S_2]_6^{1/2} \cdot [O_2]_2^{3/2} > [SO_3]_3.$$

Het optreden van een quintuplepunt, wordt bijgevolg bepaald door de gelijkheid:

$$[SO_3]_3 = \frac{K_7}{K_4} \cdot [S_2]_6^{1/2} \cdot [O_2]_2^{3/2} \dots (\beta).$$

In verband met vergelijking (2) komen we dus tot het resultaat, dat in het quintuplepunt $[O_2]_2 = [O_2]_5$ moet zijn, m. a. w.:

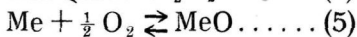
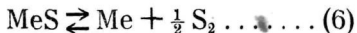
In het quintuplepunt moet de dissociatiedruk van het oxyd gelijk zijn aan den zuurstofdruk behorende bij de reactie:



Nadat in het voorgaande, de tusschen de fasen Me, MeO, MeS en MeSO₄ mogelijke monovariante evenwichten behandeld zijn, kom ik thans terug op de reactie:



Men kan zich deze reactie op de volgende wijze verlopen denken:



Deze beschouwing heeft het voordeel, dat zij een volledig omkeerbaren weg voor reactie (1) aangeeft. Hoewel dus het evenwicht bij niet al te extreme temperaturen geheel aan de rechterzijde ligt, kunnen wij er van overtuigd zijn, dat de reactie omkeerbaar is. Bij konstante temperatuur, moet nu:

$$\frac{[SO_2]_1}{[O_2]_1^{3/2}} = \text{konstant} = K_1 \text{ zijn.}$$

Daar deze konstante slechts een funktie der temperatuur is en onafhankelijk is van de concentraties der reageerende stoffen, mogen wij haar voor één zeer bepaalden toestand berekenen. Kiezen wij hiertoe dien, waarbij de fasen MeO en MeS in evenwicht komen met Me; op dit oogenblik is de zuurstofdruk $[O_2]_1 = [O_2]_5$ en de daarbij behorende SO₂druk:

$$[SO_2] = K_7 \cdot [O_2]_5 \cdot [S_2]_6^{1/2} \text{ (zie pag. 6).}$$

De bovenstaande verhouding wordt dus:

$$K_1 = \frac{[SO_2]_1}{[O_2]_1^{3/2}} = \frac{K_7 \cdot [O_2]_5 \cdot [S_2]_6^{1/2}}{[O_2]_5^{3/2}} = K_7 \cdot [O_2]_5^{-1/2} \cdot [S_2]_6^{1/2} \dots (\gamma).$$

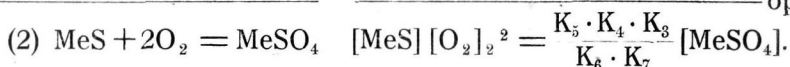
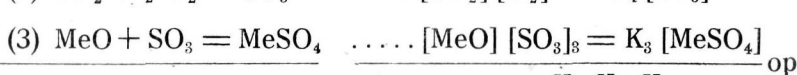
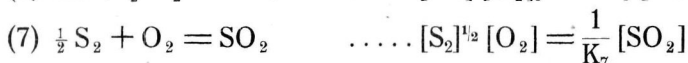
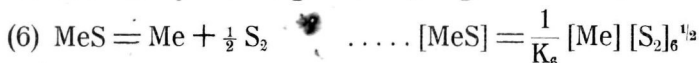
Hiermede hebben wij dus de konstante K₁ voor het door (1) uitgedrukte divariante evenwicht in verband gebracht met die grootheden, welke slechts verband houden met de affiniteit van

het metaal tot zwavel en zuurstof en met de affiniteit dezer beide elementen onderling.

Ten slotte moeten wij de reactie (2): $\text{MeS} + 2\text{O}_2 = \text{MeSO}_4$ nader onder de oogen zien. Wij kunnen haar op de pag. 8 onder β beschreven wijze omkeerbaar verlopen denken, zoodat haar zuurstofdruk $[\text{O}_2]_2$ afhankelijk moet zijn van de door de reacties (1), (3) en (4) vastgelegde konstanten.

Daar nu in het vorige gebleken is, dat (1) kan worden opgevat als een combinatie van (5), (6) en (7), moet het mogelijk zijn $[\text{O}_2]_2$ in de konstanten der reacties (3), (4), (5), (6) en (7) uit te drukken.

Dit kan nu op de volgende wijze geschieden:



Nu is verder:

$$K_6 = [\text{S}_2]_6^{1/2} \frac{[\text{Me}]}{[\text{MeS}]}, \quad K_5 = [\text{O}_2]_5^{1/2} \frac{[\text{Me}]}{[\text{MeO}]}, \quad K_3 = [\text{SO}_3]_3 \frac{[\text{MeO}]}{[\text{MeSO}_4]}$$

en derhalve:

$$[\text{O}_2]_2^2 = \frac{[\text{MeSO}_4]}{[\text{MeS}]} \cdot \frac{K_3 \cdot K_4 \cdot K_5}{K_6 \cdot K_7} =$$

$$\frac{[\text{MeSO}_4]}{[\text{MeS}]} \cdot \frac{K_4 \cdot [\text{O}_2]_5^{1/2} \cdot [\text{Me}] \cdot [\text{SO}_3]_3 \cdot [\text{MeO}] \cdot [\text{MeS}]}{K_7 \cdot [\text{MeO}] \cdot [\text{MeSO}_4] \cdot [\text{S}_2]_6^{1/2} \cdot [\text{Me}]}$$

$$\text{of } [\text{O}_2]_2^2 = \frac{K_4 \cdot [\text{O}_2]_5^{1/2} [\text{SO}_3]_3}{K_7 [\text{S}_2]_6^{1/2}} \dots \dots (\beta).$$

Met behulp van deze vergelijking is het alzoo mogelijk de $[\text{O}_2]_2$ in verband te brengen met de door (3)—(8) bepaalde grootheden.

Het voorgaande leidt tot de konklusie, dat het — ter nadere bestudeering van de bij de roostreakties optredende evenwichten — noodzakelijk is om na te gaan de affiniteit der metalen tot zwavel en zuurstof, benevens die der metaaloxiden tot SO_3 . Beschikten wij op 't oogenblik over voldoende gegevens omtrent deze grootheden, dan zou het mogelijk zijn temperatuur en druk, waarbij de reakties (8)—(12) optreden, hieruit te berekenen en de gevonden waarden met het experiment te vergelijken. Daarom zal ik in het volgende hoofdstuk de in de literatuur voorkomende gegevens hieromtrent bespreken.

HOOFDSTUK II.

Gegevens omtrent de factoren, welke de evenwichten in het stelsel Me - S - O beheerschen.

§ 1. De affiniteit metaal-zuurstof.

Het verschijnsel van de dissociatie der oxyden is bekend sedert de waarneming van SCHEELE, dat bij verhitting van kwikoxyd zuurstof ontwijkt; ¹⁾ metingen konden echter eerst verricht worden, nadat men een hypothese-vrij exakt begrip der affiniteit bezat. De methoden, welke men kan volgen, zijn de volgende:

1. Meting van den dissociatiedruk bij bepaalde temperaturen langs statischen of dynamischen weg.
2. Meting van de elektromotorische kracht van een keten van het type $\text{Me} / \text{MeO} / n.\text{KOH} / \text{O}_2$.
3. Meting van het calorisch effect van de oxydvorming.
4. Indirecte bepaling uit verschillende gegevens.

Eerstgenoemde methode is wegens de geringe experimenteele bezwaren het meest toegepast, evenwel uitsluitend voor de oxyden der meer edele metalen en voor enkele peroxyden. Het aantal oxyden, waarvan langs dezen weg een volledige dissociatielijne bepaald is, is nog zeer beperkt, zooals uit onderstaand tabellarisch overzicht moge blijken.

¹⁾ Crells *Annalen* 1785 2, 229-291 Abhandl. von der Luft u. d. Feuer. Upsala 1777.

Tabel 1. Dissociatie der oxyden.

Oxyd	Waarnemer	Resultaten	Bijzonderheden
IrO ₂	ST. CLAIRE DEVILLE en DEBRAY ¹⁾	p = 1 atm. bij t = 1105°	Er ontstaan vaste oplossingen.
PdO	L. WÖHLER ¹⁾ L. WÖHLER ²⁾	dissoc. treedt op bij ± 700° p = 1 atm. bij t = ± 880°	Pd en PdO vormen vaste oploss. Druk afhankelijk van de mengverhouding.
Ag ₂ O	Le CHATELIER ³⁾ LEWIS ⁴⁾	Ag oxydeert bij 300°, indien de O ₂ druk groter is dan 15 atmosf. p = 20.5 atm. bij 302° 207 " " 445°	
HgO	PÉLABON ⁵⁾ SCHOCH ⁶⁾	dissoc. bij ± 440° merkbaar p = 1240 m.M. voor t = 610° HgO (geel) ... p = ± 760 m.M. bij t = 300-320° HgO (rood) ... p = 400 m.M. bij t = 300-320°	De dissoc. druk van geel HgO daalt met den tijd tot de waarde voor rood HgO.
CuO	L. WÖHLER ⁷⁾	dissoc. bij ± 950° merkbaar in Cu ₂ O + O ₂ p = 1 atm. bij t = 1100° p = 1/5 atm. bij t = 1025°	CuO en Cu ₂ O vormen vaste oplossingen.
H ₂ O	FOOTE en SMITH ⁸⁾ NERNST en v. WARTENBERG ⁹⁾ LÖWENSTEIN ¹⁰⁾	} dissoc. bedraagt bij 1027° ... 0.0027 vol ⁰ / ₁₀ } bij 2027° ... 2.6 " ⁰ / ₁₀	
PbO ₂	REINDERS en HAMBURGER ¹¹⁾		dissoc. begint reeds bij ± 100° doch verloopt zeer traag

	REINDERS en HAMBURGER ¹¹⁾	dissoc. wordt bij $\pm 450^\circ$ waarneembaar $p = 1$ atm. bij $t = 600^\circ$ $p = \pm 18$ m.M. bij 1245°	Dissoc. prod. is geel PbO.
NiO	FOOTE en SMITH ⁸⁾		Slechts één punt bepaald. Hoogere N oxyden konden door O ₂ opname van NiO niet verkregen worden.
Co ₃ O ₄	FOOTE en SMITH	$p = 1/4$ atm. voor $t = 905^\circ$	
CoO	FOOTE en SMITH ⁸⁾	tot boven 1100° werd geen druk waargenomen.	
Fe ₂ O ₃	WALDEN ¹³⁾	$p = \pm 1/5$ atm. bij 1350°	
MnO ₂	MEYER en RÖTTERS ¹⁴⁾	$p = \pm 1/5$ atm. bij 530°	
		$p = \pm 1$ " " 565°	
Mn ₂ O ₃	MEYER en RÖTTERS ¹⁴⁾	$p = \pm 1/5$ atm. bij 940°	
		$p = \pm 1$ " " 1090°	
BaO ₂	LE CHATELIER ¹⁵⁾	dissoc. begint bij $\pm 500^\circ$	Dissoc. prod. is Mn ₂ O ₃ . Langs dyn. weg bep. Dissoc. prod. is Mn ₃ O ₄
		$p = 1$ atm. bij $\pm 800^\circ$	

- 1) { Comptes rendus 87, 442 (1878).
Zeitschr. f. Elektroch. 14, 97 (1908).
2) Ibid. 11, 836 (1905) 12, 781 (1906).
3) Recherches exp. et theor. sur les equilibres chimiquesp. 195 (1888). Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 516 (1887).
4) Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 449 (1905).
5) Comptes rendus 128, 825 (1899).
6) Americ. Chem. Journ. 29, 319 (1903).
7) Zeitschr. f. Elektroch. 12, 784 (1906) 15, 34, 129 (1909).

- 8) Journ. Americ. Chem. Soc. 30, 1344 (1908).
9) Zeitschr. f. phys. Chem. 56, 534 (1908).
10) Ibid. 54, 715 (1906).
11) Zeitschr. f. anorg. Chem. 89, 71 (1914).
12) Bull. soc. chim. [3] 17, 791 (1897).
13) Journ. Americ. Chem. Soc. 30, 1351 (1908).
14) Zeits. f. anorg. Chem. 57, 104 (1908).
15) Comptes rendus 115, 655 (1892).

Omtrent enkele moeilijker ontleedbare oxyden zijn nog kwalitatieve gegevens bekend. Zoo is door DAMM en KRAFFT¹⁾ waargenomen, dat PbO, CdO en Bi₂O₃, verhit in een kathode-vakuum bij 700°—800° reeds zeer sterk dissociëren.

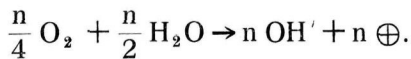
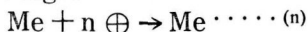
TIEDE en BIRNBRAÜER,²⁾ die talrijke oxyden in een vakuumoven tot zéér hooge temperatuur verhitten, namen bij berylliumoxyd bij ± 1900°, en bij MgO bij ca 2400° een duidelijke dissociatie in de elementen waar. Hetzelfde trad ook op bij ZrO₂ terwijl SnO₂ overging in het oxyduul SnO. De oxyden der alkalische aarden vertoonden tot ± 2500° geen dissociatie.

Affiniteitsmetingen door bepaling van elektromotorische krachten, zijn tot dusverre zelden uitgevoerd. ROTHMUND³⁾ heeft het eerst aangegeven op welke wijze het mogelijk is verband te leggen tusschen de dissociatiespanning p van het metaaloxyd en de E. M. kracht van de keten Me / MeO / n.KOH / O₂. Door toepassing van de algemeene vergelijking van VAN 'T HOFF, komt hij tot de betrekking:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln p,$$

indien de O₂ spanning der zuurstofelektrode = 1 atmosfeer is, en p in atmosferen is uitgedrukt.

De reacties, welke zich in de keten afspelen, kunnen in 't algemeen worden voorgesteld door:



De E. M. K. der keten wordt dus:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_m}{c_m} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K \cdot \text{P.O}_2^{\frac{n}{4}}}{c^{n\text{OH}'}}$$

1) Berl. Ber. 40, 4775 (1907).

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 87, 129 (1914).

3) Zeitschr. f. phys. Chem. 31, 69 (1899).

zoodat:

$$\frac{RT}{4F} \ln p = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_m}{c_m} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K \cdot \text{Po}_2^{\frac{n}{4}}}{c^{\text{OH}'}}$$

of:

$$\ln p = \frac{4}{n} \ln \frac{K \cdot C_m \text{Po}_2^{\frac{n}{4}}}{c_m \cdot c^{\text{OH}'}}$$

$$p = K \cdot \frac{C_m^{\frac{4}{n}} \cdot \text{Po}_2}{c_m^{\frac{4}{n}} \cdot c^{\text{OH}'}}$$

Hierin stelt dus voor C_m de oplosdruk van het metaal, c_m de concentratie der metaalionen, Po_2 de zuurstofdruk, $c^{\text{OH}'}$ de concentratie der OH' ionen, terwijl K een konstante is.

Stelt men nu: $c^{\text{OH}'}$. $\gamma^{\frac{4}{n}} C_m = \gamma$, d.i. het oplosbaarheidsprodukt van het metaaloxyd, dan wordt:

$$p = \frac{K \cdot C_m^{\frac{4}{n}} \cdot \text{Po}_2}{\gamma^4}$$

Hieruit blijkt dus, dat de dissociatiespanning van een metaaloxyd behalve van den oplosdruk van het metaal, afhankelijk is van het oplosbaarheidsprodukt γ van het oxyd. Rangschikken wij de metalen naar de grootte hunner affiniteit tot zuurstof, dan behoeft de volgorde dus niet strikt met die der spanningsreeks overeen te komen. Beide reeksen zullen echter weinig verschillen.

ROTHMUND heeft nu getracht door meting van de elektromotorische kracht van de keten $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ n NaCl} / \text{n NaOH} / \text{HgO} / \text{Hg}$ den dissociatiedruk van HgO te bepalen. De waarde, die hij op deze wijze verkrijgt $p_{20^\circ} = 10^{-11}$ atmosf. komt echter in 't geheel niet overeen met de uit de waarnemingen van PÉLABON geëxtrapoleerde. Evenmin klopt zij met de langs denzelfden weg door ALLMAND¹⁾ verkregen waarde, die uit den pot. sprong $\text{Hg} / \text{HgO} \text{ n. NaOH}$ berekent: $p_{18^\circ} = 6 \times 10^{-22}$ atm. (NERNST²⁾ berekent uit thermochemische gegevens voor $p_{18} = 5 \times 10^{-26}$ atm.)!

Waarschijnlijk moet deze slechte overeenstemming worden

1) Zeitsch. f. Elektroch. 16, 261 (1910).

2) Sitz. ber. Kön. Akad. d. Wiss. Berlin 1909, 247.

toegeschreven aan het niet nauwkeurig in rekening brengen van diffusie-potentialen; een zeer geringe fout in E oefent reeds een kolossalen invloed op p.

Betere resultaten verkreeg LEWIS,¹⁾ die uit den gemeten dissociatiedruk van Ag_2O de E.M. kracht der zuurstofelektrode berekende, en hiervoor een waarde kreeg, die met de langs andere wegen gevondene zeer goed overeenstemt.²⁾

Meerdere metingen zijn langs deze methode niet verricht, het ware wenschelijk, dat zij nog eens voor een reeks oxyden bij verschillende temperaturen werd toegepast.

Bij de bepaling van den dissociatiedruk uit *thermochemische gegevens* is men aangewezen op het gebruik van de, door zeer verschillende onderzoekers bepaalde, *vormingswarmten* der oxyden. Daar de waarden van verschillende waarnemers niet vergelijkbaar zijn en de gegevens ontbreken om ze op elkaar om te rekenen, is het slechts mogelijk oriënterende waarden langs dezen weg te verkrijgen. Voor de meeste oxyden loopen de opgegeven vormingswarmten eenige procenten uiteen. STAHL³⁾ heeft voor talrijke oxyden uit deze getallen den dissociatiedruk berekend, gebruik makende van de benaderingsformule van NERNST. De overeenstemming tusschen deze berekende waarden en de experimenteel gevonden, moge blijken uit het volgende, waarin ik enkele drukken voor Ag_2O uit de waarnemingen van LEWIS geïnterpoleerd heb.

	p. in atmosf. voor Ag_2O .				
	T(abs.) 300	400	500	600	700
berekend (STAHL)	8.4×10^{-5}	4.9×10^{-1}	24.9	360	—
waargenomen (LEWIS)	5×10^{-4}	—	—	33	150

Het blijkt dus wel, dat deze berekeningen hoogstens geschikt zijn om een ruwe schatting van den druk te verkrijgen, de absolute

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 465 (1906).

2) Sitz. ber. Kön. Akad. d. Wiss. Berlin 1909, 247.

3) Metallurgie 4, 682 (1907).

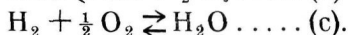
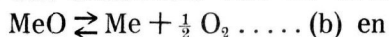
grootte kan er echter geenszins uit worden afgeleid. BILTZ¹⁾ en VON JÜPTNER²⁾ hebben soortgelijke berekeningen uitgevoerd met overeenkomstig resultaat.

Nauwkeuriger waarden kan men bereiken, door toepassing van de door NERNST afgeleide exakte vergelijkingen. Langs dezen weg is het POLLITZER³⁾ gelukt den dissociatiedruk van Ag_2O tot op ca 10° overeenstemmend met de experimenteele waarde te berekenen. Daar deze berekening echter niet alleen een nauwkeurige kennis van de vormingswarmte, maar ook van de specifieke warmte en haar temperatuurscoëfficiënt vereischt, kan zij op 't oogenblik nog slechts in zeer enkele gevallen worden toegepast.

Een indirecte bepaling van de affiniteit Me-O ten slotte, kan b.v. plaats hebben door bestudeering van het evenwicht:



Deze reactie is een combinatie van de evenwichten tusschen



Zijn nu de evenwichten (a) en (c) quantitatief bekend, dan kan de druk van (b) berekend worden.

Uitvoerbaar is een dergelijke berekening voor het ferro-ferrioxyd, aangezien de reactie: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Fe}$ aanvankelijk door DEVILLE⁴⁾ en later nauwkeuriger door PREUNER⁵⁾ onderzocht is. In de volgende tabel heb ik enkele waarden voor den dissociatiedruk van Fe_3O_4 berekend, gebruik makende van de waarnemingen van laatstgenoemden onderzoeker en van den dissociatiegraad van water volgens NERNST en VON WARTENBERG.⁶⁾ X stelt voor den dissociatiegraad van H_2O in %.

1) Göttinger Nachrichten 1908.

2) Das chem. Gleichgewicht auf Grund mech. Vorstellungen pg. 273 en 274. Zie ook VON JÜPTNER, Theorie der Eisenhüttenprocesse, pg. 12.

3) Berechnung chem. Affinitäten n. d. Nernst'schen Wärmetheorem Stuttgart 1912, pg. 81.

4) Lieb. Ann. 157, 71 (1872).

5) Zeitschr. f. physik. Chem. 47, 385 (1904).

6) Loc. cit., pg. 14.

Tabel 2. Dissociatiedruk Fe_3O_4 (berekend).

t	T	$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$ (Pr.)	X (N. en v.W) in %	$\frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ in atmosf.	p in atm.
900	1173	0.69	4.74×10^{-4}	7.3×10^{-9}	0.25×10^{-16}
1025	1298	0.78	2.87×10^{-3}	1.09×10^{-7}	0.72×10^{-14}
1150	1423	0.86	11.71×10^{-3}	8.96×10^{-7}	0.59×10^{-12}

Overeenkomstige berekeningen kunnen worden toegepast, indien het evenwicht $\text{MeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Me} + \text{CO}_2$ onderzocht is. Ook deze reactie is slechts voor de oxyden van ijzer quantitatief bestudeerd.¹⁾ Aangezien omtrent soortgelijke evenwichten bij de overige metaaloxiden slechts kwalitatieve gegevens in de literatuur te vinden zijn,²⁾ kan een dergelijke berekening nog slechts in weinige gevallen doorgevoerd worden.

§ 2. De affiniteit metaal-zwavel.

Ondanks het feit, dat de kennis van de relatieve affiniteit der metalen tot zwavel van fundamenteel belang is in de metallurgie, aangezien alle processen, behoorende tot de z.g. „Niederschlagsarbeit” er door beheerscht worden, is deze kwestie nog geenszins volledig opgelost. Reeds in 1837 heeft ANTHON aangetoond, dat sommige sulfiden door zouten van andere metalen omgezet worden, en op grond van dit verschijnsel de metalen gerangschikt naar hun „affiniteit” tot zwavel. Volgens hetzelfde principe is dit later door SCHÜRMAN³⁾ nauwkeuriger onderzocht. Langs een anderen weg, n.l. door verschillende metalen te smelten met metaalsulfiden, en daarna het afgescheiden metaal en de

1) BAUR en GLAESSNER. Zeitschr. f. phys. chem. 43, 354 (1903).

2) Zie b.v. GLASER. Zeitschr. f. anorg. Chem. 36, 1 (1903).

3) Lieb. Ann. 249, 326 (1888).

gevormde „steen” te wegen, hebben talrijke metallurgen het vraagstuk aangevat. Deze methode is reeds in 1834 door FOURNET ¹⁾ uitgevoerd, daarna door MARKUS, ²⁾ ORLOWSKY ³⁾ en SCHÜTZ ⁴⁾ op soortgelijke wijze. Het volgende overzicht geeft een indruk van de overeenstemming tusschen deze verschillende waarnemingen. Ter vergelijking heb ik tevens de reeks opgenomen, welke uit THOMSEN's waarden omtrent de vormingswarmten ⁵⁾ is af te leiden (Zijn getallen hebben betrekking op de vorming van de gehydrateerde sulfiden in oplossing; toch zal waarschijnlijk de *volgorde* van de vormingswarmten der watervrije sulfiden met de reeks voor de gehydrateerde overeenkomen). De affiniteit neemt van links naar rechts af.

THOMSEN	Mn - Zn - Cd - Fe - Co - Pb - Cu - Ni - Hg - Ag - Hg
ORLOWSKY	Mn Fe - Co Ni - Zn - Pb - Cd - Cu - Ag - Hg
SCHÜRMAN	Mn Fe - Co Ni - Zn - Pb - Cd - Cu - Hg - Ag
ANTHON	Mn Co Ni - Fe - Cd - Pb - Cu - Ag
FOURNET	Cu - Fe Zn Pb Ag
MARKUS	Fe Cu Ni
SCHÜTZ	Mn Cu - Ni - Fe Zn - Pb

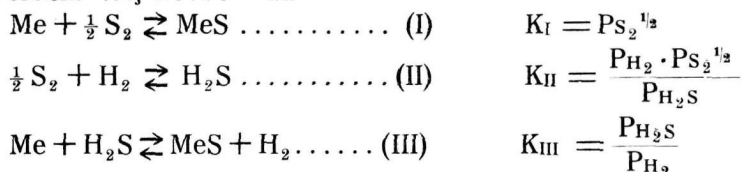
Het blijkt dus, dat zelfs de relatieve affiniteit nog niet met eenparigheid van stemmen is vastgelegd. Gedeeltelijk moet deze tegenstrijdigheid ongetwijfeld worden toegeschreven aan de geringe zorg, waarmede vele dezer proeven zijn verricht; de meeste werden met natuurlijke materialen uitgevoerd. Bovendien heeft waarschijnlijk het verschil in reaktiviteit tusschen de sulfiden parten gespeeld.

Het verkrijgen van meer exakte gegevens over dit onderwerp brengt groote experimenteele moeilijkheden mede. Het meten van den dissociatiedruk der sulfiden langs statisch-manometrischen

- 1) Journ. f. prakt. Chem. 1834 bd. 2, 129.
- 2) Berg. u. Hüttenm. Zeit. 1857, No. 8.
- 3) Journ. russ. phys. Ges. 1, 547 (1881).
- 4) Metallurgie 4, 659, 694 (1907).
- 5) Journ. f. prakt. Chem. [2] 19, 10 (1879). Zie ook OSTWALD'S Lehrb. der Allgem. Chemie 2, 289.

weg vereischt het gebruik van een spiraalmanometer; de techniek van dit apparaat is echter eerst in de laatste jaren zoo ver vooruitgegaan, dat het voor zeer hooge temperaturen geschikt is. Onderzoekingen langs dezen weg zijn dan ook nog slechts door PREUNER en BROCKMÖLLER¹⁾ voor het cuprisulfid verricht. Een groote moeilijkheid biedt verder ook de omstandigheid, dat de meeste sulfiden zeer vluchtig zijn bij die temperaturen, waarbij zij een merkbaaren dissociatiedruk bezitten. Is dus de directe weg weinig aanlokkelijk tot onderzoek, gemakkelijker zouden resultaten langs indirecten weg verkregen kunnen worden b.v. door bestudeering van het evenwicht: $\text{MeS} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{Me}$.

PÉLABON²⁾ heeft een onderzoek in deze richting verricht voor de sulfiden van Ag, Hg en Sb. Daar tevens de dissociatie van H_2S in de elementen uit de proeven van PREUNER en SCHUPP³⁾ bekend is, kan de dissociatiedruk dezer sulfiden hieruit berekend worden. Wij hebben n.l.:



zoodat dus:

$$K_{\text{I}} = P_{\text{S}_2}^{1/2} = K_{\text{II}} \cdot K_{\text{III}} \text{ dus } P_{\text{S}_2} = K_{\text{II}}^2 \cdot K_{\text{III}}^2.$$

In de volgende tabel geef ik de op deze wijze berekende waarden, de getallen voor K_{II} heb ik uit de waarnemingen van PREUNER en SCHUPP geëxtrapoleerd, daar zij eerst bij 750° de eerste meting verricht hebben. Bovendien heb ik steeds het gemiddelde genomen van de door hen verkregen waarden volgens de methode van LÖWENSTEIN (Pt peer) en die met de spiraalmanometer, welke uitnemend overeenstemmen.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 81, 129 (1913).

2) Ann. de chim. et de phys. [7] 25, 365 (1902).

3) Zeitschr. f. phys. Chemie 68, 157 (1910).

Zeitschr. f. anorg. Chemie 55, 279 (1907).

Tabel 3. Dissociatiedruk van Ag_2S , Sb_2S_3 en HgS (berekend).

Ag_2S				Sb_2S_3			
t	$K_{II}^2 \times 10^4$ in atm.	K_{III}	p in m.M.	t	$K_{II}^2 \times 10^4$ in atm.	K_{III}	p in m.M.
360	0.0011	0.265	5.9×10^{-6}	440	0.0045	0.763	2.0×10^{-4}
440	0.0045	0.248	2.1×10^{-5}	510	0.015	0.942	1.0×10^{-3}
520	0.017	0.228	6.7×10^{-5}	555	0.032	1.075	2.8×10^{-3}
615	0.089	0.205	2.8×10^{-4}	610	0.081	1.278	1.0×10^{-2}
710	0.447	0.192	5.4×10^{-4}	625	0.107	1.32	1.4×10^{-2}

HgS			
t	$K_{II}^2 \times 10^3$ in atm.	K_{III}	p in m.M.
360	0.0011	3.69	1.1×10^{-3}
440	0.0045	5.80	1.1×10^{-2}
520	0.017	11.65	1.7×10^{-1}

Wij zien dus, dat de affiniteit Hg-S belangrijk kleiner is dan die tusschen Ag-S, terwijl de affiniteiten dezer beide metalen tot zuurstof zich juist omgekeerd verhouden. Het antimoon moet, wat zijn affiniteit tot zwavel betreft, tot de zeer edele metalen gerekend worden.

Het is zeer te betreuren, dat deze onderzoekingen tot genoemde drie sulfiden beperkt zijn gebleven, zoodat wij omtrent de dissociatieverhoudingen der overige nog geen exakte gegevens bezitten. Dat ook de sulfiden van de meer onedele metalen beneden hun smelt- of sublimatiepunt reeds merkbaar gedissocieerd zijn, blijkt duidelijk uit een onderzoek van BILTZ,¹⁾ waarin hij talrijke sulfiden op hun thermisch gedrag waarnam. Hij begint met de opmerking: „Die Messung der Zustandsänderungen der Sul-

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 59, 273 (1908) 64, 226 (1909).

fide bietet dadurch Schwierigkeiten, dasz sie sich teilweise vorher oder während der Beobachtung *unter Schwefelabgabe* zersetzen."

De analyses, welke hij van de gesmolten massa's verrichtte, wezen in vele gevallen uit, dat er een belangrijke zwavelaf-splitsing had plaatsgevonden.

Deze dissociatie moet m.i. ook de geringe overeenstemming verklaren, die tusschen de waarnemingen van verschillende onderzoekers bij de bepaling van het smeltpunt van sulfiden gevonden wordt. Zoo varieeren b.v. de in de literatuur voorkomende waarden voor het smeltpunt van PbS ca 90°!

Een vraag van groot belang is de *verhouding der affiniteiten van éénzelfde metaal tot zwavel en tot zuurstof*.

Het is merkwaardig, dat deze kwestie reeds zeer vroeg de aandacht der chemici getrokken heeft, terwijl zij in de literatuur der laatste jaren nog slechts zeer sporadisch voorkomt. Toch kan zij geenszins als opgelost worden beschouwd. De eerste proeven, die over dit onderwerp verricht zijn, gingen uit van het idee, dat, wanneer men op een verbinding van het metaal met S en O dus b.v. op het sulfaat, een stof laat inwerken, die zich zoowel met S als met O gemakkelijk kan verbinden, deze S of O aan het sulfaat zal onttrekken, al naarmate de affiniteit van het metaal tot O of tot S grooter is. Aldus kwam men er toe de inwerking van waterstof op een groot aantal sulfaten te bestudeeren; het eerst is dit reeds in 1824 door ARFVEDSON¹⁾ gebeurd, later o. a. door SCHRÖTTER,²⁾ TRAUBE³⁾ en SCHUMANN.⁴⁾ Het resultaat was, dat de meeste sulfaten hierbij overgingen in sulfiden, terwijl enkele (die van Cr en Al) oxyden leverden. Natuurlijk is het volstrekt voorbarig hieruit de konklusie te trekken, dat bij de metalen der eerste groep de affiniteit tot S, bij die

1) Poggend. Ann. 1, 49-74 (1824).

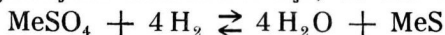
2) Poggend. Ann. 53, 521.

3) Ann. chim. et phys. 66, 87 165.

4) Lieb. Ann. 187, 286 (1877).

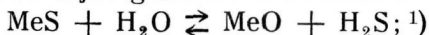
der tweede groep die tot O het grootst is; deze zou slechts gerechtvaardigd zijn, indien de affiniteit van waterstof tot beide elementen even groot was. Daar nu echter de vrije energie van de H_2O vorming zeer veel grooter is dan die bij de vorming van H_2S , is het a priori duidelijk, dat steeds het metaalsulfid terugblijft, tenzij er een *zeer groot verschil* tusschen de affiniteiten Me - O en Me - S bestaat. Waarschijnlijk moet de vorming van oxyden bij metalen als Cr, Al enz. aan hydrolyse worden toegeschreven.

Het zou ongetwijfeld interessant zijn, de reactie :



aan een nauwkeurig quantitatief onderzoek te onderwerpen. Bovengenoemde kwalitatieve proeven, waarbij elke opgaaf van temperatuur, tijd enz. ontbreekt, kunnen slechts ter ruwe oriëntatie dienen, zij laten geen definitieve konklusies toe.

Hetzelfde geldt ook voor het vrij omvangrijke materiaal, dat reeds van oudsher bijeengebracht is omtrent de omzetting:



ik zal het daarom hier niet nader bespreken.

Het resultaat is dus, dat wij nog slechts voor zeer enkele metalen met volkomen zekerheid op de bovengestelde vraag kunnen antwoorden (Hg, Ag). Voor de overige kunnen wij alleen een schatting krijgen door vergelijk van de vormingswarmte van het sulfide en van het oxyd. Daar deze echter onder zeer uiteenlopende omstandigheden, en wat de sulfiden betreft, vaak in gehydrateerden toestand bepaald zijn (terwijl de hydratatie-warmte niet bekend is), leidt dit tot onbetrouwbare konklusies. Zoo worden b.v. door THOMSEN de volgende waarden voor de vormingswarmten opgegeven:

HgS 16.86. HgO 22.0. Ag_2S 5.31. Ag_2O 5.9. ²⁾

1) Zie b.v. REGNAULT. Ann. chim. et phys. [3] 62, 374 (1861). BERZELIUS' Lehrbuch 5e Aufl. bd. II, pg. 136 en SCHUMANN. Loc. cit. —

2) LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH. Phys. Chem. Tabelle 1912, pg. 868-869.

§ 3. De affiniteit van het metaaloxyd tot SO_3 .

Deze grootheid is van principieel belang voor alle roostprocessen, daar zij de *vorming van sulfaten beheerscht*. Een volledige verwijdering van de zwavel uit het materiaal is slechts mogelijk bij temperaturen, waarbij het sulfaat gedissocieerd is; wil men twee metalen scheiden door een „sulfatiseerende” roosting (vergelijk pg. 2 onder II), dan vereischt dit een verhitting op een temperatuur, waarbij het eene metaalsulfaat zeer sterk, het tweede zeer weinig dissocieert.

Hieruit moge blijken, dat een juiste kennis omtrent de dissociatieverschijnselen der sulfaten een hoofdvereischte is om eenig inzicht in het chemisme der roostprocessen te verkrijgen. Het heeft dan ook niet aan pogingen ontbroken om gegevens hieromtrent te verzamelen. PLATTNER, ¹⁾ die een zeer uitvoerig en nauwkeurig, echter alleen kwalitatief onderzoek over roostprocessen verricht heeft, merkt reeds op, dat kopersulfaat zeer merkbaar moeilijker ontleedt bij verhitting dan ijzersulfaat. ²⁾ Deze waarneming is zeer spoedig door meer quantitative metingen gevolgd, die voornamelijk ten doel hadden een „verklaring” te leveren van het, in 1841 a/d. Gottes-belohnungshütte ontstane, Ziervogelproces. Zoo onderzocht STEINBECK ³⁾ de ontleding van FeSO_4 , CuSO_4 en Ag_2SO_4 , door ze aan de lucht te verhitten en waar te nemen bij welke temperatuur de dissociatie door een thermisch effect merkbaar wordt. Waarschijnlijk is zijn temperatuurmeting aanzienlijk fout geweest (hij bepaalt het smeltpunt van antimoon op 425° !) zijn getallen zijn blijkens de latere metingen veel te laag. Volgens dezelfde methode heeft BRADFORD ⁴⁾ en in de laatste jaren FRIEDRICH ⁵⁾ gewerkt. Een

1) Metallurgische Röstprozesse (Freiberg 1856).

2) De ontleding van sommige sulfaten was reeds aan GAYLUSSAC bekend.

3) Zeitschr. f. Berg. Hütt. u. Salinenwesen i/d. preuss. Staate XI No. 2, pg. 95 (1862).

4) Berg. u. Hüttenm. Zeitung 61, 529, 539 (1902). Transact. of the Amer. Inst. of Min. Eng (1902).

5) Metallurgie 6, 169 (1909); 7, 79, 323 (1910); 9, 409 (1912).

Metall und Erz 10, 97 (1913).

overzicht der resultaten van laatstgenoemde volgt hieronder.

Sulfaat	Reaktiepr.	p = 1 atm. voor t =	Sulfaat	Reaktiepr.	p = 1 atm. voor t =
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Fe_2O_3	705°	ZnSO_4	$3 \text{ZnO} 2 \text{SO}_3$	± 840
CoSO_4	CoO	880	$3 \text{ZnO} 2 \text{SO}_3$	ZnO	935
NiSO_4	NiO	840	MnSO_4	?	1030
CuSO_4	2CuOSO_3	740	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Al_2O_3	770
2CuOSO_3	CuO	845	Ag_2SO_4	Ag	1085

Zooals later blijken zal, komen enkele dezer getallen goed met mijn metingen overeen.

In de laatste jaren heeft men ook de volledige dissociatielijnen van vele sulfaten leeren kennen. Vooral *LOTHAR WÖHLER* en zijn medewerkers hebben een groot aantal dezer lijnen langs statischen weg bepaald, ¹⁾ fig. 3 geeft een overzicht van hun resultaten, de hier geteekende lijnen hebben betrekking op de volgende ontledingen :

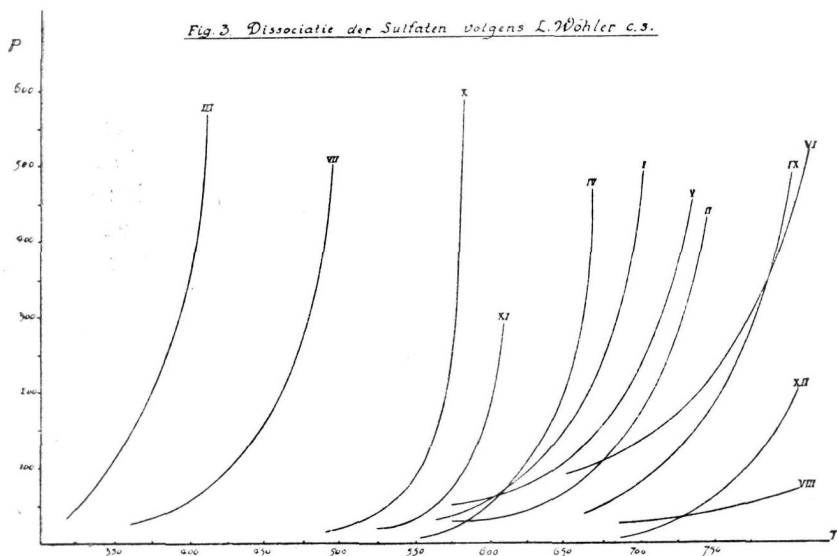


Fig. 3.

1) *L. WÖHLER, W. PLÜDDEMANN en P. WÖHLER. Berl. Ber. 41, 710 (1908). L. WÖHLER en M. GRÜNZWEIG. Ibid. 46, 1587 (1913).*

- I $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$.
 II $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$.
 III $2 [\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_3] \rightleftharpoons 2 \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3 + 3 \text{SO}_3$.
 IV $2 \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$.
 V $2 \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{SO}_3$.
 VI $2 \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{CuO} + \text{SO}_3$.
 VII $2 \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2$.
 VIII $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$ (?)¹⁾
 IX $\text{ThO}_2 \cdot 2 \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{ThO}_2 + 2 \text{SO}_3$.
 X $2 [\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3] \rightleftharpoons 2 \text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 + \text{SO}_3$.
 XI $2 \text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{TiO}_2 + \text{SO}_3$.
 XII $\text{ZnSO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{SO}_3$ (?)¹⁾

Natuurlijk bestaat de gasphase bij al deze reacties uit een mengsel van SO_3 , SO_2 en O_2 . Daar de temperatuur van de meeste dezer dissociaties zoo hoog is, dat de reactiesnelheid in dit gasmengsel groot is, en bovendien alle metaaloxiden een belangrijken katalytischen invloed op de reactie: $2 \text{SO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$ bezitten,²⁾ mag worden aangenomen, dat het evenwicht in de gasphase steeds bereikt wordt (WÖHLER c.s. hebben ten overvloede de reaktiemassa steeds met platinagaas omwikkeld; bij mijn metingen is gebleken, dat dit — althans voor de hooger ontledende sulfaten — niet strikt noodig is). Het is dus geoorloofd om uit de metingen omtrent den totaal druk dezer evenwichten, de partiaaldrukken P_{SO_3} , P_{SO_2} en P_{O_2} te berekenen. Bij de bespreking mijner eigen proeven, kom ik op dezen arbeid van WÖHLER c.s. terug.

Gaan wij de volgorde na, waarin de verschillende metaal-sulfaten SO_3 afsplitsen (zie fig. 3), dan blijkt deze zeer eigenaardig en onverwacht te zijn. Immers van alle onderzochte

1) Van deze reacties wordt het reactieproduct niet nadrukkelijk vermeld.

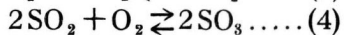
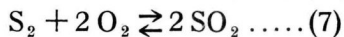
2) BODENSTEIN en FINK. Zeitschr. f. phys. Chem. 60, 46 (1907).
 L. WÖHLER, W. PLUDDMANN en P. WÖHLER. Zeitschr. f. phys. Chem. 62, 641 (1908) Berl. Ber. 39, 3543 (1906).

verbindingen dissocieert het ZnSO_4 het moeilijkst, hoewel toch het ZnO geenszins een sterk basisch karakter heeft; CuO is ongetwijfeld een sterker base dan ZnO terwijl toch CuSO_4 belangrijk gemakkelijker dissocieert dan ZnSO_4 . Wij treffen hier dus een zeer merkwaardige afwijking aan, die in andere reeksen van metaalzouten niet voorkomt. Zoo is het b.v. bekend, dat de dissociatiespanning van de carbonaten van Mg, Ca, Sr, en Ba in de volgorde $\text{Mg} \rightarrow \text{Ba}$ afneemt, terwijl in *diezelfde* volgorde de basische eigenschappen van het oxyd toenemen. Een verklaring voor dit afwijkend gedrag der sulfaten, heb ik niet kunnen vinden.

Ten slotte zij nog vermeld, dat van sommige sulfaten de dissociatie ook langs dynamischen weg is bepaald. Deze methode is door KEPPELER en D'ANS¹⁾ toegepast voor de ijzersulfaten; het is hierbij echter gebleken, dat het op deze wijze zeer moeilijk is, het ware evenwicht te bereiken; bovendien is er doorgaans veel stof voor noodig zoodat deze zeer bezwaarlijk op konstante temperatuur te houden is. Zij levert dus minder nauwkeurige uitkomsten op dan de statische methode, hetgeen door BODENSTEIN²⁾ voor het ferrisulfaat is bewezen.

§ 4. Het homogene evenwicht in de gasphase.

Nadat in de vorige paragrafen de gegevens zijn besproken, die betrekking hebben op de coëxistentie eener vaste phase met een gasvormig dissociatieprodukt, moet thans nagegaan worden, hetgeen bekend is omtrent het evenwicht tusschen deze gasvormige bestanddeelen onderling. In 't algemeen zal de gasphase bestaan uit een mengsel van zuurstof, zwavel, SO_2 en SO_3 (afgezien natuurlijk van indifferente bijmengselen) en zal het evenwicht beheerscht worden door de vergelijking:



1) Zeitschr. f. phys. Chem. 62, 89 (1908).

2) Zeitschr. f. Elektrochemie 16, 912 (1910).

$$K_4 = \frac{[\text{SO}_2][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{SO}_3]}$$

$$K_7 = \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{S}_2]^{1/2} \cdot [\text{O}_2]}$$

m. a. w. door de vorming van SO_2 uit de elementen en van SO_3 uit $\text{SO}_2 + \text{O}_2$.

Wat de eerste reactie betreft, zoo is het mij niet gelukt in de literatuur eenig vaststaand gegeven te vinden, omtrent het bestaansgebied van SO_2 . Het schijnt, dat de dissociatie dezer verbinding nooit bestudeerd is; alleen wordt door V. MEYER en LANGER¹⁾ vermeld, dat de dampdichtheid bij verhitting tot $\pm 1600^\circ$ niet verandert, hetgeen dus wijst op een volkomen bestendigheid tot die temperatuur. Ten einde een indruk te krijgen van de orde van grootte der dissociatie heb ik enkele waarden voor K_p uit de benaderingsformule van NERNST:

$$\log K_p = -\frac{Q}{4.571 T} + \sum \nu \cdot 1.75 \log T + \sum \nu \epsilon.$$

berekend.

Hierbij heb ik het warmte-effekt van de reactie:

$\text{S (vast)} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ op 70150 cal. aangenomen (d.i. de gemiddelde waarde door THOMSEN en BERTHELOT opgegeven) en verder:

$\text{S (vast)} = \text{S (damp)} - 11883$ cal. Verder heb ik de chemische konstante ϵ van zwavel berekend volgens de door NERNST gegeven formule:

$\epsilon = 1.33 \log T_s - 0.00098 \cdot T_s$, waarin T_s het absolute kookpunt voorstelt. Op deze wijze berekend wordt $\epsilon_{\text{S}_2} = 3.1$ terwijl verder wordt opgegeven: $\epsilon_{\text{O}_2} = 2.8$ en $\epsilon_{\text{SO}_2} = 3.3$. De formule wordt bijgevolg voor dit geval:

$$\log K_p = -\frac{164066}{4.571 T} + 1.75 T + 2.1.$$

Hieruit bereken ik nu de volgende waarden:

1) Berl. Ber. 18, 1501 (1885).

Tabel 4. $S_2 + 2 O_2 \rightleftharpoons 2 SO_2$.

t	T	$K_p = \frac{p_{S_2} \cdot p_{O_2}^2}{p_{SO_2}^2}$	t	T	$K_p = \frac{p_{S_2} \cdot p_{O_2}^2}{p_{SO_2}^2}$
500	773	1.4×10^{-40}	1200	1473	1.9×10^{-17}
600	873	2.8×10^{-34}	1400	1673	1.9×10^{-14}
700	973	5.3×10^{-30}	1600	1873	4.6×10^{-12}
800	1073	9.0×10^{-27}	2000	2273	1.5×10^{-8}
900	1173	7.4×10^{-24}	2500	2773	1.6×10^{-5}
1000	1273	2.2×10^{-21}			

Zelfs bij 2500° blijkt de dissociatie dus nog maar uiterst gering te zijn. Bij de temperaturen, waarbij de roostprocessen gewoonlijk plaats hebben, is het dus zeker gerechtvaardigd van een dissociatie van het SO_2 af te zien.

De tweede reactie, welke het evenwicht in de gasphase beheerscht, n.l. $2 SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 SO_3$ is wegens haar enorm technisch belang reeds herhaaldelijk het onderwerp van uitvoerige en zeer nauwkeurige studiën geweest. Het is niet de bedoeling in dit geschrift een volledig overzicht der literatuur dienaangaande te geven; genoeg zij het te vermelden, dat — na voorbereidende onderzoekingen van KNIETSCH, ¹⁾ de reactieconstante later nauwkeuriger door BODLÄNDER, ²⁾ KNIETSCH ³⁾ en ten slotte door BODENSTEIN en POHL ⁴⁾ bepaald is. De waarnemingen van laatstgenoemden worden op 't oogenblik als de meest betrouwbare beschouwd. Uit hun getallen heb ik voor een reeks temperaturen en waarden van den totaal druk P de dissociatiegraad α van het SO_3 berekend volgens:

$$K_p = \frac{\alpha^3 P}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2}$$

- 1) Berl. Ber. 33, 4069 (1900).
- 2) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 559, 787 (1903).
- 3) Ber. Int. Chem. Kongr. Berlin 1903.
- 4) Zeitschr. f. Elektrochemie 11, 373 (1905).

Met behulp van deze getallen, waarvan fig. 4 een grafische voorstelling geeft, is het dan mogelijk direct den partiaaldruk $P_{SO_3} = \frac{2 - 2^\alpha}{2 + \alpha} \cdot P$ uit den waargenomen totaal druk P te vinden.¹⁾

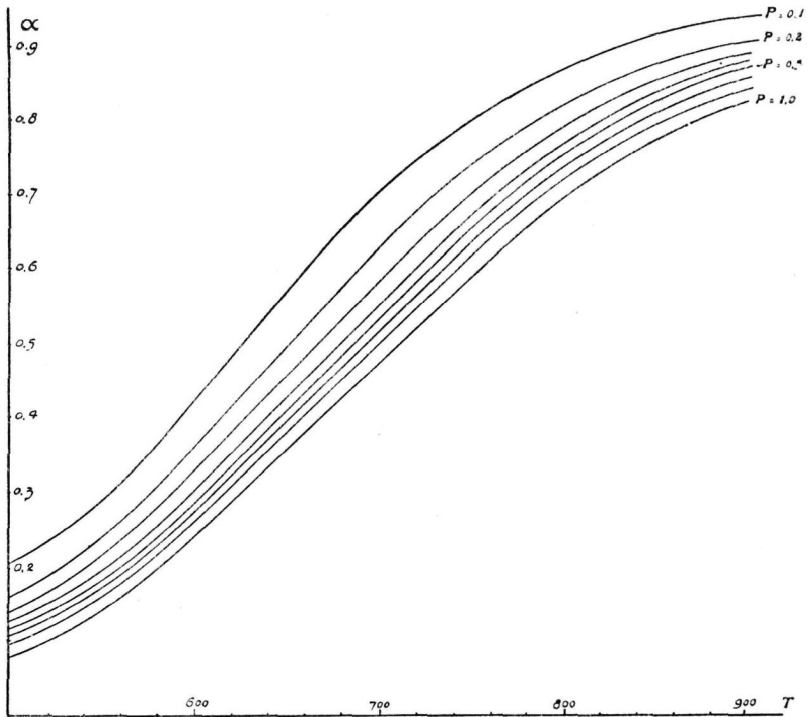


Fig. 4.

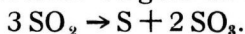
1) De waarden voor P_{SO_3} , die door SCHENCK (Chimie physique des metaux, pag. 219) zijn berekend uit de waarnemingen van WÖHLER, zijn niet geheel juist, daar hij hier den invloed van den totaal druk geheel buiten rekening laat.

Tabel 5. Dissociatiegraad van SO₃ bij verschillende temperaturen en drukken.

t	T	$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}}$	Dissociatiegraad α voor P =							
			0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0
			Atmosferen.							
528	801	31.35	0.238	0.194	0.172	0.157	0.147	0.139	0.127	0.119
579	852	13.75	0.368	0.308	0.270	0.225	0.240	0.228	0.209	0.196
627	900	6.0	0.535	0.463	0.422	0.393	0.373	0.356	0.330	0.312
680	953	3.31	0.658	0.586	0.545	0.515	0.490	0.472	0.443	0.420
727	1000	1.86	0.765	0.700	0.665	0.633	0.611	0.592	0.562	0.539
789	1062	0.955	0.858	0.812	0.783	0.760	0.740	0.724	0.697	0.675
832	1105	0.6275	0.900	0.865	0.840	0.825	0.808	0.793	0.775	0.755
897	1170	0.3575	0.940	0.915	0.900	0.890	0.875	0.864	0.850	0.835

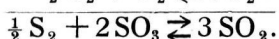
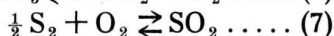
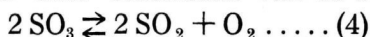
Door de twee konstanten K_4 en K_7 is het homogene evenwicht volledig bepaald.

In de literatuur vindt men echter nog gesproken over het uiteenvallen van SO_2 in zwavel en SO_3 . Zoo beschrijft PLATTNER, ¹⁾ dat bij het leiden van SO_2 door een met kwarts gevulde en tot donkerroodgloeihitte gebrachte buis, nevels van SO_3 optreden; hij denkt zich deze gevormd volgens de vergelijking:



Ook in de literatuur der latere jaren komt deze opvatting hier en daar voor, ²⁾ zonder dat echter experimenten worden aangevoerd om haar te steunen.

Toch kan gemakkelijk aangetoond worden, dat de reactie $\text{S} + 2 \text{SO}_3 \rightarrow 3 \text{SO}_2$ tot een evenwicht moet leiden, dat geheel aan den SO_3 -kant ligt. Immers wij kunnen ons deze reactie verlopen denken door combinatie van de reacties (4) en (7).



Noemen wij de konstante van de laatste reactie K , dan moet

$$K = \frac{[\text{SO}_2]^3}{[\text{S}_2]^{1/2} [\text{SO}_3]^2}$$

zijn, terwijl verder:

$$K_4 = \frac{[\text{SO}_2] [\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{SO}_3]} \text{ en } K_7 = \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{S}_2]^{1/2} [\text{O}_2]}.$$

Bijgevolg moet dus $K = K_4^2 K_7$ zijn.

Bij roodgloeihitte is K_7 nu zéér groot (verg. pg. 31) terwijl K_4 varieert van 0.03 bij 528° tot 0.54 bij 727° , zoodat K eveneens zéér groot is, dus het evenwicht geheel aan den SO_3 -kant ligt.

Het resultaat is dus, dat van een uiteenvallen van SO_2 in $\text{S} + \text{SO}_3$ geen sprake kan zijn, doch dat integendeel een mengsel van $\text{S} + \text{SO}_3$ als metastabiel t. o. v. SO_2 moet worden beschouwd.

1) Loc. cit., pg. 3.

2) VONDRÁČEK. Österreich. Zeitschr. f. Berg. u. Hüttenwesen 1906, 437. JANDA. Ibid. 53, 233, 234 (1905).

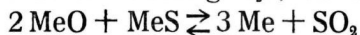
HOOFDSTUK III.

Doel en inrichting van het experimenteel onderzoek.

§ 1. Inleiding.

In het vorige hoofdstuk is nagegaan, hetgeen in de literatuur bekend is omtrent die factoren, welke volgens hoofdstuk I de evenwichten der roostreacties beheerschen. Het is hierbij gebleken, dat de kennis hieromtrent op vele punten nog zeer onvolgende is, zoodat een experimenteel onderzoek over de evenwichten, die bij hooge temperatuur in het stelsel metaal-zwavelzuurstof kunnen optreden, zeer wenschelijk scheen.

In verschillende opzichten was een dergelijk onderzoek interessant. In de eerste plaats is het reeds zeer lang bekend, dat deze roostreacties in de metallurgie van koper en lood een uiterst belangrijke rol spelen, daar zij onder geschikte omstandigheden direct leiden tot de vorming van metaal, terwijl zij bij de overige metalen slechts van secundair belang zijn. Het is nu a priori onwaarschijnlijk, dat alleen bij Cu en Pb de affiniteitsverhoudingen tot S en O zoodanig zijn, dat de reactie



gemakkelijk intreedt, veeleer is het waarschijnlijk, dat ook bij andere metalen een dergelijke reactie plaats heeft. Met het oog op een mogelijk praktische toepassing hiervan, was het dus gewenscht de temperaturen en drukken te bepalen, waarbij zij intreedt.

In de tweede plaats is ook van zuiver theoretisch standpunt

deze kwestie van belang, daar zij meerdere gegevens kan verschaffen over de affiniteiten der metalen tot zuurstof en tot zwavel.

Bij dit onderzoek ben ik begonnen met de bestudeering der genoemde reacties voor lood en koper. Weliswaar zijn door SCHENCK en zijn medewerkers (zie later) in de laatste jaren reeds onderzoekingen hieromtrent verricht, doch hun resultaten zijn, zooals uit het vervolg zal blijken, op vele punten onbevredigend, zoodat een herhaling alleszins gewenscht was.

§ 2. Beschrijving der gebruikte apparatuur.

De bepaling der p-T lijnen voor de monovariante evenwichten werd langs statischen weg uitgevoerd.

Het apparaat, dat hiertoe gebruikt werd (fig. 5), bestaat uit een éenzijdig gesloten porseleinen buis (lengte 30 c.M. $\varphi = 15$ m.M.), die horizontaal geplaatst is in een platina-weerstandsoven van HERAEUS. Een slijpstuk aan het einde dezer buis (porselein aan de binnenzijde, glas aan de buitenzijde) verbindt haar met een capillaire glazen buis; deze is aan het andere

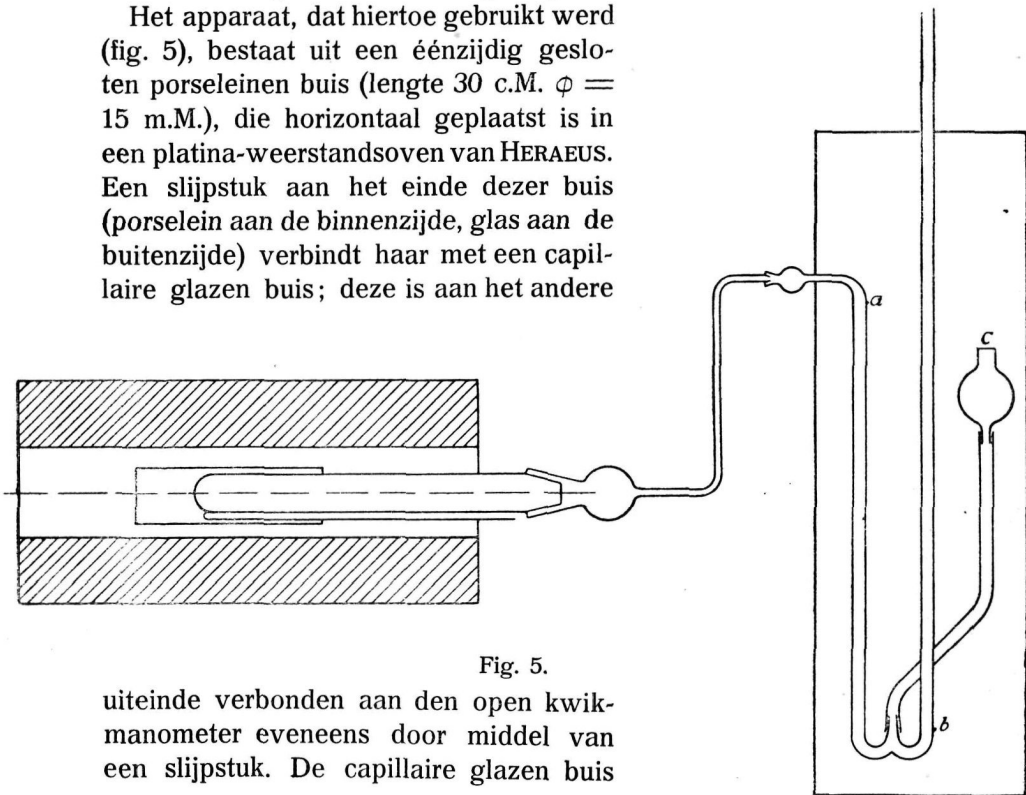


Fig. 5.

uiteinde verbonden aan den open kwikmanometer eveneens door middel van een slijpstuk. De capillaire glazen buis

heeft twee korte zijbuisjes, die door kranen met capillaire en schuine boring kunnen worden gesloten. Het eene zijbuisje is verbonden met de kwikluchtpomp; tusschen apparaat en pomp is een absorptietoren met stukjes kali geplaatst, ten einde te voorkomen, dat zure dampen in de pomp geraken. Het andere zijbuisje dient om lucht (eventueel een ander gas) in den toestel te kunnen toelaten, zonder dat eenige andere verbinding verbroken behoeft te worden. De porseleinen buis is zoodanig geplaatst, dat het deel, waarin de reaktiemassa zich bevindt, in het midden van den oven ligt; bovendien is dit deel met een korte koperen buis omgeven, ten einde de temperatuur zoo gelijkmatig mogelijk te houden. De ruimte tusschen koperen en porseleinen buis is zorgvuldig met asbest opgevuld, eveneens die tusschen den ovenwand en de reaktiebuis; op deze wijze worden luchtstromingen zooveel mogelijk tegengegaan. Om het schadelijk volume zoo gering mogelijk te maken, wordt de open ruimte in de reaktiebuis door een porseleinen vullichaam ingenomen. De kranen en slijpstukken zijn steeds ingevet met „Vakuumhahnfett Kahlbaum”, dit bleek uitstekend te voldoen; nooit werd eenige inwerking van het gas op dit vet waargenomen, wekenlang kon de toestel — ook indien er SO_2 in aanwezig was — onder vacuüm gehouden worden, zonder dat van eenige lekkage sprake was.

De drukaflezing geschiedde op de — op millimeterpapier — langs den manometer aangebrachte schaalverdeeling. Het nulpunt dezer schaalverdeeling valt samen met een bij a (fig. 5) op de glazen buis aangebracht merkteeken. Met behulp van het kwikreservoir c, dat langs een geleiding op en neer bewogen kan worden, is het kwikniveau steeds tot a terug te brengen. De aflezing heeft dan bij b plaats.

De verwarmingsstroom van den oven werd geleverd door een accumulatorenbatterij van 110 Volt, waarvan de spanning zeer konstant bleef.

De temperatuurregeling geschiedde in de eerste plaats door een voorschakelweerstand, om echter een nauwkeuriger regeling

mogelijk te maken, was aan de uiteinden van den oven een shunt aangelegd, waarin een zeer groote, veranderlijke weerstand was opgenomen ($r_{\text{oven}} : r_{\text{shunt}} = 1 : 100$ ongeveer). Door variatie van de shuntweerstand kon den temperatuur nu zeer nauwkeurig konstant gehouden worden.

De temperatuurmeting had plaats met thermo-elementen van platina-platinarhodium; de draden (dikte 0.4 m.M.) waren door HERAEUS geleverd. De uiteinden der draden waren steeds in smeltend ijs geplaatst; de aflezing geschiedde op een wijzer-galvanometer van SIEMENS en HALSKE. Het porseleinen schutbuisje, waarin het thermo-element lag, bevond zich vlak tegen de reactiebuis aan, en op de plaats waar het contactpunt was, met asbestpapier zoo stijf mogelijk tegen deze buis aangedrukt. Tijdens de meting werd het thermo-element eenige malen verplaatst over den afstand, waar de reaktiemassa lag; steeds waren de variaties in temperatuur hierbij zóó gering, dat een verandering in uitslag van den galvanometer niet kon worden waargenomen. Aangenomen mag dus worden, dat de *geheele* reaktiemassa tijdens de meting op éézelfde temperatuur was. De lengte, waarover zij zich in de buis bevond, bedroeg nooit meer dan 2 à 2.5 c.M.

De gebruikte thermo-elementen en galvanometers werden steeds zorgvuldig op metaalsmelpunten geijkt; hiervoor zijn gebruikt de zuiverste door KAHLBAUM geleverde preparaten. De volgende vaste punten zijn aangenomen:

Sn 232°. Pb 327°. Zn 419°. Sb 630°,
Ag (in N atmosf.) 960°.

Tusschen de verschillende reeksen metingen werden zij herhaalde malen gecontroleerd.

Voor temperaturen, lager dan 500°, heb ik doorgaans elementen zilver-konstantaan gebruikt; zij zijn op gelijke wijze geijkt.

In de waarnemingstabellen zijn steeds de gecorrigeerde temperaturen opgegeven, de druk is in m.M. kwik van 0° C. uitgedrukt.

§ 3. Algemeene gang der metingen.

De wijze, waarop ik den evenwichtsdruck bij bepaalde tempe-

ratuur trachtte te vinden, was geheel afhankelijk van de reaktiesnelheid. Bleek de massa zeer actief te zijn, dan werd bij konstante temperatuur de gasontwikkeling waargenomen, totdat een konstante eindwaarde bereikt was. Vervolgens werd de temperatuur opgevoerd, zoodat meer gas ontwikkeld werd, en daarna tot de oorspronkelijke teruggebracht; hierbij trad absorptie in, en ook deze werd vervolgd totdat de aflezing dezelfde bleef. Tusschen beide eindwaarden, die vaak slechts 2 à 3 m.M. verschilden, kon dan de evenwichtsdruck geïnterpoleerd worden.

Verschillende systemen echter bereiken hun werkelijk evenwicht met zoo'n geringe snelheid, dat deze methode praktisch onuitvoerbaar wordt. Voor deze moest dus een andere, zij het ook minder nauwkeurige weg worden ingeslagen.

Meestal werd dan eerst verhit op een temperatuur, waarbij de reaktiesnelheid niet al te gering was, totdat een belangrijke hoeveelheid gas ontwikkeld was. Daarna werd geleidelijk afgekoeld tot een temp. bereikt werd, waarbij duidelijke gasabsorptie geconstateerd kon worden; daarna werd zij op deze waarde konstant gehouden en het verloop der absorptie met den tijd waargenomen. Verliep deze zeer langzaam, dan werden telkens geringe hoeveelheden gas weggezogen, en daarna waargenomen of ook dan weer absorptie intrad. Aldus was het mogelijk den evenwichtsdruck tusschen twee grenzen in te sluiten, een benedenwaarde, waarbij nog juist ontwikkeling, een bovenwaarde, waarbij nog absorptie kon worden aangetoond.

Soms ook was het gemakkelijker een bepaalden druk tusschen twee temperatuurgrenzen in te sluiten. Nadat een bepaalde hoeveelheid gas ontwikkeld was, liet ik dan de temperatuur zeer langzaam en geleidelijk dalen, totdat juist absorptie intrad, daarna voerde ik haar op dezelfde wijze op, totdat bij een tweede temperatuur een verdere ontwikkeling plaatsvond.

Tengevolge van het enorm verschil in reaktiviteit, is het niet mogelijk in het algemeen de nauwkeurigheid mijner metingen aan te geven. Bij sommige evenwichten was het zeer wel doenlijk den druk tot op 2 à 3 m.M. nauwkeurig te bepalen, bij

andere evenwel konden de grenzen niet nauwer dan 10—30 m.M. aangehaald worden. Daarom zal ik bij elk onderzocht evenwicht een voorbeeld geven van de wijze, waarop de evenwichtsdruk benaderd is en van de nauwkeurigheid, die bereikt kon worden.

HOOFDSTUK IV.

Het stelsel lood-zwavel-zuurstof.

§ 1. Inleiding, historisch overzicht.

Het is reeds van oudsher bekend, dat bij de zuiver oxydeerende roosting van loodglans, naast PbO ook steeds — en in belangrijke mate — loodsulfaat gevormd wordt.

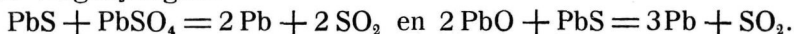
Dit sulfaat dissocieert uiterst moeilijk (het is tot minstens 1100° bestendig); het wordt — al naarmate veel kiezelzuur aanwezig is of niet — bij de verdere bewerking omgezet in loodsilikaat, of werkt op de overmaat PbS in.

Laatstgenoemde inwerking vormt den grondslag voor het „roost-reactieproces” ter gewinning van lood. Dit proces, dat dus alleen toegepast kan worden op zeer kiezelzuur-arme ertsen, wordt technisch gewoonlijk aldus uitgevoerd: Het erts wordt eerst in groote vlamovens (soms ook $\pm \frac{1}{4}$ der charge afzonderlijk in „fortschaufelungsofen”) gedeeltelijk geroost, daarna zonder toetreding van lucht hooger verhit, waardoor de reacties intreden. Meestal worden tijdens deze reactieperiode kalk of oxydische loodhoudende produkten toegevoegd, ten einde het samensmelten der geheele massa te voorkomen. Het metaal smelt dan uit, terwijl loodrijke residus achterblijven, die daarna reduceerend versmolten worden.

De volgende cijfers, die worden opgegeven voor het bedrijf der Friedrichshütte te Tarnowitz, geven een indruk van dit proces:

Gemidd. samenst. erts: Pb . . . 70 ⁰ %. Ag . . . 0.003 ⁰ %. Zn . . . 4—5 ⁰ %.	
Vrij van Cu, As, Sb.	
Charge: 2500—2750 K°	
Laagdikte: 8—10 c.M.	
Roosttemperatuur: 500—600°	Gewicht residus: 25—35 ⁰ % van de charge
Duur roostperiode: 4 uur	Loodgehalte: „ 40—55 ⁰ % Pb
Duur reactieperiode: 7 uur	Zilvergehalte: „ 0.02 ⁰ %
Toeslag: 300—600 K° PbO-houdende produkten	Loodverlies: 4.45 ⁰ % [na ontlooding der residus 3 ⁰ %]
Reaktietemperatuur: 700—850°	Brandstofverbruik: 40—50 K° per 100 K° erts
Gewonnen lood: 60—65 ⁰ % (Ag houdend)	Bediening: 2 man per 12 uur

Wat het *chemisme van het proces* betreft, aanvankelijk heeft men algemeen aangenomen, dat het eenvoudig verloopt volgens de vergelijkingen:



Men treft deze nog vrijwel steeds in de handboeken. Toch heeft HANNAY¹⁾ er in 1894 reeds op gewezen, dat de reacties waarschijnlijk veel gecompliceerder moeten zijn, daar hij waarnam, dat metallisch lood gemakkelijk PbSO_4 reduceeren kan, waarbij PbO gevormd wordt. Hij kwam tot de opvatting, dat het proces zou verlopen via een loodoxysulfid PbS_2O_3 , een hypothetisch tusschenprodukt, dat nooit geïsoleerd is kunnen worden. LODIN²⁾ heeft direct daarop deze meening aangevallen, en de oorspronkelijke opvatting verdedigd.

Een meer exact, hoewel ook nog grootendeels kwalitatief onderzoek is daarna door JENKINS en SMITH³⁾ verricht. Bij hen

1 Proc. Chem. Soc. 1894, 113,151. Trans. Inst. Min.and Met. 1893—'94 vol.ii 184.

2 Comptes rendus 120, 1164 (1895).

3) Journ. Chem. Soc. 71, 666 (1897).

vinden wij de eerste aanuiding voor het feit, dat bij de verhitting van PbS—PbSO_4 mengsels *geen* metallisch lood als *eerste reaktieprodukt* ontstaat. Zij verhitten n.l. een mengsel dezer stoffen, constateerden bij $\pm 550^\circ$ eenige gasontwikkeling en onderzochten daarna het reaktieprodukt. Dit beschrijven zij aldus:

„The tube contained two substances in separate layers and merging the one into the other. The lighter of the two resembled dirty litharge, the denser was a mixture of sulphide and sulphate of lead. A *very small quantity* of metallic lead in a sulphurised condition was also present.”

Dit lichtere produkt, dat J. en S. hier waarnemen is zeer waarschijnlijk het basisch sulfaat geweest, dat ik bij mijn proeven als eerste reaktieprodukt van de reaktie tusschen PbS en PbSO_4 vond. De geringe hoeveelheid metaal, die zij vermelden, zal wel door te hooge verhitting ontstaan zijn; mogelijk is ook een verwarring met gekristalliseerd PbS . Dat bij een tweede experiment, waarbij de verhitting tot $\pm 1000^\circ$ plaats had, zeer veel metaal werd verkregen, behoeft niet te verwonderen.

Ook de reaktie tusschen Pb en PbSO_4 is door hen nagegaan, hierbij hebben zij — in tegenstelling met HANNAY — duidelijk de vorming van PbS geconstateerd. Bij 500° verhit gaf het mengsel een gewichtsverlies van 2.87 % en bevatte 1.41 % sulfide zwavel. De temperatuur is waarschijnlijk aanzienlijk te laag aangegeven.

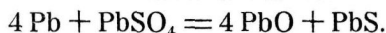
Na deze oudere onderzoekingen, zijn door R. SCHENCK en W. RASSBACH¹⁾ de evenwichten in dit stelsel meer systematisch nagegaan. Zij bepaalden p-T lijnen der monovariante evenwichten tusschen drie der vier volgende fasen: Pb , PbO , PbS , PbSO_4 met de gasfase. De gebruikte apparatuur is van de mijne slechts in zooverre verschillend, dat hun reaktiebuis een hellenden stand heeft, en een caoutchouc slang gebruikt werd ter verbinding van de glazen capillair aan den manometer; de zijbuisjes werden bij elke meting afgesmolten. Als resultaat vermelden zij, dat de reaktie

1) Berl. Ber. 40, 2 185, 2947(1907) 41, 2917 (1908); Metallurgie 4, 455 (1907); R. SCHENCK. Physik. Chem. der Metalle.



volledig omkeerbaar verlopen, zoolang de massa niet boven 800° verhit wordt.

Het is nu echter onmiddellijk in te zien, dat dit resultaat onmogelijk juist kan zijn. Immers, stel dat de eerste reactie bij bepaalde temperatuur leidt tot een evenwichtsdruk p_1 , de tweede bij dezelfde temperatuur tot een druk p_2 . Daar nu uit de metingen volgt $p_1 \times p_2$, zal in het veld tusschen de beide p-T lijnen waarvoor dus $p_1 < p > p_2$, reactie (1) naar rechts verlopen, reactie (2) evenwel naar links. Het volgens (1) gevormde lood werkt derhalve volgens (2) weer op SO_2 in onder vorming van $\text{PbO} + \text{PbS}$. Het resultaat van beide reacties is dus de omzetting:



Zooals in Hoofdstuk I, pag. 3 reeds uiteengezet is, kunnen wij slechts hebben de stabiele fasencombinaties: Pb - PbO - PbS en PbO - PbS - PbSO₄, of Pb - PbO - PbSO₄ en Pb - PbS - PbSO₄. Bijgevolg moet *minstens één* der door SCHENCK en RASSBACH bepaalde p-T lijnen, betrekking hebben op *een metastabiel evenwicht*, of op een *evenwicht tusschen andere fasen* dan die, welke in de reactiebuis saamgevoegd waren.

Zij namen verder waar, dat mengsels van PbS en PbO, die boven 800° verhit werden een belangrijk hooger en druk gaven, dan vóór deze verhitting. Hun verklaring van dit verschijnsel is in de verschillende publicaties telkens gewijzigd. Werd aanvankelijk aangenomen, dat hier als derde fase een vloeibare met PbSO₄ verzadigde PbO fase zou ontstaan, later meenen zij, dat een met PbO verzadigde PbSO₄ fase gevormd wordt, terwijl zij er ten slotte toe neigen het verschijnsel toe te schrijven aan de vorming van een basisch sulfaat. Is deze laatste opvatting de juiste, dan moet bij deze verhitting de omzetting $\text{PbS} + 5\text{PbO} = \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 + 4\text{Pb}$ zijn ingetreden, m. a. w. dan moet eerstgenoemd fasenpaar metastabiel zijn ten opzichte van het tweede. Dan rijst echter de vraag, of dit alleen boven 800° het geval is, of eveneens bij lager temperatuur. Het

onderzoek van S. en R. laat deze vraag onbeslist, zoodat het zeer wenschelijk was de evenwichten in dit stelsel opnieuw systematisch na te gaan.

§ 2. Mogelijke fasen in dit stelsel.

Alvorens tot de beschrijving mijner proeven over te gaan, wil ik eerst nagaan, welke fasen wij tusschen 400° en 900° in het stelsel Pb-S-O kunnen verwachten en wat er bekend is van hun onderlinge verhouding.

Pb-S. Bij deze temperaturen zal tusschen Pb en S slechts de verbinding PbS bestaandar zijn. De overige, in de literatuur hier en daar aangetroffen verbindingen, o.a. het polysulfide PbS_5 ,¹⁾ splitsen zeer gemakkelijk zwavel af, en kunnen dus bij deze evenwichten geen rol spelen.

Het PbS is een vrij vluchtige verbinding. DAMM en KRAFT²⁾ namen waar, dat zij in kathode-vakuum vanaf 600° reeds merkbaar sublimeert, BILTZ²⁾ vond onder gewonen druk bij $\pm 950^{\circ}$ een begin van sublimatie. Het smeltpunt wordt zeer verschillend opgegeven, varieerende van $1015-1120^{\circ}$.³⁾ Waarschijnlijk is de laatste waarde de meest betrouwbare; vermoedelijk is de verbinding bij haar smeltpunt reeds iets gedissocieerd. De smeltlijn Pb-PbS is door FRIEDRICH en LEROUX⁴⁾ bepaald, hieruit blijkt, dat deze beide stoffen samensmelten tot één homogene vloeistofphase, waaruit de zuivere componenten kristalliseeren. Het eutektikum valt praktisch geheel op de Pb-as.

Pb-O. Daar de hogere loodoxyden bij 600° reeds volledig gedissocieerd zijn,⁵⁾ behoeft hier slechts het PbO beschouwd

1) ABEGG's Handbuch III² 668.

2) Loc. cit.

3) GUINCHANT. Comptes rendus 134, 1224 (1902).

FRIEDRICH. Metallurgie 4, 479, 672 (1907); 5, 23, 50 (1908).

BILTZ. Loc. cit.

4) Metallurgie 2, 536 (1905); zie ook ROSSLER. Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 43 (1895).

5) LE CHATELIER. Loc. cit. REINDERS en HAMBURGER. Loc. cit.

te worden. Het PbO kan onontleed gesmolten worden; de opgaven van het smeltpunt varieeren tusschen 835° en 906°. ¹⁾ Het stelsel Pb-PbO is nooit onderzocht; zeer waarschijnlijk echter zullen hier wel twee vloeistofflagen optreden.

Ternaire fasen. Als ternaire fase komt allereerst het normale loodsulfaat in aanmerking. Het smelt volgens SCHENCK en RASSBACH eerst boven 1100° en begint ongeveer bij deze temperatuur te dissocieeren. ²⁾ Blijkens het door deze onderzoekers waargenomen smeltdiagram PbO—PbSO₄ zijn er verder drie basische loodsulfaten bestaanbaar, n.l. PbSO₄PbO smpt 966°, PbSO₄·2PbO smpt 951° en PbSO₄·3PbO overgangsp. 880°. Eerstgenoemde verbinding is meermalen in de literatuur beschreven en ook langs den natten weg verkregen, ³⁾ de beide laatstgenoemde zijn slechts uit het smeltdiagram bekend geworden.

Langen tijd heb ik er over nagedacht, of er nog niet andere ternaire fasen bij deze evenwichten een rol kunnen spelen, vooral sulfieten, die zouden kunnen ontstaan, door inwerking van SO₂ op PbO. Ik heb het normale loodsulfiet gemaakt volgens de door MARINO ⁴⁾ aangegeven methode: het zout valt echter, zelfs bij zeer zwakke verhitting, uiteen in een mengsel van PbS en PbSO₄. Het kan dus tot geen nieuwe evenwichten aanleiding geven; hetzelfde is ongetwijfeld het geval met de basische loodsulfieten. Als stabiele ternaire fasen mogen wij dus uitsluitend het normale en de basische loodsulfaten beschouwen.

1) RUER. Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 365 (1906); 50, 265 (1906).
DOELTZ-MOSTOWITSCH. Metallurgie 4, 289 (1907).
MOSTOWITSCH. Ibid. 4, 647 (1907).
SCHENCK en RASSBACH. Loc. cit.

2) Afwijkend hiervan zijn de opgaven van RAMSAY-EUMORFOPOULOS. Phil. Mag. 41, 360 (1896) smpt 937°.

3) KÜHN. Arch. d. Pharmacie 50, 285 (1847).
STRÖHMHOLM. Zeitschr. f. anorg. Chem. 38, 429 (1904).

4) Zeitschr. f. anorg. Chem. 56, 233 (1908).

§ 3. Eigen onderzoek.¹⁾

1. Allereerst heb ik drukmetingen bij *mengsels van PbS en PbSO₄* verricht. De hierbij gebruikte preparaten waren als volgt verkregen: het loodsulfide was uit een oplossing van loodacetaat door inleiden van H₂S geprecipiteerd, het werd volledig uitgewassen en daarna door verhitting op 200—300° in een zuurstofvrijen stikstofstroom gedroogd. Het loodsulfaat was met zwavelzuur uit een oplossing van loodacetaat neergeslagen en eveneens op 200—300° verhit, ten einde vrij zwavelzuur volledig te verwijderen. Ongeveer 6—8 Gr. van een mengsel dezer stoffen werd in het apparaat verhit (het mengsel bevond zich in een porseleinen schuitje van 25 m.M. lengte) en vertoonde bij 550° het eerste begin van gasontwikkeling.

De evenwichtsdrukken werden zeer snel bereikt, meestal werd na een verhitting van 20—30 min. op konstante temperatuur geen verandering in den druk meer waargenomen. Daarna liet ik door een korte verhitting op iets hooger temperatuur meer SO₂ ontwikkelen, koelde nu af tot de oorspronkelijke en nam de SO₂ absorptie waar. Zodoende was het evenwicht van beide zijden bereikt, de eindwaarden, verkregen bij ontwikkeling en absorptie liepen slechts 2 à 3 m.M. uiteen. Na evacuatie werd steeds weer dezelfde druk verkregen, zoodat het evenwicht werkelijk volledig onafhankelijk is van de mengverhouding der fasen. Door variatie van de verhouding PbS: PbSO₄ heb ik dit nog nader bevestigd.

De resultaten zijn samengevat in tabel 6.

1) De belangrijkste resultaten van dit onderzoek, zijn namens Prof. REINDERS medegedeeld in de Koninkl. Acad. v. Wetenschappen te Amsterdam. Versl. Kon. Acad. 23, 596 (1914).

Voorbeeld van de bepaling van den evenwichtsdruck.

$t = 604^\circ$ tijd (in min.)		p	tijd (in min.)		p
0	17	} SO ₂ ontwikkeling	0	88.5	} SO ₂ absorptie
1	20		1	85	
2	26		3	82.5	
4	29		5	79.5	
6	33		7	76	
9	37.5		9	74	
12	41		11	72	
15	43.5		17	67.5	
18	44		27	62	
23	46		31	60	
36	49		38	57.5	
38	49		54	54	
50	49		69	52	
60	49		84	51	
		92	51		

Zoals uit deze getallen blijkt, stelt dit evenwicht zich zeer exakt in.

Tabel 6. $\text{PbS} + 7 \text{PbSO}_4 \rightleftharpoons 4 \text{PbO} + \text{PbSO}_4 + 4 \text{SO}_2$.

7 PbSO ₄ : 1 PbS		5 PbSO ₄ : 1 PbS		PbSO ₄ : 1 PbS	
t	p	t	p	t	p
582	26	604	50	590	30
606	56	634	100	620	72
630	94.5	660	185	670	222
655	156	688	346		
680	280				

Deze waarden zijn grafisch voorgesteld in fig. 7, lijn I.

Berekening volgens de vergelijking:

$$\log p = -\frac{Q}{4.571 T} + c \text{ geeft voor de gemiddelde reaktiewarmte,}$$

in het onderzochte temperatuursgebied $Q = 38390 \text{ cal.}$ en $c = 11.28$.

De formule voor deze lijn wordt bijgevolg:

$$\log p = 11.28 - \frac{8398.6}{T}.$$

De overeenkomst met de waarden, welke SCHENCK en RASSBACH verkregen met mengsels van PbS en $PbSO_4$, waaraan weinig metallisch lood was toegevoegd, is zeer bevredigend. De verschillen tusschen hun waarnemingen en de mijne beantwoorden slechts aan temperatuursverschillen van $2-4^\circ$.

2. Nadat de buis eenige malen geëvakueerd was, en zich dus een zekere hoeveelheid van het reactieprodukt gevormd kon hebben, en daarbij gebleken was, dat zich steeds weer dezelfde evenwichtsdruk instelde, liet ik de massa bekoelen en onderzocht daarna *het reactieprodukt* dezer dissociatie. Dit bestond uit een sterk saamgesinterde massa, welke *lichter van kleur* was dan het oorspronkelijke mengsel van PbS en $PbSO_4$. Het PbS was gedeeltelijk tegen het uiteinde van het porseleinen vullichaam gesublimeerd, waaruit blijkt, dat deze verbinding tusschen 600 en 700° reeds zeer merkbaar vluchtig is. Hier en daar kwamen in de reaktiemassa deelen voor met een sterken metaalglans, zoodat aanvankelijk het vermoeden ontstond, dat zich metallisch lood als derde vaste phase gevormd had. Bij nadere beschouwing bleek echter, dat deze deelen zeer fraai gevormde kristallen loodglans zijn, zij hadden denzelfden kristalvorm als de gesublimeerde deelen. Voor alle zekerheid heb ik deze deelen zooveel mogelijk uit de reaktiemassa verzameld en geanalyseerd.

Analyse. 0.5 Gr. produkt... 0.4870 Gr. $BaSO_4$ (methode van FRESENIUS) d. i. 13.37% S (theoretisch voor PbS 13.39% S).

Dit produkt is dus zuiver PbS ; in de reaktiemassa kon geen spoor vrij lood worden aangetoond. Dit leidt dus tot de konklusie, dat *mengsels van PbS en $PbSO_4$ als primair reactieprodukt geen lood geven, maar waarschijnlijk een basisch loodsulfaat.*

Wanneer deze opvatting juist is, dan moet dus het *phasenpaar $Pb + PbSO_4$, metastabiel zijn ten opzichte van het paar $PbS + PbOPbSO_4$.*

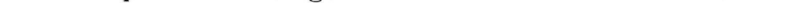
3. Op de volgende wijze kon *het bewijs hiervan* nu geleverd worden. Een innig mengsel van loodsulfaat en fijn loodschaapsel werd in een korte, geëvakueerde en daarna toegesmolten buis van hard glas op $\pm 600^\circ$ verhit. Het PbSO_4 was op de reeds beschreven wijze bereid; als metallisch lood werd het zuiverste preparaat van KAHLBAUM gebruikt. Het verkregen produkt gaf bij koken met zoutzuur H_2S af, er is dus loodsulfide gevormd bij de verhitting. Quantitatief bepaalde ik de sulfide-zwavel in het mengsel, door een afgewogen hoeveelheid met zoutzuur te koken, en het ontwijkende H_2S in ammoniakaal H_2O_2 op te vangen. ¹⁾ Daarna werd de oplossing eenigen tijd gekookt, aangezuurd en ten slotte het gevormde H_2SO_4 als BaSO_4 geprecipiteerd. Steeds voerde ik bij deze — en dergelijke — analyses blanco-analyses uit met de onverhitte mengsels, onder volkomen dezelfde omstandigheden, ten einde den invloed van mogelijke omzettingen in de waterige oplossing uit te schakelen. Het resultaat was als volgt:

Mengsel Pb - PbSO_4 verhouding 4 Pb : 1 PbSO_4 temperatuur 600° duur ± 3 uur.

Na deze verhitting gaf 1 Gr. mengsel 32.5 m.Gr. BaSO_4 (blanco 1 Gr. 2.1 m.Gr. BaSO_4).

Bijgevolg is gevormd per 1 Gr. mengsel 31.1 m. Gr. PbS.

Was de omzetting volgens de vergelijking:



dan had per 1 Gr. mengsel kunnen ontstaan 49.3 m.Gr. PbS.

Hoewel het lood dus nog niet geheel omgezet is, heeft er toch een zeer belangrijke PbSvorming plaats gehad. Daar het metaal, hoewel in fijn verdeelden toestand toegevoegd, samensmelt, en zich tot grooter deelen vereenigt, behoeft het niet te verwonderen, dat de reactie slechts langzaam verloopt; het aanrakingsoppervlak tusschen metaal en sulfaat is gering. ²⁾

1) F. P. TREADWELL. K. Lehrbuch der Analyt. Chem. II.

2) Het door JENKINS en SMITH (loc. cit.) vermelde experiment, waarbij uit een mengsel van gelijke moleculaire hoeveelheden Pb en PbSO_4 door verhitting op donkerrood-gloeihitte gedurende $\pm 1/2$ uur

$Pb + PbSO_4$ vormen dus het metastabiele fasenpaar; de gemeten evenwichtsdrukken (Tabel 6), hebben betrekking op het monovariante stelsel:



4. De juistheid hiervan bleek ook verder bij de proeven, die ik nu verrichtte met mengsels van PbS en $PbO + PbSO_4$. Laten wij reactie (1) volledig plaats hebben, door telkens het gevormde SO_2 te onttrekken, dan moet ten slotte overblijven of een mengsel van $PbS + PbO + PbSO_4$ of een van $PbSO_4 + PbO + PbSO_4$ al naar gelang oorspronkelijk een overmaat PbS dan wel $PbSO_4$ aanwezig was. Laatstgenoemd mengsel zal bij verdere temperatuursverhoging of drukverlaging onveranderd blijven (zeker wel tot $\pm 1100^\circ$); eerstgenoemd kan echter, zodra de druk beneden een bepaalde waarde daalt, onder SO_2 ontwikkeling

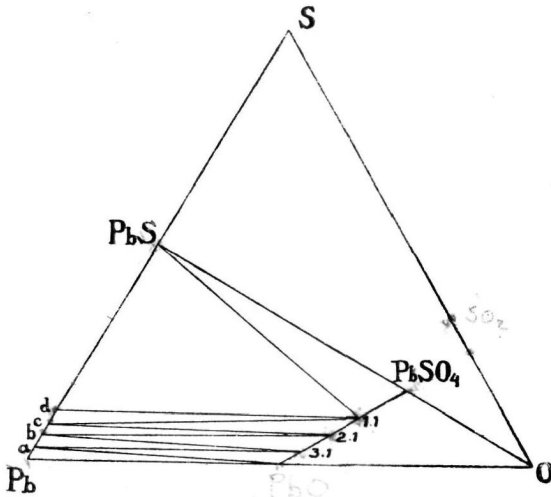


Fig. 6.

een hoeveelheid PbS verkregen werd, overeenkomende met 1.41% S , wijst op een nagenoeg volledige omzetting volgens bovenstaande vergelijking.

een derde gecondenseerde phase vormen. Aldus verkrijgen wij dan wederom een monovariant evenwicht.

Als derde phase kan in aanmerking komen Pb of een der door SCHENCK en RASSBACH ontdekte, hooger-basische loodsulfaten (zie fig. 6).

Ten einde hiertusschen te kunnen beslissen, was het dus noodig het gedrag van mengsels van PbS en PbOPbSO₄ na te gaan.

Het basisch sulfaat PbOPbSO₄ heb ik bereid volgens de door STRÖMHOLM¹⁾ aangegeven methode. Fijn gepoederd PbSO₄ werd hiertoe gedurende eenige dagen gedigereerd met 1 à 2 % NH₃ oplossing onder voortdurend schudden; daarna werd het volumineuze produkt afgezogen, uitgewasschen en op ± 120° gedroogd. Het preparaat was wit, met iets gele tint, mikrokristallijn en leverde bij analyse 84.88 % PbO (theoretisch volgens PbO PbSO₄ 84.79 % PbO).

De p-T metingen met mengsels PbS-PbOPbSO₄ van verschillende samenstelling uitgevoerd, gaven de in tabel 7 opgenomen waarden (fig. 7, lijn II).

Tabel 7. $3 \text{PbS} + 2 \text{PbOPbSO}_4 \rightleftharpoons 7 \text{Pb} + 5 \text{SO}_2$.

t	p
712	27.5
740	63
750	78
753	87.5
770	123
790	233

Berekening volgens de reeds vermelde formule levert voor:

$$Q = 54324 \text{ cal.} \quad c = 13.51.$$

De formule dezer dissociatielij n wordt dus: $\log p = 13.51 - \frac{11884}{T}$.

Dit evenwicht stelt zich ongeveer even gemakkelijk in als het vorige, en kon ook uitstekend van beide zijden bereikt worden (Zie voorbeeld volgende pag.).

1) Loc. cit.

Voorbeeld.

$t = 753^\circ$.	tijd (in min.)	p		tijd (in min.)	p
	0	42	} SO ₂ ontwikkeling	0	130
	1	56		1	122
	3	65		3	109
	4	71		5	102
	6	75		7	98
	8	79		10	96
	10	80		17	93
	12	80.5		25	915
	20	86		30	89
	22	86		45	89
	30	86		62	89
	60	86			

dus gem. $P_{753^\circ} = 87.5$ m.M.

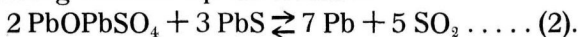
Ook hier waren de verschillen bij ontwikkeling en absorptie verkregen slechts 2 à 3 m.M. Na onttrekken van SO₂ werden steeds drukken bereikt, welke binnen deze grens der waarneming, met de eerst verkregene overeenkwamen. Het evenwicht is dus zuiver monovariant. Ten einde een mogelijke samensmelting der massa te voorkomen, heb ik niet boven 800° verhit.

De verkregen drukken komen bijna volledig overeen met de waarden, welke SCHENCK en RASSBACH hebben gevonden voor mengsels van PbS en PbO, die boven 800° verhit waren, en voor mengsels van PbS met PbOPbSO₄.

5. Bij openen van den toestel bleek, dat het reactieproduct sterk samengesinterd was, echter niet gesmolten; het porseleinen schuitje was sterk aangetast en tegen het vullichaam had zich weer een sublimaat van zeer fraaie PbSkristallen afgezet. Dat de reaktiemassa *metallisch lood* bevatte, was niet twijfelachtig: er konden groote, zachte, op papier schrijvende en pletbare deelen in gevonden worden. Op de volgende wijze heb ik dit nog nader aangetoond. Een deel van het zeer fijn verdeelde reactieproduct werd eerst eenige malen met ammoniumacetaat, daarna met loodacetaatoplossing uitgetrokken, totdat bleek, dat

niets meer in oplossing ging. Daar het basisch-sulfaat PbOPbSO_4 , evenals PbSO_4 gemakkelijk in ammoniumacetaat oplosbaar is, kan het residu slechts bestaan uit PbS of (en) Pb . Dit werd nu behandeld met rookend HNO_3 , dat PbS quantitatief omzet in PbSO_4 . Na verdrijving van het HNO_3 en filtratie van het PbSO_4 moest eventueel gevormd Pb als $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in het filtraat aanwezig zijn.

Het filtraat gaf een zeer sterke loodreactie, zoodat we er zeker van kunnen zijn, dat bij de verhitting der PbS — PbOPbSO_4 mengsels lood als derde phase ontstaat, en de gemeten drukken dus betrekking hebben op de reactie:



6. Hieruit volgt nu verder, dat het fasenpaar $\text{Pb} + \text{PbOPbSO}_4$ stabiel moet zijn ten opzichte van $\text{PbS} + (\text{PbO})_2 \text{PbSO}_4$, $\text{PbS} + (\text{PbO})_3 \text{PbSO}_4$ en $\text{PbS} + \text{PbO}$.

Ten einde dit te bevestigen werd een innig mengsel van fijn loodschraapsel en basisch sulfaat PbOPbSO_4 in een geëvakueerde, toegesmolten buis verhit.

Het verkregen produkt was slechts weinig veranderd. Geel PbO kon er niet in aangetoond worden; het gaf evenwel een geringe sulfide-reactie. Het scheen dus, alsof het gekozen mengsel niet het stabiele fasenpaar vormde. Daar het evenwel bekend is, dat gesmolten lood PbS oplost, is het mogelijk, dat het PbS niet als vrije phase gevormd is, doch slechts in zoo'n geringe hoeveelheid, dat het bij de verhittingstemperatuur in het metaal kan oplossen, zonder dat dit er mede verzadigd wordt. Daarom werd de sulfide-zwavel volgens de reeds vermelde methode quantitatief bepaald. Dit leverde het volgende resultaat:

Mengsel $\text{Pb} - \text{PbOPbSO}_4$. Verhouding 3 Pb : 1 PbOPbSO_4 , temperat. 670 — 680° , duur ± 3 uur.

2 Gr. mengsel $\dots \dots 18.8$ m.Gr. BaSO_4 (blanko 2 Gr. $\dots \dots 1.4$ m.Gr. BaSO_4).

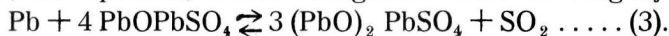
Bijgevolg gevormd per 1 Gr. mengsel: $\frac{18.8-1.4}{2} \cdot \frac{239}{233} = 8.9$ m.Gr. PbS .

1 Gr. mengsel bevat vóór de proef 541 m.Gr. Pb-metaal. Voor de vorming van 8.9 m.Gr. PbS is noodig 31 m.Gr. Pb, dus over na de reactie 510 m.Gr. Pb. Het metaal bevat dus $\frac{8.9}{510} \times 100 = 1.76\%$ PbS.

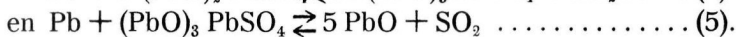
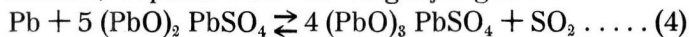
Door extrapolatie uit de waarnemingen van FRIEDRICH en LEROUX, ¹⁾ die de smeltlijn Pb - PbS gedeeltelijk bepaalden, blijkt, dat bij $\pm 680^\circ$, 2.5 % PbS in het metaal oplosbaar is. Het PbS zal dus in het verhitte mengsel niet als vrije phase aanwezig zijn, maar opgelost in het metaal.

7. De reactie (2) kan als eindprodukt leveren een mengsel van Pb + PbS of van Pb + PbOPbSO₄, al naarmate een overmaat PbS of basisch sulfaat aanwezig was.

In het eerste geval zal bij verdere temperatuursverhoging geen reactie meer intreden, het PbS zal zich uit het mengsel gedeeltelijk vervluchtigen; bij afkoeling kristalliseert de massa tot een conglomeraat van Pb en PbS. In het tweede geval echter, zal bij voldoende verlaging van den druk of verhoging van de temperatuur wederom onder ontwikkeling van SO₂ een reactie plaats hebben. De derde gecondenseerde phase, die daarbij optreedt, kan niet zijn een tweede metaalphase, want de reeds aanwezige oplossing van PbS in Pb is met zuiver lood in iedere verhouding mengbaar. De eenige mogelijkheid is dus, dat het op PbOPbSO₄ volgende basische sulfaat (PbO)₂ PbSO₄ gevormd wordt, en de reactie, die optreedt, wordt voorgesteld door de vergelijking:



Het monovariante evenwicht van deze reactie zal weer gevolgd kunnen worden door nog twee andere monovariante evenwichten, bepaald door de vergelijkingen:



Bij deze reacties verdwijnt dus het primair gevormde lood ten behoeve van PbO, zoodat ten slotte alleen Pb + PbO overblijft.

1) Loc. cit.

8. Drukkingen, behoorende bij het monovariante evenwicht (3), werden verkregen door uit te gaan van een mengsel van Pb en PbOPbSO₄. Een mengsel dezer stoffen, in het apparaat gebracht, vertoonde eerst bij ± 700° een merkbare SO₂ ontwikkeling. Het evenwicht stelt zich veel moeilijker in dan in de beide eerste gevallen; gewoonlijk was daarvoor 2 à 3 uur noodig. Waarschijnlijk is dit hieraan te wijten, dat het metaal samenbalt en daardoor slechts een klein oppervlak van aanraking biedt met het basische zout.

Tabel 8. $\text{Pb} + 4 \text{PbOPbSO}_4 \rightleftharpoons 3 (\text{PbO})_2 \text{PbSO}_4 + \text{SO}_2$.

t	p
750	36.5
771	61
789	98

Voorbeeld van de instelling van dit evenwicht.

t = 789°	tijd (in min.)	p	tijd (in min.)	p
	0	21	0	140
	3	29	3	139
	9	37	21	134
	17	50	35	131.5
	28	61	45	128
	34	67	56	125
	45	74	61	124
	53	80	70	122.5
	62	82.5	80	121
	81	87	88	119
	99	90.5	95	117
	115	92.5	103	116
	140	94.5	117	114
	166	95	135	111.5
	187	96	155	109
	206	96	170	108
	232	96	210	104
			237	103

evenwichtsdruk $P_{789^\circ} = 98 \text{ m.M.}$

Zeer zeker zal echter ook de grootere dampspanning van het PbS de instelling van de vorige evenwichten, waarvan PbS een der deelnemende fasen was, sterk bevorderd hebben. Ook hier konden de evenwichtsdrücken van beide zijden waargenomen worden. Om een totaal samensmelten van de massa te voorkomen, zette ik de verhitting weer niet boven 800° voort. De verkregen waarden zijn in tabel 8 samengevat (fig. 7, lijn III).

Na evacuatie bij 789° werd opnieuw de evenwichtsdruk gemeten; deze bleek onveranderd te zijn. Ook na een tweede maal evakueeren kwam de druk op zijn oude waarde terug. De gemeten drukkingen hebben dus betrekking op een zuiver monovariant evenwicht. Bij *verdere evacuatie* begon de evenwichtsdruk nu echter *geleidelijk te dalen*. Zoo werd bij 789° , waarbij eerst driemaal de druk van 98 m.M. verkregen was, achtereenvolgens — telkens na onttrekken van ± 4 c.c. SO_2 (gebruikt was 3.2 Gr. aequimoleculair mengsel) — waargenomen 93, 75, 61, 54, 41, 34 en 28 m.M.

- 9. Dit afwijkend gedrag kan op twee wijzen verklaard worden:

1e. Het evenwicht is niet meer monovariant, maar divariant. In plaats van drie vaste fasen zijn er slechts twee, waarvan één van wisselende samenstelling. Deze phase zou een oxydriek basisch sulfaat kunnen zijn met variabel PbO gehalte. Deze opvatting is echter in strijd met het door SCHENCK en RASSBACH bepaalde smeltdiagram PbO - PbSO_4 .

2e. De gemeten drukkingen zijn geen ware evenwichtsdrücken, maar duiden *een stationnairen toestand* aan.

Indien n.l. bij het evakueeren, de druk daalt beneden den evenwichtsdruk van reactie (4), dan kan het basische sulfaat $(\text{PbO})_2\text{PbSO}_4$ verder ontleden en aanleiding geven tot de vorming van $(\text{PbO})_3\text{PbSO}_4$. $\text{Pb} + \text{PbOPbSO}_4$ streven nu volgens reactie (3) naar den druk p_3 , $(\text{PbO})_3\text{PbSO}_4 + \text{SO}_2$ echter volgens (4) in de richting \leftarrow naar p_4 . Wanneer beide reacties met even groote

snelheid plaats hebben, krijgen we een schijn-evenwicht bij een druk, gelegen tusschen p_3 en p_4 in, en afhankelijk van de hoeveelheden der fasen.

Zelfs is het mogelijk, dat ook PbO ontstaat en dus ook reactie (5) intreedt.

10. De tweede onderstelling was de meest waarschijnlijke. Ten einde haar nader te toetsen, heb ik het basisch sulfaat $(\text{PbO})_3\text{PbSO}_4$ gemaakt door samensmelten van PbSO_4 met iets meer dan de berekende hoeveelheid PbO. Het verkregen produkt, lichtgeel gekleurd, leverde bij analyse 70 % PbO (theoretisch voor $(\text{PbO})_3\text{PbSO}_4$ - 68.8 % PbO). Het bevat dus een geringe overmaat PbO. Een mengsel van gelijke mols van dit sulfaat en Pb, dat als derde phase dus slechts PbO kan leveren onder SO_2 -ontwikkeling (reactie 5), verhitte ik aanvankelijk in een porseleinen schuitje in het apparaat. Het evenwicht wordt hier ongeveer even moeilijk bereikt als bij de verhitting van $\text{Pb} + \text{PbOPbSO}_4$. Bij 750° bepaalde ik den evenwichtsdruck op 21 m.M. Na tweemaal opnieuw evakueeren, dus na onttrekken van ± 2 c.c. SO_2 (0° , 760 m.M.; 4.5 Gr. mengsel was gebruikt), bleef deze bij dezelfde temperatuur 21 m.M.; bij verdere evakuatie daalde de druk nu echter voortdurend. Zoo werd bij 772° telkens na onttrekken van ± 4 c.c. SO_2 achtereenvolgens gevonden 25, 21, 18 en 13 m.M. Bij openen van de buis bleek, dat het porselein zeer sterk aangegrepen was. Daarom heb ik deze proeven herhaald, en de verhitting doen plaats hebben in een magnesienschuitje, dat tevoren door verhitting met PbO geheel daarmede doortrokken was geworden. Het resultaat was evenwel geheel analoog aan het eerste. Nu vond ik bij 780° : $p = 23$ m.M. Na evakuatie bij dezelfde temperatuur weer 23 m.M., daarna bij 800° : 38 m.M. en na evakuatie achtereenvolgens: 30, 22, 16 m.M. Er wordt dus *geen konstant evenwicht* bereikt. Ook nu bleek bij het openen van den toestel, dat bijna alles gesmolten geweest was en door het schuitje heengelopen was, ofschoon ik er zeker van ben de temperatuur niet boven 800° opgevoerd te hebben (Het

eutektikum (PbO), PbSO_4 - PbO ligt volgens SCHENCK en RASSBACH bij 820°).

Een oogenblik werd gedacht aan de mogelijkheid, dat dit eutektikum door genoemde onderzoekers te hoog gevonden kon zijn. Daarom heb ik enkele afkoelingslijnen van PbO — PbSO_4 mengsels opnieuw bepaald. Zooals uit het onderstaande blijkt, is deze bepaling van SCHENCK en RASSBACH echter volkomen juist.

gew. % PbSO_4	beginstolpunt	eutektikum	beginstolpunt eutektikum volgens SCHENCK en RASSBACH
0	882	—	882 —
10	832	820	837 820
20	865	820	866 820
30	916	878	918 880

De verhitting had plaats in een platina-kroes, geplaatst in een elektrisch weerstandsoventje, de temperatuurmeting met een platina-platinarhodiumelement. De overeenstemming met de bepalingen van S. en R. is zeer gunstig.

De beneden 820° waargenomen smelting moet dus worden toegeschreven aan den invloed van het magnesia, waarschijnlijk van de daarin nog aanwezige silicaten.

Het ontbreken van een geschikt materiaal, dat zoowel ten opzichte van Pb , PbO , PbSO_4 alsook ten opzichte van SO_2 volkomen indifferent is, bij deze hoge temperaturen, maakt een juiste bepaling der dissociatiedrukken voor reactie (4) en (5) vrijwel onmogelijk.

Nemen wij de waarde van 23 m.M. bij 780° als ongeveer juist aan voor evenwicht (5), dan zou de p-T lijn voor dit evenwicht ongeveer loopen als wordt aangegeven door lijn V in fig. 7.

De p-T lijn voor evenwicht (4) ligt dan tusschen III en V in, en wordt in fig. 7 schematisch aangegeven door lijn IV.

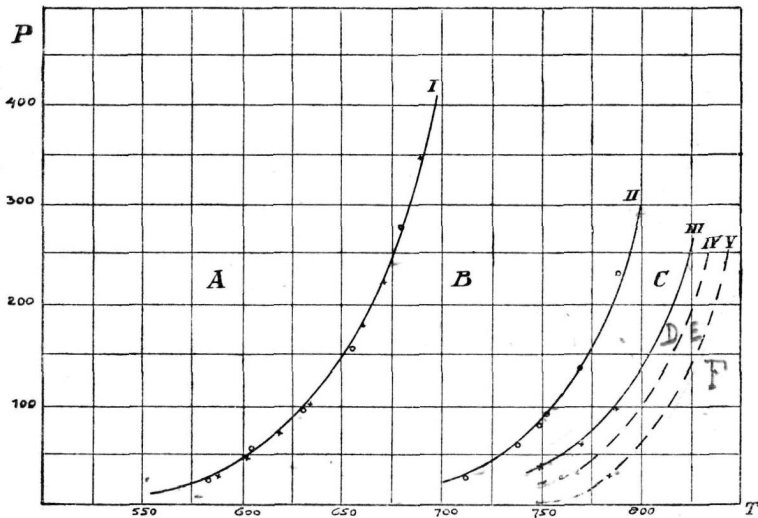


Fig. 7.

11: Uit het voorgaande is duidelijk gebleken, dat het *phasenpaar* $PbO + PbS$ *metastabiel moet zijn ten opzichte van* $Pb +$ *de basische loodsulfaten*. De experimenten van SCHENCK en RASSBACH wezen ook reeds in deze richting, aangezien zij met mengsels van $PbO + PbS$ niet steeds reproduceerbare drukkingen verkregen, doch belangrijk hogere waarden, indien de temperatuur 800° had overschreden. Zij constateerden ook de vorming van sulfaat, maar nemen aan, dat dit slechts boven 800° gevormd kan worden en bij afkoeling op de dissociatietemperaturen bewaard blijft. Dat nu ook bij lagere temperatuur de omzetting in sulfaat plaats heeft, heb ik door de volgende proeven aangetoond:

Een innig mengsel van $PbO + PbS$ werd in geëvacueerde, toegesmolten buisjes gedurende eenige uren op 600° — 700° verhit; het produkt bleek hierna steeds sulfaathoudend. Quantitatief werd het sulfaat bepaald, door een afgewogen hoeveelheid reactie-produkt met soda-oplossing te koken, en daarna CO_2 in te leiden. Het aanwezige $PbSO_4$ wordt dan omgezet in $PbCO_3$.

Na filtreren en aanzuren van het filtraat werd daarin het sulfaat als BaSO_4 neergeslagen. Een blanko-analyse werd ook hier uitgevoerd; het resultaat was als volgt:

Mengsel 4 PbO op 1 PbS. temperatuur 670° — 680° .				
Verhittingsduur	0	$1\frac{1}{2}$	3	6 uur.
m.Gr. BaSO_4 in 1 Gr. mengsel	49.8	75.8	100.0	112.1.
Door de verhitting gevormd				
sulf. in m.Gr. per 1 Gr. mengsel	—	26.0	50.2	62.3

Opvallend hoog is de uitkomst der blanko-proef; daar zowel het gebruikte PbS als het PbO volkomen sulfaatvrij bleken, moet dit verschijnsel worden toegeschreven of aan een omzetting van het mengsel PbO—PbS ook in de waterige oplossing, of aan een oxydatie van het PbS onder deze omstandigheden. Hoe dit zij, overtuigend blijkt, dat een belangrijke hoeveelheid sulfaat bij de verhitting gevormd wordt. Was het mengsel *volledig* in basisch sulfaat omgezet volgens de vergelijking $5\text{PbO} + \text{PbS} = \text{PbOPbSO}_4 + 4\text{Pb}$, dan zou uit 1 Gr. mengsel 154 m.Gr. BaSO_4 verkregen moeten zijn; het is dus voor een belangrijk percentage omgezet.

De drukkingen, welke SCHENCK en RASSBACH bij mengsels van $\text{Pb} + \text{PbO} + \text{PbS}$ waarnamen, hebben dus waarschijnlijk geen betrekking op een evenwicht van deze drie fasen met SO_2 maar op een evenwicht tusschen andere fasen. Door vergelijking van hun waarnemingen met onze metingen blijkt, dat dit bij verhitting tot temperaturen beneden 800° zijn de fasen $\text{Pb} + \text{PbOPbSO}_4 + (\text{PbO})_2\text{PbSO}_4$ en bij verhitting boven 800° en afkoeling het evenwicht: $\text{Pb} + \text{PbS} + \text{PbOPbSO}_4$.

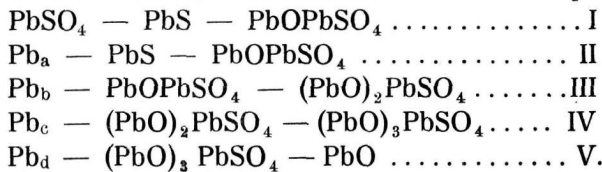
Ook beneden 800° stelt zich echter dit laatste evenwicht in, dat bij voldoende overmaat PbS het meest stabiele is. Dit blijkt uit de volgende proef:

Een mengsel van 4 mol. PbO op 1 mol. PbS werd in het apparaat verhit; bij 660° begon de gasontwikkeling; na evakuatie werd bij 750° de volgende verandering in druk waargenomen:

temp. 750°	tijd in min.	p	temp. 790°	tijd in min.	p
	0	5		0	21
	7	14		3	34
	20	26		5	50
	34	33		7	56
	42	35		18	65
	70	41		20	85
	100	44		32	97
	160	53		40	108
	220	65		80	121
	280	74		128	129
	340	81		160	137
	400	83		220	147
	460	83		280	166
				340	178
				400	195
				460	211
				520	224
				580	233
				640	236
				700	236

De druk stijgt dus snel tot ± 38 m.M. om daarna langzaam op te loopen tot 83 m.M. De eerstgenoemde druk valt op de p-T lijn van $\text{Pb} + \text{PbOPbSO}_4 + (\text{PbO})_2 \text{PbSO}_4$, de tweede op die van $\text{Pb} + \text{PbS} + \text{PbOPbSO}_4$. Evenzoo werd bij verhitting van een nieuw mengsel op 790° een eerste haltepunt gevonden bij ± 100 m.M. en daarna een langzaam stijgen tot 236 m.M. Beide drukkingen liggen ook weer op bovengenoemde p-T lijnen.

12. Samenvattend blijkt dus, dat bij SO_2 onttrekking aan een mengsel van PbS en PbSO_4 achtereenvolgens onderstaande monovariante, stabiele evenwichten worden doorlopen:



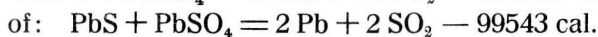
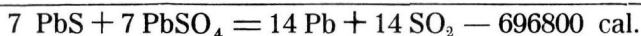
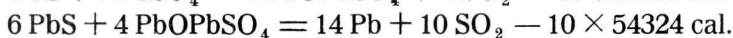
De loodphase zal een geringe hoeveelheid PbS opgelost hou-

den. Daar dit gehalte aan PbS in de verschillende evenwichten wisselt, is dit verschil aangegeven door de indices a, b enz. Volgens de waarnemingen van FRIEDRICH en LEROUX is dit verschil echter zeer gering. Fig. 7 geeft de p-T lijnen dezer mono-variante evenwichten. Daarin stelt dus voor:

veld A	bestaansgebied van	PbS + PbSO ₄
B	"	" PbSO ₄ + PbOPbSO ₄
C	"	" PbOPbSO ₄ + Pb
D	"	" (PbO) ₂ PbSO ₄ + Pb ¹⁾
E	"	" (PbO) ₃ PbSO ₄ + Pb
F	"	" PbO + Pb

Eerst bij temperaturen en drukkingen van veld F zal dus de *zwavel volledig* uit het gerooste materiaal *verdreven zijn*. Dit heeft dus eerst plaats boven 800°, de massa is dan geheel gesmolten, het aanrakingsoppervlak en dientengevolge de reactiesnelheid gering. Hieruit blijkt, waarom het technisch moeilijk is loodglans zonder meer op zuiver PbO af te roosten en men dus door toevoeging van bijmengselen, b.v. volgens de „kalkroosting” van HUNTINGTON-HEBERLEIN tracht dit doel te bereiken.

13. Aangezien de vormingswarmten der basische loodsulfaten onbekend zijn, kunnen wij, de uit de drukmetingen gevonden calorische waarden voor de reacties (1) en (2) niet met die, berekend uit de vormingswarmten der componenten, verifiëren. Dit is wel mogelijk door combinatie van (1) en (2) en eliminatie van de vormingswarmte van het basisch sulfaat. Dit geeft dan het volgende:



Uit de opgegeven vormingswarmten: ²⁾

1) De letters D, E en F resp. behorende bij de velden tusschen lijn III en IV, IV en V en rechts van V zijn in fig. 7 weggevallen.

2) LANDOLT-BÖRNSTEIN's Phys. Ch. Tabelle 1912, pag. 853 en 870.

PbSO_4 — 216210 PbS — 18420 SO_2 — 71080 cal.

wordt voor deze reactie berekend — 92470 cal. Daar deze vormingswarmten door verschillende onderzoekers zijn bepaald en onder zeer uiteenlopende omstandigheden (ten deele zelfs in waterige oplossing), is de overeenstemming redelijk te noemen.

Het uit mijn metingen voor reactie (I) afgeleide calorisch effect, komt volledig overeen met het door SCHENCK en RASSBACH uit hun p-T metingen aan mengsels van PbS en PbSO_4 berekend bedrag (gem. 38395 cal.). De waarde, welke zij uit de vormingswarmte berekenen, in de veronderstelling, dat de reactie verloopt volgens $\text{PbS} + \text{PbSO}_4 = 2 \text{Pb} + 2 \text{SO}_2$, n.l. 41200 cal. is natuurlijk slechts toevallig in overeenstemming met eerstgenoemd getal.

HOOFDSTUK V.

Het stelsel koper-zwavel-zuurstof.

1. Inleiding, historisch overzicht.

Ook in de metallurgie van koper spelen de reacties, welke tusschen de roostprodukten van het sulfide kunnen optreden, een belangrijke rol.

De eerste aanduiding dezer reacties moet men waarschijnlijk zoeken in de waarneming van het feit, dat bij het versmelten van kopersteen op zwartkoper, in een bepaalde periode van het bedrijf, een eigenaardige gasontwikkeling plaats heeft; de massa zwelt blazig op (z.g. braatperiode). Aanvankelijk meende men dit verschijnsel, geheel analoog aan het spatten van zilver, te moeten toeschrijven aan het ontwijken van zuurstof, welke bij hoogere temperatuur in het gevormde metaal opgelost was. Deze verklaring is door RAMMELSBERG,¹⁾ BERZELIUS,²⁾ STÖLZEL³⁾ e.a. gegeven. Anderen meenen, dat voornamelijk CO, gevormd door inwerking der toegevoegde koolstof op het Cu_2O , hier een rol speelt.⁴⁾

1) Handb. Metallurgie, pag. 202.

2) Chemie, Tome II, pag. 384.

3) Berg. u. Hüttenm. Zeitung 1860, 320. DINGLER's polyt. Journ. 154, 192 (1859).

4) Zie MATTHIessen en RUSSEL. Poggend. Ann. der Physik 25, 637 (1862).
F. G.

BOETTGER¹⁾ is de eerste geweest, die aantoonde, dat *ontwikkeling van SO₂* de oorzaak van het verschijnsel vormt; hij meende dus, dat koper bij afkoeling SO₂ afstaat, terwijl dit bij hogere temperatuur opgelost bleef. Verschillende latere onderzoekers huldigen deze zelfde meening.²⁾ Tevens merken zij reeds op, dat SO₂ niet alleen door koper geabsorbeerd wordt, doch dat tevens een chemische reactie tusschen beide intreedt. Verhitting van het zuivere metaal in een SO₂stroom tot boven het smeltpunt, leverde steeds een produkt, dat een belangrijke sulfidereactie gaf. Dit wijst dus op het plaats hebben van de reactie: $6 \text{ Cu} + \text{SO}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S}$. De tegengestelde reactie, dus de vorming van metaal uit oxyduul en sulfuur en ook uit oxyd en sulfuur zijn reeds in 1832 door KARSTEN beschreven.³⁾

Ook in de laatste jaren zijn deze reacties nog meermalen het onderwerp van onderzoek geweest; vooral — waarschijnlijk wegens het groote technische belang — de absorptie van SO₂ en zuurstof door koper.

STAHL⁴⁾ komt tot de konklusie, dat zoowel SO₂ als O₂ belangrijk door gesmolten koper worden geabsorbeerd, en maakt terecht de opmerking, dat de geabsorbeerde zuurstof moet worden gebonden tot Cu₂O, aangezien de dissociatiedruk van Cu₂O zeer gering is en eerst bij $\pm 1662^\circ \frac{1}{5}$ atmosfeer bereikt. Bij afkoeling scheidt het Cu₂O zich in zuiveren toestand af,⁵⁾ zoodat de zuurstof niet ontwijkt.

Dit feit is ook bevestigd door het zeer uitgebreide onderzoek

1) Bergwerksfreund 14, 701 (1851).

2) KERL. Handb. Metallurgie II 388, 408, 544.

HAMPE. Zeitschr. f. d. Berg-Hütten und Salinenwesen im Preuss. Staate 21, 218, 275 (1873); 22, 93 (1874).

3) SCHWEIGGER's Journ. f. Chem. u. Phys. 66, 401 (1832).

4) Metallurgie 4, 682, 769 (1907).

Metall und Erz 2, 470 (1914).

5) HEYN en BAUER. Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, 1 (1904).

van SIEVERTS en medewerkers.¹⁾ Deze hebben eveneens het gedrag van koper ten opzichte van SO_2 nagegaan. Het bleek hun, dat vloeibaar Cu, bij temperaturen tusschen 1100° en 1400° , krachtig SO_2 opneemt; de oplosbaarheid neemt bij konstanten gasdruk snel met de temperatuur toe, terwijl zij bij konstante temperatuur evenredig is met den vierkantswortel uit den druk. De in de SO_2 atmosfeer gestolde en afgekoelde metalen geven steeds een geringe sulfidereactie. Waarschijnlijk wordt het SO_2 in het metaal gedeeltelijk vastgelegd als Cu_2S en Cu_2O , welke bij deze temperaturen in het gesmolten metaal oplossen en er één phase van wisselende samenstelling mede vormen. Bij het afkoelen scheiden deze verbindingen zich in vasten toestand af, doch beginnen dan tevens op elkaar in te werken onder SO_2 -en metaalvorming; op deze wijze ontstaat tijdens de stolling de van oudsher bekende gasontwikkeling. Bij temperaturen tusschen 800° en 1050° hebben bovengenoemde onderzoekers geen merkbare absorptie van SO_2 door vast Cu waargenomen, hetgeen volkomen bevestigd wordt door het feit (zie later), dat de dissociatiespanning van $Cu_2O - Cu_2S$ mengsels reeds bij $\pm 740^\circ$ 1 atmosfeer bereikt. Bij lager temperaturen hebben zij geen metingen verricht.

Ten slotte moet nog vermeld worden, dat DOELTZ en GRAUMANN²⁾ de *snelheid* van de reactie $Cu_2S + 2 Cu_2O = 6 Cu + SO_2$ bij verschillende temperaturen hebben bepaald, door de in bepaalde tijd gevormde hoeveelheid SO_2 te meten.

Een onderzoek omtrent *evenwichten* in het stelsel Cu - S - O is in de laatste jaren door SCHENCK en HEMPELMANN³⁾ verricht. Zij bepaalden p-T lijnen voor mengsels van $Cu_2S - Cu_2O$, $Cu_2S -$

1) SIEVERTS en KRUMBHAAR. Zeitschr. f. phys. Chem. 74, 277 (1910).

SIEVERTS en BERGNER. Ibid. 82, 257 (1913).

2) Metallurgie 4, 421, 468 (1907).

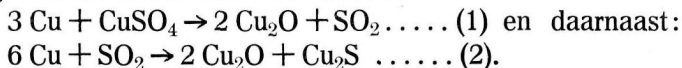
3) Metall und Erz 1, 283 (1913). Zeitschr. f. angewandte Chem. 26, 646 (1913).

CuSO_4 en Cu-CuSO_4 . Alleen met eerstgenoemde mengsels werden goed-reproduceerbare drukkingen verkregen tusschen 500 en $\pm 730^\circ$. Mengsels van Cu_2S en CuSO_4 evenwel gaven slechts tusschen 160° en 300° goed gedefinieerde waarden, boven 300° verhit, bereikt de druk eerst een maximale waarde en daalt daarna tot een nieuwen evenwichtsstand. Deze zeer onregelmatig gelegen punten hebben zij vereenigd tot drie p-T lijnen, waarvan dan blijkt, dat zij elkaar in één punt snijden. Dit punt, gelegen bij 300° en 295 m.M. SO_2 druk zou dan een quintuplepunt voorstellen; daar zij tevens waarnemen, dat de reaktiemassa samengesmolten geweest was, meenen zij, dat in dit punt zullen coëxisteeën de vaste fasen: Cu_2O , Cu_2S , CuSO_4 , een vloeibare en de gasfase. A priori lijkt mij een dergelijke aanname van een quintuplepunt, op grond van eenige zeer moeilijk en niet zeer nauwkeurig te bepalen evenwichtsdrucken, minstens zeer voorbarig (Van één der „krommen” zijn slechts drie punten bepaald, welke volkomen op één rechte blijken te liggen!). Uit mijn metingen blijkt bovendien, dat ik deze waarnemingen geenszins heb kunnen bevestigen.

De proeven, welke SCHENCK en HEMPELMANN ten slotte verrichtten met mengsels van $\text{Cu} + \text{CuSO}_4$, hebben betrekking op een metastabiel systeem, waarin de omzetting:



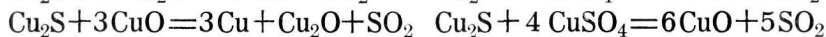
De drukkingen, hierbij verkregen, zullen afhankelijk zijn van deze omzettingssnelheid; het zijn geen ware evenwichtsdrucken, maar stationnaire toestanden, die beheerscht worden door de verhouding van de snelheden der reakties:



Waarschijnlijk is de snelheid van (2) bij temperaturen van $250-320^\circ$ nog gering, zoodat de gemeten drucken dan bij benadering betrekking hebben op het metastabiele monovariante evenwicht (1).

De konklusies van bovengenoemde onderzoekers zijn dus nog op vele punten onbevredigend, zoodat een nieuw systematisch onderzoek van de evenwichten en het stelsel Cu-S-O zeer ge-

wenscht scheen. In de metallurgische handboeken vindt men de reakties, welke in dit stelsel kunnen optreden, gewoonlijk voorgesteld door de vergelijkingen: ¹⁾



zonder dat echter vaststaat, welke dezer reakties inderdaad aldus verlopen en welke betrekking hebben op metastabiele fasenparen.

§ 2. Mogelijke fasen in dit stelsel.

Gaan wij ook hier wederom na, welke fasen in dit stelsel te verwachten zijn.

Tusschen *koper en zuurstof* zijn twee verbindingen n.l. Cu_2O en CuO bestendig; de overige, hier en daar beschreven Cu-O verbindingen: Cu_2O_3 en CuO_2 ²⁾ zijn slechts met bijzondere voorzorgen en bij lage temperatuur te verkrijgen. Ook de vermelde suboxyden, ³⁾ Cu_3O en Cu_4O zijn zeer waarschijnlijk geen produkten van konstante samenstelling maar mengsels van Cu_2O en Cu . Zij hebben dus voor mijn onderzoek geen beteekenis.

Gegevens omtrent de thermische stabiliteit der koperoxyden, zijn door verschillende onderzoekers verzameld. MARCHAND ⁴⁾ vermeldt reeds in 1840, dat koper aan de lucht verhit, zich bij roodgloeihitte met een zwart poeder bedekt, terwijl dit bij witgloeihitte een purperroode kleur aanneemt. Dergelijke waarnemingen zijn ook door VOGEL en REISCHAUER ⁵⁾ beschreven, en daarna door DEBRAY en JOANNIS, ⁶⁾ BAILEY en HOPKINS ⁷⁾ en MOISSAN. ⁸⁾

- 1) Zie b.v. SCHNABEL. Handb. der Metallhüttenkunde I, 276 (1901).
- 2) GMELIN-KRAUT's Handbuch V¹ 735, 786 e.v. ABEGG's Handbuch. Het bestaan dezer verbindingen lijkt mij echter niet bewezen.
- 3) GMELIN-KRAUT V¹, 723.
- 4) Journ. f. prakt. Chem. 20, 505 (1840).
- 5) Jahresber. u. d. Fortschr. der Ch. 1859, 216.
- 6) Comptes rendus 99, 583, 688 (1884); 100, 999 (1885).
- 7) Journ. Chem. Soc. 57, 269 (1890).
- 8) Comptes rendus 115, 1034 (1892). Ann. de Chim. et Phys. [7] 4, 136 (1895).

Quantitatief is het thermisch gedrag der koperoxyden echter eerst bekend geworden uit de proeven van WÖHLER en FOOTE¹⁾ en die van FOOTE en SMITH,¹⁾ die de dissociatielijn voor CuO bepaalden. De dissociatie dezer verbinding begint bij $\pm 950^\circ$ waarneembaar te worden, de druk bereikt bij $\pm 1100^\circ$ de waarde van 1 atmosfeer. Het gevormde Cu₂O lost bij deze temperaturen in het CuO op, zoodat een phase van wisselende samenstelling ontstaat, de evenwichtsdruk daalt bijgevolg met de concentratie van het Cu₂O. Laatstgenoemde verbinding schijnt nog tot boven 1200° bestendig te zijn. STAHL heeft getracht de dissociatiespanning van CuO en Cu₂O te berekenen uit de vormingswarmten,²⁾ zijn getallen komen met die van WÖHLER c.s. echter totaal niet overeen (Zoo vindt hij b.v. voor CuO bij 1500° , $p = 0.01$ atm.!). Het smeltpunt van CuO is door WÖHLER bepaald op 1064° , de verbinding heeft bij deze temperatuur reeds een dissociatiedruk van ± 400 m.M.

Ten slotte zij nog vermeld, dat Cu₂O in gesmolten koper oplost tot één homogene vloeistof, en dat een deel van de smeltlijn Cu-Cu₂O door HEYN en BAUER³⁾ bepaald is. Het eutektikum ligt bij 1062° (smeltp. Cu 1083°) en 3.5 % Cu₂O, de mengbaarheid van beide componenten in den vasten toestand is gering.

Cu-S. Van de koper-zwavelverbindingen hebben wij te beschouwen het Cu₂S en CuS. De bekende polysulfiden van koper zullen nog gemakkelijker dan CuS zwavel afsplitsen en kunnen dus buiten beschouwing blijven. Het cuprisulfide is ook alleen bij betrekkelijk lage temperatuur bestendig, zoodat het in de metallurgie van koper geen rol kan spelen. PREUNER en BROCKMÖLLER⁴⁾ hebben het evenwicht $2\text{CuS} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$ langs statischen, Mej. WASJUCHNOVA⁵⁾ langs dynamischen weg be-

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 781 (1906); 15, 34, 129 (1909).
FOOTE en SMITH. Journ. Americ. Chem. Soc. 30, 1344 (1908).

2) Metallurgie 4, 686 (1907).

3) Loc. cit.

4) Zeitschr. f. phys. Chem. 81, 129 (1913).

5) Dissertatie Berlijn 1909.

paald. Beide methoden gaven hier bevredigend overeenstemmende resultaten. De dissociatie wordt bij $\pm 450^\circ$ waarneembaar, de evenwichtsdruk bedraagt bij 500° , 100 m.M. ¹⁾

Boven deze temperaturen is slechts het cuprosulfide bestaand, deze verbinding is thermisch zeer bestendig. Vaststaande gegevens omtrent haar dissociatie zijn niet bekend, alleen vermeldt MOURLOT, ²⁾ dat hij bij de „hoogste temperatuur van den elektrischen oven” een splitsing in koper en zwavel heeft kunnen waarnemen. Bij haar smeltpunt ($1121^\circ - 1130^\circ$) is zij nog niet merkbaar gedissocieerd. Het smeltdiagram Cu - Cu₂S is door HEYN en BAUER ³⁾ en door FRIEDRICH ⁴⁾ bepaald. Zij vonden, dat in dit stelsel bij 1102° een ontmenggebied optreedt. Bij deze temperatuur coëxisteeeren een koperlaag met 9 % Cu₂S en een Cu₂S laag met 15 % Cu. De samenstelling der coëxisteeerende vloeistofflagen bij hooger temperatuur is tot $\pm 1500^\circ$ door FRIEDRICH bepaald.

Ternaire fasen. Als zoodanig komt in de eerste plaats het normale cuprisulfaat in aanmerking. Het thermisch gedrag dezer verbinding is voor talrijke sulfatiseerende roostingen van fundamenteel belang; daar zij eenerzijds bestendiger is dan ferrisulfaat, anderzijds veel onbestendiger dan de sulfaten van Zn, Ni, Ag e.a. is het mogelijk door „gefraktioneerde sulfatiseering” een scheiding dezer metalen te bewerken (vgl. pg. 26).

Het uiteenvallen van CuSO₄ in CuO en SO₃ is het eerst door BERTHIER ⁵⁾ en GAY LUSSAC ⁶⁾ waargenomen. Na verschillende oudere onderzoekingen, die wegens de onzekerheid van de temperatuurmeting voorbij gegaan kunnen worden, ⁷⁾ is de dis-

1) Uit een juist verschenen onderzoek van POSJNAK, ALLEN en MERWIN, Zeitschr. f. anorg. Chem. 94, 95 (1916) blijkt, dat CuS en Cu₂S waarschijnlijk vaste oplossingen vormen bij hooge temperaturen.

2) Comptes rendus 124, 768 (1897).

3) Metallurgie 3, 73 (1906).

4) Metall und Erz 1, 976 (1913).

5) Ann. de Chim. et Phys. 22, 236 (1823).

6) Journ. f. prakt. Chem. 11, 69 (1837).

7) Zie o.a. STEINBECK, BRADFORD. Loc. cit.

sociatielijn door WÖHLER en medewerkers bepaald. 1) Het bleek hun, dat de ontleding in twee fasen verloopt, primair wordt bij de dissociatie het basisch sulfaat 2CuOSO_3 gevormd, dat daarna ontleedt in $\text{CuO} + \text{SO}_3$. Er zal dus bij deze temperaturen slechts één basisch kopersulfaat bestaanbaar zijn. 2)

Ik heb gemeend, de overige zeer talrijke ternaire fasen, die in de literatuur hier en daar beschreven zijn, bij dit onderzoek buiten beschouwing te mogen laten, en dit wel om verschillende redenen: 1e Het bestaan van zeer vele dezer verbindingen (als oxy-sulfiden, basische cupro- en cuprisulfieten) moet ernstig betwijfeld worden. 2e Vele andere zijn slechts in waterige oplossing verkregen. 3e De overige, die boven 100° nog kunnen bestaan, zullen metastabiël zijn ten opzichte van een mengsel van sulfide + sulfaat (b.v. sulfieten en thiosulfaten). Bovendien heb ik steeds de reactieprodukten der dissociaties onderzocht; speelde een dergelijke verbinding dus nog een rol, dan was dit vanzelf aan het licht gekomen. Dat dit echter niet het geval was, zal in het volgende blijken.

§ 3. Eigen onderzoek. 3)

1. Om te onderzoeken of cupro-oxyd naast cuprosulfid een stabiel fasenpaar vormt, werd een zeer innig mengsel dezer stoffen in het apparaat verhit en bij een reeks temperaturen de SO_2 druk gemeten.

Het Cu_2O was verkregen door reductie van een alkalische

1) Loc. cit.

2) WANJUKOW. Journ. Russ. Phys. Chem. Gesells. 41, 688 (1909) vermeldt slechts nog een verbinding $8\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3$, die tusschen 341° - 621° gevormd wordt uit CuSO_4 en bij hoogere temperatuur in 2CuOSO_3 overgaat. Natuurlijk kan deze opvatting niet juist zijn.

3) De belangrijkste resultaten van dit onderzoek zijn namens Prof. REINDERS en mij medegedeeld in de vergadering van de Koninklijke Academie van Wetenschappen te Amsterdam van 29 Mei 1915. Versl. Kon. Acad. 24, 35 (1915).

CuSO₄oplossing met druivensuiker, het werd in een vacuüm bij 300° - 400° gedroogd en bevatte 88.64% Cu (theoretisch voor Cu₂O 88.82% Cu). Het Cu₂S was een preparaat van KAHLBAUM, dat met een geringe hoeveelheid zwavel gemengd, in een waterstofstroom op 500° - 600° verhit werd en daardoor de theoretische samenstelling kreeg.

De evenwichtsdrukken konden zeer gemakkelijk van beide zijden bereikt worden; de waarden, verkregen bij SO₂ontwikkeling en SO₂absorptie, liepen slechts 2 à 3 m.M. uiteen. Ook na evacuatie werden steeds weer dezelfde drukken verkregen, zij zijn in tabel 9 samengevat.

Tabel 9. $2 \text{ Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons 6 \text{ Cu} + \text{SO}_2$ (fig. 10, lijn III).

t	p
586	73
607	120
636	179
650	222
669	289
691	390
710	488
730	599

Hieruit wordt berekend voor de gemiddelde reaktiewarmte: $Q = 24488 \text{ cal.}$ ¹⁾ en $c = 7.397$, zoodat de vergelijking wordt:

$$\log p = 7.397 - \frac{5357.25}{T}$$

De afwijking van de waarden van SCHENCK en HEMPELMANN bedraagt $\pm 10^\circ$.

1) STAHL. Metallurgie 5, 353 (1908) heeft voor het warmteëffekt der reactie $\text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{ Cu}_2\text{O} = 6 \text{ Cu} + \text{SO}_2$, 30800 cal. berekend.

Voorbeeld van de bepaling van den evenwichtsdruck.

t = 607°.	tijd (in min.)	p		tijd (in min.)	p	
	0	10	} ontwikkeling	0	185	} absorptie
	2	23		3	178	
	5	33		7	175	
	10	55		11	167	
	15	70		19	160	
	18	80		21	158	
	20	85		29	148	
	28	93		34	143	
	31	101		39	140	
	39	108		44	136	
	48	112		49	132	
	60	117		70	127	
	80	118		100	123	
	100	118		130	122	
	120	118	160	122		

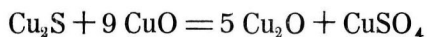
p = 120 m.M.

Het reactieproduct werd verkregen, door nog eenige malen te evakueeren, het was een gesinterde, koperkleurige massa, waarin metaaldeelen duidelijk te herkennen waren; *sulfaat kon er niet in worden aangetoond. Cu_2O-Cu_2S vormen dus een stabiel fasenpaar*, en daar de diagonaal Cu_2O-Cu_2S de diagonaal $Cu-CuSO_4$ snijdt (zie fig. 8), volgt daaruit, *dat $Cu + CuSO_4$ metastabiel moeten zijn naast elkaar.*

2. Door nu de overige fasen, welke tusschen $\pm 300^\circ$ en 900° bestendig kunnen zijn (vgl. § 2), twee aan twee met elkaar te combineeren, en in geëvakueerde, toegesmolten buisjes te verhitten, heb ik nagegaan welke dezer fasenparen als de stabiele beschouwd moeten worden. Allereerst werden hiertoe de combinaties Cu_2S-CuO en $Cu_2O-CuSO_4$ gekozen.

Een mengsel van gelijke mols der laatstgenoemde stoffen, verhit gedurende 6 à 7 uur op $450^\circ-480^\circ$, bleek volkomen onveranderd, er kon geen spoor sulfide in worden aangetoond. Daarentegen bleken mengsels van Cu_2S en CuO bij deze ver-

hitting zéér sterk te veranderen: de kleur veranderde van zwart in bruinrood, en bij uitlooting met koud, uitgekookt water werd een blauw gekleurd filtraat verkregen, dat een *sterke sulfaat-reaktie* gaf. Het in water oplosbare sulfaat werd quantitatief bepaald als BaSO_4 . Uit 1.1182 Gr. van een mengsel, dat 2 mol. CuO op 1 mol. Cu_2S bevatte, werd aldus verkregen 0.1729 Gr. BaSO_4 , overeenstemmende met 0.1180 Gr. CuSO_4 ; het mengsel bevatte dus na verhitting 10.6% CuSO_4 . Dit stemt geheel overeen met de hoeveelheid CuSO_4 , berekend in de veronderstelling, dat de omzetting van het mengsel volgens de vergelijking:

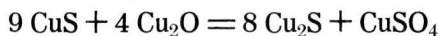


plaats heeft, n.l. 10.58% CuSO_4 . De omzetting der $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuO}$ mengsels verloopt dus *zeer snel en quantitatief*.

De konklusie is dus, dat $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$ *het stabiele, $\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuO}$ het metastabiele fasenpaar* vormt.

3. Op gelijke wijze werden de combinaties $\text{CuS} - \text{Cu}_2\text{O}$ en $\text{CuSO}_4 - \text{Cu}_2\text{S}$ onderzocht. Het was a priori onwaarschijnlijk, dat het eerstgenoemde paar stabiel zou zijn, aangezien de dissociatie van CuS in $\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$ volgens de waarnemingen van PREUNER en BROCKMÖLLER¹⁾ reeds bij 450° meetbaar wordt. Het bleek dan ook, dat de kleur der $\text{CuS} - \text{Cu}_2\text{O}$ mengsels na een 5-urige verhitting op 300—320° van donkerbruin in grijs was veranderd; er was een *belangrijke hoeveelheid sulfaat gevormd*. Dit werd na uitloogen met koud, uitgekookt water als BaSO_4 bepaald.

Uit 0.8722 Gr. van een mengsel, dat 9 mols CuS op 4 mols Cu_2O bevatte, werd op deze wijze 0.1274 Gr. BaSO_4 verkregen, zoodat de massa na verhitting 10.0% CuSO_4 bevat. Indien het mengsel geheel was omgezet volgens:



1) Loc. cit.

moest het CuSO_4 gehalte 11.15 % zijn. Het was dus voor een zeer belangrijk deel omgezet.

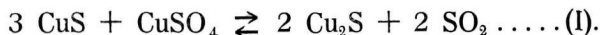
In goede overeenstemming hiermede was het feit, dat een mengsel van Cu_2S en CuSO_4 in 't geheel niet veranderde bij deze verhitting, het behield zijn zelfde kleur en bleef poedervormig. ¹⁾

$\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuSO}_4$ vormt dus het stabiele, $\text{CuS}-\text{Cu}_2\text{O}$ het metasabile fasepaar.

4. Op grond van bovenstaande oriënterende proeven was het waarschijnlijk, dat men zich de stabiele evenwichten in het stelsel $\text{Cu}-\text{S}-\text{O}$ zal moeten denken, zooals wordt voorgesteld in fig. 8.

Deze figuur stelt weder voor een horizontale projectie op het grondvlak van een ruimtefiguur, die geldt bij konstante temperatuur en waarbij op de vertikale as de dampdruk p is afgezet.

Mengsels van CuS en CuSO_4 zullen bij gegeven temperatuur den hoogsten SO_2 druk geven, en wel dien, welke betrekking heeft op het monovariante evenwicht:



Laat men deze reactie volledig plaats hebben, door telkens het gevormde SO_2 weg te nemen, dan zal of een mengsel van $\text{CuS} + \text{Cu}_2\text{S}$ of een van $\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuSO}_4$ overblijven, al naar

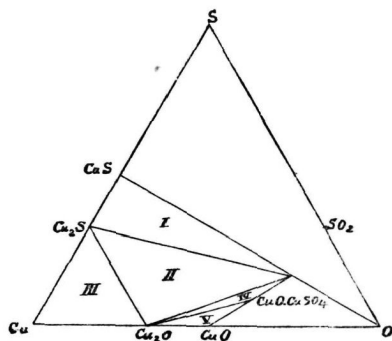
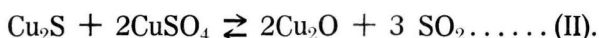


Fig. 8.

1) Dit is in tegenspraak met de waarnemingen van SCHENCK en HEMPELMANN, volgens welke reeds bij 300° een smelt tusschen CuSO_4 en Cu_2S zou optreden.

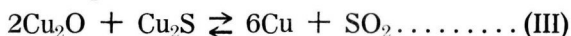
gelang oorspronkelijk een overmaat CuS of CuSO_4 aanwezig was. In het eerste geval zal het mengsel bij verhooging van temperatuur onder S-afsplitsing geheel in Cu_2S overgaan, volgens $2 \text{CuS} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$. Deze reactie is door de proeven van PREUNER en BROCKMÖLLER volledig vastgelegd.

Het mengsel van $\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuSO}_4$ daarentegen zal bij temperatuursverhoging onder SO_2 -ontwikkeling Cu_2O vormen, en hierbij drukken leveren, behorende bij het monovariante evenwicht:



Van dit proces moet het reactieproduct zijn een mengsel van $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S}$ of van $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$, al naarmate het oorspronkelijk mengsel een overmaat Cu_2S of CuSO_4 bevatte.

In het eerste geval zal de reactie:

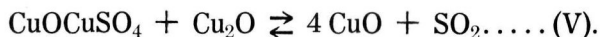


intreden, die leidt tot de in tabel 9 genoemde evenwichtsdrukken.

Mengsels van Cu_2O en CuSO_4 zullen bij voortgezette temperatuursverhoging als derde phase vormen of wel CuO , of een intermediair basisch kopersulfaat, tusschen CuO en CuSO_4 gelegen. In verband met de proeven van WÖHLER en medewerkers,¹⁾ was het waarschijnlijk, dat hier het basisch sulfaat CuOCuSO_4 een rol speelt, zoodat wij eerst zullen krijgen het monovariante evenwicht:



en daarna:



Ten slotte zullen we dus overhouden een mengsel van CuO en Cu_2O of van CuO en CuOCuSO_4 . Dit laatste zal dan bij verdere verhoging van temperatuur, volgens:

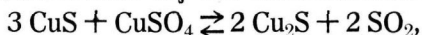


1) Loc. cit.

dissocieeren, terwijl bij nog hogere temperatuur de dissociatie van CuO in $\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ optreedt.¹⁾

5. Bovenstaande beschouwingen werden door de drukmetingen volkomen bevestigd.

Drukkingen, behoorende bij het monovariante evenwicht:



werden verkregen door van een innig mengsel van CuS en CuSO_4 uit te gaan. Het CuSO_4 was verkregen door ontwatering van zuiver gekristalliseerd $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en verhitting op $300\text{--}400^\circ$ ten einde eventueel aanwezig vrij zwavelzuur te verwijderen. Meer moeite kost het zuiver CuS te verkrijgen; want het is bekend, dat bij het precipiteeren van koperzouten met H_2S een mengsel van CuS en Cu_2S van wisselende samenstelling wordt verkregen.²⁾ Werkt men bij lage temperatuur en in salpeterzuurhoudende oplossing dan schijnt vrijwel uitsluitend CuS te ontstaan.³⁾

Het door mij gebruikte preparaat was verkregen door in een 2 à 3% CuSO_4 oplossing, die iets HNO_3 bevatte, bij 18° H_2S te leiden. Het neerslag werd zoo snel mogelijk afgezogen, gedroogd bij $\pm 120^\circ$, en daarna bij $200^\circ\text{--}250^\circ$ in een H_2S stroom verhit. Ter verwijdering van mogelijk geoccludeerde gasen werd het daarna nog in vacuum op 300° à 350° verhit. Het bevatte 66.2% Cu (theoretisch 66.46% Cu).

De SO_2 ontwikkeling wordt bij de mengsels van CuS en CuSO_4 reeds bij $\pm 150^\circ$ waarneembaar, echter is bij deze temperatuur de reaktiesnelheid zóó gering, dat het praktisch onmogelijk is, door verhitting bij konstante temperatuur het evenwicht te bereiken. Daarom werd eerst tot een hogere temperatuur (meestal tot 220 à 240°) verhit tot zich een belangrijke hoe-

1) L. WÖHLER en A. FOSS. Loc. cit.

2) Zie b.v. BRAUNER. Chem. News 74, 99 (1896).

3) Vergel. COPPOCK. Chem. News 73, 262 (1896); 76, 231 (1897). PICKERING. Journ. Chem. Soc. 39, 401 (1881). RÖSSING. Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 407 (1900).

veelheid SO_2 ontwikkeld had, en daarna zeer geleidelijk afgekoeld tot een temperatuur bereikt werd, waarbij SO_2 absorptie intrad. Nu werd deze temperatuur geruimen tijd konstant gehouden, telkens geringe hoeveelheden SO_2 weggezogen en geconstateerd of wederom absorptie optrad. Aldus was het mogelijk den evenwichtsdruck binnen 20—30 m.M. in te sluiten; nauwere grenzen konden bij deze zeer traag verloopende reactie niet verkregen worden.

Tabel 10 geeft de resultaten weer.

Tabel 10. $3 \text{CuS} + \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{SO}_2$ (fig. 9, lijn I).

t	p
95	180
121	246
159	443
175	716

Vóór de bepaling van den eersten evenwichtsdruck is viermaal geëvakueerd, telkens na ontwikkeling van ± 2 cc. gas ($0^\circ, 760$ m.M.); geoccludeerde gassen of andere onreinigheden kunnen dus geen invloed gehad hebben. Na de bepaling dezer punten, werd de evacuatie nog eenige malen herhaald, de evenwichtsdruck daalde hierbij niet merkbaar.

Het reactieprodukt was na afloop dezer metingen nog poederformig, de kleur was van zwart met groene tint veranderd in grijs, Cu_2O kon er niet in worden aangetoond. De gemeten drukken zullen dus werkelijk betrekking hebben op het bovengenoemde monovariante evenwicht. Bijgaand voorbeeld van de wijze, waarop de evenwichtsdruck werd benaderd, geeft tevens een indruk van de snelheid, waarmede de reactie verloopt. De tusschen accoladen geplaatste getallen met het teeken \rightarrow er achter, hebben betrekking op een drukvermindering door evacuatie:

Voorbeeld van de benadering van den evenwichtsdruck bij 159°.

tijd in min.	temp.	p	tijd in min.	temp.	p
0	150	376	307	159	505
60	180	412	345	"	498 } →
130	230	487	346	"	473 } →
180	"	514	416	"	468 } →
200	"	527	426	"	454 } →
220	"	541	495	"	452 } →
242	159	526	615	"	428 } →
248	"	522	640	"	430
260	"	521 } →	700	"	433
261	"	507 } →	1740	"	433
			1825	"	433

$$\text{dus } P_{159^\circ} = \frac{453 + 433}{2} = 433 \text{ m.M.}$$

De SO₂ontwikkeling bedroeg bij 159° in 14¹/₄ uur ... 105 m.M.

6. Op geheel dezelfde wijze werd de reactie



onderzocht, uitgaande van mengsels van Cu₂S en CuSO₄. Ook deze verloopt bij temperaturen, waarbij de evenwichtsdruck kleiner dan 1 atmosfeer is, zeer langzaam, hoewel belangrijk sneller dan reactie I. Ook hier is het ondoenlijk door verhitting op konstante temperatuur het evenwicht te bereiken. Het was daarom noodig den druk te benaderen, op dezelfde wijze als boven beschreven. De grenzen konden hier iets nauwer (15—20 m.M.) aangehaald worden.

Daar al spoedig bleek, dat mijn waarnemingen zeer afweken van die van SCHENCK en HEMPELMANN, herhaalde ik de drukmetingen met mengsels van verschillende samenstelling. Uit tabel 11, waarin de resultaten zijn weergegeven, blijkt, dat deze echter niet van invloed is op den evenwichtsdruck. Het bestaan van vaste oplossingen, dat — gezien de onregelmatige uitkomsten van S. en H. — a priori niet onwaarschijnlijk was, is dus buitengesloten.

Tabel 11. $\text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Cu}_2\text{O} + 3 \text{SO}_2$ (fig. 9, lijn II)

2 CuSO ₄ op 1 Cu ₂ S		1 CuSO ₄ op 1 Cu ₂ S	
t	p	t	p
300	135	327	175
310	148	351	228
350	210	375	350
360	245		
377.5	285		
390	443		
400	517		

Voorbeeld van de benadering van den evenwichtsdruck.

tijd in min.	t	p	tijd in min.	t	p
0	430°	200	300	351	276
10	"	210	310	"	274
32	"	233	430	"	272
34	"	246	440	"	271
36	"	252.5	451	"	270
38	"	260	452	"	252 } →
40	"	265	1252	"	244
42	"	271	1262	"	243 } →
44	"	276	"	"	235 } →
51	"	293	1282	"	233
57	"	302	1322	"	232 } →
67	402°	315	"	"	220 } →
90	402°	327	1402	"	222
120	351°	314.5 } →	1424	"	224
"	"	303 } →	1504	"	224
140	"	301	1564	"	224
160	"	299	2404	"	224
180	"	297 } →			
"	"	283 } →			
240	"	280			

$$P_{351^\circ} = \frac{224 + 232}{2} = 228 \text{ m.M.}$$

Het door genoemde onderzoekers waargenomen verschijnsel, dat boven 300° de evenwichtsdruck eerst een maximumwaarde

bereikt, en daarna daalt tot een konstante eindwaarde, heb ik niet kunnen bevestigen. Hoewel ik dit mengsel na instelling van het evenwicht, gedurende ruim 5×24 uur op 320° hield, bleef de druk volledig konstant, geen spoor absorptie werd waargenomen. Bij andere mengsels, waarmede de metingen zoo snel mogelijk (6—8 uur) verricht werden, kon ik evenmin iets van het verschijnsel waarnemen.

Ondanks de verhitting tot 420° à 425° ja zelfs tot 430° was het reactieproduct na afloop der proeven een sterk gesinterde, maar *niet gesmolten* massa, waarin roode Cu_2O deelen duidelijk waren te herkennen. De bovengenoemde drukken hebben dus ongetwijfeld betrekking op het evenwicht tusschen de vaste fasen Cu_2O , Cu_2S en CuSO_4 . Waarschijnlijk moet de zeer trage evenwichtsinstelling worden toegeschreven aan het sterk

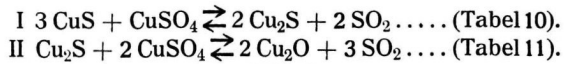
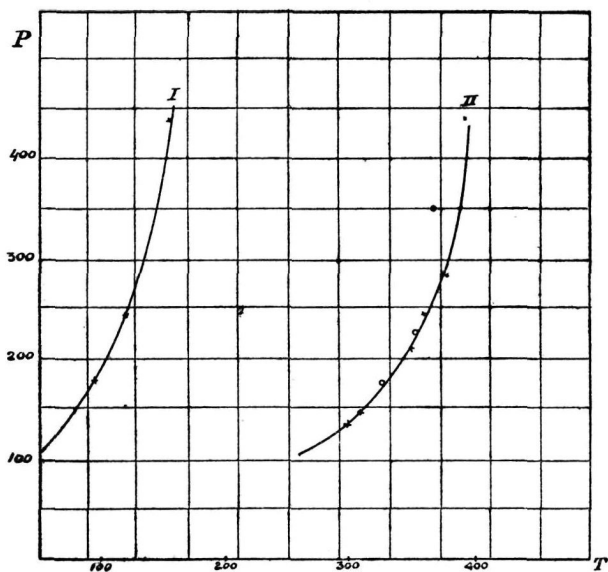


Fig. 9.

sinteren der mengsels, het reactieprodukt was meestal zéér hard, en zal dus een gering werkzaam oppervlak hebben.

De door mij gevonden waarden verschillen 30—75° van de drie p-T lijnen, welke SCHENCK en HEMPELMANN voor mengsels van Cu_2S en CuSO_4 vonden. Wellicht moeten de afwijkende uitkomsten dezer onderzoekers geweten worden aan verontreiniging van het door hen gebruikte Cu_2S met CuS , misschien ook zijn de opgegeven getallen *geen ware evenwichtsdrukkingen*. Aangezien zij echter totaal onvermeld laten op welke wijze de evenwichtsdruk benaderd werd, is het niet mogelijk verdere kritiek op dit onderzoek te leveren. Hun konklusie omtrent het optreden van een quintuplepunt in dit stelsel, dat zou liggen bij 300° C en ± 295 m.M. SO_2 -druk en waar Cu_2O , Cu_2S en CuSO_4 zouden coëxisteeën naast een vloeibare phase en de gasphase, moet ik dus geheel verwerpen. Zelfs bij 430° was het optreden van een vloeibare phase niet waar te nemen.

7. Deze tegenspraak leidde mij er toe te trachten de *begin-smeltpunten van mengsels van Cu_2S en CuSO_4* langs thermischen weg te bepalen. De hiertoe noodige proeven werden als volgt uitgevoerd. Het mengsel bevond zich in een hardglazen buis, welke in een elektrischen oven geplaatst was; de verhitingskromme kon met een zilver-constantaan thermo-element, dat, — beschut door een nauw glazen buisje — in de massa geplaatst was, worden waargenomen. De buis was aan het uiteinde voorzien van een afleidbuisje; het gas, dat zich tijdens de meting ontwikkelde, werd hierdoor afgevoerd, in loog (waaraan iets glycerine was toegevoegd) opgevangen en kon dan na afloop jodometrisch bepaald worden. De temperatuurstijging bedroeg 3° per minuut; het begin der smelting was zeer duidelijk waarneembaar, het kenmerkte zich door een geprononceerden knik in de verhittingslijn. Zoo vond ik met 25 Gr. van een mengsel van 1 mol. CuSO_4 op 1 mol. Cu_2S , telkens na $\frac{1}{2}$ min. waargenomen:

466, 468, 470, 471.5, 473, 474.5, 475, 476, 477.5, 478, 479,

480.5, 481.5, 483, 484, 484, 484, 484, 484, 484, 484, 484, 485, 484.5, 486.5, 489, 490.5, 492, 494.

Een tweede maal vond ik met een mengsel van gelijke samenstelling wederom een uitgesproken thermisch effect bij 484° , met een mengsel van $1 \text{ CuSO}_4 : 2 \text{ Cu}_2\text{S}$ 485° . De gemiddelde waarde voor het beginsmeltpunt bedraagt dus 484° C .

Gedurende de waarnemingen ontweek bij gebruik van 25 Gr. mengsel gemiddeld 160 m.Gr. SO_2 , waaruit wij afleiden, dat het mengsel voor hoogstens 2% kan zijn omgezet. Bovenstaande waarde kan dus slechts zeer weinig *te laag* zijn.

Daar de gesmolten massa uiterst krachtig SO_2 ontwikkelt, was een verhitting in een toegesmolten apparaat niet mogelijk. De gasontwikkeling gaat gepaard met een blazig opzwellen; na stolling heeft de massa een bladderige structuur, Cu_2O deelen waren er duidelijk in te herkennen. Zij tast het glas tamelijk sterk aan, veelal neemt dit een fraai robijnroode kleur aan.

Op volkomen dezelfde wijze werden de beginsmelpunten van *ternaire mengsels van CuSO_4 , Cu_2S en Cu_2O* waargenomen. Ook hier liepen de resultaten, met mengsels van verschillende samenstelling verkregen, slechts 1 à 2° uiteen en was het thermisch effect zeer belangrijk. Met 25 Gr. van een mengsel, dat gelijke mols der drie componenten bevatte, kreeg ik de volgende waarnemingen telkens na $\frac{1}{2}$ minuut:

431, 432.5, 434, 435.5, 437, 438.5, 440, 441.5, 443, 444, 445.5, 447, 449.5, 451, 452.5, 454, 455, 456, 457, 457, 458, 458, 457, 457, 457, 457, 457, 457, 458, 460.5, 462, 464.5, 466.

Het beginsmeltpunt ligt dus bij 457° ; bij herhaling vond ik 457.5° en 456° , gemiddeld dus 457° C .

Gemiddeld ontweek bij deze proeven, bij gebruik van 25 Gr. mengsel ± 40 m.Gr. SO_2 .

Het ternaire eutektikum ligt dus slechts weinig lager dan het binaire van mengsels van Cu_2S en CuSO_4 ; het vloeistofgebied zal in den driehoek $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuSO}_4$ een sterk eenzijdige ligging naar de $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuSO}_4$ zijde hebben. Bij 457° begint zich de vloeistofphase te vormen, bij 484° bereikt het vloeistofgebied

reeds de $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuSO}_4$ zijde. Stellen wij deze vloeibare phase voor door L, dan zullen boven 457° de drie monovariante evenwichten: $\text{CuSO}_4-\text{Cu}_2\text{S}-\text{L}-\text{G}$ (a) $\text{CuSO}_4-\text{Cu}_2\text{O}-\text{L}-\text{G}$ (b) en $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{L}-\text{G}$ (c) optreden.

De drukkingen, bij deze evenwichten behoorend, liggen alle boven 1 atmosfeer, bovendien is gewoonlijk de evenwichtsinstelling in dergelijke vloeibare massa's zeer traag; ¹⁾ ik heb daarom geen pogingen gedaan de evenwichtsdrücken dezer combinaties te meten. Daar de vloeibare massa zeer viskeus is, en de gasontwikkeling heftig, ben ik er tot dusverre niet in geslaagd de samenstelling der eutektika vast te stellen. Alleen kan dus gezegd worden, dat de vloeibare phasen slechts onder hoogen SO_2 druk bestendig zullen zijn en bij gewonen druk snel ontleden onder vorming van Cu_2O . Uit de dissociatieproeven met mengsels van $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuSO}_4$ bereken ik voor de SO_2 spanning bij het beginsmelpunt ± 1.5 atmosfeer.

Een quintuplepunt tusschen de vaste phasen: Cu_2O , Cu_2S , CuSO_4 , de vloeistof en de gasphase zal dus ongeveer bij bovenstaanden druk en temperatuur optreden.

8. *Mengsels van CuSO_4 en Cu_2O* zullen reageeren onder vorming van het basisch sulfaat CuOCuSO_4 .

Ten einde deze reactie nader te onderzoeken, werden ook bij deze mengsels drukmetingen verricht. In tegenstelling met de vorige evenwichten, stelt de druk zich hierbij zeer snel in; meestal is na 15 à 20 min. de evenwichtsstand bereikt; ook de absorptie verloopt vlug. De van weerszijden bereikte waarden liepen slechts 2 à 3 m.M. uiteen; de dissociatielijn is dus scherp te bepalen. De SO_2 ontwikkeling werd bij $\pm 480^\circ$ waarneembaar; na evacuatie werden wederom dezelfde drukken verkregen. De resultaten zijn in tabel 12 gegeven.

1) Zie b.v. SACKUR. Berl. Ber. 41, 3356, die de evenwichten tusschen $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{SO}_4-\text{Ag}-\text{SO}_2$, waarbij een soortgelijke smelt optreedt, trachtte te bepalen.

Tabel 12. $4 \text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{CuO} + \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2$ (fig. 10, lijn IV).

t	p
552	48
573	71
582	87
592	114
604	168
625	317
648	502

Hieruit berekend voor $Q = 38330 \text{ cal.}$, $c = 11.7633$.

De vergelijking van deze dissociatielijns wordt dus:

$$\log p = - \frac{8385.8}{T} + 11.7633.$$

Nadat slechts weinig SO_2 onttrokken was, bestond het reactieproduct uit een poedervormige, slechts weinig gesinterde, bruinrood gekleurde massa.

Voorbeeld van de instelling van den evenwichtsdruck.

t = 573°.	tijd (in min.)	p	tijd (in min.)	p
	0	0	0	115
	1	11	1	107
	2	19	2	97
	3	28	3	89
	4	38	4	82
	5	47	5	78
	6	56	6	75
	7	62	7	73
	8	66	8	72
	9	68	9	72
	10	69	15	72
	11	70	30	72
	12	70		
	20	70		
	50	70		

$P_{573^\circ} = 71 \text{ m.M.}$

Bij 570° werd nu voortdurend SO₂ aan het mengsel onttrokken, en telkens de evenwichtsdruk gemeten. Deze bleef dezelfde, totdat plotseling een sterke daling werd waargenomen.

9. Een reeks punten van dit nieuw bereikte evenwicht werd bepaald; het is ongeveer even scherp waarneembaar als het vorige. De waarden komen na evacuatie weder zeer exakt terug. De hierbij verkregen resultaten zijn die van tabel 13, 1e reeks.

Om nu na te gaan, of dit laatste evenwicht werkelijk betrekking heeft op het basisch sulfaat CuOCuSO₄ en dus mag worden voorgesteld door:

$\text{CuOCuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{CuO} + \text{SO}_2$, werd getracht dit sulfaat in zuiveren toestand te verkrijgen. WÖHLER c.s. ¹⁾ geeft hier toe een methode aan, n.l. het verhitten van CuSO₄ op ± 800° in een SO₂ stroom; het wordt dan echter gemengd verkregen met een geringe hoeveelheid Cu₂O. Ik heb deze bereiding herhaald, waarbij bleek, dat op deze wijze sterk samengesinterde, roodgekleurde massa's verkregen worden, die vrij rijk zijn aan Cu₂O. Daarom werd deze methode verder verlaten en getracht de verbinding zuiver te verkrijgen door verhitting van CuSO₄ in een luchtstroom op 720° à 740°. Dit gaf betere resultaten, het produkt was zuiver geel gekleurd en leverde bij analyse 66.21% CuSO₄ (theoretisch voor CuOCuSO₄... 66.62% CuSO₄). Het bevat dus waarschijnlijk een spoor vrij CuO.

Een mengsel van gelijke mols van dit basisch sulfaat en Cu₂O leverde de drukkingen van tabel 13, 2e reeks. Aangezien beide reeksen van waarnemingen volledig overeenkomen, kunnen wij er zeker van zijn, dat zij betrekking hebben op éézelfde monovariant evenwicht en wel tusschen CuOCuSO₄, Cu₂O, CuO en de gasfase. Daar de evenwichtsdruk niet verandert

1) Loc. cit.

Tabel 13. $\text{CuOCuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{CuO} + \text{SO}_2$ (fig. 10, lijn V).

1e reeks		2e reeks	
t	p	t	p
644	39.5	655	54
666	52	679	76
684	86	699	115
703	131.5	705	133
725	215	723	205
736	292	749	386
754	419		

na onttrekking van SO_2 , dus na variatie van de verhouding tusschen Cu_2O en CuO , zal de mengbaarheid dezer fasen, die door WÖHLER bij *hoogere* temperaturen is waargenomen, in het onderzochte temperatuurstraject gering zijn, zoodat zij beide blijven bestaan.

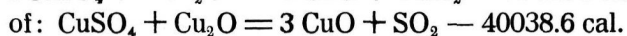
Uit bovenstaande waarnemingen bereken ik voor de gemiddelde reaktiewarmte:

$$Q = 40608 \text{ cal. en } c = 11.2403.$$

De vergelijking dezer dissociatielij n wordt dus:

$$\log p = 11.2403 - \frac{8883.8}{T}.$$

Door combinatie van de calorische waarden, verkregen voor reaktie (IV) en (V) verkrijgen wij de volgende berekening:



Berekenen wij het calorisch effect dezer reactie uit de door THOMSEN¹⁾ opgegeven waarden der vormingswarmten:

$\text{CuSO}_4 \dots 182570$. $\text{Cu}_2\text{O} \dots 40810$. $\text{CuO} \dots 37160$. $\text{SO}_2 \dots 71080$ cal
dan vinden wij hiervoor: — 40820 cal. De overeenkomst is dus zeer voldoende.

Ten slotte volgt hieronder wederom een voorbeeld van de wijze, waarop de evenwichtsdruck bij dit monovariante evenwicht werd bereikt:

$t = 699^\circ$.	tijd (in min.)	p		tijd (in min.)	p	
	0	50	} ontwikkeling	0	177	} absorptie
	1	58		3	161	
	3	72		5	150	
	5	83		8	137	
	7	93		10	130	
	8	96		12	126	
	10	102		15	121	
	12	106		20	118	
	15	111		25	117	
	20	113		30	117	
	24	113		60	117	
	30	113		90	117	
	45	113				

Na de bepaling dezer evenwichtsdruckken werd het SO_2 volledig onttrokken, zoodat alleen CuO moest overblijven, daar van aequimoleculaire hoeveelheden basisch sulfaat en Cu_2O was uitgegaan. Dat dit werkelijk het geval was, heb ik kunnen aantonen, door de dissociatie hiervan in Cu_2O en O_2 te meten. Hierbij werd gevonden:

$944^\circ \dots 36$ m.M. en bij $958^\circ \dots 49$ m.M.,

waarnemingen, welke geheel overeenkomen met die van WÖHLER voor zuiver CuO .

10. Bij de boven medegedeelde evenwichten in het ternaire

1) LANDOLT-BÖRNSTEIN 1912, pag. 868.

stelsel Cu-S-O , sluiten zich aan de *dissociatie-evenwichten van zuiver CuSO_4 en CuOCuSO_4* .

Deze zijn door WÖHLER c.s. bepaald. Bij nadere beschouwing van de door hen gegeven waarden, bleek, dat de beide p-T lijnen, die daaruit geconstrueerd kunnen worden, elkaar snijden, hetgeen zou leiden tot de onwaarschijnlijke konklusie, dat het basisch sulfaat eerst boven $\pm 625^\circ$ stabiel is en beneden deze temperatuur uiteen moet vallen in CuO en CuSO_4 . Bovendien snijdt de door mij gevonden lijn voor $\text{Cu}_2\text{O} +$ basisch sulfaat die van WÖHLER voor het zuivere basisch sulfaat, hetgeen eveneens tot weinig waarschijnlijke gevolgtrekkingen zou voeren. De juistheid van de beide p-T lijnen voor CuSO_4 en CuOCuSO_4 moest daarom betwijfeld worden.

Daar echter de nauwkeurige kennis van de dissociatielijn van het basische zout bij dit onderzoek van belang is, omdat daaruit — zooals in § 13 zal blijken — de evenwichtsdruk van reactie V berekend kan worden, heb ik de dissociatielijnen van het normale en van het basische sulfaat opnieuw bepaald. De resultaten wijken belangrijk van die van WÖHLER af.

Beide evenwichten zijn uiterst gemakkelijk te bereiken, de bij ontwikkeling en absorptie verkregen drukkingen loopen niet meer dan 2 à 3 m.M. uiteen; na evacuatie komen zij weder nauwkeurig op dezelfde waarde terug. Ter contrôle werd bij de dissociatie van het normale sulfaat ook een reeks waarnemingen verricht, waarbij platinagaas om het porseleinen schuitje met stof gewikkeld was. Het was a priori echter waarschijnlijk, dat ook zonder toevoeging van dezen katalysator het evenwicht in de gasphase bereikt zou worden, daar de koperverbindingen zelf katalytisch werken bij de hier aangewende temperaturen.¹⁾ Tabel 14, waarvan de 1e reeks waarnemingen zonder, de 2e met platina-toevoeging verricht is, bevestigt dit volledig.

1) BODENSTEIN-FINK. Loc. cit.

L. WÖHLER, W. PLÜDDEMANN en P. WÖHLER. Loc. cit.

Tabel 14. $2 \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{CuOCuSO}_4 + \text{SO}_3 (\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2)$
(fig. 10, lijn VI).

1e reeks		2e reeks	
t	p	t	p
680	34	682	37
710	76	711	80
730	131	732	142
740	169	750	235
760	287	770	371
780	442		

Uit deze getallen bereken ik voor

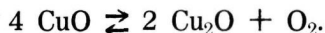
$$Q = 50741 \text{ cal.}, c = 13.198.$$

De vergelijking wordt dus:

$$\log p = 13.198 - \frac{11101}{T}.$$

De waarnemingen van WÖHLER, op dezelfde wijze berekend, leveren: $Q = 31952 \text{ cal.}$ en $c = 9.552$.

11. Het gasmengsel werd eenige malen weggezogen, totdat een daling van den evenwichtsdruck intrad; het reactieprodukt werd daarop geanalyseerd en gaf een verhouding $2 \text{CuO} : \text{SO}_3 = 1 : 0.98$. Dit produkt gaf daarna de drukken van tabel 15; deze kwamen na voortgezette evacuatie steeds weer terug, totdat ten slotte de druk daalde op dien van het evenwicht:



Meerdere basische sulfaten zijn dus bij deze temperatuur niet bestaanbaar.

Tabel 15. $\text{CuOCuSO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{CuO} + \text{SO}_3 (\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2)$
(fig. 10, lijn VII).

t	p
740	61
760	84
780	144
800	224
810	284
820	345

Hieruit berekend:

$$Q = 51271 \text{ cal.}, c = 12.81.$$

De vergelijking wordt derhalve:

$$\log p = 12.81 - \frac{11217}{T}.$$

Berekening van de waarnemingen van WÖHLER voor het basisch sulfaat leverde mij:

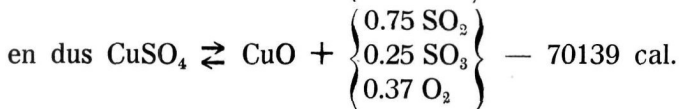
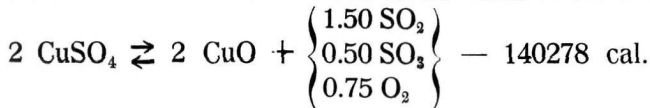
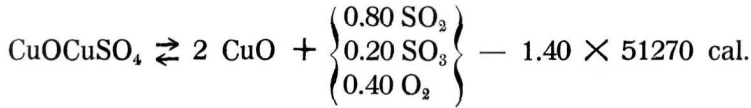
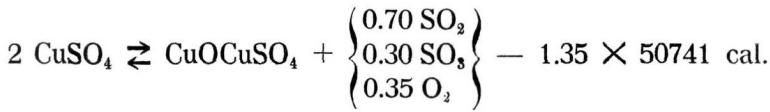
$$Q = 19434, c = 6.449.$$

Door combinatie van de reacties VI en VII en eliminatie van de onbekende vormingswarmte van het basisch sulfaat zijn deze getallen nu weder te verifiëren.

Er moet dan echter rekening mede gehouden worden, dat het gasmengsel bij deze dissociaties bestaat uit een mengsel van SO_3 , SO_2 en O_2 , zoodat dus de dissociatiewarmte van



een rol speelt. Daar nu de berekende Q een gemiddelde reaktiewarmte voorstelt over het onderzochte temperatuursgebied, mag hier ook gerekend worden met een gemiddelden dissociatiegraad van het SO_3 in het druk-temperatuursgebied, waarop de metingen betrekking hebben. Stellen wij deze voor CuSO_4 tusschen 680° en 760° op 0.70 en voor CuOCuSO_4 tusschen 720° en 820° op 0.80, dan krijgen wij het volgende:



Uit de vormingswarmten bereken ik voor deze reactie: -69800 cal.
 ($\text{CuSO}_4 = 182570$, $\text{CuO} = 37160$, $\text{SO}_2 = 71080$, $\text{SO}_3 = 91900 \text{ cal.}$)
 De overeenstemming is dus uitstekend. Evenzoo berekend, leveren de waarnemingen van WÖHLER een calorisch effect van -35169 cal. , dus een belangrijk ongunstiger overeenkomst.

Voorbeeld van de instelling van den evenwichtsdruk.

CuSO_4 .

$t = 714^\circ$.	tijd in min.	p		tijd in min.	p	
	0	14	} SO_2 ontwikkeling	0	125	} absorptie
	2	27		1	119	
	4	40		2	114	
	5	46		3	111	
	6	55		4	108	
	7	63		5	105	
	8	69		6	102	
	9	73		7	98	
	10	76		8	95	
	12	81		9	92	
	14	83		10	89	
	20	85		15	88	
	25	85		20	87	
	30	85		25	87	
				30	87	
			60	87		

$P_{714^\circ} = 86 \text{ m.M.}$

$CuOCuSO_4$				
$t = 780^\circ$	tijd in min.	p	tijd in min.	p
	0	88	0	189
	2	104	2	179
	3	112	4	168
	5	121	6	160
	7	129	8	152
	9	136	10	149
	11	139	12	147
	13	141	14	145
	15	143	16	145
	17	143	18	145
	19	143	20	145
	21	143	25	145
	30	143		

ontwikkeling

absorptie

12. De slechte overeenkomst, welke tusschen de waarnemingen van WÖHLER c. s. en de mijne bestaat, heeft mij een oogenblik in twijfel doen verkeerren of de door mij gebruikte apparatuur misschien oorzaak was van afwijkingen. Er zette zich toch een geringe hoeveelheid SO_3 af in de capillair, welke de reaktiebuis met den manometer verbond. Theoretisch is het zeer onwaarschijnlijk, dat dit verschijnsel invloed op den evenwichtsdruck kan hebben; immers, zoodra SO_3 verdwijnt uit het gasmengsel, dat met de vaste stof in de reaktiebuis in contact is, zal opnieuw dissociatie intreden, totdat de oorspronkelijke SO_3 druck weer bereikt is. Eerst in die deelen van den toestel, waar geen contact meer is tusschen gas en vaste stof en bovendien de temperatuur laag genoeg is, m.a.w. in de capillair, kan een *blijvende* vermindering in SO_3 spanning plaatsvinden. Hier ontstaat dus een gasmengsel van SO_2 en O_2 , dat dezelfde rol vervult als het tusschengeschakelde luchtkussen bij de metingen van WÖHLER. Alleen wanneer de SO_3 afgevende phase totaal verdwenen was, zou een lagere dampdruck worden gemeten. Dit nu was bij mijn proeven nooit het geval, integendeel bleek bij openen van het apparaat na afloop der metingen, dat het sulfaat nog slechts weinig omgezet was. De SO_3 -condensatie bleef

dan ook beperkt tot een druppel in de capillair, welke aldus de reaktieruimte isoleerde van de manometerruimte. Dat deze laatste SO_3 -vrij was, bleek uit het feit, dat het kwik zelfs na maandenlang gebruik nog volkomen schoon was, evenals de geheele manometerbuis.

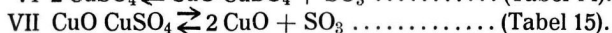
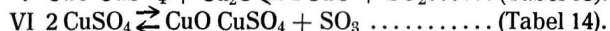
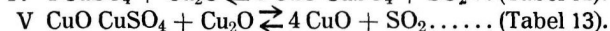
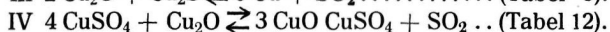
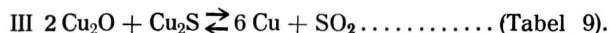
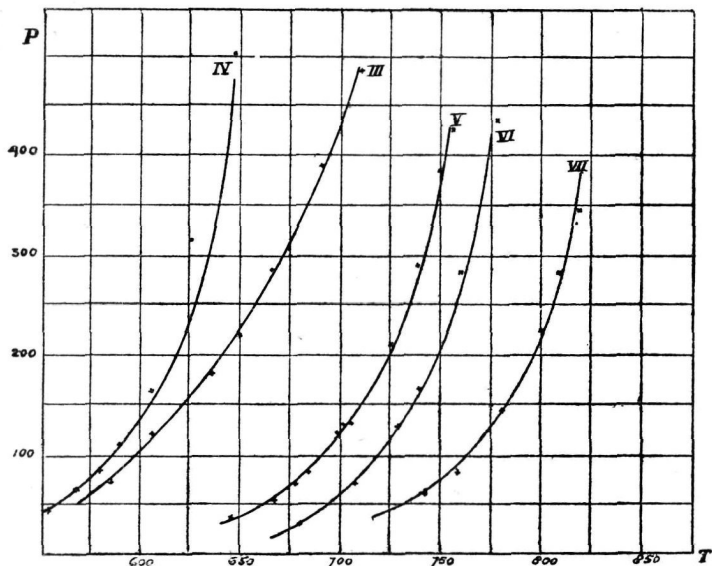


Fig. 10.

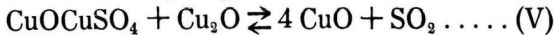
Steeds werd dan ook waargenomen, dat na verhitting op hooger temperatuur, gevolgd door afkoeling, de evenwichtsdruck zich zeer exakt instelde op de lagere waarde, die bij deze lagere temperatuur behoorde. Dit was onmogelijk geweest, indien de gecondenseerde hoeveelheid SO_3 invloed op de definitieve evenwichts-instelling had.

Eenige controlebepalingen met ferrisulfaat, uitgevoerd in het-

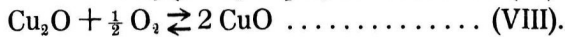
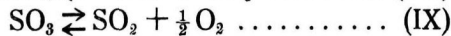
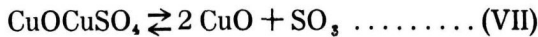
zelfde apparaat, leverden dan ook evenwichtsdrukken, welke met de door BODENSTEIN ¹⁾ aangegeven waarden volledig overeenstemmen. Zij zijn op pag. 139 medegedeeld.

De afwijkingen beantwoorden aan een temperatuursverschil van 1 à 2°.

13. Beschouwen wij nogmaals het monovariante evenwicht:



dan kunnen we ons dit op de volgende wijze tot stand gekomen denken:



De gasphase bestaat zoowel bij reactie (V) als bij reactie (VII) uit een mengsel van SO_3 , SO_2 en O_2 . Noemen wij de partiële drukken dezer gassen bij gegeven temperatuur:

voor V respectievelijk ${}_5P_{\text{SO}_3}$, ${}_5P_{\text{SO}_2}$, ${}_5P_{\text{O}_2}$ den totaal druk P_5 ,

„ VII „ „ ${}_7P_{\text{SO}_3}$, ${}_7P_{\text{SO}_2}$, ${}_7P_{\text{O}_2}$ „ „ „ P_7 ,

dan geldt voor het homogene evenwicht in de gasphase:

$$\text{bij (V): } K = \frac{{}_5P_{\text{SO}_2} \cdot {}_5P_{\text{O}_2}^{1/2}}{{}_5P_{\text{SO}_3}} \quad \text{en bij (VII): } K = \frac{{}_7P_{\text{SO}_2} \cdot {}_7P_{\text{O}_2}^{1/2}}{{}_7P_{\text{SO}_3}}$$

Bij dezelfde temperatuur moet dus:

$$\frac{{}_5P_{\text{SO}_2} \cdot {}_5P_{\text{O}_2}^{1/2}}{{}_5P_{\text{SO}_3}} = \frac{{}_7P_{\text{SO}_2} \cdot {}_7P_{\text{O}_2}^{1/2}}{{}_7P_{\text{SO}_3}} \dots \dots \text{(a)}$$

De coëxistentie van de fasen Cu_2O en CuO bij (V) vereischt nu, dat de zuurstof-partiële druk in dit evenwicht gelijk is aan den dissociatiedruk van zuiver CuO in Cu_2O en O_2 . Noemen wij deze P_8 , dan moet dus ${}_5P_{\text{O}_2} = P_8$ zijn.

Evenzoo vereischt de coëxistentie van de vaste fasen:

CuOCuSO_4 en CuO bij (V), dat de SO_3 druk van (V) gelijk is aan dien van (VII), zoodat dus ${}_7P_{\text{SO}_3} = {}_5P_{\text{SO}_3}$.

Deze betrekkingen gesubstitueerd in (a) geven:

$${}_7P_{\text{SO}_2} \cdot {}_7P_{\text{O}_2}^{1/2} = P_8^{1/2} \cdot {}_5P_{\text{SO}_2} \dots \dots \text{(b)}$$

1) Loc. cit.

Hierin zijn ${}_7P_{\text{SO}_2}$ en ${}_7P_{\text{O}_2}$ te berekenen uit de waarnemingen van den totaal druk P_7 , indien de dissociatiegraad α van het SO_3 bekend is. Dan is n.l.:

$${}_7P_{\text{SO}_2} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} \cdot P_7 \quad \text{en} \quad {}_7P_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} \cdot P_7$$

en dus gesubstitueerd:

$$\frac{2\alpha}{2+\alpha} \cdot P_7^{3/2} \sqrt{\frac{\alpha}{2+\alpha}} = P_8^{1/2} \cdot {}_5P_{\text{SO}_2}.$$

of:

$$\left. \begin{aligned} {}_5P_{\text{SO}_2} &= \frac{P_7^{3/2}}{P_8^{1/2}} \cdot \frac{2\alpha}{(2+\alpha)^2} \sqrt{\alpha(2+\alpha)} \\ \text{en} \quad P_5 &= P_8 + {}_5P_{\text{SO}_2} + {}_7P_{\text{SO}_3} \end{aligned} \right\} \dots\dots (c).$$

In deze laatste vergelijking zal ${}_5P_{\text{SO}_2}$ zeer groot zijn in verhouding tot de beide andere termen; bij eerste benadering zou de totaal druk van reactie V gelijk aan ${}_5P_{\text{SO}_2}$ gesteld kunnen worden.

14. Uit het voorgaande blijkt, dat het mogelijk is *den evenwichtsdruk van V te berekenen* als bekend is:

- de dissociatiedruk van het evenwicht VII;
- de dissociatiegraad van het SO_3 , bij de drukkingen van VII;
- de dissociatiedruk van CuO .

De eerste grootheid is door mijn bepalingen, in tabel 15 medegedeeld, bekend. De tweede heb ik uit de zorgvuldige onderzoekingen van BODENSTEIN en POHL (zie pag. 33) berekend. De dissociatiedruk van CuO in Cu_2O en O_2 is geëxtrapoleerd uit de waarnemingen van WÖHLER met behulp van de formule:

$$\log P_8 = 13.077 - \frac{14000}{T},$$

welke zich uitstekend bij zijn waarnemingen aansluit.

Met behulp van formule (c) zijn nu voor een reeks temperaturen de evenwichtsdrukken P_5 berekend, en vergeleken met de experimenteel gevonden waarden (Tabel 13). Zij zijn in tabel 16 samengevat.

Tabel 16.

t	T	P ₇	P ₈	α	P ₅ (berekend)	P ₅ (waargen.)
720	993	33	0.0951	0.750	211	195
740	1013	55	0.1803	0.787	328	308
760	1033	90	0.3342	0.809	526	500
780	1053	144	0.6054	0.800	784	810

De overeenstemming is — in aanmerking genomen de onnauwkeurigheid der extrapolatie van P₈ over ruim 200° beneden het waarnemingsgebied — volledig te noemen. Zij levert een bewijs zoowel voor de juistheid mijner metingen als voor die van WÖHLER omtrent de dissociatie van CuO.

15. Konkludeeren wij nu omtrent de metingen uit dit hoofdstuk, dan blijkt, dat de monovariante evenwichten in het stelsel Cu-S-O, gelegen zijn, zooals reeds onder 4 op grond van oriënteerende proeven, werd vermoed. Het in fig. 11 voorgestelde schematische ruimtediagram, dat geldt bij een temperatuur boven het quintuplepunt van de fasen Cu₂O, Cu₂S, CuSO₄, L en G geeft een overzichtelijk beeld dezer evenwichten. Bij deze temperaturen is CuS niet meer bestaanbaar en blijft dus buiten beschouwing. Cu₂S en CuSO₄ kunnen slechts bij zeer hoge SO₂drukken, n.l. bij die van vlak A coëxisteeën. Daalt de druk tot dien, welke door het horizontale vlak B wordt voorgesteld, dan reageeren deze beide verbindingen onder vorming van de vloeistof a. Zoolang de fasen Cu₂S-CuSO₄-L(a)-G aanwezig blijven, blijft de druk die van vlak B. Drukverlaging vereischt het verdwijnen van één dezer fasen, waardoor het evenwicht divariant wordt. Wij kunnen dus krijgen de combinaties: Cu₂S-L-G....(vlak E) en CuSO₄-L-G....(vlak G) (De beide overige denkbare combinaties: Cu₂S-CuSO₄-L en Cu₂S-CuSO₄-G zijn metastabiël). Bij de

eerste varieert de samenstelling der vloeistof langs ab , bij de tweede langs ac . Beide evenwichten blijven bestaan, totdat bij voortgezette drukverlaging een tweede vaste fase optreedt n.l.

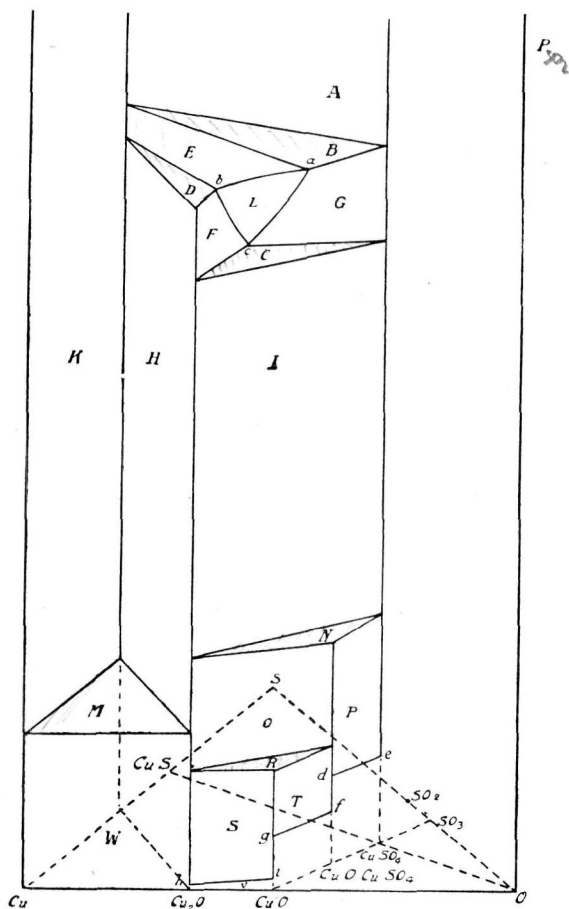


Fig. 11.

Cu_2O . Zij worden dan weder monovariant, m.a.w. de druk daalt niet verder, vóór weder één fase verdwenen is. Wij krijgen dus nu de monovariante systemen:

$\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{L}(\text{b}) - \text{G} \dots$ vlak D $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{G} \rightleftharpoons \text{L}(\text{b})$
 en $\text{CuSO}_4 - \text{Cu}_2\text{O} - \text{L}(\text{c}) - \text{G} \dots$ vlak C $\text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{G} \rightleftharpoons \text{L}(\text{c})$.

Aangezien de omzetting in deze systemen bij drukverhoging in de \rightarrow richting verloopt, resulteren bij drukverlaging de combinaties:

$\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{G} \dots \dots$ vlak H en $\text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{G} \dots \dots$ vlak I.

Het gebied van de onverzadigde vloeistof (L) wordt dus ingesloten door de drie grenslijnen *ab*, *bc* en *ac*, die respectievelijk aangeven de vloeistoffen, die coëxisteren met de vaste fasen Cu_2S , Cu_2O en CuSO_4 . Beneden den druk van vlak C is geen vloeistof meer bestaanbaar.

Het divariante evenwicht $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{G}$ is bestaanbaar bij de drukken van vlak H. Daalt de druk tot de door M aangegeven waarde, dan vormt zich als derde vaste phase Cu. Bij verdere drukverlaging resulteert dan of $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{S}$ of $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$ (W).

Het divariante evenwicht $\text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{G}$ bestaat bij de drukken van vlak I. Bij den druk van vlak N vormt zich de $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ phase. Bij voortgezette drukverlaging ontstaan dan uit het monovariante evenwicht: $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{G}$ (vlak N) de combinaties: $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{G}$ (vlak O) en $\text{CuSO}_4 + \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 + \text{G}$ (vlak P).

Laatstgenoemde gaat bij de door *de* aangegeven druk geheel in $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ over. Deze druk is zoodanig, dat de Pso_3 gelijk is aan de Pso_3 van vlak N.

De combinatie $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{G}$ bestaat bij de drukken van vlak O. Bij de door R aangegeven waarde treedt de CuO phase op en bij verdere drukverlaging blijft dus over:

$\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{G} \dots \dots$ vlak S of $\text{CuO} + \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 \dots \dots$ vlak T.

De eerste dissocieert beneden den druk van *hi*, de tweede beneden dien van *fg*.

HOOFDSTUK VI.

Het stelsel zilver-zwavel-zuurstof.

De evenwichten, die hierin optreden, speciaal de dissociatie van het sulfaat, zijn van technisch belang, omdat zij de verklaring geven van het z.g. Ziervogel-proces.

Zooals bekend is, wordt dit proces toegepast ter ontzilvering van kopersteenen, en berust het op een partieele sulfatisatie. De steenen, in hoofdzaak bestaande uit een mengsel van Cu_2S , FeS en Ag_2S (0.44—0.46 % Ag) ondergaan eerst een z.g. voorroosting, hierbij wordt waarschijnlijk eerst FeSO_4 en CuSO_4 gevormd, daarna, bij verhoogde temperatuur eerstgenoemde verbinding weder ontleed, zoodat het produkt dan hoofdzakelijk bestaat uit Fe_2O_3 , CuSO_4 en onveranderd Ag_2S . Nadat deze massa gemalen is, wordt ze onderworpen aan de eigenlijke roosting, waarbij nu het CuSO_4 moet dissocieeren en het Ag_2S tot sulfaat moet worden omgezet. Het ideale eindprodukt is een mengsel van Fe_2O_3 , CuO en Ag_2SO_4 ; het Ag is dus in oplosbaren vorm overgevoerd en kan door uitloogen gewonnen worden.

Dit proces vereischt natuurlijk een zeer nauwkeurige temperatuur-regeling. Het kopersulfaat wenscht men zoo quantitatief mogelijk te ontleden, en daar het hierbij vrijkomende SO_3 het Ag moet sulfatisceeren, mag de luchtstroom slechts zwak zijn.

De verhitting moet dus plaats hebben bij een temperatuur, waarbij de dissociatiedruk van CuOCuSO_4 in CuO reeds belangrijk is, d.i. bij 800—850°. Daar anderzijds Ag_2SO_4 bij 1000° reeds

zeer merkbaar gedissocieerd is (zie onder), is de gunstige temperatuur binnen enge grenzen besloten; zij ligt bovendien in een gebied, waarin SO_3 reeds zeer aanzienlijk is gesplitst in SO_2 en zuurstof, zoodat *de sulfaatsynthese onder weinig gunstige condities moet plaats hebben.*

Ten einde nu het gunstige temperatuurtraject voor dit proces nauwkeurig te kennen, heb ik getracht ook van zilversulfaat de dissociatielijn te bepalen. In de literatuur treft men omtrent de thermische stabiliteit dezer verbinding slechts kwalitatieve gegevens. Zoo wordt als temperatuur, waarbij de dissociatiedruk 1 atmosfeer bereikt, opgegeven:

$\pm 1000^\circ$ BRADFORD¹⁾ 1085° FRIEDRICH²⁾ 925° HOFMAN en WANJUKOW.³⁾

Deze getallen zijn alle bepaald door de verbinding aan de lucht te verhitten en waar te nemen bij welke temperatuur de dissociatie door een knik in de verhittingslijn merkbaar wordt. Zij zijn waarschijnlijk weinig reproduceerbaar.

Het door mij gebruikte zilversulfaat was een preparaat purissimum van MERCK; het werd ter verwijdering van eventueel aanwezige sporen van vrij zwavelzuur in het donker op $\pm 400^\circ$ verhit. De volgende, vrij moeilijk bereikbare evenwichtsdrukken werden gemeten:

Tabel 17. $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{SO}_2 + \text{O}_2$.

t	p	t	p
890	75	903	73
910	89	920	95
952	163	945	146
988	261	978	237
1003	332		
1020	422		

1) Loc. cit.

2) Loc. cit.

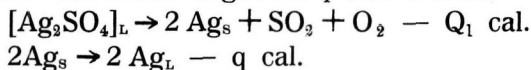
3) Zeitschr. für Krystallografie 55, 111 (1915).

Voorbeeld van de instelling van het evenwicht.

tijd in min.	temp.	p	tijd in min.	temp.	p
0	980	205	62	988	282
3	985	216	80	988	281
6	988	228	110	"	275
10	991	238	125	"	267
12	990	246	160	"	264
13	"	251	160	"	252
14	"	256	165	"	255
16	998	263	173	"	257
25	998	289	180	"	257
40	"	297	200	"	257
52	"	305	215	988	257

$$\text{dus } P_{988^\circ} = \frac{264 + 257}{2} = 261 \text{ m.M.}$$

Het dissociatie-evenwicht van zilver-sulfaat is gecompliceerder dan dat der overige sulfaten, omdat hierbij *vloeibare fasen* optreden. Het sulfaat zelf smelt bij 651° , het metaal bij 960° , dit zal bovendien een bepaalde hoeveelheid zuurstof opgelost houden. De waarnemingen beneden $\pm 960^\circ$ hebben dus betrekking op een vaste, die boven 960° op een vloeibare zilver-phase. Het smelten moet zich uiten door een knik in de dissociatielijne ongeveer bij deze temperatuur. Bij beschouwing der waarnemingen blijkt echter, dat deze knik niet waarneembaar voor den dag komt, hetgeen moet worden toegeschreven aan het feit, dat de smeltwarmte van het metaal (2300 cal. per gr. atoom) zéér klein is in verhouding tot de reaktiewarmte. Stellen wij n.l. de reaktiewarmte voor het eerste deel der lijn, dus die betrekking hebbende op vast Ag Q_1 , en de smeltwarmte van 2 Gr. atoom Ag q dan wordt:



$$\text{dus: } [\text{Ag}_2\text{SO}_4]_{\text{L}} \rightarrow 2 \text{Ag}_{\text{L}} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 - (Q_1 + q) \text{ cal.}$$

Berekenen wij nu de waarnemingen *boven* 960° dan wordt gevonden voor de reaktiewarmte:

$$Q_1 + q = 2 \times 45234 = 90468 \text{ cal. en } c = 10.27.$$

De vergelijking voor dit deel der lijn wordt dus:

$$\log p = 10.27 - \frac{45234}{4.571 T} \dots (a).$$

Daar $q = 4600$ cal. bedraagt, wordt $Q = 85868$ cal.

Uit de waarnemingen *beneden* 960° laat zich dan berekenen de c voor het tweede deel der kromme: $c = 9.861$, zoodat de vergelijking voor dit deel wordt:

$$\log p = 9.861 - \frac{42934}{4.571 T} \dots (b).$$

De overeenstemming van de uit deze formules berekende waarden en de experimenteel gevonden, blijkt uit het volgende:

t	p geïnterp. uit de waarn.	p berekend	
900	76	71	} berekend uit (b)
920	95	97	
940	126	131	
960	172	176	} berekend uit (a)
980	235	236	
1000	315	314	
1020	425	414	

Het optreden der vloeibare fasen, en het daarmee gepaard gaande geringe aanrakingsoppervlak tusschen de fasen zal wel de oorzaak zijn, dat dit evenwicht zich belangrijk moeilijker instelt dan dat bij de andere sulfaten.

Het was nu ook interessant geweest de reactie tusschen zilver-sulfaat en Ag_2S te leeren kennen; zij kunnen op elkaar inwerken onder vorming van metaal. Deze reactie is echter door SACKUR ¹⁾ reeds onderzocht; het bleek hem, dat de gasontwikkeling bij 300° waarneembaar wordt. Tusschen 300° - 400° werden drukken van 10—100 atmosfeer bereikt; het was echter onmogelijk om reproduceerbare evenwichtsdrukken te meten, tengevolge van de zeer groote traagheid der instelling. Met zekerheid kon hij

1) SACKUR. Berl. Ber. 41, 3356 (1908).

slechts constateeren, dat de evenwichtsdruck bij $300^{\circ} > 10$ atmosfeer is. De massa smelt bij deze temperatuur reeds samen tot een bruinrood produkt, dat porselein en glas zeer sterk aantast. Er treden dus verschijnselen, geheel analoog met die bij de overeenkomstige koperverbindingen, op; alleen is de temperatuur lager en daarom waarschijnlijk de evenwichtsinstelling veel moeilijker.

In verband met deze resultaten, heb ik geen pogingen gedaan deze reaktie nader te bestudeeren.

HOOFDSTUK VII.

Het stelsel zink-zwavel-zuurstof.

§ 1. Overzicht, mogelijke fasen.

De roostreacties bij zink zijn veel minder vaak het onderwerp van studie geweest dan die bij lood en koper. In de metallurgie van het element spelen zij een ondergeschikte rol. Wel is sinds lang bekend, dat de zinkblende zeer moeilijk roost, een belangrijke vorming van sulfaat plaats heeft, ¹⁾ en een temperatuur boven $\pm 900^\circ$ vereischt wordt om haar volledig op oxyd af te roosten. Eenigszins exakte gegevens omtrent de reacties, die tusschen sulfaat, sulfide enz. kunnen optreden, vindt men niet. Ook omtrent de vraag, of oxyd en sulfide op elkaar inwerken, onder metaalvorming, zijn de meeningen zeer verdeeld.

Zoo vermeldt PERCY,²⁾ dat de reactie: $2 \text{ZnO} + \text{ZnS} \rightleftharpoons 3 \text{Zn} + \text{SO}_2$ op dezelfde wijze als de overeenkomstige bij lood en koper intreedt. Volgens BERTHIER³⁾ daarentegen verbinden ZnO en ZnS zich bij verhitting tot smeltbare oxysulfiden van verschillende samenstelling. Daarnaast vermeldt INGALLS⁴⁾ experimenten,

- 1) Zie b.v. NEMES. Metallurgie 9, 516 (1912).
SCHÜZ. Ibid. 8, 635 (1911).
- 2) PERCY-KNAPP, pag. 497 (Handb. der Metallurgie).
- 3) Traité d'Essays.
- 4) INGALLS. Production and properties of Zinc. New-York—London. 1902, pag. 156.

waarbij ZnS met een aequivalente hoeveelheid ZnSO₄ gedurende ± 10 minuten werd verhit, bij temperaturen, die „van rood tot witgloeihitte” stegen en waarbij reactieproducten achterbleven, die slechts 0.76 % Zn bevatten. Blijkbaar is dus een aanzienlijk deel vervluchtigd, de vraag is echter nog, of dit vervluchtigen plaats gehad heeft in den vorm van ZnS of van Zn. Het zeer lage Zn-gehalte van het residu wijst inderdaad op het laatste.

Ten slotte zij nog vermeld, dat PARNELL reeds in 1878 een methode beschreven heeft, om SO₂ te maken door verhitting van mengsels van ZnS en ZnSO₄,¹⁾ en deze ook reeds gepatenteerd heeft. UHL,²⁾ die de inwerking van SO₂ op talrijke metalen bestudeerde, vindt dat Zn bij roodgloeihitte in een SO₂stroom wordt omgezet tot een mengsel van oxyd en sulfide. Hiermede is de geheele literatuur op dit punt uitgeput.

Gaan wij nu na, welke fasen in het stelsel Zn-S-O kunnen optreden.

In de eerste plaats moet dan tusschen Zn-O slechts het oxyd ZnO beschouwd worden. Het behoeft geen betoog, dat het door THÉNARD³⁾ bescheven peroxyd ZnO₂ hier geen rol kan spelen. Het ZnO is zeker tot boven 2000° bestendig, smelt niet beneden deze temperatuur en is uiterst weinig vluchtig. Omtrent haar dissociatie bestaan slechts de door STAHL⁴⁾ uit de vormingswarmte berekende gegevens (deze geeft b.v. op: 2000° abs p = 9.5 × 10⁻¹² atm.).

Zn—S. Ook hier hebben wij slechts één verbinding n.l. ZnS te beschouwen. Van de in de oudere literatuur hier en daar beschreven sulfiden: Zn₅S₄, ZnS₃, ZnS₂ e.a.⁵⁾ is het bestaansrecht niet bewezen.

1) Die Chemische Industrie 1878, 196. D. R. P. 1351 (1877).

2) Berl. Ber. 23, 2151 (1890).

3) Ann. chim. et phys. [2] 9, 55 (1818).
ABEGG's Handbuch II², pag. 346.

4) Loc. cit.

5) FOURNET. Pogg. Ann. 31, 63 (1834). SCHIFF. Lieb. Ann. 115, 74 (1860).
ARFVEDSON. Pogg. Ann. 1, 62 (1824).

RAMMELSBERG. Pogg. Ann. 64, 188 (1845).

Het thermisch gedrag van ZnS is meermalen onderzocht, echter met zeer verschillend resultaat. Zoo meent CUSSAK,¹⁾ dat de verbinding bij 1049° smelt. FRIEDRICH²⁾ trachtte het smeltpunt indirect te vinden door extrapolatie uit de smeltdiagrammen van ZnS met PbS, Cu₂S en Ag₂S en komt aldus tot de waarde $\pm 1670^\circ$. Meer in overeenstemming met de laatste onderzoekingen, is de waarneming van DOELTZ,³⁾ dat ZnS bij $\pm 1200^\circ$ volledig sublimeert. BILTZ⁴⁾ heeft daarna voor het sublimatiepunt 1182° gevonden. Bij deze temperatuur is de verbinding nog niet merkbaar gedissocieerd.

Ternaire fasen. Het normale zinksulfaat is thermisch belangrijk bestendiger dan de sulfaten van Fe en Cu. WÖHLER⁵⁾ benutte het groote verschil in dissociatiespanning tusschen Fe₂(SO₄)₃ en ZnSO₄ om beide metalen te scheiden, hetgeen gunstige resultaten opleverde. Hij bepaalde ook de dissociatielijn dezer verbinding, vóór zijn onderzoek waren hieromtrent slechts kwalitatieve (en vaak tegenstrijdige) gegevens bekend. Over de vraag of bij deze dissociatie nog *basische sulfaten* gevormd worden, is men op het oogenblik nog geheel in het onklare, zooals moge blijken uit de onderstaande, in de literatuur voorkomende, gegevens:

WÖHLER c.s.⁶⁾: dissoc. druk = 1 atm. bij $\pm 900^\circ$, basische sulfaten worden niet genoemd.

HOFFMANN⁷⁾: de ontleding van ZnSO₄ is bij 770° volledig, basische sulfaten ontstaan „slechts in geringe mate.”

DOELTZ en GRAUMANN⁸⁾: de dissociatie van ZnSO₄ begint bij 700° en is bij 900° nog verre van volledig.

FRIEDRICH⁹⁾: dissoc. druk = 1 atm. bij $\pm 840^\circ$ in het basisch-

1) Neues Jahrbuch für Mineralogie 1899, I 190.

2) Metallurgie 5, 114 (1908).

3) Metallurgie 3, 442 (1906).

4) Zeitschr. f. anorg. Chem. 59, 273 (1908).

5) L. WÖHLER c.s. Loc. cit.

6) Berl. Ber. 41, 703 (1908).

7) Chem. Repertorium 1905 No. 5.

8) Metallurgie 3, 445 (1906).

9) Metallurgie 1, 79, 323 (1910).

sulfaat $3\text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3$. Deze verbinding dissocieert daarna in ZnO , waarbij de druk bij 935° 1 atm. bereikt.

SCHNABEL: ¹⁾ er ontstaan *drie* basische zinksulfaten n.l. $2\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3$, $3\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3$, $5\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3$; omtrent hun thermische verhouding wordt niet gesproken.

Een nieuw onderzoek over deze kwestie was dus nog zeer noodig.

§ 2. Eigen onderzoek.

1. Ik ben daarom begonnen de thermische *dissociatie van zinksulfaat* opnieuw te onderzoeken. Het uitgangsmateriaal hiervoor was een gekristalliseerd, van KAHLBAUM afkomstig preparaat „zur Analyse”. Het werd door voorzichtige verhitting ontwaterd, en daarna op $350\text{--}400^\circ$ verhit ter verwijdering van sporen vrij zwavelzuur.

De evenwichtsdrukken stellen zich zeer snel in, en komen, na evacuatie weder nauwkeurig op dezelfde waarde terug. De resultaten zijn in tabel 19 verenigd.

Tabel 19. $3\text{ZnSO}_4 \rightleftharpoons 3\text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3 + \text{SO}_3$ (fig. 14, lijn I).

t	p
730	61
752	98
772	146
801	245
819	337
830	412

Berekening levert voor de gemiddelde reactie-warmte

$$Q = 43134 \text{ cal.}, c = 11.179.$$

De vergelijking wordt derhalve $\log p = 11.179 - \frac{9436}{T}$.

Hiernevens volgt een voorbeeld van de bepaling dezer evenwichtsdrukken:

1) Handbuch der Metallhüttenkunde II, pag. 16 (1904).

t = 819°.				
tijd in min.	p		tijd in min.	p
0	255	} ontwikkeling	0	403
2	271		2	393
4	285		4	380
6	295		6	372
9	303		8	364
12	309		10	359
18	320		16	349
22	325		19	344
27	330		23	341
31	332		31	340
35	333		35	"
40	334		40	"
45	"		60	"
60	"		75	"
80	"			

$$P_{819^\circ} = \frac{334 + 340}{2} = 337 \text{ m.M.}$$

Nadat een reeks bepalingen verricht was, werd het gas geleidelijk door evacuatie weggepompt, daarbij zorgende, dat het vacuüm nooit zeer groot werd, ten einde eventueel gevormde basische sulfaten zoo weinig mogelijk te ontleden. Deze bewerking had plaats bij 800°, waarbij de druk steeds boven ± 75 m.M. werd gehouden. Zij werd voortgezet, totdat een belangrijke vermindering van den druk werd waargenomen. Daarop werd de massa afgekoeld en geanalyseerd. Het reactieproduct bestond uit een witte, poedervormige, slechts weinig gesinterde stof, die nog sterk sulfaathoudend bleek te zijn. Het is dus zeker, dat er een basisch sulfaat wordt gevormd; ten einde de samenstelling ervan op te sporen, werd Zn en SO_4 gehalte quantitatief bepaald, waarbij de volgende resultaten werden verkregen:

0.3163 Gr. bas. sulf. . . . 0.3606 Gr. BaSO_4 . . . 0.1922 Gr. ZnO
formule $\text{ZnO}(\text{SO}_3)_{0.653}$,

0.2597 Gr. bas. sulf. . . . 0.2960 Gr. BaSO_4 . . . 0.1580 Gr. ZnO
formule $\text{ZnO}(\text{SO}_3)_{0.653}$.

De gevormde verbinding komt dus blijkbaar de formule:

$3\text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3$ toe, de gemeten drukkingen hebben betrekking op het monovariante evenwicht:



Dit resultaat is dus in overeenstemming met de metingen van FRIEDRICH. Met de door WÖHLER opgegeven getallen, verschillen mijne $\pm 10^\circ$.

2. Ten einde nu na te gaan, hoe dit basisch sulfaat $3\text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3$ zich gedraagt bij verdere verhitting, bereidde ik een grootere hoeveelheid dezer verbinding op de boven beschreven wijze, dus door voorzichtige SO_3 -onttrekking aan ZnSO_4 bij $\pm 800^\circ$ in vacuüm. Het produkt was wit, mikrokristallijn, in water slechts weinig oplosbaar.

Het gaf de volgende, ook gemakkelijk zich instellende evenwichtsdrukken.

Na evacuatie kwamen deze weder zeer exakt op dezelfde waarde terug.

Tabel 20. $3\text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 3 \text{ZnO} + 2 \text{SO}_3$ (fig. 14, lijn II).

t	p
800	65
820	95
834	119
863	201
889	322
900	387

Uit deze waarnemingen wordt berekend voor:

$$Q = 48155 \text{ cal. en } c = 11.560.$$

De vergelijking dezer dissociatielijn wordt dus:

$$\log p = 11.560 - \frac{10553}{T}.$$

De instelling van het evenwicht blijkt uit het volgende voorbeeld:

tijd in min.	t	p	tijd in min.	t	p
0	870	130	95	863	215
3		143	105	863	212
6		152	120		210
8 ^{1/2}		160	160		207
11		168	180		205
16		177	200		204
30		185	200		190
42		195	210		192
51		199	230		194
57		202	260		197
66		205	290		198
73		214	310		198
84	870	220	340	863	198
88	863	218			

$$P_{863^{\circ}} = \frac{198 + 204}{2} = 201 \text{ m.M.}$$

Op dezelfde wijze als bij het vorige evenwicht, heb ik ook hier telkens gas weggepompt en geconstateerd of de evenwichtsdruk daarna nog dezelfde was. Dit bleek steeds het geval te zijn; het reactieproduct was na afloop een geel poeder, het gaf geen spoor sulfaatreactie en was dus *zuiver ZnO*.

Er treedt dus, *bij de thermische dissociatie van ZnSO₄ slechts één basisch sulfaat n.l. 3ZnO.2SO₃ op*, de tweede dissociatielijijn heeft betrekking op:

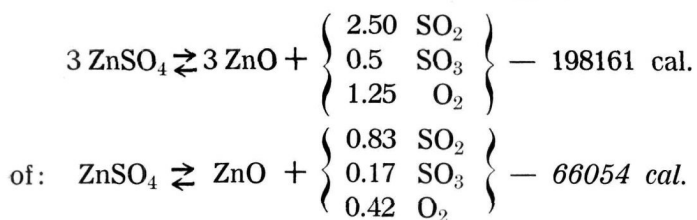
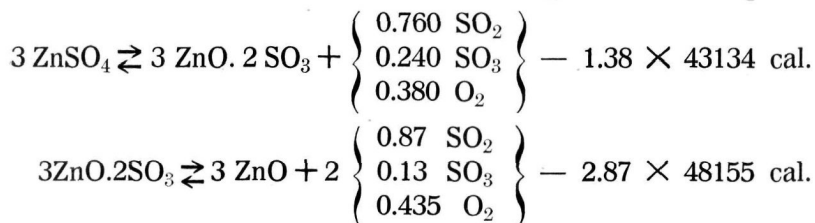


De waarnemingen van FRIEDRICH zijn hiermede dus volkomen bevestigd; ook de door hem opgegeven temperaturen, waarbij de dissociatiedruk 1 atmosfeer bereikt, komen ten naasten bij overeen met de hiervoor uit mijn getallen geëxtrapolerde waarden. Zoo vind ik geëxtrapolerd voor ZnSO₄ p = 1 atm. bij t = 864° (FRIEDRICH ± 840°) en voor 3ZnO.2SO₃ p = 1 atm. bij t = 941° (FRIEDRICH 935°).

3. Door combinatie van de beide boven beschreven evenwichten en eliminatie van de onbekende vormingswarmte van het basisch sulfaat, kunnen de gevonden calorische grootheden

eenigszins geverifieerd worden. Wij kunnen dan, evenals bij de kopersulfaten, rekenen met een gemiddelden dissociatiegraad van het SO_3 in het beschouwde druk-temperatuurgebied en hiervoor aannemen voor:

ZnSO_4 tusschen 730° en 830° $\alpha = 0.760$ en voor $3 \text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3$ tusschen 820° en 900° $\alpha = 0.87$. We krijgen dan het volgende:



Met behulp van de door THOMSEN opgegeven waarden der vormingswarmten:

ZnSO_4 230070 cal. ZnO 85430 cal. ($\text{SO}_2 = 91900$ cal. en $\text{SO}_3 = 71800$ cal., zie vroeger) wordt berekend voor het warmte-effekt dezer reactie: — 70040 cal. De overeenstemming is dus bevredigend.

4. Ten einde nu na te gaan, welke faseparen in dit stelsel de stabiele zijn, heb ik (op dezelfde wijze als in de vorige hoofdstukken beschreven) voorloopige proeven verricht met mengsels van $\text{ZnO} + \text{ZnS}$ en van $\text{Zn} + \text{ZnSO}_4$.

Een mengsel van 2 mol. ZnO op 1 mol. ZnS gedurende ± 2 uur verhit op $\pm 630^\circ$ bleef geheel onveranderd, er was geen spoor sulfaat gevormd. Een dergelijk mengsel, dat 24 uur op $\pm 700^\circ$ verhit was, gaf hetzelfde resultaat. Dit pleit dus voor

het a priori waarschijnlijke feit, dat $\text{ZnO} + \text{ZnS}$ tot zeer hooge temperatuur stabiel zijn ten opzichte van $\text{Zn} + \text{ZnSO}_4$. Het werd bevestigd door de verhittingsproeven van $\text{Zn} + \text{ZnSO}_4$ mengsels. Zij bleken na afloop der proef steeds sulfidehoudend; de reactie verloopt echter bij temperaturen, die met geëvakuëerde, hardglazen buisjes bereikt kunnen worden, nog zeer traag; een quantitative omzetting werd nooit verkregen. De resultaten waren als volgt:

Mengsels	4 Zn : ZnSO ₄	m.Gr. ZnS per 1 Gr. mengsel	% omgezet.
Verhittingstijd	3 1/2 uur, temp. 580°	8	3.9
"	14 " " 600°	24.3	11.5
"	36 " " 650°	157.9	75.0

De getallen der laatste kolom zijn berekend in de veronderstelling, dat het mengsel volgens de vergelijking:



ZnS + ZnO vormen dus het stabiele; Zn + ZnSO₄ het metastabiele fasepaar.

Het is dus waarschijnlijk, dat bij SO_2 onttrekking aan een mengsel van $\text{ZnS} + \text{ZnSO}_4$ de volgende evenwichten achtereenvolgens worden doorlopen (zie fig. 12):

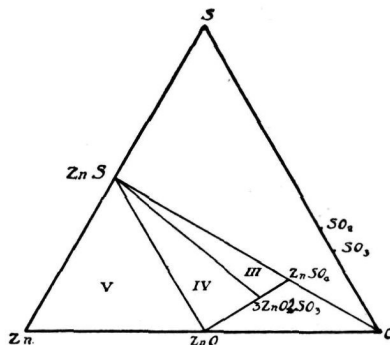
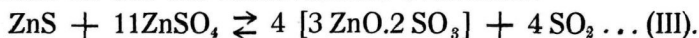
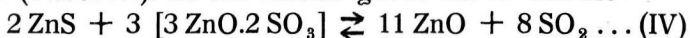


Fig. 12.

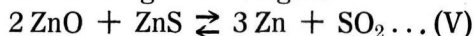
Allereerst zal als derde phase het basisch sulfaat $3 \text{ZnO} \cdot 2 \text{SO}_3$ optreden en dus het monovariante evenwicht:



Het reactieproduct hiervan is een mengsel van sulfaat + basisch sulfaat of van sulfide + basisch sulfaat. In het eerste geval doorloopt het mengsel bij verdere verhitting en gasonttrekking de door (I) en (II) voorgestelde evenwichten. Het eindproduct is dus ten slotte zuiver ZnO, de massa wordt zwavelvrij bij de temperaturen en drukkingen van het door (II) voorgestelde evenwicht (Tabel 20). In het laatste geval zal de reactie:



tot een nieuw monovariant evenwicht leiden. Hiervan kan het eindproduct zijn een mengsel van oxyd + basisch sulfaat, de massa wordt dan eveneens bij verdere verhitting zwavelvrij bij de p-T waarden van tabel 20. Indien echter overmaat sulfide aanwezig was, zal een mengsel van ZnO + ZnS overblijven. Dit zou dan kunnen reageeren volgens:



en dus ten slotte een mengsel van metaal + oxyd of sulfide leveren.

5. Het lag nu voor de hand te trachten de door (III), (IV) en (V) voorgestelde evenwichten quantitatief vast te leggen.

Mengsels van ZnS + ZnSO₄ werden hiertoe het eerst onderzocht. Het gebruikte ZnS was verkregen door precipitatie van een oplossing van KAHLBAUM'sch ZnSO₄·7H₂O, drogen en verhitten van het neerslag op 300°—400° in een stikstofstroom.

De mengsels beginnen reeds tusschen 300° en 400° SO₂ te ontwikkelen, de reactiesnelheid is in dit temperatuurstraject echter uiterst gering. Zij begint eerst bij 450°—460° groot te worden; bij deze temperatuur is de evenwichtsdruk evenwel te groot om met het door mij gebruikte apparaat waar te nemen. De absorptie verloopt zóó uiterst traag, dat het mij onmogelijk was betrouwbare evenwichtsdrukken te bepalen; het gevaar om schijnevenwichten te krijgen is hierbij te groot. Pogingen om door toevoeging van een geringe hoeveelheid platinazwart de reactiesnelheid te vergroten, leidden tot geen resultaat. Er

kunnen dus slechts minimumdrukwaarden worden opgegeven, die verkregen zijn door bij konstante temperatuur SO_2 te laten ontwikkelen. Het mengsel werd, ter bepaling dezer punten, 24—36 uur op konstante temperatuur gehouden. De druk bereikt dan bij 400° , ± 200 m.M., bij 450° , ± 650 m.M. Bij $\pm 455^\circ$ zal dus ongeveer de atmosferische druk bereikt worden. Na evacuatie kwamen ongeveer dezelfde drukken weder terug: ik zette deze bewerking voort totdat een belangrijk lagere druk werd verkregen. Daar uitgegaan was van mengsels met overmaat ZnS, was het waarschijnlijk, dat deze lagere drukkingen betrekking zouden hebben op het evenwicht, door (IV) voorgesteld.

6. Zij stellen zich even traag in als de vorige, zoodat het ook hierbij ondoenlijk was *evenwichts*drukken te bepalen. De volgende waarden zijn dan ook weer verkregen, door ontwikkeling bij konstante temperatuur; de evenwichtsdruk zal dus hooger zijn.

t =	490°	510°	560°
p =	70	126	760 m.M.

Ten einde nu werkelijk aan te toonen, dat bovenstaande drukkingen betrekking hebben op reactie (IV), m.a.w. op de omzetting van $\text{ZnS} + 3 \text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3$, waarbij ZnO gevormd wordt, heb ik op dezelfde wijze metingen verricht met *mengsels van* $\text{ZnS} + 3 \text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3$. Deze leverden de volgende waarden:

t =	520	540	550
p =	200	410	590 m.M.

Ook deze zijn verkregen door ontwikkeling op konstante temperatuur. Zij komen voldoende met die der eerste reeks overeen om te mogen besluiten, dat beide inderdaad betrekking hebben op reactie (IV). Na evacuatie werden ook bij deze mengsels dezelfde drukkingen weder bereikt. Het reactieproduct bestond na afloop der metingen uit een geel gekleurde, nog poeder-vormige massa. Ten einde een indruk te krijgen van de buitengewone traagheid, waarmede deze reacties verlopen, volgen hier enkele cijfers.

SO_2 ontwikkeling bij 490° mengsel: $3 ZnO.2 SO_3 + ZnS$.

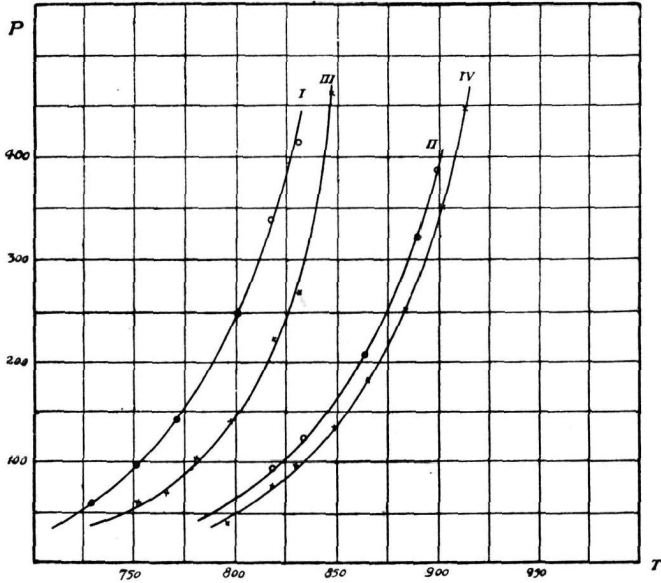
tijd in uren	p	tijd in uren	p
0	13	6	38
$\frac{1}{4}$	14	$8\frac{1}{2}$	40
$\frac{1}{2}$	17	$22\frac{1}{2}$	51
2	25	24	53
4	33	36	70
$5\frac{1}{2}$	36	38	70

7. *Mengsels van ZnO en ZnS* kunnen als derde phase metaal vormen. Daar het metaal echter reeds bij 920° ¹⁾ kookt, en dus als gecondenseerde phase uit het mengsel verdwijnt, zal alleen beneden deze temperatuur een monovariant evenwicht tusschen deze fasen kunnen bestaan.

Bij verhitting van een mengsel van 2 ZnO op 1 mol. ZnS nam ik tot 960° geen drukontwikkeling waar. Eerst boven deze temperatuur n.l. bij $980-1000^\circ$ kwam iets SO_2 vrij, hetgeen ik door wegzuigen en opvangen in loog kon aantonen. Evenwichtsdrücken kunnen bij deze temperaturen niet gemeten worden, aangezien het gevormde zink op de koudere plaatsen van het apparaat gecondenseerd, hier het SO_2 weer zal opnemen onder vorming van oxyd + sulfide. Er ontstaat dus een stationnaire toestand. Bovendien wordt bij iets hogere verhitting het ZnS merkbaar vluchtig en onttrekt zich dus aan verdere reactie met het oxyd. Vanaf $\pm 1000^\circ$ werd dan ook bij temperatuurstijging geen drukvermeerdering waargenomen, deze bleef vrijwel stationnair (± 40 m.M.). Na verhitting tot $\pm 1200^\circ$ bleek het ZnS volledig gesublimeerd te zijn, in het porseleinen schuitje was slechts ZnO over.

Het is alzoo, ten gevolge van de vluchtigheid van het sulfide, niet mogelijk een verdere reactie tusschen ZnO en ZnS te bewerken.

1) BERTHELOT. Comptes rendus 131, 381 (1900).
HOLBORN en DAY. Wied. Ann. 68, 817 (1899).



- I $3 \text{ZnSO}_4 \rightleftharpoons 3 \text{ZnO} \cdot 2 \text{SO}_3 + \text{SO}_3$ (Tabel 19).
- II $3 \text{ZnO} \cdot 2 \text{SO}_3 \rightleftharpoons 3 \text{ZnO} + 2 \text{SO}_3$ (Tabel 20).
- III $\text{NiSO}_4 \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{SO}_3$ (Tabel 21).
- IV $\text{CoSO}_4 \rightleftharpoons \text{CoO} + \text{SO}_3$ (Tabel 29).

Fig. 13.

HOOFDSTUK VIII.

Het stelsel nikkel-zwavel-zuurstof.

§ 1. Inleiding, mogelijke fasen.

De roostreacties bij nikkel hebben al zéér weinig belangstelling genoten. De metallurgen zijn unaniem van meening, dat het onmogelijk is het metaal te verkrijgen door inwerking van het oxyd op het sulfide. ¹⁾ Onderzoekingen omtrent de reacties, die tusschen het sulfaat, sulfide enz. mogelijk zijn, treft men in de literatuur niet aan. Toch worden somtijds sulfatiseerende roostingen toegepast om koper van nikkel te scheiden uit ijzerrijke ertsen; ²⁾ hierbij wenscht men dan het Cu zooveel mogelijk als CuSO_4 oplosbaar te maken, terwijl het Ni grootendeels als NiS aan zwavel gebonden blijft. Een wisselend percentage van het Ni (tot $\pm 20\%$ toe) gaat echter eveneens in sulfaat over. Het is dus wenschelijk, ook bij dit metaal deze reacties quantitief te leeren kennen.

Hiertoe zal weer eerst nagegaan worden, welke fasen wij in dit stelsel kunnen verwachten.

Ni-O. Behalve het normale oxyd NiO vindt men in de literatuur een buitengewoon groot aantal oxyden vermeld, waaronder vele van de onwaarschijnlijkste samenstellingen.

1) Zie b.v. SCHNABEL. Handbuch der Metallhüttenkunde.

2) WARLIMONT. Metallurgie 6, 83, 127, 130 (1909).

Het thermisch gedrag van NiO is reeds door RICHTER¹⁾ beschreven; hij nam waar, dat het oxyd bij de temperatuur van een gewonen „porseleinoven” reeds metaal vormt, en rekende daarom het Ni tot de zeer edele metalen. LIEBIG en WÖHLER²⁾ toonden later aan, dat deze metaalvorming het gevolg moet geweest zijn van de aanwezigheid van reduceerende gasen in den oven, doch dat er geen sprake van is, dat de verbinding bij deze temperaturen in haar elementen dissocieert. Dit is later bevestigd door BAUBIGNY³⁾ en daarna door FOOTE en SMITH;⁴⁾ deze laatsten vonden eerst bij 1245° een dissociatiedruk van \pm 18 m.M.

Is dus eenerzijds het NiO tot zéér hooge temperatuur bestendig, anderzijds rijst de vraag of het bij lagere temperatuur — onder opname van zuurstof — *hoogere oxyden* kan vormen. Het is nu merkwaardig, dat het, ondanks de zeer talrijke onderzoekingen over de Ni-peroxyden, nooit gelukt is deze verbindingen te verkrijgen door zuurstofopname van NiO, doch dat dit alleen langs den natten weg mogelijk schijnt. Door oxydatie van Ni-zouten onder zeer uiteenloopende omstandigheden, worden steeds aktieve zuurstof bevattende, zwart gekleurde oxyden verkregen, waaraan zeer verschillende formules worden toegekend. Zoo verdedigen b.v. BELLUCCI en CLAVARI,⁵⁾ die een uitgebreid onderzoek verrichtten aangaande de alkalische oxydatie van Ni-zouten, vooral de samenstelling NiO₂; de produkten, die zij verkregen, varieerden in aktief O-gehalte van NiO_{1.36} — NiO_{1.91} en bevatten bovendien wisselende hoeveelheden water.

1) GEHLEN's Allgemeines Journ. der Chemie 2, 61 (1803); 3, 244-444 (1804); 5, 699 (1805).

2) Ann. Chimie et phys. [2] 47, 264 (1831).

3) Jahresberichte 1883, 45.

4) Loc. cit., pag. 15.

5) Atti dei Linc. [5] 14, II 234 (1905); [5] 16, I 647 (1907); [5] 15, II 778 (1906). Gazz. chim. ital. 36, I 58 (1906); 37, I 409 (1907).

PELLINI en MENEGHINI¹⁾ krijgen dergelijke resultaten en komen eveneens tot de aanname van een peroxyd $\text{NiO}_2\text{aq.}$; zoo ook DUFEAU.²⁾ Anderen echter, waaronder vooral ZEDNER³⁾ en RIESENFELD⁴⁾ meenen verschillende hydraten van Ni_2O_3 verkregen te hebben en bestrijden het bestaan van het dioxyd NiO_2 . Ten slotte wordt ook nog door enkelen aan Ni_3O_4 , een afzonderlijk bestaan toegekend⁵⁾ en verder nog talrijke intermediaire produkten van onwaarschijnlijke samenstelling.

Bij het kritisch beschouwen al dezer onderzoekingen blijkt overtuigend:

1e Lichamen van konstante samenstelling worden niet verkregen; het gehalte aan actieve zuurstof is van allerlei kleine verschillen in bereiding afhankelijk en varieert *continu*.

2e Zij zijn alle slechts in *waterhoudenden toestand* verkregen; pogingen om ze te drogen veroorzaakten steeds een belangrijken achteruitgang van het gehalte aan actieve zuurstof (De hoogst-geoxydeerde produkten van BELLUCCI en CLAVARI verloren bij drogen bij gewone temperatuur reeds zeer veel zuurstof).

Het schijnt mij dus gerechtvaardigd, tot de konklusie te komen, dat de nikkelperoxyden beschouwd moeten worden als *vaste oplossingen van NiO en NiO₂*.⁶⁾ Waarschijnlijk zijn zij slechts bij lage temperaturen bestendig. Het was echter a priori niet ondenkbaar, dat produkten met een gering gehalte aan actieve zuurstof toch nog een rol zouden kunnen spelen bij de reacties

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 60, 178 (1908).

2) Comptes rendus 123, 495 (1896).

3) Zeitschr. f. Elektrochemie 11, 809 (1905); 12, 463 (1906).

4) Ibid. 12, 622 (1906). Zie ook FÖRSTER. Ibid. 13, 414 (1907).

5) BAUBIGNY. Comptes rendus 87, 1082 (1878); 141, 1232 (1905); 142, 154 (1906).

6) Alleen enkele *hydraten*, n.l. $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ en $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, die een rol spelen bij de reacties in den Edison-accumulator, schijnen — blijkens het onderzoek van ZEDNER (loc. cit.) — *fasen van konstante samenstelling* te zijn. Ni_2O_3 in watervrijen toestand is nooit verkregen, waar-schijnlijk is het dus reeds beneden 100° gedeeltelijk gedissocieerd.

in het stelsel Ni - S - O bij hogere temperatuur; zoodat ik ze niet geheel buiten beschouwing mocht laten.

Ten slotte zij — met betrekking tot deze hogere oxyden — nog opgemerkt, dat WICKE ¹⁾ beschrijft, dat $\text{NiO} + \text{SO}_2 + \text{lucht}$ omgezet wordt tot sulfaat + zwart peroxyd. SCHULTZE ²⁾ en daarna HABER en BRAN ³⁾ namen echter juist het tegengestelde waar, n.l. de reductie tot NiO, indien het peroxyd met SO_2 of met sulfieten wordt saamgebracht. Uit deze laatste waarnemingen volgt dus, dat een mengsel van peroxyd + SO_2 metastabiel zal zijn ten opzichte van nikkelsulfaat.

Behalve de peroxyden worden ook nog *suboxyden* van Ni in de literatuur beschreven. Men vindt de opgaven hierover hoofdzakelijk in de oudere onderzoekingen; ⁴⁾ in den allerlaatsten tijd worden zij door SABATIER ⁵⁾ c. s. beschreven, als tusschenprodukten bij de reductie van NiO door waterstof. Er worden verschillende formules als Ni_3O , Ni_4O enz. aan toegekend, het is echter wel uiterst waarschijnlijk, dat dit slechts mengsels van NiO en Ni zijn.

Ni - S. Dit stelsel is eveneens zeer gecompliceerd; ook tusschen Ni en S worden talrijke verbindingen beschreven. Hun onderlinge samenhang is eerst duidelijk geworden na de bepaling van het smeltdiagram Ni - S door BORNEMANN. ⁶⁾ Het bleek hem, dat het normale sulfide NiS niet onontleed gesmolten kon worden, doch zwavel afgesplitst wordt onder vorming der verbinding Ni_3S_2 . Deze smelt onontleed bij 797° . Tusschen Ni en Ni_3S_2 bestaan dan nog drie reeksen mengkristallen, echter geen verbindingen meer; daarentegen ontstaat tusschen Ni_3S_2 en NiS

1) Zeitschr. für Chemie 1865 89, 305.

2) Ibid. 1865, 91.

3) Zeitschr. für phys. Chem. 35, 86 (1900).

4) TUPPUTI. Ann. chim. et phys. 79, 153 (1841). MÜLLER. Pogg. Ann. 136, 59 (1869).

5) SABATIER en ESPIL. Comptes rendus 159, 137, 668 (1914).

6) Metallurgie 5, 13 (1908); 7, 667 (1910).

waarschijnlijk nog de verbinding Ni_6S_5 . Ook in dit gebied treden weer verschillende mengkristalreeksen op.

Zoals later zal blijken is dit gecompliceerde gedrag van Ni ten opzichte van zwavel een der hoofdoorzaken, waardoor het praktisch onmogelijk is het zuivere metaal te verkrijgen door verhitting van oxyd-sulfide-mengsels.

Als *ternaire phase* komt allereerst het normale nikkelsulfaat in aanmerking. Aangaande zijn dissociatie, vermeldt FRIEDRICH, ¹⁾ dat de druk bij 840° 1 atmosfeer bereikt, en dat geen basische sulfaten worden gevormd. Meerdere betrouwbare gegevens zijn niet bekend, evenmin omtrent het bestaan en de stabiliteit van watervrije basische sulfaten.

§ 2. Eigen onderzoek.

1. Het was daarom van belang eerst de *dissociatie van het sulfaat* na te gaan.

Het gebruikte materiaal was bereid uit een gekristalliseerd kobaltvrij preparaat van KAHLBAUM, op dezelfde wijze als bij de vorige sulfaten beschreven. Ook het NiSO_4 geeft scherp waarneembare, gemakkelijk zich instellende evenwichtsdrukken.

Tabel 21. $\text{Ni SO}_4 \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{SO}_3$ (fig. 13, lijn III).

t	p
752	57
770	76
780	102
799	138
820	220
830	267
848	458

1) Loc. cit.

Uit deze waarnemingen wordt voor de gemiddelde reaktiewarmte berekend: $Q = 49522 \text{ cal.}$ en $c = 12.2815$, zoodat de vergelijking wordt:

$$\log p = 12.2815 - \frac{10834}{T}.$$

Geëxtrapoleerd uit deze formule wordt $p = 1 \text{ atm.}$ bij $t = 882^\circ$ gevonden.

Voorbeeld van de instelling van den evenwichtsdruck:

$t = 780^\circ.$	tijd in min.	p		tijd in min.	p	
	0	23	} ontwikkeling	0	177	} absorptie
	1	29		2	173	
	2	35		4	167	
	4	41		5	155	
	5	46		7	145	
	7	54		9	137	
	10	67		11	130	
	12	75		15	126	
	14	82		17	123	
	16	90		19	118	
	20	95		22	116	
	25	99		26	113	
	30	100		30	112	
	40	100		35	110	
	50	100		38	108	
			41	107		
			44	106		
			51	104		
			58	104		
			60	104		
			70	104		

$$P_{780^\circ} = \frac{100 + 104}{2} = 102 \text{ m.M.}$$

Nadat een reeks evenwichtsdruckingen bepaald was, werd het gas geleidelijk weggezogen; het bleek, dat de evenwichtsdruck na elke evacuatie op zijn oorspronkelijke waarde terugkwam. Het reaktieprodukt, daarop geanalyseerd, bleek zuiver NiO te zijn, zooals onderstaande uitkomsten aantoonen:

0.1824 Gr. reaktiepr. . . . 0.1432 Gr. Ni. (elektrol.)	} theoretisch voor
d. i. 78.49 % Ni	
0.2109 Gr. reaktiepr. . . . 0.1654 Gr. Ni. (elektrol.)	} NiO...78.58%Ni
d. i. 78.44 % Ni.	

Basische nikkelsulfaten worden dus bij de thermische dissociatie van NiSO₄ niet gevormd.

2. Het was vervolgens van belang na te gaan, hoe de *nikkelperoxyden* zich thermisch gedragen. Ik trachtte hiertoe een zoo hoog mogelijk geoxydeerd produkt te verkrijgen, door alkalische oxydatie met broom volgens de door BELLUCCI en CLAVARI¹⁾ gegeven voorschriften. De bewerkingen hadden bij gewone temperatuur plaats, het gevormde zwarte oxyd werd zoo snel mogelijk afgezogen, uitgewasschen tot verdwijnen der alkalische reaktie en daarna in vochtigen toestand geanalyseerd, door bepaling van de verhouding Ni : aktieve O. Het werd te dien einde met HCl gedestilleerd, het ontwijkende chloor in KI-oplossing vastgelegd; daarna het Ni elektrolytisch bepaald.

Onmiddellijk na uitwasschen gaf het de samenstelling NiO_{1.49}; twee uur later bleek het aktieve zuurstofgehalte echter reeds zeer teruggelopen te zijn, en overeen te komen met NiO_{1.18}. Ik droogde het produkt daarna bij 120—130° in een zuurstofstroom en analyseerde opnieuw. Wederom bleek aktieve zuurstof ontweken te zijn, de samenstelling was nu NiO_{1.023}. Na voortgezette verhitting gedurende 2 à 3 uur op deze temperatuur, bleef deze samenstelling onveranderd.

Met produkten, bereid door oxydatie met K₂S₂O₈ en NaOCl, verkreeg ik geheel hiermede overeenstemmende resultaten. Bij gewone temperatuur werkend, kwam het gehalte aan aktieve zuurstof steeds ten naasten bij overeen met de door BELLUCCI en CLAVARI opgegeven waarden. Daar echter alléén watervrije oxyden voor mijn onderzoek beteekenis hadden, verhitte ik daarna in zuurstofstroom tot boven 150°. De samenstelling lag dan altijd tusschen NiO_{1.020} en NiO_{1.030}.

1) Loc. cit.

Het nikkeloxyd uit den handel is steeds zwart gekleurd, terwijl de kleur van volkomen zuiver NiO grijsgroen is; het bevat dan ook een geringe hoeveelheid actieve zuurstof, zooals bij destillatie met HCl gemakkelijk aangetoond kan worden.

Een preparaat „Nickeloxyd” van KAHLBAUM (kobaltvrij) op $\pm 200^\circ$ in zuurstofstroom verhit, gaf de samenstelling NiO_{1.026}, dus weder tusschen bovenstaande grenzen gelegen. Bij langduriger verhitting bleef zij konstant.

Ik kom dus tot de konklusie, dat de hoogere oxyden van Ni reeds beneden 150° hun actieve zuurstof voor een belangrijk deel afstaan. *Boven deze temperatuur zijn slechts produkten met een zeer gering percentage actieve zuurstof bestaanbaar.*

3. In aansluiting hiermede, moest nu worden nagegaan tot welke temperaturen deze oxyden met gering actief O-gehalte, bestendig zijn. Hiervoor werd gebruikt een oxyd van de samenstelling NiO_{1.026}; ten gevolge van de kleine hoeveelheid zuurstof, die kan vrij komen, was het noodig zéér veel (± 25 Gr.) materiaal voor deze metingen in het apparaat te brengen. Dit vermindert de nauwkeurigheid, daar het onmogelijk is deze massa op absoluut konstante temperatuur te houden.

Zij varieerde dan ook $\pm 5^\circ$ over den afstand, waarover de stof verspreid was.

De zuurstofafgave werd reeds iets boven 200° waarneembaar, de snelheid is dan echter nog zeer gering. Tusschen 250° en 300° wordt zij reeds zoo groot, dat het mogelijk is evenwichtsdrücken te meten. De reactie verloopt bij deze temperaturen zeer duidelijk omkeerbaar, de absorptie is goed aantoonbaar. De volgende waarden werden verkregen:

t =	250°	260°	270°	300°
p =	240	290	370	619 m.M.

Waarschijnlijk is de fout in deze waarnemingen $\pm 8-10^\circ$. Ten einde een indruk te krijgen van de snelheid, volgen hier de bij 270° verkregen getallen:

tijd in min.	temp.	p	tijd in min.	temp.	p	
0	295	462	36	270°	373	
3	290	438	40	↓	373	
6	288	428	50		"	
9	270	412	60		"	
12	↓	400	62		361	
15		392	70		363	
18		384	75		365	
21		382	80		366	
24		378	90		367	
27		376	102		"	
30		373	110		"	
33		270	373	130	270	"

$P_{270^\circ} = 370 \text{ m.M.}$

Het reactieproduct bleek grijsgroen te zijn, en had alle actieve zuurstof verloren. *Boven 250°—300° zijn dus geen hogere nikkel-oxyden bestendig.*

Daarna interesseerde mij nog de vraag, of wellicht suboxyden, gevormd door reductie van NiO door SO₂, in dit stelsel een rol zouden kunnen spelen. Ten einde hieromtrent zekerheid te verkrijgen, werd zuiver NiO op 400°—450° in een luchtvrĳen SO₂ stroom verhit. Na 2-urige verhitting was het produkt niet van kleur veranderd en leverde bij analyse 78.45 % Ni (theoretisch voor NiO . . . 78.58%). Reduktie treedt dus niet op. Een verhitting, op soortgelijke wijze uitgevoerd bij 750°—800°, gaf hetzelfde resultaat. *Er is dus in dit temperatuursgebied slechts één Ni - O phase bestaanbaar, n.l. de verbinding NiO.*

4. Nadat uit het vorige met zekerheid vaststond, dat tusschen NiSO₄ en NiO geen intermediaire fasen voorkomen, en bovendien slechts één nikkeloxyd in aanmerking komt, was het van belang de monovariante evenwichten, die uitgaande van mengsels van NiS en NiSO₄ doorlopen kunnen worden, nader te leeren kennen.

Allereerst werden hiertoe drukmetingen met *sulfaat-sulfide mengsels* verricht. Het sulfaat was verkregen op de reeds beschreven wijze, het sulfide was bereid door precipitatie eener NiSO₄oplossing met H₂S; het gevormde neerslag werd afge-

zogen, uitgewassen, gedroogd en daarna met een geringe hoeveelheid zwavel gemengd in een stikstofstroom op 400°—500° verhit. Het zwavelgehalte bedroeg 35.49% (theoretisch voor NiS 35.34% S).

Tabel 22. $\text{NiS} + 3 \text{NiSO}_4 \rightleftharpoons 4 \text{NiO} + 4 \text{SO}_2$.

t	p
400	67
416	131
428	152
440	319
450	505

Berekening levert voor: $Q = 38482 \text{ cal.}$ en $c = 14.318$. De vergelijking van deze dissociatielijn wordt dus:

$$\log p = 14.318 - \frac{8418.8}{T}.$$

Een voorbeeld van de benadering van den evenwichtsdruck volgt hier:

tijd in min.	temp.	p	tijd in min.	temp.	p
0	460	303	258	450°	591 } →
20	550	364	259		566 } →
23	565	419	310		564
25	570	445	380		561 } →
27	„	474	381		544 } →
29	„	516	402		542
35	„	658	451		539 } →
50	„	696	452		520 } →
74	450	673	472		518
82	↓	664	482		„
90	↓	661 } →	498		„ } →
91	↓	641 } →	500		482 } →
101	↓	639	520		484
120	↓	635	537		486
180	↓	623	550		489
223	↓	610 } →	573		490
224	↓	595 } →	591		492
248	450	593	620	450°	„
			740		„

$P_{450^\circ} = 505 \text{ m.M.}$

De SO_2 -ontwikkeling wordt reeds bij $\pm 400^\circ$ merkbaar, de reactiesnelheid is eerst belangrijk boven 500° . In het gebied, waarin de evenwichtsdruk kleiner dan 1 atmosfeer is, verloopt de reactie nog uiterst langzaam. Het is hier daarom ondoenlijk het evenwicht door verhitting op konstante temperatuur te bereiken. Het moest dus benaderd worden door verhitting tot hogere temperatuur, gevolgd door afkoeling en meting der absorptie. De verkregen waarden zijn die van tabel 22.

Na evacuatie kwamen deze drukken steeds weer op dezelfde waarden terug, het evenwicht is dus zuiver monovariant.

5. Het reactieproduct bestond uit een lichtgroen gekleurd, slechts weinig gesinterd poeder. Als derde gecondenseerde fase, kan ontstaan zijn NiO of wel een lager nikkelsulfide, waarvoor dan in aanmerking komt het door BORNEMANN ¹⁾ gevonden Ni_3S_2 . Op de volgende wijzen heb ik aangetoond, dat de eerstgenoemde veronderstelling de juiste is:

a. Analyse van het reactieproduct. Aan een mengsel van 1 mol. NiS op 3 mol. NiSO_4 werd bij konstante temperatuur SO_2 onttrokken, totdat niet meer ontwikkeld werd. De massa, daarna geanalyseerd, bevatte nog slechts 0.47 % zwavel. Was een sulfide ontstaan, dan had dit gehalte natuurlijk zeer veel hoger moeten zijn.

b. Verondersteld dat Ni_3S_2 was gevormd, en de omzetting dus verlopen was volgens: $5 \text{NiS} + \text{NiSO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Ni}_3\text{S}_2 + 2 \text{SO}_2$ dan zou *het fasenpaar NiS + NiO* bij deze temperaturen *metastabiel* moeten zijn *ten opzichte van Ni₃S₂ + NiSO₄*. Bij verhitting dezer fasenparen in toegesmolten, geëvacueerde buisjes, bleek echter juist het tegenovergestelde plaats te hebben. Een mengsel van NiS + NiO, gedurende $\pm 2 \times 24$ uur op deze wijze verhit tot $580^\circ - 600^\circ$, bleek na afloop totaal onveranderd, er kon geen spoor sulfaat aangetoond worden. Daarentegen was een mengsel van 4 mol. Ni_3S_2 op 1 mol. NiSO_4 na een soortgelijke

1) Loc. cit.

verhitting belangrijk veranderd. Het gehalte aan NiSO_4 , dat vóór de proef 13.8 % bedroeg, was gedaald tot 4.2 %. Hoewel dus lang niet volledig, is het toch voor een groot deel omgezet. $\text{NiSO}_4 + \text{Ni}_3\text{S}_2$ vormen dus het metastabiele fasepaar.

c. Een nadere bevestiging hiervan leverde het volgende: Uitgaande van een mengsel, dat zeer veel NiSO_4 op weinig NiS bevat, zou men — in het geval, dat $\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{NiSO}_4$ stabiel zijn — eerst krijgen den druk, behoorend bij het evenwicht tusschen de fasen $\text{NiS} - \text{NiSO}_4 - \text{Ni}_3\text{S}_2$, daarna bij SO_2 -onttrekking, dien, behoorende bij $\text{Ni}_3\text{S}_2 - \text{NiSO}_4 - \text{NiO}$, om ten slotte op den dissociatiedruk van zuiver NiSO_4 uit te komen. Zijn $\text{NiSO}_4 + \text{Ni}_3\text{S}_2$ evenwel niet stabiel, dan behoort de eerstverkregen druk bij het evenwicht tusschen de fasen $\text{NiS} - \text{NiSO}_4 - \text{NiO}$; bij gasonttrekking daalt de druk dan direct op den dissociatiedruk van NiSO_4 , *zonder dat een intermediaire druk wordt bereikt*.

Dit laatste werd nu inderdaad waargenomen bij een mengsel van ± 10 mol. NiSO_4 op 1 mol. NiS ; bij onttrekking van SO_2 bleef de druk steeds dezelfde, totdat hij op dien van zuiver NiSO_4 daalde.

Hiermede is dus bewezen, dat de evenwichtsdrukken van tabel 22 betrekking hebben op het monovariante evenwicht:

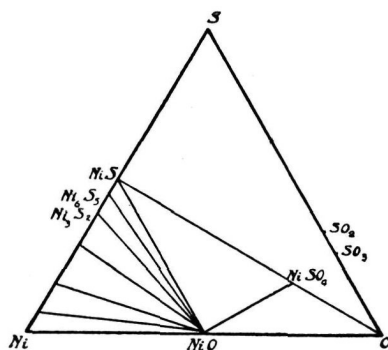
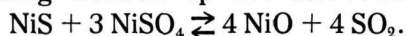
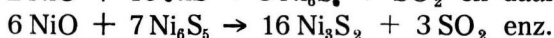


Fig. 14.

6. Het eindprodukt dezer reactie kan zijn een mengsel van NiO + NiSO₄ of van NiO + NiS. Het eerstgenoemde blijft bestendig tot de temperaturen en drukkingen van tabel 21; bij overschrijding dezer waarden gaat het volledig in NiO over.

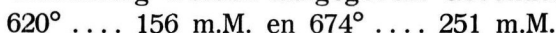
Minder eenvoudig zal het verdere gedrag der NiO - NiS mengsels zijn (zie fig. 14).

Zij zullen onveranderd naast de gasphase blijven bestaan, tot dat het NiS onder vorming van lagere Ni-S-verbindingen gaat uiteenvallen. Verschillende reacties kunnen dan achtereenvolgens optreden, n.l.:



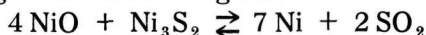
Aangezien tusschen deze verbindingen ook nog vaste oplossingen bestaan, zullen deze reacties niet tot zuiver monovariante evenwichten leiden.

Alleen enkele p-T waarden, waarbij de omzetting tusschen NiO en NiS *begint*, heb ik daarom bepaald. Daar deze evenwichtsdrücken zich bovendien zeer moeilijk instellen, kunnen zij slechts bij benadering worden aangegeven. Gevonden werd:



Bij wegzuigen van het gevormde gas werd reeds direct een lagere druk waargenomen, n.l. bij $700^\circ \dots 237 \text{ m.M.}$

Het was daarna van belang na te gaan onder welke omstandigheden NiO en Ni₃S₂ op elkaar inwerken. Dat ook hier geen eenvoudige dissociatie volgens:



zal optreden, volgt wederom uit het smeltdiagram van BORNEMANN. Het gevormde metaal geeft met het Ni₃S₂ een phase van variabele samenstelling, het evenwicht wordt hierdoor divariant, de druk daalt naarmate het zwavelgehalte kleiner wordt.

Dit werd experimenteel volkomen bevestigd. Het Ni₃S₂ trachtte ik te verkrijgen door smelten van NiS. Volgens BORNEMANN is deze verbinding niet ontleed smeltbaar, doch splitst beneden haar smeltpunt S af, onder vorming van Ni₃S₂; dit lichaam smelt bij 797° . De eerste maal werd het NiS in vacuüm verhit op

850—870° gedurende ± 1 uur; na afkoeling bleek, dat het zeer fraai kristallijne, bronskleurige produkt slechts 64.7% Ni bevatte. Het was dus nog zuiver NiS; de omzetting schijnt bij deze temperatuur dus nog zeer langzaam plaats te hebben. Een tweede verhitting op 1000—1050° leverde het gewenschte resultaat, het produkt gaf nu 72.7% Ni (theoretisch voor Ni_3S_2 73.2% Ni).

Het aldus verkregen sulfide, gemengd met volkomen zuiver NiO, gaf eerst boven 1000° een merkbare SO_2 spanning. De druk daalt echter steeds naarmate meer SO_2 onttrokken was. Zoo werd bij 1062° aanvankelijk een evenwichtsdruck $p = 107$ m.M. bereikt. Na onttrekking van telkens 2 c.c. SO_2 (0°, 760 m.M.) aan ± 3 Gr. mengsel, werd de druk opnieuw gemeten en achtereenvolgens gevonden: 88, 63, 46 m.M., alles bij 1062°. De laatste maal werd tevens waargenomen bij: 1120° $p = 80$ m.M. en bij: 1200° $p = 114$ m.M. Daar uitgegaan was van een mengsel in de verhouding 4 NiO : 1 Ni_3S_2 kon het bij deze laatste metingen nog slechts voor $\pm 10\%$ omgezet zijn. Hoewel de Ni-S-phase dus nog slechts weinig Ni rijker geworden was, bleek de evenwichtsdruck reeds zeer sterk gedaald. De temperatuur zal belangrijk opgevoerd moeten worden om de Ni-S-phase nog zwavelarmer te maken. Het verrichten van drukmetingen bij temperaturen boven 1250—1300° wordt echter zeer bezwaarlijk: het glazuur van de porseleinen buis smelt geheel af, waardoor deze iets poreus wordt en lucht inlaat. Hierdoor wordt een geringe roosting van het sulfide bewerkt, zoodat SO_2 in het apparaat wordt waargenomen, zonder dat de zekerheid bestaat, dat dit gevormd is door de reactie van oxyd op sulfide. Daarom werd niet hooger dan 1240—1250° verhit: nadat bij deze temperatuur zooveel mogelijk SO_2 onttrokken was, bleek, na afkoeling, dat het reactieprodukt bestond uit een nog sterk groen gekleurde massa, waarin de saamgesmolten deelen der Ni-S-phase duidelijk zichtbaar waren. Zooals te verwachten was, bleek een afzonderlijke metaalphase niet aantoonbaar.

De konklusie is dus in overeenstemming met hetgeen technisch reeds lang bekend is: het verkrijgen van nikkel door verhitting

van oxyd-sulfidemengsels is uiterst lastig en praktisch onuitvoerbaar. De Ni-S-phase wordt geleidelijk nikkel-rijker bij stijging van temperatuur, maar *het metaal scheidt zich niet als zelfstandige phase af*. De temperatuur moet dus worden opgevoerd tot het S-gehalte der Ni-S-legeering laag genoeg is, om haar praktisch te kunnen benutten. Bovendien biedt de vloeibare Ni-S-phase slechts een gering aanrakend oppervlak aan het vaste NiO; de reaktiesnelheid zal dus ook klein zijn.

De zeer groote affiniteit van nikkel tot zwavel, ¹⁾ maar bovenal zijn eigenschap uiterst gemakkelijk vaste oplossingen te vormen, maken de roostreakties hier voor praktische toepassing totaal ongeschikt.

1) De affiniteit Ni-O is slechts weinig grooter dan die van Pb-O. Het verschil tusschen beide metalen met betrekking tot deze reacties, vloeit dus vrijwel geheel voort uit hun verschillend gedrag ten opzichte van zwavel.

HOOFDSTUK IX.

Het stelsel ijzer-zwavel-zuurstof.

§ 1. Inleiding.

Het scheen wenschelijk, ook bij het technisch allerbelangrijkste metaal — het ijzer — een onderzoek naar de roostreacties in te stellen. Tot dusver heeft dit onderwerp slechts zeer weinig belangstelling genoten, hetgeen waarschijnlijk moet worden toegeschreven aan het feit, dat de roosting der pyriet technisch geen moeilijkheden oplevert. Het proces gaat gepaard met een zeer groot warmte-effekt, waardoor de temperatuur gewoonlijk zoodanig stijgt, dat de eventueel gevormde ijzersulfaten weder ontleden; een praktisch volledige afroosting op oxyd is hier dientengevolge — in tegenstelling met de meeste andere metaalsulfiden — zeer goed mogelijk. Bij de technische roosting treden dus de condities, waaronder de reacties tusschen onomgezet sulfide en de roostprodukten kunnen plaats hebben, niet op. Ook bij de sulfatiseerende roostprocessen, welke men Cu en Ni houdenden ijzerertsen veelal doet ondergaan, is het steeds de bedoeling het ijzer als Fe_2O_3 achter te houden, de edeler metalen als sulfaten oplosbaar te maken. Men overschrijdt dus ook hier de temperaturen, waarbij de reacties tusschen de ijzersulfaten en de sulfiden of oxyden, kunnen intreden.

Uit theoretisch oogpunt echter, is de studie dezer reacties interessant, omdat zij een inzicht kan geven in de thermische ver-

houdingen der ferro- en ferrisulfaten en in hun reduceerende respectievelijk oxydeerende werking ten opzichte der ijzeroxyden.

Gaan wij allereerst na, welke fasen waarschijnlijk een rol zullen spelen in dit stelsel.

Tusschen *ijzer en zuurstof* zijn drie goed gedefinieerde verbindingen bekend n.l. FeO , Fe_3O_4 en Fe_2O_3 . Daarnaast vindt men in de literatuur nog een groot aantal — meest hoogere — ijzeroxyden beschreven. Van oudsher heeft men aan deze oxyden de katalytische werking toegeschreven, welke ijzerzouten op talrijke oxydatieprocessen kunnen uitoefenen, ¹⁾ zij zouden hierbij als „zuurstofoverdrager” werkzaam zijn. Het is echter nooit gelukt deze peroxyden, die waarschijnlijk uiterst onbestendig zijn, en waaraan de formules FeO_2 , Fe_2O_5 , FeO_3 worden toegekend, ²⁾ in zuiveren toestand te verkrijgen. Bij de meeste bereidingswijzen gelukt het zelfs niet de samenstelling met voldoende zekerheid vast te stellen, aangezien het preparaat tijdens de bewerkingen ontleedt. Bestendiger zijn enkele afgeleiden dezer peroxyden, welke als ferrieten en ferraten bekend zijn. ³⁾

Produkten, welke meer zuurstof bevatten dan overeenkomt met Fe_2O_3 , zetten zich dus bij gewone temperatuur om in deze verbinding onder afsplitsing van zuurstof. Eveneens blijkt uit de literatuur volkomen overtuigend, dat de lager geoxydeerde produkten onder deze omstandigheden zuurstof opnemen en eveneens in Fe_2O_3 overgaan. Deze lagere oxyden zijn onder de meest verschillende formules beschreven, n.l. Fe_4O_6 , ⁴⁾ Fe_5O_6 , ⁵⁾

1) Vgl. BRODE. Zeitschr. f. phys. Chem. 37, 303 (1901).

MANCHOT. Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 430 (1901); Berl. Ber. 34, 2479 (1901); Lieb. Ann. 325, 105 (1902); hier is ook de verdere literatuur over dit onderwerp te vinden.

2) JUST. Zeitschr. f. phys. Chem. 63, 385 (1908).

PELLINI-MENEGHINI. Zeitschrift f. anorg. Chemie 62, 203 (1909).

3) MOESER en BORCK. Berl. Ber. 42, 4279 (1909).

ERDMANN en MOESER. Ibid. 36, 2290 (1903).

4) CARULLA. Metallurgie 6, 693 (1909).

5) DOBEREINER. Schweiggers Journ. 28, 43.

Fe_6O_7 ,¹⁾ Fe_8O_{11} .²⁾ Zij kunnen verkregen worden door oxydatie van ferro- of ferrizouten in ammoniumcarbonaathoudende oplossingen; op deze wijze verkreeg HAUSER produkten van de samenstelling $\text{Fe}_6\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, die echter bij gewone temperatuur aan de lucht gebracht, „snel en onder sterke warmteontwikkeling in Fe_2O_3 overgaan.” Ook langs elektrolytischen weg (vooral kathodische behandeling van Fe in NH_4NO_3 oplossingen) zijn oxyden van deze categorie verkregen, steeds blijkt ook hierbij dat de produkten aan de lucht niet bestendig zijn.

Wij kunnen er dus volkomen van overtuigd zijn, dat Fe_2O_3 bij gewone temperatuur het eenige stabiele oxyd voorstelt, en dat alle overige oxyden er op den duur in overgaan. De vraag rijst dan natuurlijk tot welke temperaturen deze bestendigheid blijft bestaan.

Aangaande het *thermisch gedrag van Fe_2O_3* zijn in de eerste plaats aanduidingen te vinden, dat de verbinding bij $\pm 640^\circ$ waarschijnlijk een overgangspunt bezit. Hiervoor pleit het door KOENIGSBERGER en REICHENHEIM³⁾ waargenomen verschijnsel, dat bij deze temperatuur de temperatuurcoëfficiënt der elektrische geleidbaarheid plotseling zeer sterk verandert; terwijl KUNZ⁴⁾ waarnam, dat bij 645° de magnetische eigenschappen geheel veranderen.

WALDEN⁵⁾ heeft vervolgens de dissociatielijn van Fe_2O_3 langs statischen weg gemeten en waargenomen, dat de druk bij $1350^\circ \frac{1}{5}$ atmosfeer bereikt. Daar Fe_3O_4 tot boven 1350° geen zuurstof afgeeft, zal dit oxyd hierbij als reactieprodukt ontstaan.

De bestendigheid dezer verbinding is evenmin als die van

1) BERTHIER. Ann. de chim. et phys. [2] 27, 19 (1824).

HAUSER. Berl. Ber. 38, 2707 (1905) 40, 1958 (1907).

2) KAUFMANN. Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 703 (1901).

HABER en GOLDSCHMIDT. Ibid. 12, 63 (1906).

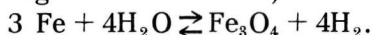
3) Neues Jahrbuch f. Mineral. Geolog. und Palaeont. 1906, II, 24, 45.

Zentralbl. f. Mineral. Geolog. und Palaeont. 1905, 459.

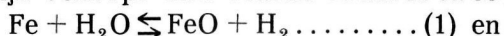
4) Neues Jahrbuch f. Mineral. Geologie und Palaeontol. 1907, I, 62, 88.

5) Journ. Americ. Chem. Soc. 30, 1351 (1908).

het ferro-oxyd experimenteel bepaald, zij kan slechts door berekening gevonden worden. Hiertoe kan gebruik gemaakt worden van de waarnemingen van PREUNER¹⁾ omtrent het evenwicht:



Waarschijnlijk verloopt deze reactie echter in twee fasen, n.l.



zooals uit een onlangs verricht onderzoek van CHAUDRON²⁾ gebleken is. De getallen van PREUNER hebben dan betrekking op de eerstgenoemde reactie.

CHAUDRON voerde de metingen voor reactie (1) uit, beginnend met zuiver Fe of met een mengsel van gelijke deelen Fe en FeO en verkreeg beide keeren dezelfde waarden voor de verhouding $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} : \text{P}_{\text{H}_2}$; het overeenkomstige resultaat werd ook bij reactie (2) bereikt. Dit pleit er dus voor, dat de ijzeroxyden — althans in het onderzochte temperatuurtraject van 400—900° — *geen* vaste oplossingen vormen.

Fe-S. Ook tusschen ijzer en zwavel worden zeer talrijke verbindingen beschreven. Zij, die meer zwavel bevatten, dan overeenkomt met de samenstelling FeS, splitsen deze overmaat S echter reeds bij zwakke verhitting af.³⁾ Hoewel de juiste temperaturen, waarbij pyriet dissocieert in FeS + S niet bekend schijnen, is uit de meer kwalitatieve gegevens der literatuur wel te besluiten, dat dit lichaam zeker niet boven 400° bestendig is. De temperaturen, waarbij het met ferrisulfaat onder SO₂ontwikkeling zal reageeren zullen dus zoo laag liggen, dat de kans om hier een meetbaar evenwicht te krijgen zeer gering was (vooral omdat, zooals in het vervolg zal blijken, de reactie tusschen FeS + Fe₂(SO₄)₃ zelfs uiterst traag verliep). Daarom heb ik bij mijn onderzoek het pyriet buiten beschouwing ge-

1) Loc. cit., pag. 20.

2) Comptes rendus 159, 237 (1914).

3) Zie b.v. HEMPEL en SCHUBERT. Zeitschr. f. Elektrochemie 18, 729 (1912).

laten en mij dus, wat de Fe-S verbindingen betreft, beperkt tot het FeS. Interessant was geweest de temperaturen en drukken der reactie $\text{FeS}_2 \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{S}$ te bepalen, maar hiervoor was mijn apparatuur natuurlijk niet geschikt.

Het FeS is een tot zeer hoge temperatuur bestendige verbinding; het is ook zeer weinig vluchtig. Het smeltpunt is door verschillende onderzoekers indirect bepaald, zoo b. v. door FRIEDRICH¹⁾ door interpolatie tusschen dicht bij elkaar gelegen sulfide-concentraties. Op deze wijze vond hij 1171°. BORNEMANN²⁾ vond langs soortgelijken weg 1194°. BILTZ³⁾ heeft het direct bepaald op $1197^\circ \pm 2^\circ$; het bleek bij deze temperatuur nog weinig te dissociëren. TREITSCHKE en TAMMANN⁴⁾ geven, geëxtrapoleerd uit smeltlijnen, de waarde van 1300° op. Laatstgenoemde onderzoekers hebben tevens het smeltdiagram Fe—FeS bepaald: er treedt in dit stelsel bij 1400° een ontmenggebied op, dat zich uitstrekt van 20 0/0—92 0/0 Fe. Bij afkoeling scheiden zich zoolwel aan den Fe- als aan den FeS-kant mengkristallen af, die bij lagere temperatuur verschillende omzettingen ondergaan. Dit stelsel is dus, evenals het overeenkomende bij nikkel, zeer gecompliceerd.

Ternaire fasen. De thermische eigenschappen der *ijzersulfaten* zijn meermalen onderzocht; L. WÖHLER en medewerkers⁵⁾ hebben echter eerst de volledige dissociatielijn van ferrisulfaat vastgesteld. Deze metingen zijn door die van BODENSTEIN⁶⁾ bevestigd.

Afwijkende resultaten zijn langs dynamischen weg verkregen door KEPPELER en D'ANS,⁷⁾ hun lijn ligt 35—50° hooger dan die

1) Metallurgie 5, 23, 50 (1908).

2) Metallurgie 5, 83 (1908).

3) Loc. cit.

4) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 320 (1906).

5) Loc. cit. Zie ook Dissertatie GRÜNZWEIG. Darmstadt 1913.

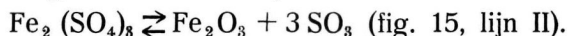
6) Zeitschr. f. Elektrochemie 16, 641 (1910).

7) Zeitschr. f. phys. Chem. 62, 89 (1908). Dissertatie J. D'ANS. Darmstadt 1905.

der eerstgenoemde onderzoekers; ongetwijfeld is het evenwicht bij deze bepalingen niet volledig bereikt geweest. Waarschijnlijk geldt hetzelfde voor de door hen gevonden lijnen voor ferrosulfaat, en voor het basisch ferrisulfaat, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$. Dit laatste sulfaat bleek hogere drukken te bezitten dan het normale ferrisulfaat, en moet dus metastabiël zijn ten opzichte van dit laatste. Daar noch bij de dissociatie van FeSO_4 , noch bij die van $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ de vorming van basische sulfaten is waargenomen, zullen dergelijke verbindingen bij de stabiele evenwichten in dit stelsel geen rol spelen.

§ 2. Eigen onderzoek.

1. Daar de dissociatielijijn van *normaal ferrisulfaat* na de onderzoekingen van BODENSTEIN voldoende vaststaat, heb ik alléén ter contrôle van mijn werkwijze slechts enkele punten hiervan bepaald. Zij volgen hieronder en komen volledig overeen met BODENSTEIN's getallen en met de door WÖHLER opgegeven gecorrigeerde waarden.¹⁾



t	P (BODENSTEIN)	p
650	124	116
670	193	181
689	319	317

In overeenstemming met deze onderzoekers, bleek de reactiedruk steeds na evacuatie op dezelfde waarde terug te komen en het reactieproduct na afloop uit Fe_2O_3 te bestaan. De dissociatie verloopt dus volgens $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$, de druk zal bij $\pm 720^\circ$ 1 atmosfeer bereiken.

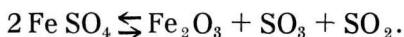
2. Een nader onderzoek omtrent het *ferrosulfaat* was daar-

1) Berl. Ber. 46, 1587 (1913) en dissert.* GRÜNZWEIG.

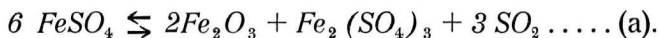
entegen nog zeer noodzakelijk, aangezien hierover slechts de dynamische metingen van KEPPELER en D'ANS verricht zijn. Dat de dissociatie dezer verbinding niet eenvoudig volgens:

$\text{FeSO}_4 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{SO}_3$ zal verlopen, is a priori duidelijk, aangezien het FeO een zeer oxydabele stof is, en dus ook door SO_3 tot hogere ijzeroxyden zal worden omgezet.

Het meest waarschijnlijke is dan, dat Fe_2O_3 gevormd wordt, zoodat de reactie wordt:



Daar echter Fe_2O_3 en SO_3 slechts bij temperaturen boven de dissociatielijn van ferrisulfaat kunnen coëxisteeën, zal bij lagere temperaturen de vereeniging van beide tot $\text{Fe}_2 [\text{SO}_4]_3$ volgen; het geheele proces wordt derhalve uitgedrukt door:



Of KEPPELER en D'ANS deze zelfde opvatting omtrent de dissociatie van ferrosulfaat huldigen, is mij uit hun konklusies niet volkomen duidelijk. Hun opmerking:

„Für Ferrosulfat gibt die Gleichung:

$2 \text{Fe SO}_4 \rightleftharpoons (\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3) + \text{SO}_2$ die tatsächlichen Verhältnisse am besten wieder, wobei das gebildete Eisenoxydsulfat als Ferrisulfat aufzufassen ist”, doet vermoeden, dat zij inderdaad $\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3$ als dissociatieprodukt van FeSO_4 beschouwen; indien dit echter wordt aangenomen vereischt het tegelijkertijd de vorming van Fe_2O_3 , waardoor men onmiddellijk tot bovenstaande vergelijking komt.

Het voor de metingen gebruikte ferrosulfaat bereidde ik uit het gekristalliseerde zout, door verhitting in een waterstofstroom bij langzaam stijgende temperatuur. Ten slotte werd zij tot $280\text{--}300^\circ$ opgevoerd om het monohydraat $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ volledig te ontleden. Het preparaat was zuiver wit gekleurd en gaf geen spoor ferrireactie.

De reaktiesnelheid is bij temperaturen, waarbij de evenwichts-druk beneden 1 atmosfeer ligt, klein, vooral de absorptie verloopt zeer traag. Tabel 23 geeft de resultaten weer.

Tabel 23. $6 \text{FeSO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{SO}_2$
(fig. 17, lijn IV).

t	p
540	109
553	122
570	203
580	255
585	355
592	380
600	485

Berekening geeft voor $Q = 36728 \text{ cal.}$, $c = 11.884$. De vergelijking wordt bijgevolg:

$$\log p = 11.884 - \frac{8035}{T}.$$

Bij al deze waarnemingen was de reaktiemassa met platina-gaas omwikkeld, ten einde verzekerd te zijn van de instelling van het evenwicht in de gasphase. De SO_3 partiaaldruk moet in dit evenwicht gelijk zijn aan dien, welke behoort bij de dissociatie:

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$ aangezien Fe_2O_3 en $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ coëxisteeën; deze zal bij de waargenomen temperaturen klein zijn ten opzichte van P_{SO_2} . KEPPELER en D'ANS vonden voor de verhouding $P_{\text{SO}_2} : P_{\text{SO}_3}$ een waarde van ± 20 , dit komt approximatief met mijn getallen overeen. Zoo is bij 600° de dissociatiedruk van $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 55 m.M., waaruit volgt voor:

$P_{\text{SO}_3} = 20.8 \text{ m.M.}$ ($\alpha = 0.45$ aangenomen), terwijl $P_{\text{SO}_2} = P_{\text{totaal}} - P_{\text{SO}_3} = 485 - 20.8 = 464.2 \text{ m.M.}$ wordt (de O_2 partiaaldruk is zeer klein ten opzichte van P_{SO_3} en kan dus verwaarloosd worden). De verhouding is dus ± 22 .

De door mij gevonden lijn ligt weer 40 à 50° lager dan die van KEPPELER en D'ANS; een verschil, dat zeer ten naaste bij gelijk is aan dat bij ferrisulfaat gevonden. De verklaring moet,

zoals op pag. 139 is vermeld, worden gezocht in het feit, dat zij hunne resultaten langs dynamischen weg verkregen en in mijn waarnemingen het statisch evenwicht werd bereikt.

Voorbeeld van de benadering van den evenwichtsdruck.

tijd in min.	temp.	p	tijd in min.	temp.	p
0	600	25	236	570	323
3	"	41	242		318
22	"	77	247		315
40	"	89	249		296
60	"	98	255		292
70	"	157	256		274
85	"	196	273		268
200	"	363	274		251
202	600	375	287		250
207	570	371	288		245
211		366	296		244
213		361	"		231
215		356	308		229
220		343	318		223
225		337	368		220
228		332	388		217
232	570	329	402		215
			430		210
			465		207
			"		197
			470		198
			485		199
			500		199
			2300	570	199

$$P_{570}^{\circ} = \frac{199 + 207}{2} = 203 \text{ m.M.}$$

Zooals uit bovenstaande getallen blijkt, stelt het evenwicht zich bij ferrosulfaat slechts langzaam in, zoodat het niet behoef te verwonderen, dat langs den dynamischen weg te lage drukwaarden verkregen worden.

3. Nadat de drukkingen van tabel 23 bepaald waren, werd voorzichtig gas weggezogen, hierbij zorg dragende, dat de druk

niet beneden den dissociatiedruk van ferrisulfaat daalde. De evenwichtsdruk kwam steeds op zijn zelfde waarde terug, zoo werd bij 570° achtereenvolgens (telkens na wegzuigen van ± 20 c.c. gas) gevonden: 207, 210, 202 en 197 m.M.

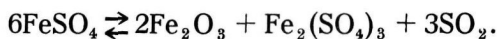
Dit wegzuigen werd voortgezet, totdat de oorspronkelijke druk niet meer bereikt werd. Het reactieprodukt bestond daarna uit een roodbruin gekleurd, slechts weinig gesinterd poeder. Het was dus terstond duidelijk dat Fe_2O_3 als dissociatieprodukt ontstaan was. Zwarte deelen waren in het produkt niet aantoonbaar, lagere ijzer-oxyden, die gevormd zouden kunnen worden door reductie van Fe_2O_3 door SO_2 (b.v. $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_3$) treden hier dus niet op. Wel bleek het nog zeer sterk sulfaathoudend te zijn, terwijl de ferroreactie slechts uiterst zwak was. Het vermoeden, dat de dissociatie van ferrosulfaat zou verlopen volgens vergelijking (a) werd dus door den aard van het reactieprodukt, zeer versterkt.

Nader heb ik dit bevestigd door een kwantitatieve analyse van dit produkt. Wanneer n.l. vergelijking (a) inderdaad de dissociatie juist voorstelt, dan moet het eindprodukt bestaan uit een mengsel van $2\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, m.a.w. de verhouding $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3$ moet gelijk één zijn.

Experimenteel vond ik de verhouding $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 1 : 0.83$; het SO_3 gehalte is dus lager dan verwacht kon worden, hetgeen moet worden toegeschreven aan een geringe dissociatie van het gevormde ferrisulfaat.

Het dissociatieprodukt gaf bij verdere verhitting drukkingen, welke op de lijn van $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ vallen; zoo werd gemeten bij 640° 92 m.M. en bij 662° 160 m.M.

Het staat dus volkomen vast, dat de dissociatie van ferrosulfaat verloopt volgens de vergelijking:



Hieronder volgen voor dit evenwicht enkele grafisch gekorri-geerde waarden van den totaal- en partiaal- SO_3 en O_2 druk.

Tabel 24.

t	T	P	$P_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$ ¹⁾	Kp	Pso ₃ in m.M.	Po ₂ in m.M.
540	813	100	7	25.564	4.5	2.6×10^{-3}
560	833	157	12	18.246	7.0	5.0×10^{-3}
580	853	257	21	13.229	11.0	8.7×10^{-3}
600	873	478	37	9.7248	17.6	1.2×10^{-2}

4. Uit het voorgaande blijkt dus, dat noch de dissociatie van ferrosulfaat, noch die van ferrisulfaat via een basisch sulfaat verloopt, geheel in overeenstemming met de resultaten van KEPPELER—D'ANS, WÖHLER en BODENSTEIN. Eerstgenoemde onderzoekers maken evenwel melding van een *basisch sulfaat* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, dat metastabiel wordt beschouwd ten opzichte van $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, daar het hogere drukken levert, en niet gevormd wordt bij de dissociatie dezer verbinding. Dit basisch sulfaat, dat reeds vroeger door WATTL²⁾ beschreven was, wordt door hen bereid door oxydatie van ferrosulfaat aan de lucht bij $\pm 300^\circ$. Ik heb deze zelfde bereidingsmethode toegepast. Het is hierbij opvallend, dat de oxydatie onder deze omstandigheden slechts zeer langzaam verloopt. 10 Gr. ferrosulfaat gedurende ± 18 uur verhit op $300\text{--}320^\circ$ gaven na afloop nog een zeer duidelijke ferroreactie. KEPPELER en D'ANS zetten de oxydatie voort „bis die Lösung einer Probe in H_2SO_4 durch zwei Tropfen $\frac{1}{10}$ norm. Permanganat bleibend rot gefärbt blieb”; blijkbaar is hun produkt dus eveneens ferro-houdend geweest, hoewel de analyses volledig met de samenstelling $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ overeenkwamen. De samenstelling van mijn produkt bleek minder fraai met deze formule te kloppen; het leverde: 49.23 % SO_3 50.69 % Fe_2O_3 (theoretisch voor $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$: 49.83 % Fe_2O_3 . . . 50.17 % SO_3).

1) Berekend volgens: $\log p = 11.492 - \frac{39621}{4.571T}$.

2) Repertorium 41, 428.

Daar het dus iets minder SO_3 bevat dan met deze formule overeenstemt en desondanks nog op ferro reageert, was het niet ondenkbaar, dat op deze wijze geen produkten van konstante samenstelling worden verkregen, doch mengsels van Fe_2O_3 + norm. ferrisulfaat + onveranderd ferrosulfaat. Deze veronderstelling kon door een druk-temperatuurmetering gemakkelijk gecontroleerd worden; is zij juist dan zal n.l. het produkt eerst denzelfden druk geven als zuiver FeSO_4 , daarna dien van $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Treedt echter de verbinding $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ op, dan moet deze zich kenmerken door een afzonderlijke, van de beide overige sulfaten scherp onderscheiden, dissociatielijijn.

Dit laatste bleek nu inderdaad het geval te zijn; het bruin gekleurde produkt gaf de in tabel 25 saamgevatte drukkingen.

Tabel 25. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_3$ (fig. 15, lijn I).

t	p	$P_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$ (geïnterp.)
620	56	
650	142	115
660	211	142
670	289	182
680	386	238
690	493	312

Hoewel deze lijn ruim 30° lager ligt dan die van KEPPELER en D'ANS, is de *relatieve* ligging van de p-T lijnen van het normale en het basische sulfaat geheel dezelfde (Fig. 15). Het laatste geeft de hoogste drukken, de afstand van beide lijnen bedraagt 10 à 20° , volkomen gelijk aan die van de door KEPPELER en D'ANS bepaalde krommen. Zij convergeeren sterk naar een temperatuur van $\pm 620^\circ$ en een druk van ± 50 m.M.

Natuurlijk was de mogelijkheid, dat bovenstaande drukkingen

geen ware evenwichtsdrukkingen doch stationnaire toestanden voorstellen, nog niet geheel uitgesloten. Verschillende omstandigheden pleiten er echter zeer sterk tegen. In de eerste plaats zijn deze waarnemingen verricht, nadat het apparaat driemaal geëvakuëerd was, telkens na ontwikkeling van ± 10 c.c. (0° .760 m.M.) gas (uit ± 2.2 Gr. stof). Eventueel aanwezig ferrosulfaat, dat aanvankelijk een te hoogen druk had kunnen veroorzaken, kan dus bij de metingen geen parten hebben gespeeld. Het bleek dan ook, dat de drukken na verdere evacuatie weder op dezelfde waarde terugkeerden. Zoo verkreeg ik bij 660° achtereenvolgens 211, 209, 212 m.M. In de tweede plaats is de instelling van het evenwicht zeer exakt; zooals uit onderstaande cijfers moge blijken.

$t = 670^\circ$.	tijd (in min.)	p	tijd (in min.)	p
	0	217	0	348
	2	229	4	335
	4	240	10	320
	6	250	20	309
	8	259	29	296
	10	281	36	291
	13	287	40	291
	55	287	60	291
	72	287	227	291
	78	287	308	291

$$P_{670^\circ} = \frac{287 + 291}{2} = 289 \text{ m.M.}$$

Nadat de massa gedurende 4×24 uur op 670° gehouden was, bedroeg de evenwichtsdruk nog 289 m.M.

Ik heb deze metingen herhaalde malen overgedaan, en onmid-

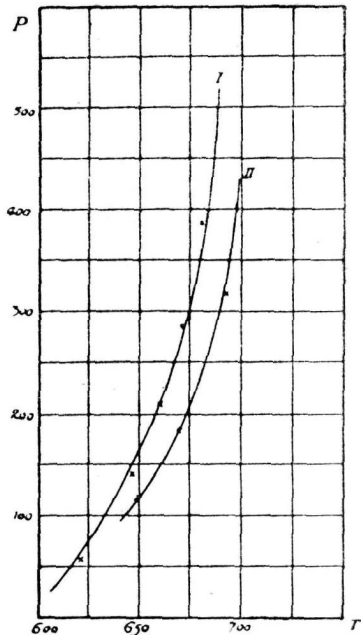


Fig. 15.

dellijk na de bepalingen met het basisch sulfaat, die met het normale sulfaat herhaald. Deze laatste leverden punten, welke uitstekend op de vroeger bepaalde lijn vallen, n.l.:

670° 178 m.M. 690° 317 m.M.

Hiermede staat dus vast, dat het verschil tusschen beide lijnen *essentieel* is, en niet aan toevalligheden (ligging van het thermo-element, eventueele afwijkingen van het thermo-element, e. d.) kan worden toegeschreven.

Het basisch sulfaat, dat metastabiel ten opzichte van normaal ferrisulfaat *moet* zijn, *stabiliseert zich dus onder deze omstandigheden slechts uiterst langzaam*.

Pogingen om den overgang van dezen metastabielen toestand in den stabielen te versnellen, door toevoeging van een geringe hoeveelheid normaal ferrisulfaat aan het basische zout, hadden geen succes. Ook nu bedroeg de druk bij 670°: 289 m.M., zelfs na 4×24 urige verhitting. Het is zeker merkwaardig, dat dit metastabiele evenwicht bij deze hoge temperaturen zeer hardnekkig blijft bestaan. De volkomen reproduceerbaarheid der drukkingen, en de exakte evenwichtsinstelling, bewijzen m. i. met volkomen beslistheid, dat het basisch ferrisulfaat een produkt is van konstante samenstelling.

5. Nadat aldus de dissociatieverhoudingen der ijzersulfaten bekend waren, konden de evenwichten in het ternaire stelsel Fe-S-O systematisch ter hand genomen worden. Afgezien van het metastabiele basische sulfaat, en het pyriet buiten beschouwing latend, zullen bij bepaalde temperatuur de hoogste drukken worden geleverd door *mengsels van ferrisulfaat en FeS*.

Het ferrisulfaat werd verkregen door oxydatie van ferrosulfaat met salpeterzuur. Het werd vóór het gebruik op 300—400° verhit om sporen HNO_3 en vrij H_2SO_4 te verwijderen.

Het ijzersulfide was bereid door een ferrosulfaatoplossing met H_2S te precipiteeren; het neerslag werd snel afgezogen en gedroogd, daarna in een stikstofstroom, met een geringe hoeveelheid zwavel gemengd, op 600—700° verhit. Het aldus verkregen

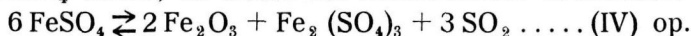
produkt had een grijze metallieke kleur, en bevatte 36.7% S (volgens FRESENIUS bepaald).

Mengsels van beide verbindingen geven reeds tusschen 200° en 300° SO₂ af; de reactiesnelheid is evenwel zóó gering, dat het niet mogelijk is, evenwichtsdrukken te meten. Eerst boven 400° verloopt de reactie vlug. Onderstaande waarden stellen dus geen evenwichtsdrukken voor, doch zijn verkregen door bij konstante temperatuur SO₂ te laten ontwikkelen. Het mengsel werd hiertoe 24—36 uur op de bepaalde temperatuur gehouden.

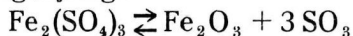
t	250°	350°	362°	385°
p	26	116	228	411 m.M.

Bij evacuatie komen deze drukken weder op dezelfde waarde terug. Het reactieprodukt werd verkregen, door bij ± 420° te evakueeren, totdat geen gas meer ontwikkeld werd; het bestond uit een grijze poedervormige massa, die een sterke ferroreactie gaf bij uitloogen met water. Ferrosulfaat wordt dus als derde phase gevormd, de omzetting zal verlopen volgens de vergelijking: $\text{FeS} + 2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons 5 \text{FeSO}_4 + 2 \text{SO}_2 \dots (I)$.

Deze reactie zal dus als eindprodukt kunnen geven, óf een mengsel van FeSO₄ + FeS of één van FeSO₄ + Fe₂(SO₄)₃. Het gedrag van laatstgenoemd mengsel bij verdere temperatuursverhooging is nu gemakkelijk te doorzien. De beide fasen FeSO₄ en Fe₂(SO₄)₃ blijven naast elkaar bestaan, tot de temperaturen en drukken van tabel 23 bereikt worden. Alsdan valt het FeSO₄ uiteen, en treedt het monovariante evenwicht:



Boven deze temperaturen is het dus geheel omgezet tot een mengsel van Fe₂O₃ en Fe₂(SO₄)₃. Bij voortgezette verhitting gaat dit volgens de vergelijking:



geheel in Fe₂O₃ over. *Het eindprodukt van alle mengsels van FeSO₄ + Fe₂(SO₄)₃ is dus ten slotte slechts zuiver Fe₂O₃.*

6. Ingewikkelder moet het gedrag van FeS—FeSO₄ mengsels zijn. Werken beide verbindingen op elkaar in, dan kan als

derde phase in aanmerking komen : Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO of Fe .

Ten einde de reactie tusschen FeS en FeSO_4 nader te onderzoeken, werden drukmetingen verricht bij mengsels van verschillende samenstelling. De resultaten zijn in tabel 26 samengevat.

Tabel 26. $\text{FeS} + 5\text{FeSO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$ (fig. 17, lijn I).

t	p	
380	115	} 1 mol. FeS : 1 mol. FeSO_4 .
400	269	
415	474	
385	151	} 1 mol. FeS : 2 mol. FeSO_4 .
403	310	
395	235	} 1 mol. FeS : 4 mol. FeSO_4 .
410	357	

Voorbeeld van de benadering van den evenwichtsdruk.

tijd in min.	t	p	tijd in min.	t	p
0	420°	276	89	415°	547
7	440°	295	94		543
10		332	100		539
12		365	110		534
15		410	118		525
17		429	132		520
20		441	141		515
32		487	159		513
40		554	169		503
48		584	179		498
54	415°	570	206		490
63		566	219		478
66		562	"		450
71		559	260		454
75		556	360		461
82	415°	551	500		467
			1400		470
			1460	415°	470

$$P_{415^\circ} = \frac{478 + 470}{2} = 474 \text{ m.M.}$$

De punten met verschillende mengverhouding verkregen, kunnen tot één kromme vereenigd worden, het evenwicht is dus zuiver monovariant. Tevens bleek de druk bij evacuatie weder tot dezelfde waarde terug te keeren. De reactiesnelheid wordt eerst tusschen 430° en 440° belangrijk, bij deze laatste temperatuur werd per uur ± 475 m.M. SO_2 ontwikkeld.

De absorptie is dus ook zeer duidelijk waarneembaar; de absorptiesnelheid bedraagt bij deze temperatuur gemiddeld 40—50 m.M. SO_2 per uur.

Berekening dezer waarnemingen geeft: $Q = 35342$ cal. en $c = 13.903$; de vergelijking wordt dus:

$$\log p = 13.903 - \frac{7731.8}{T}.$$

Het reactieproduct bestond bij alle onderzochte mengsels na herhaalde evacuaties uit een zeer weinig gesinterd, nog poeder-vormig, *zwartgekleurd* produkt.

7. De beantwoording van de vraag, welk ijzeroxyd hier als derde phase gevormd wordt, heeft zeer veel moeite gekost. Uit de kleur van het produkt kon alleen worden afgeleid, dat niet Fe_2O_3 doch zeer waarschijnlijk een van de lagere oxyden ontstaat. Het lag voor de hand te trachten hieromtrent zekerheid te verkrijgen, door de mogelijke fasen in dit stelsel twee aan twee te combineeren, en — gelijk ook bij andere metalen gebeurd was — door verhitting in toegesmolten, geëvakueerde buisjes na te gaan, welke fasenparen stabiel zijn. Door de buitengewone traagheid, waarmede de omzettingen tusschen metastabiele fasen bij het ijzer verlopen, leidden deze proeven hier slechts gedeeltelijk tot een resultaat.

Gemakkelijk kon langs dezen weg slechts worden aangetoond, dat $\text{Fe} + \text{FeSO}_4$ metastabiel zijn ten opzichte van $\text{FeO} + \text{FeS}$, zooals a priori reeds zeer waarschijnlijk was. Toch gaat de omzetting tusschen de eerstgenoemde fasen ook zeer langzaam; zoo was het mengsel na een 2—3 uren verhitte op $350\text{—}400^{\circ}$

nog maar voor 2.5 % omgezet. Na een verhitting gedurende 6—7 uur bij 420—450° bedroeg de omzetting 13 %. Een mengsel van FeO + FeS bleef bij een dergelijke verhitting totaal onveranderd, er was geen spoor sulfaat in aan te toonen.

Metallisch ijzer zal dus bij de reactie tusschen FeS en FeSO₄ niet gevormd worden, zoodat de keus beperkt bleef tot FeO of Fe₃O₄. Ontstaat FeO als derde phase, dan vereischt dit, dat het fasepaar FeS + Fe₃O₄ metastabiël is ten opzichte van FeO + FeSO₄. Wordt daarentegen Fe₃O₄ gevormd, dan moet het laatste metastabiël ten opzichte van het eerste paar zijn. Door verhitting van beide paren in vacuüm, werd getracht een beslissing tusschen beide mogelijkheden te treffen.

Het ferro-oxyd werd bereid uit zuiver ferro-oxalaat, door verhitting in een gesloten kroesje. De verbinding is op deze wijze nooit geheel zuiver te verkrijgen; ¹⁾ verhit men n.l. kort en zoodanig, dat zeer weinig lucht kan toetreden, dan blijft het produkt koolstofhoudend; tracht men het C vrij te krijgen door voortgezette verhitting onder geringe luchttoetreding, dan gaat hiermede onvermijdelijk gepaard een gedeeltelijke oxydatie tot hogere oxyden. Het gebruikte preparaat was iets koolstofhoudend.

Het ferro-ferrioxyd was een preparaat van KAHLBAUM; het bevatte geen verontreinigingen en gaf bij analyse 71.2 % Fe (Theoretisch voor Fe₃O₄ 72.35 % Fe). Het is dus iets geoxydeerd.

De fasen, saamgevoegd in de verhouding, die aan de omzetting: $\text{FeS} + 4 \text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeSO}_4 + 12 \text{FeO}$ beantwoordt, werden verhit op 500—520°. Het mengsel van FeO + FeSO₄ was na een 3 × 24 urige verhitting nog geheel onveranderd, er kon geen spoor sulfide in worden aangetoond. Het paar FeS + Fe₃O₄ bleek na een even lange verhitting slechts een spoor sulfaat te bevatten; daar het gebruikte Fe₃O₄ volgens de analyse echter iets Fe₂O₃ bevatte, behoefde deze geringe sulfaatvorming nog volstrekt niet te leiden tot de aanname, dat FeS + Fe₃O₄ meta-

1) Zie o. a. MIXTER. Zeitschr. f. anorg. Chem. 83, 97 (1913).

stabiel ten opzichte van $\text{FeO} + \text{FeSO}_4$ zou zijn. Zij kon op rekening worden gesteld van het geringe gehalte aan Fe_2O_3 . Inderdaad kon dit bewezen worden, door aan het Fe_3O_4 — FeS mengsel een zeer kleine hoeveelheid FeO toe te voegen; er bleek nu na 3×24 urige verhitting totaal geen sulfaat gevormd te zijn.

De omzetting verloopt dus zoo langzaam, dat *beide fasen-paren, zoowel $\text{FeO} + \text{FeSO}_4$ als $\text{FeS} + \text{Fe}_3\text{O}_4$* zich stabiel voordoen.

8. Het bleek alzoo langs dezen weg niet mogelijk uit te maken of bij de dissociatie van $\text{FeS} + \text{FeSO}_4$ mengsels, FeO dan wel Fe_3O_4 als derde gecondenseerde phase optreedt. Daarom moesten hiertoe eenige andere middelen beproefd worden. Het waren de volgende:

a. Analyse van het reactieprodukt. Dit zal in 't algemeen bestaan uit een mengsel van FeSO_4 , FeS en FeO_x ; bepaalt men dus in een bekende hoeveelheid het totaal ijzergehalte, de sulfaat- en de sulfidezwavel, dan is de onbekende coëfficiënt x te berekenen.

De analyse werd aldus uitgevoerd: het produkt werd met verdund zoutzuur verhit, waarbij de sulfidezwavel als H_2S ontweek, daarna na toevoeging van iets KClO_3 drooggedampt, opgenomen in verdund HCl , het ijzer als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ neergeslagen, en in het filtraat de SO_4 zwavel als BaSO_4 bepaald. In een afzonderlijk proefje werd verder de sulfidezwavel bepaald door destillatie met verdund HCl , opvangen van het ontwijkende H_2S in ammoniakaal H_2O_2 , en wegen als BaSO_4 . Dit leverde het volgende resultaat:

Bepaling der sulfidezwavel.

0.6985 Gr. reactieprodukt..... 0.0105 Gr. BaSO_4 dus 0.57 % FeS of 0.33 % sulf. zwavel.

0.7921 Gr. reactieprodukt..... 0.0175 Gr. BaSO_4 dus 0.31 % sulf. zwavel.

Dus gemiddeld 0.32 % sulf. zwavel.

Bepaling totaal Fe en SO₄'' zwavel.

	I	II
Gewicht reactieproduct in m.Gr. (a)	74.8	857.3
BaSO ₄ in m.Gr. (b)	69.8	800.7
Fe ₂ O ₃ „ „ (c)	53.8	616.4
<i>Berekening.</i>		
Totaal Fe = $\frac{2 \text{ Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times c = d$	37.5	431.1
Fe aan SO ₄ '' gebonden = $\frac{\text{Fe}}{\text{BaSO}_4} \times b = e$	16.6	191.4
Fe aan S'' gebonden = $\frac{0.32}{100} \cdot \frac{\text{Fe}}{\text{S}} = f$	0.4	4.8
Fe aan O gebonden = $d - (e + f) = g$	20.5	234.9
O op a m.Gr. reactieproduct =		
$a - d - \frac{\text{SO}_4}{\text{BaSO}_4} \cdot b - \frac{0.32 a}{100} = h$	8.4	93.8
<i>Verhouding Fe:O =</i>		
$= \frac{g}{\text{Fe}} : \frac{h}{\text{O}} = \frac{\text{O}}{h} \cdot \frac{g}{\text{Fe}} : 1$	0.70 : 1	0.72 : 1

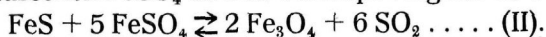
Gemiddeld wordt de verhouding dus $Fe:O = 0.71:1$ hetgeen zeer ten naaste bij met de formule Fe₃O₄ klopt. De analyse wijst dus op de *vorming van Fe₃O₄ als reactieproduct*. Het was gewenscht dit feit langs andere wegen te bevestigen, hiertoe werden de volgende gekozen.

β. Indien Fe₃O₄ als derde phase gevormd wordt, verloopt de reactie volgens de vergelijking: $FeS + 5 FeSO_4 = 2 Fe_3O_4 + 6 SO_2$. Een mengsel van FeS + FeSO₄ in de verhouding 1 : 5 zal dan, indien de reactie door voortdurende onttrekking van SO₄ volledig verlopen is, geheel in Fe₃O₄ zijn omgezet; het moet dus geheel zwavelvrij worden. Ontstaat daarentegen FeO als reactieproduct, zoodat de reactie volgens: $FeS + 3 FeSO_4 = 4 FeO + 4 SO_2$ plaatsvindt, dan zal slechts een mengsel van de verhouding 1 : 3 na de reactie S-vrij zijn.

Het bleek nu na volledige onttrekking van SO₂ bij 410—420° aan een mengsel van 1 FeS op 3 FeSO₄, dat het product nog zeer sterk sulfidehoudend was; het mengsel van 1 FeS op 5 FeSO₄ gaf echter na dezelfde bewerking nog slechts een spoor sulfide-

reactie (2 m.Gr. BaSO₄ per 1 Gr. reactie-produkt). Dit feit pleit dus eveneens voor de vorming van Fe₃O₄ als reactie-produkt.

9. Na het voorgaande kunnen we er van overtuigd zijn, dat de reactie tusschen FeSO₄ en FeS verloopt volgens de vergelijking:



Hieruit volgt dan, dat mengsels van FeS + Fe₃O₄ stabiel zijn, en bij dissociatie een lageren druk zullen geven dan die, behoorende bij het evenwicht: FeS—FeSO₄—Fe₃O₄. Indien bij eerstgenoemde reactie FeO ontstaan was, zou dit niet het geval zijn, dan moest een mengsel van Fe₃O₄ + veel FeS de drukkingen leveren, behoorend bij het evenwicht: FeS—FeSO₄—FeO (dus die van tabel 26), daar dit mengsel dan omgezet wordt tot FeO + FeSO₄. Ook door drukmetingen aan mengsels van Fe₃O₄ + FeS kan dus tot den aard van het reactieprodukt bij de dissociatie van FeS—FeSO₄ mengsels worden besloten; in verband met de buitengewone traagheid der omzettingen was het mogelijk, dat deze weg, door het optreden van schijnevenwichten, niet tot een scherp resultaat leidde.

In elk geval was het nu van belang, het gedrag van FeS—Fe₃O₄ mengsels nader te bestudeeren. In de verhouding 2 FeS : Fe₃O₄ saamgevoegd, werden de volgende, gemakkelijk bereikbare evenwichtsdrukken verkregen.

Tabel 27. $\text{FeS} + 3 \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 10 \text{FeO} + \text{SO}_2$ (fig. 17, lijn III).

t	p
506	158
528	187
548	266
559	335
570	498
575	651

Berekening levert voor $Q = 29900 \text{ cal.}$, $c = 10.483$. De vergelijking wordt bijgevolg:

$$\log p = 10.483 - \frac{6541.3}{T}$$

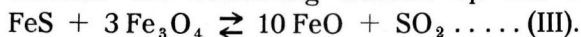
Zooals uit onderstaand voorbeeld van de benadering van den evenwichtsdruck blijkt, verloopt de reactie tamelijk vlug, en is ook de absorptie zeer duidelijk. Na evakueeren werden steeds weer dezelfde drukken bereikt. Het reactieprodukt bestond uit een zwarte, poedervormige massa, die geen spoor sulfaat bevatte.

Voorbeeld van de benadering van den evenwichtsdruck.

tijd in min.	temp.	p	tijd in min.	temp.	p
0	580	60	251	506	499
3	"	75	262	↓	478
10	"	115	283		460
15	"	160	299		435
20	"	220	312		413
30	585	281	339		391
45	"	325	364		368
60	"	365	369		357
90	580	437	374		350
106	"	480	382		344
120	"	512	385		339
150	"	557	1345		161
180	"	580	1360		140
210	582	617	1389		146
229	520	554	1425		152
239	506	523	1490		154
			1520		"
			2920		"
			3060		506

$$P_{506^\circ} = \frac{161 + 154}{2} = 158 \text{ m.M.}$$

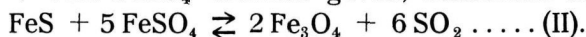
FeO moet dus als derde vaste phase gevormd zijn, en de gemeten drukken dus betrekking hebben op het evenwicht:



Daar zij belangrijk lager zijn dan die, welke mengsels van FeS + FeSO₄ geven, is dit opnieuw in overeenstemming met de opvatting, dat bij de reactie der laatstgenoemde mengsels Fe₃O₄ als reactieprodukt ontstaat.

Interessant was nu na te gaan, welke drukkingen met FeO—FeSO₄

mengsels verkregen konden worden. Zij moeten blijkens het voorgaande metastabiel zijn ten opzichte van $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeS}$, hoewel de omzettingssnelheid volgens de voorloopige proeven buitengewoon gering is. Verwacht kon dus worden, dat mengsels van $\text{FeO} +$ veel FeSO_4 drukken geven, behoorend bij reactie:



Dit werd inderdaad door de proef bevestigd: een mengsel van 2 mol. FeSO_4 op 1 mol. FeO gaf de volgende waarden:

$$\begin{array}{rcc} t = & 391^\circ & 401^\circ & 410^\circ \\ p = & 241 & 290 & 357 \text{ m.M.} \end{array}$$

Zij komen binnen de grens der waarneming overeen met die van tabel 26, met mengsels van $\text{FeS} + \text{FeSO}_4$ verkregen.

10. Het reactieproduct van mengsels van $\text{FeS} + \text{FeSO}_4$ zal in 't algemeen bestaan uit $\text{FeS} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ of uit $\text{FeSO}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$. In het eerste geval zullen de mengsels bij de temperaturen van het door (III) voorgestelde evenwicht ferro-oxyd vormen (Zie fig. 16).

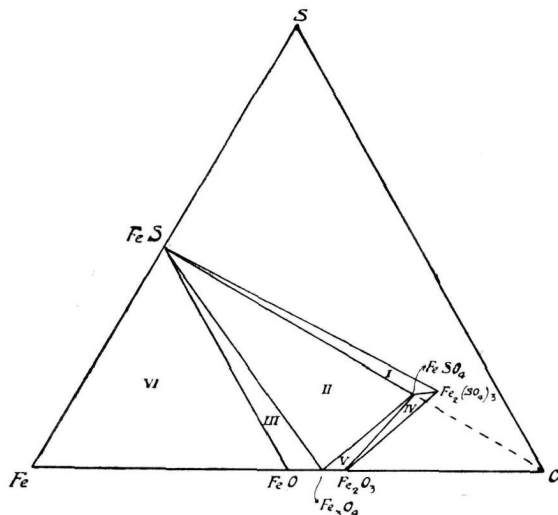
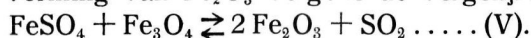


Fig. 16.

Boven deze temperaturen zijn zij dus omgezet tot $\text{FeS} + \text{FeO}$ of tot $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}$. Laatstgenoemde fasen zullen tot zéér

hooge temperatuur kunnen coëxisteeën. Uit de vergelijkingen valt af te leiden, dat de mengsels, gelegen tusschen de samenstellingen $1 \text{ FeS} : 5 \text{ FeSO}_4$ en $1 \text{ FeS} : 3 \text{ FeSO}_4$, bij de temperaturen van (III) *volledig zwavelvrij* worden. De overige blijven zwavelhoudend; die welke oorspronkelijk meer dan 1 FeS op 3 FeSO_4 bevatten, bestaan boven deze temperaturen uit $\text{FeS} + \text{FeO}$. Zij zullen bij voortgezette temperatuursverhooging kunnen reageeren onder vorming van metaal.

Mengsels van $\text{FeS} + \text{FeSO}_4$, die meer dan 5 mol. FeSO_4 op 1 mol. FeS bevatten, zijn bij temperaturen boven die van evenwicht (II) omgezet tot mengsels van $\text{FeSO}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$. Deze beide fasen zullen bij hoogere temperatuur op elkaar kunnen inwerken onder vorming van Fe_2O_3 volgens de vergelijking:



Twee vragen, die nu voor oplossing in aanmerking kwamen, zijn dus direct uit het vorige af te leiden, n.l.:

1e Bij welke temperaturen en drukken, werken $\text{FeSO}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ op elkaar in?

2e Onder welke omstandigheden van druk en temperatuur treedt de reactie: $2\text{FeO} + \text{FeS} \rightleftharpoons 3 \text{Fe} + \text{SO}_2$ in?

11. Ter beantwoording van de eerstgenoemde vraag werd een mengsel van gelijke mol. Fe_3O_4 en FeSO_4 in het apparaat verhit en een reeks evenwichtsdrücken gemeten.

Tabel 28. $\text{FeSO}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ (fig. 17, lijn II).

t	p
452	190
490	343
492	351
503	484
510	490
513	620
517	708

Deze drukken stellen zich tamelijk scherp in. Berekening der waarnemingen levert voor $Q = 24423 \text{ cal.}$, $c = 9.577$. De vergelijking wordt dus: $\log p = 9.577 - \frac{5343}{T}$.

Bij voorzichtige onttrekking van SO_2 , waarbij de druk voortdurend boven dien van het ferrosulfaat werd gehouden, kwam deze steeds weer op dezelfde waarde terug. Zoo werd bij 511° telkens na onttrekken van 8–12 c.c. SO_2 aan $\pm 3.5 \text{ Gr.}$ mengsel achtereenvolgens waargenomen: 558, 547, 534, 561 m.M. Laat men den druk dalen beneden den dissociatiedruk van FeSO_4 , dan is — vooral wegens de zeer geringe dissociatiesnelheid dezer verbinding bij deze temperaturen — het gevaar van schijn-evenwichten te krijgen, groot.

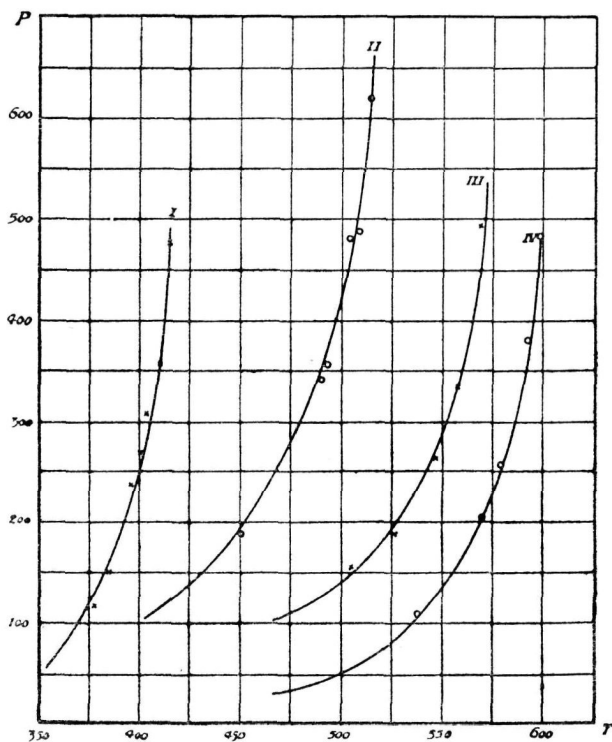
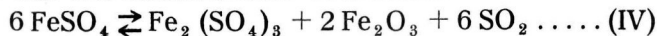


Fig. 17.

Het reactieproduct bestond uit een intensief bruinrood gekleurde massa; sulfide kon er niet in worden aangetoond. Dat Fe_2O_3 als derde phase ontstaat, en de reactie verloopt volgens de vergelijking (V), staat dus volkomen vast. Tevens mag uit het feit, dat bij evakuaties dezelfde drukken optreden, worden besloten, dat Fe_2O_3 en Fe_3O_4 — althans bij deze temperaturen — geen fasen van wisselende samenstelling vormen.

Laat men de reactie (V) volledig plaats hebben, dan zullen mengsels met meer dan 1 mol. Fe_3O_4 op 1 mol. FeSO_4 geheel zwavelvrij worden en na afloop bestaan uit $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$; de overige gaan over in $\text{FeSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. De fasen blijven nu coëxistent, totdat bij de p-T waarden van reactie (IV) (zie tabel 23) FeSO_4 uiteenvalt onder vorming van $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Nadat dan het monovariante evenwicht:



overschreden is, zijn zij geheel omgezet tot $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ en gaan nu bij verdere verhitting geheel in Fe_2O_3 over.

Voorbeeld van de bepaling van den evenwichtsdruk.

tijd in min.	t	p	tijd in min.	t	p	
0	532	86	142	532	569	
5	↓	114	144	↓	579	
6		119	156		613	
8		130	160		532	"
10		152	205		518	598
12		168	235		511	565
24		224	237			561
28		235	268			"
73		408	302			"
103		487	"			561
105		489	328			540
108		493	421			543
111		512	469			547
114		519	627			549
117		525	642			555
132	541	662		"		
138	549	1570		"		
140	532	553	1610	511	555	

$$P_{511}^{\circ} = \frac{555 + 561}{2} = 558 \text{ m.M.}$$

het smeltdiagram van TREITSCHKE en TAMMANN coëxisteeën: vast FeO, een vaste oplossing van Fe in FeS met een vloeibare en de gasphase. Een afzonderlijke metaalfase treedt dus niet op; bij afkoeling echter wordt de vloeibare Fe—FeS-phase vast tot een mengsel van FeS-rijke en Fe-rijke mengkristallen. De laatste vallen bij $\pm 780^\circ$ uiteen, onder vorming van α ijzer, beneden deze temperatuur bestaat dus een zuivere metaalfase. De FeS-rijke mengkristallen blijven bij afkoeling bestaan tot 130° , daarna vallen ook zij uiteen. Bij gewone temperatuur zal de langzaam gestolde massa dus bestaan uit de zuivere stoffen: FeS, Fe en FeO.

Uit het zeer ingewikkelde smeltdiagram Fe—FeS is tevens af te leiden, dat tusschen de fasen Fe, FeS en FeO geen zuiver monovariant evenwicht kan bestaan. De aard van de Fe—FeS fasen varieert n.l. bij konstante temperatuur met de mengverhouding dezer componenten. Zoo doorloopt men b.v. bij 1100° als de samenstelling varieert van 0%—100% Fe de volgende fasen:

	Tot. samenst. in gew. % Fe.
1e vaste oplossingen aan de FeS-zijde	0—1.5
2e vaste oplossing aan de FeS-zijde (1.5% Fe) coëxisterend met vloeistof (10% Fe)	1.5—10
3e onverzadigde vloeistof	10—17
4e vloeistof (17% Fe) coëxisterend met vaste oplossing aan de Fe-zijde (96% Fe)	17—96
5e vaste oplossingen aan de Fe-zijde	96—100

Een konstante reaktiedruk kan alzoo niet worden verkregen, hij zal dalen al naarmate het zwavelgehalte der massa afneemt. De boven opgegeven drukkingen hebben dus slechts betrekking op het eerste deel der reactie; de p-T waarden, waarbij de „ontzwaveling” praktisch volledig is, kunnen nog aanzienlijk hooger liggen.

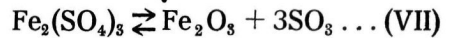
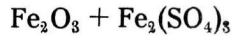
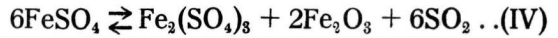
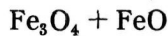
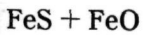
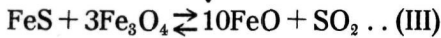
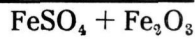
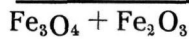
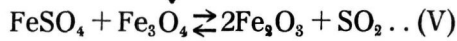
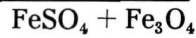
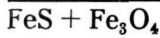
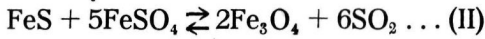
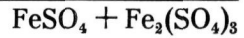
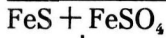
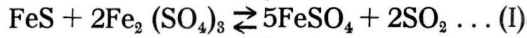
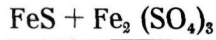
Het gecompliceerde gedrag van Fe ten opzichte van zwavel zal m. i. de voornaamste oorzaak zijn, waarom het technisch wel niet mogelijk zal zijn, de reactie: $2\text{FeO} + \text{FeS} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{SO}_2$ ter gewinning van het metaal te benutten. Zooals bekend, kunnen zowel FeO als FeS slechts in sporen in het technische materiaal

geduld worden ; het zal dus noodig zijn de reactie zeer ver door te zetten. Dat hiertoe een zéér hooge temperatuur vereischt zal worden, is geen overwegend bezwaar, veel grooter moeilijkheid levert het feit, dat het gevormde Fe—FeS-mengsel bij $\pm 1400^\circ$ gaat ontmengen. Bij deze temperatuur bevat de ijzerlaag volgens TREITSCHKE en TAMMANN 7—8 % FeS. Het aanwezige FeO, over beide vloeistoflagen verdeeld, zal slechts een gering aanrakingsoppervlak met de vloeibare massa bezitten ; de verdere ontzwaavelingsreactie der ijzerlaag moet dus wel zeer traag plaats hebben. Wil men haar intensiever doen plaats hebben, dan is dit slechts mogelijk door een belangrijke overmaat FeO toe te voegen ; het gevaar om oxyduulhoudend metaal te houden wordt dan echter zeer groot. Waarschijnlijk zou van een gecombineerd reactie-reductieproces nog iets te verwachten zijn.

13. Konklusies. Overzien wij ten slotte de metingen uit dit hoofdstuk, dan blijkt de ligging van de stabiele evenwichten te zijn, zooals fig. 16 in projectie aangeeft. Bij onttrekking van SO_2 aan mengsels van $\text{FeS} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ zullen dus de door (I)—(VI) voorgestelde monovariante evenwichten worden doorlopen op de wijze, die in nevenstaande tabel schematisch is aangegeven.

De mengsels, die ten slotte zijn omgezet tot $\text{FeO} + \text{FeS}$ blijven bij temperatuursverhoging het langst zwavelhoudend. Uit de vergelijkingen kan gemakkelijk afgeleid worden, dat in dit geval alleen die mengsels van $\text{FeS} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ komen te verkeerren, welke aanvankelijk *meer dan 4 mol. FeS op 3 mol. Fe₂(SO₄)₃* bevatten. Alle overige mengsels verliezen hun zwavel vroeger, en gaan reeds tusschen ± 500 en $\pm 700^\circ$ (bij de p-T waarden der reacties (III), (V) en (VII) al naar gelang der samenstelling) volledig in oxydische produkten over.

De p-T lijnen voor de reacties II, III, IV, V en VII zijn bepaald. Door de groote traagheid van reactie I bleek het ondoenlijk de evenwichtsdrukken dezer omzetting vast te leggen. Tengevolge van den gecompliceerden aard van het binaire stelsel Fe—FeS kan een zuiver monovariant evenwicht in veld VI niet bestaan.



Slechts de begin p-T waarden der hier optredende reactie zijn bepaald.

Fe + FeSO₄ en FeO + FeSO₄ vormen metastabiele fasenparen, zowol Fe als FeO moeten dus in staat zijn FeSO₄ tot FeS te reduceeren. Vooral de omzetting van het laatstgenoemde paar verloopt uiterst traag.

HOOFDSTUK X.

Het stelsel kobalt-zwavel-zuurstof.

§ 1. Inleiding, gegevens der literatuur over de te verwachten fasen.

Ter vergelijking met het gedrag van de metalen Fe en Ni, was het ook gewenscht de overeenkomstige reacties bij kobalt na te gaan. Het was van te voren waarschijnlijk, dat dit metaal zich zeer nauw bij Ni zal aansluiten, daar echter zoowel zijn affiniteit tot zuurstof als die tot zwavel grooter is, zullen de reacties eerst bij hooger temperatuur beginnen. Dit werd dan ook, zooals aanstonds zal blijken, door de proeven bevestigd. Vooraf echter zij vermeld, hetgeen in de literatuur omtrent de hier in aanmerking komende kobaltverbindingen bekend is.

Co-O. De literatuur over de kobaltoxyden is zoo mogelijk nog uitgebreider en verwarder dan die der Ni-oxyden. Ook zij vermeldt talrijke peroxyden, bereid door oxydatie van Co(OH)_2 volgens verschillende methoden. Het is een bekend feit, dat CoO bij gloeien aan de lucht zuurstof opneemt en dan een produkt levert van wisselend zuurstofgehalte, afhankelijk van verhittingsduur en temperatuur; zoodat het onmogelijk is deze verbinding als wegingsvorm voor Co in de analyse te benutten. Onbekend is het evenwel, of de aldus gevormde stoffen moeten worden opgevat als mengsels of als vaste oplossingen, en welk hooger oxyd in het eerste geval gevormd wordt. Het eenige quantita-

tieve gegeven hierover is de door FOOTE en SMITH¹⁾ bepaalde dissociatielijnen van het oxyd Co_3O_4 . Zij vonden voor deze verbinding bij 905° een dissociatiedruk van $\frac{1}{5}$ atmosfeer; het oxyduil CoO bleef tot boven 1100° bestendig; echter wordt niet vermeld of tusschen deze beide oxyden vaste oplossingen bestaan. Alle overige onderzoekers op dit gebied vermelden slechts de bereiding en het zuurstofgehalte van de verkregen produkten, zonder zich nader uit te laten omtrent hun thermische stabiliteit. Dit is waarschijnlijk de oorzaak van de geringe harmonie tusschen de verschillende experimenten en van het groot aantal onwaarschijnlijke verbindingen, die men vermeld vindt. Volledigheidshalve geef ik hieronder een overzicht van de in de literatuur vermelde:

samenstelling: CoO , Co_3O_4 , Co_2O_3 vrij algemeen aangenomen.
tusschen CoO en Co_3O_4 : Co_8O_9 GENTELE.²⁾

Co_6O_7 WINKELBLECH,³⁾ ROSE⁴⁾ e.a.

Co_4O_5 SABATIER en SENDERENS.⁵⁾

tusschen Co_3O_4 - Co_2O_3 : Co_7O_{10} MILLS.⁶⁾

Co_9O_{14} TAYLOR.⁷⁾

$\text{Co}_{13}\text{O}_{19}$ MAC-CULLOCH.⁸⁾

boven Co_2O_3

CoO_2 HÜTTNER,⁹⁾ VORTMANN,¹⁰⁾

KRAUSS,¹¹⁾ BAYLEY,¹²⁾ FISCHER,¹³⁾

SCHRÖDER,¹⁴⁾ CARNOT.¹⁵⁾

1) Journ. Americ. Chem. Soc. 30, 1344 (1908).

2) Journ. prakt. Chem. 69, 131 (1856).

3) Ann. de chim. et pharm. 13, 155.

4) Pogg. Annalen 84, 560 (1851).

5) Comptes rendus 115, 237 (1892).

6) Phil. Magas. [4] 35, 257 (1868).

7) Chemical News 85, 269 (1902); 88, 184 (1903).

8) Chemical News 56, 27 (1887); 59, 205 (1889).

9) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 81 (1901).

10) Berl. Berichte 24, 2744 (1891).

11) Dissertatie Erlangen 1889.

12) Chemic. News 39, 81 (1879).

13) Dissertatie Berlijn 1888.

14) Dissertatie Berlijn 1889.

15) Comptes rendus 108, 610 (1889).

Deze produkten zijn grootendeels verkregen door inwerking van oxydatiemiddelen op $\text{Co}(\text{OH})_2$, sommige ook elektrolytisch; hun samenstelling is vastgesteld door bepaling van de verhouding Co : actieve O in de veelal ongedroogde produkten. Geen dezer onderzoeken kan evenwel iets leeren omtrent :

1e den aard dezer produkten (mengsel, vaste oplossingen, chemische verbinding);

2e hun voorkomen in watervrijen toestand en thermisch bestaansgebied.

Een onderzoek naar deze beide kwesties moet dus worden ingesteld.

Co - S. Ook tusschen zwavel en kobalt worden meerdere verbindingen beschreven. FRIEDRICH ¹⁾ heeft het smeltdiagram Co - S gedeeltelijk bepaald; het bleek hem, dat de verbinding Co_4S_3 bij deze hoge temperaturen bestaat, terwijl het optreden van Co_5S_4 , Co_6S_5 en CoS twijfelachtig bevonden werd. Laatstgenoemde verbinding is echter bij lager temperatuur bestendig.

Ternaire fasen. De dissociatielijn van normaal kobaltsulfaat is niet bekend; alleen geeft FRIEDRICH ²⁾ op, dat de druk bij 880° 1 atmosfeer wordt, en dat het dissociatieprodukt CoO is.

Ook omtrent basische sulfaten, die in watervrijen toestand bestaan, zijn geen gegevens beschikbaar.

§ 2. Eigen onderzoek.

1. In de eerste plaats werd de dissociatielijn van het sulfaat bepaald; hiertoe diende een preparaat van KAHLBAUM p.a. Ni-vrij. Het werd vóór de metingen watervrij gemaakt en op $\pm 400^\circ$ verhit. De resultaten zijn in tabel 29 weergegeven.

Berekening geeft: $Q = 50026 \text{ cal.}$, $c = 11.868$, zoodat dus de vergelijking is :

$$\log p = 11.868 - \frac{1094.4}{T}$$

Geëxtrapoleerd uit deze waarnemingen, wordt $p = 1$ atmosfeer voor $t = 942^\circ$.

1) Metallurgie 5, 212 (1908).

2) Loc. cit.

Tabel 29. $\text{CoSO}_4 \rightleftharpoons \text{CoO} + \text{SO}_3$ (fig. 13. lijn IV).

t	p
772	28
800	43
821	78
850	130
855	135
865	180
875	202
883	250
900	350
912	447

Evenals bij de vorige sulfaten, stelt ook hier het evenwicht zich zeer vlug in, en komt de druk, na wegzuigen van SO_3 , weer op dezelfde waarde terug. Het reactieproduct bestond na afloop der metingen uit een sulfaatvrij, bruin grijs poeder. *Basische sulfaten worden dus bij de dissociatie van het kobaltsulfaat niet gevormd.* De instelling van het evenwicht blijkt uit het volgende:

t = 821°	tijd in min.	p	tijd in min.	p
	0	37	0	120
	2	49	1	111
	4	61	2	104
	6	72	3	98
	8	76	4	92
	10	77	6	86
	12	"	8	80
	14	"	10	79
	20	"	20	"
	25	77	25	"
			40	79

} ontwikkeling } absorptie

$$P_{821^\circ} = \frac{77 + 79}{2} = 78 \text{ m.M.}$$

2. Vóórdat nu de dissociaties in het ternaire stelsel bestudeerd konden worden, moest eerst de bestendigheid der *hoogere kobalt-oxyden* bekend zijn. Daarom werd begonnen met de dissociatie van het *kobalto-kobalti-oxyd* Co_3O_4 te onderzoeken. Het hiervoor gebruikte materiaal was een van KAHLBAUM afkomstig preparaat „Cobaltoxyd, Ni-frei”; het werd volkomen gedroogd door verhitting in een zuurstofstroom bij $\pm 300^\circ$. De analyse gaf daarna:

aktieve zuurstof (destil-	theor. voor
latie meth. in KI opl.)	Co_3O_4 .
6.64 % ₀ , 6.68 % ₀ gemidd. 6.66 % ₀	6.64 % ₀
Co (elektrolytisch) . . . 73.41 % ₀ , 73.50 % ₀ „ 73.45 % ₀	73.43 % ₀ .

Het produkt was dus zuiver Co_3O_4 ; het gaf bij verhitting eerst bij $\pm 800^\circ$ zuurstof af. De volgende, zeer scherp waarneembare evenwichtsdrukken werden gemeten.

Tabel 30. $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 3 \text{CoO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$.

t	p	P FOOTE en SMITH (geinterp.)
860	49	43
885	89	93
895	111	120
903	163	156
920	253	238
930	322	310
933	354	332

Hieruit wordt berekend: $Q = 73497 \text{ cal.}$, $c = 15.869$.

De vergelijking wordt derhalve:

$$\log p = 15.869 - \frac{16079}{T}.$$

De snelheid, waarmede dit evenwicht zich instelt, blijkt uit het volgende:

tijd in min.	temp.	p	tijd in min.	temp.	p
0	940°	75	55	903	231
5		107	58		227
7		129	70		207
10		154	78		200
12		178	85		195
15		203	105		18C
18		230	117		178
20		282	132		174
25		310	147		168
30	920	312	158		166
35	920	311	187		"
40	903	294	235		"
42		279	238		146 } →
43		276	240		159
47		268	303		160
49	903	260	400		"
			437	903°	"

$$P_{903^{\circ}} = \frac{160 + 166}{2} = 163 \text{ m.M.}$$

Het bleek verder, dat bij zuurstofonttrekking de druk steeds weer op dezelfde waarde terugkeert. Zoo werd, uitgaande van 1.8 Gr. Co_3O_4 , dat bij volledige ontleding tot CoO en zuurstof 84 c.c. zuurstof (0° , 760 m.M.) kan geven, telkens na onttrekking van ± 10 c.c. zuurstof (0° , 760 m.M.) achtereenvolgens waargenomen: 149, 151, 149, 150, 145, 143 en 146 m.M.

Vaste oplossingen of intermediaire verbindingen tusschen CoO en Co_3O_4 bestaan dus niet, de in de literatuur genoemde produkten moeten worden opgevat als *mengsels* van CoO en Co_3O_4 .

De gevonden dissociatielijijn komt met de metingen van FOOTE en SMITH volledig overeen; beide lijnen liggen slechts 1 à 2° uit elkaar.

3. *Oxyden met meer aktieve zuurstof dan met de formule Co_3O_4 overeenkomt*, werden langs den natten weg bereid. Hiertoe konden verschillende wegen worden ingeslagen; HÜTTNER ¹⁾ verkreeg de *hoogst* geoxydeerde produkten door behandeling eener

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 81 (1901).

CoSO_4 oplossing met een geconcentreerde jodiumoplossing; zij naderen, in vochtigen toestand geanalyseerd, tot de samenstelling CoO_3 . Ik heb daarom deze methode ook toegepast; een geconcentreerde CoSO_4 oplossing werd hiertoe met een oplossing van jodium in KI vermengd, daarna met KOH alkalisch gemaakt. Het afgescheiden hydroxyd werd zoo snel mogelijk afgezogen en uitgewasschen totdat in het filtraat geen jodaat meer aangetoond kon worden. De verhouding was ongeveer aldus:

1 Gr. CoSO_4 aq, 8 Gr. jodium, 50—60 Gr. KOH; totaal volume ± 100 c.c.

De bewerkingen hadden plaats bij kamertemperatuur. Het verkregen produkt was zwart gekleurd, en na drogen kristallijn glinsterend.

In het vochtige produkt werd het aktieve zuurstofgehalte bepaald, de samenstelling bleek te zijn: $\text{CoO}_{1.79}$. Daarna werd het door verhitting in een zuurstof-atmosfeer bij 100° — 120° gedroogd, vervolgens wederom geanalyseerd. Er bleek bij deze bewerking reeds zuurstof afgesplitst te zijn, de samenstelling was nu $\text{CoO}_{1.514}$; dus zeer dicht overeenkomende met Co_2O_3 .

Nog trachtte ik door oxydatie volgens andere methoden zuurstofrijkere produkten te verkrijgen, doch met geen beter resultaat. Bij $\pm 100^\circ$ gedroogd ligt het O-gehalte steeds ongeveer bij 1.5. Het oxyd van de samenstelling $\text{CoO}_{1.514}$ werd voor de volgende metingen gebruikt.

Een bekende gewichtshoeveelheid van dit preparaat werd in het apparaat verhit; ter absorptie van eventueel nog aanwezig vocht werden eenige pijpjes KOH aangebracht. Het bleek, dat het oxyd reeds iets boven 100° zuurstof afstaat. In tegenstelling met de meeste andere dissociatieëvenwichten bij deze temperaturen, stelt dit zich zeer goed in. De drukkingen konden gemakkelijk van beide zijden bereikt worden.

Na onttrekken van zuurstof stelde het eerst gevonden evenwicht zich niet opnieuw in, doch werd steeds een lagere druk waargenomen. Door de hoeveelheid weggezogen zuurstof te meten, was het mogelijk na elke evakuatie de samenstelling

van het oxyd te berekenen, en aldus het verband op te sporen tusschen deze samenstelling en den evenwichtsdruck. Bovendien werd het zuurstofgehalte van het oxyd eenige malen door analyse gecontroleerd.

De op deze wijze verkregen resultaten zijn in tabel 31 samengevat.

Tabel 31. $\text{CoO}_x \rightleftharpoons \text{CoO} + (x-1) \text{O}$.

x	t	p	x	t	p
1.514	190	286	1.424	340	52
1.490	215	121	"	370	114
1.463	295	112	1.411	"	84
1.456	"	108	1.395	"	57
1.448	"	46	1.375	390	105
1.443	"	29	1.368	"	89
1.439	"	26	1.360	"	65
1.434	"	17	1.353	"	56
"	340	76	"	410	99

x	t	p
1.346	410	99
1.336	"	81
1.327	"	63
"	440	134
1.315	"	110
1.308	"	104
1.296	"	70

Het blijkt dus, dat de druk *continu* verandert met de samenstelling van het oxyd. Deze verandering is tusschen $x = 1.51$ en $x = 1.43$ veel grooter dan beneden $x = 1.43$.

Deze hogere oxyden moeten dus worden opgevat als fasen van geleidelijk varierende samenstelling, als *vaste oplossingen*. Tevens blijkt, dat de oxyden waarvoor $x < 1.33$ is, *meta-stabiel* zijn ten opzichte van Co_3O_4 , daar zij een grootere dissociatie-spanning bezitten. De vormingssnelheid van het Co_3O_4 is bij temperatuur van 400° — 600° zóó uiterst gering, dat het praktisch ondoenlijk is, de stabiliseering waar te nemen. Zelfs na een verhitting van 2×24 uur op 440° bleef de hoge druk bestaan, en kon nog geen spoor van absorptie worden bespeurd. Zoo werd o.a. het volgende waargenomen:

$x = 1.308.$	tijd in min.	t	p	tijd in min.	t	p
	0	440°	37	70	440°	110
	4		52	79		107
	6		61	85		106
	8		70	90		"
	10		81	150		"
	13		93	220		"
	15		97	280		"
	17		102	340		"
	20		"	1300		105
	48		"	1380		106
	62		"	1420		106
	64	450	109	1460		106
	66	"	115	2520		104
	68	440	113	2680	440°	105

gem. p = 104 m.M.

Ook tusschen 600 en 700° gaat de omzetting onmerkbaar langzaam. Bij hogere temperatuur is zij echter duidelijk te volgen. Dit blijkt uit de op pag. 173 vermelde waarnemingen.

De druk stijgt dus eerst tot een waarde, die belangrijk hoger is dan die, welke het Co_3O_4 bij dezelfde temperatuur geeft, om daarna geleidelijk te dalen, totdat laatstgenoemde waarde bereikt is. De eindstand: 53 m.M. bij 870° valt zeer goed in de lijn van Co_3O_4 .

Het is merkwaardig, dat het thermisch gedrag der kobalt-oxyden een zeer groote analogie vertoont met dat der over-

$x = 1.185.$ $t = 870^\circ.$	tijd in min.	p	tijd in min.	p
	0	16	130	97
	25	63	138	92
	27	80	145	89
	30	85	155	85
	37	92	163	80
	45	129	180	68
	50	134	193	55
	65	123	200	53
	80	115	220	"
	100	106	260	"
	112	102	283	"
	120	100	1245	53

eenkomstige loodoxyden. ¹⁾ Evenals daar, geeft ook hier de verbinding Me_3O_4 een zuiver monovariant evenwicht, tusschen MeO en Me_3O_4 bestaan bij beide geen vaste oplossingen; daarentegen wel bij de hoogere oxyden. Het verschijnsel, dat de produkten, die bij dissociatie van deze hoogere oxyden ontstaan, en waarvoor $x < 1.33$ metastabiël zijn ten opzichte van de verbinding Me_3O_4 , komt eveneens bij beide metalen voor.

4. Nadat uit het vorige de bestendigheid der verschillende kobaltoxyden en van het sulfaat bekend waren, kon worden overgegaan tot de evenwichten in het ternaire stelsel. Allereerst werden hiertoe *mengsels van sulfaat + sulfide* onderzocht. Het sulfide werd verkregen door een oplossing van CoSO_4 met H_2S te precipiteeren; het gevormde neerslag zoo snel mogelijk af te zuigen, uit te wasschen en daarna eerst bij $\pm 100^\circ$ en vervolgens bij 200° in een stikstofatmosfeer te drogen. Het CoS oxydeert aan de lucht zeer gemakkelijk; het verkregen preparaat was dan ook iets sulfaathoudend, hetgeen voor deze proeven echter geen bezwaar opleverde. Het zwavelgehalte was 34.52 %, (theoretisch voor CoS 35.22 %).

Mengsels van sulfaat + sulfide gaven de op pag. 174 in tabel 32 opgenomen evenwichtsdrukkingen.

1) REINDERS en HAMBURGER. Loc. cit.

Tabel 32. $3 \text{CoSO}_4 + \text{CoS} \rightleftharpoons 4 \text{CoO} + 4 \text{SO}_2$.

t	p
474	152
492	285
500	360
508	439
515	627

De snelheid, waarmede deze drukkingen zich instellen, blijkt uit het volgende voorbeeld:

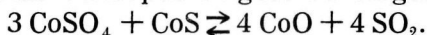
tijd in min.	t	p	tijd in min.	t	p	
0	350	54	160	474°	516	
3	"	58	162	}	512	
5	"	59	163		494	
52	444	108	169		488	
79	470	380	172		484	
117	540	404	174		482	
119	543	445	176		478	
122	546	468	178		452	
124	548	500	197		437	
126	547	530	198		384	
128	544	556	242		371	
132	538	568	242		312	
134	533	572	1662		161	
137	526	573	1670		121	
139	520	569	1707		130	
142	512	554	1790		137	
149	495	541	1827		141	
155	485	528	1920		144	
158	474	522	2200		144	
			2460		474	144

$$P_{474^\circ} = \frac{144 + 161}{2} = 152 \text{ m.M.}$$

Berekening der waarnemingen geeft voor: $Q = 40728 \text{ cal.}$
 $c = 14.090$, zoodat de vergelijking dus wordt:

$$\log p = 14.090 - \frac{8910}{T}$$

Na evacuatie komen de drukken steeds op dezelfde waarde terug. Het reactieproduct bestond na afloop der metingen uit een bruingrijs poeder. Mengsels, die 3 mol. CoSO_4 op 1 mol. CoS bevatten, gaven een reactieproduct, dat nog slechts zeer weinig zwavel bevatte, actieve zuurstof kon er niet in worden aangetoond. CoO moet dus als derde, vaste fase gevormd zijn, en de reactie verlopen volgens de vergelijking:



Ter contrôle werd het reactieproduct van een dergelijk mengsel geanalyseerd. Dit leverde het volgende: 78.24%—78.31% Co (elektrolytisch). Theoretisch voor CoO ... 78.65% Co .

5. In 't algemeen zal het reactieproduct van CoS — CoSO_4 mengsels dus bestaan uit $\text{CoSO}_4 + \text{CoO}$ of uit $\text{CoS} + \text{CoO}$, al naar gelang de verhouding $\text{CoSO}_4 : \text{CoS}$ grooter of kleiner dan 3 was. Eerstgenoemde mengsels zullen bij de temperaturen en drukken van de in tabel 29 gegeven dissociatielijn van CoSO_4 geheel in CoO overgaan. Hun gedrag is dus volledig bepaald.

Laatstgenoemde zullen bij verdere verhitting metaal kunnen vormen; deze reactie zal dan waarschijnlijk verlopen via de door FRIEDRICH gevonden lagere kobaltsulfiden. Ten einde haar nader te onderzoeken werd een mengsel van $\text{CoS} + \text{CoO}$ in het apparaat verhit. De temperatuur werd eerst tot $\pm 700^\circ$ opgevoerd, de geringe hoeveelheid sulfaat (die in het sulfide aanwezig was) reageert dan volledig met het CoS onder SO_2 ontwikkeling. Daarna werd nogmaals geëvacueerd en verder verhit. Tot 1250° kon evenwel geen gasontwikkeling worden waargenomen; daar de metingen bij nog hooger temperatuur door de poreusheid der porseleinen buis te bezwaarlijk worden, heb ik ze niet verder doorgezet. Voor praktische toepassing zal deze reactie wel niet in aanmerking kunnen komen.

Duidelijk blijkt uit het voorgaande, dat het kobalt belangrijk onedeler is dan nikkel. Het behoudt de actieve zuurstof tot veel hooger temperatuur, terwijl eveneens de reactie tusschen het sulfide en sulfaat moeilijker intreedt dan bij Ni .

HOOFDSTUK XI.

De roostreakties bij antimoon, bismuth en tin.

In de vorige hoofdstukken is gebleken, dat de vorming van metaal door verhitting van oxyduul-sulfuurmengsels bij Fe, Ni enz. slechts bij zeer hoge temperatuur mogelijk is, terwijl dan nog de bruikbaarheid der reactie aanzienlijk verminderd wordt door het feit, dat metaal + sulfuur een zeer ingewikkeld stelsel vormen.

Het leek mij daarom wenschelijk deze reacties te beproeven voor enkele metalen, wier affiniteit tot zwavel aanmerkelijk kleiner is dan die der eerstgenoemde; hiervoor kwamen antimoon, bismuth en tin in aanmerking. Edeler metalen, zooals kwik en zilver hebben het bezwaar, dat de dissociatiespanning van het oxyd reeds bij lage temperatuur zeer groot is, de reactie: $2 \text{MeO} + \text{MeS} \rightarrow 3 \text{Me} + \text{SO}_2$ treedt dientengevolge bij zéér lage temperatuur in. De evenwichtsdrukken kleiner dan 1 atmosfeer vallen dan in een temperatuursgebied, waarin deze dissociatieëvenwichten zich doorgaans zeer traag instellen. Dit blijkt o. a. uit het reeds genoemde onderzoek van SACKUR omtrent de reactie tusschen Ag_2SO_4 en Ag_2S . Het was daarom waarschijnlijk, dat bij deze edele metalen geen meetbare evenwichten bereikt zouden worden, zoodat ik er geen nader onderzoek naar ingesteld heb. Meer kans op succes bestond er echter bij de bovengenoemde; de resultaten dezer proeven zijn in de volgende paragrafen opgenomen.

§ 1. Antimoon-zwavel-zuurstof.

De literatuur vermeldt, dat Sb_2S_3 met Sb_2O_3 samensmelt onder vorming van het z.g. antimoonglas, zonder dat eenige reactie onder SO_2 -ontwikkeling optreedt. ¹⁾

Ten einde de juistheid hiervan te constateeren, werden Sb_2S_3 - Sb_2O_3 mengsels van verschillende samenstelling in het apparaat verhit. Het sulfide was bereid door precipitatie eener kokende, sterk zoutzure oplossing van $SbCl_3$ met H_2S ; het zet zich onder deze omstandigheden direct zwart en kristallijn af. Na volledig uitwassen werd het in een stikstofstroom gedroogd. Bepaling van het smeltpunt, eveneens in een N-atmosfeer uitgevoerd, leverde achtereenvolgens: 555° , 554° , 555° gemiddeld dus 555° . Deze waarde komt met die uit de literatuur goed overeen. ²⁾

Het trioxyd werd bereid door een braakwijnsteenoplossing bij kookhitte met ammoniak te precipiteeren, het gevormde neerslag volledig uit te wasschen en op $\pm 200^\circ$ in een N-stroom te drogen. De verbinding smelt in een indifferente atmosfeer tot een lichtgele vloeistof; aan de lucht verhit gaat zij in het tetroxyd over. Voor het smeltpunt, in stikstofstroom bepaald, werd gevonden: 632° , 631° , 634° gemiddeld dus 632° . In de literatuur heb ik geen bepalingen van dit smeltpunt aangetroffen. De gesmolten massa geeft bij afkoeling fraaie naaldvormige kristallen, die sterk dubbelbrekend zijn.

Bij verhitting van Sb_2S_3 - Sb_2O_3 mengsels in vacuum, werden beneden hun smeltpunt geen drukkingen waargenomen. De verbindingen smelten onontleed samen. Ten einde eenigszins georiënteerd te zijn omtrent de smelttemperaturen, heb ik het smeltdiagram Sb_2S_3 - Sb_2O_3 in groote trekken bepaald. Beide componenten vormen een verbinding Sb_2S_3O , die bij 517° stolt.

1) Zie b.v. SCHNABEL. *Handbuch der Metallhüttenkunde*.

2) PÉLABON. *Comptes rendus* 137, 920 (1903) geeft 555° .

JAEGER. *Versl. K. Acad. v. Wetensch. Amsterdam* 20, 497, 510 (1911) geeft 546° .

Het eutektikum Sb_2S_3 — $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ ligt bij 503° en $\pm 21\%$ Sb_2O_3 , dat van $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ — Sb_2O_3 bij 490° en $\pm 40\%$ Sb_2O_3 .¹⁾

Verhitting tot $\pm 650^\circ$ leidde evenmin tot succes, daar de dampspanning van het Sb_2S_3 dan reeds belangrijk wordt, zoodat deze verbinding zich door vervluchtiging aan reactie met het trioxyd onttrekt.

Ten gevolge van de *grote vluchtigheid van het sulfide* is het alzoo niet mogelijk eenige reactie tusschen het oxyd en sulfid te bewerken.

§ 2. Bismuth-zwavel-zuurstof.

Veel gunstiger zijn de verhoudingen bij bismuth. Qualitatieve proeven bewezen, dat Bi_2O_3 met Bi_2S_3 verhit boven een gewone Teclu-brander, gemakkelijk onder SO_2 ontwikkeling, metallisch bismuth vormt; het metaal verzamelt zich als regulus op den bodem van den kroes.

Het was dus van belang deze reactie ook quantitatief te bestudeeren.

Tabel 33. $2 \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons 6 \text{Bi} + 3 \text{SO}_2$.

t	p
440°	54
446	74
450	90
465	144
470	197
490	346
501	485
510	639

1) Deze getallen zijn slechts als voorloopige te beschouwen. De verbinding schijnt een polymorphe omzetting te ondergaan. Een nauwkeurige bepaling van het smeltdiagram zal worden ter hand genomen en elders gepubliceerd.

Het hiertoe gebruikte Bi_2O_3 was verkregen door verhitting van het nitraat; het sulfide door precipitatie eener Bi-nitraatoplossing met H_2S , het werd in een stikstofstroom op $\pm 200^\circ$ gedroogd. De druk-temperatuurmetingen, uitgevoerd met mengsels van verschillende samenstelling, leverden de waarden van tabel 33.

Berekening dezer waarnemingen levert:

$$Q = 38090 \text{ cal.}, c = 13.48.$$

De vergelijking dezer lijn wordt dus:

$$\log p = -\frac{8333}{T} + 13.48.$$

De evenwichtsdrukken stellen zich zeer snel en exakt in, zooals uit onderstaand voorbeeld blijkt:

t = 470°.	tijd	p	tijd	p
	0	317	27	198
	1	299	31	"
	2	273	33	152 } →
	3	265	36	162
	5	253	39	168
	7	242	45	174
	9	234	47	180
	11	228	50	184
	13	222	53	188
	15	219	58	190
	17	206	65	196
	24	200	70	196
			85	196

$$P_{470^\circ} = \frac{198 + 196}{2} = 197 \text{ m.M.}$$

Bij wegzuigen van SO_2 komen deze drukken aanvankelijk weder op dezelfde waarde terug; tegen het einde der reactie, wanneer dus de hoeveelheid Bi_2S_3 zeer gering wordt in verhouding tot de hoeveelheid gevormd metaal, werd steeds een lagere druk waargenomen. Zoo vond ik in dit geval: 470° 165 m.M. 490° 303 m.M.

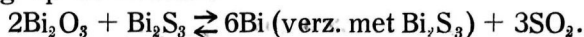
Gaan wij na, welke fasen onder de omstandigheden der metingen zullen coëxisteeën, dan kan deze lagere druk gemakkelijker verklaard worden. De beide uitgangspakketten, oxyd en

sulfide zijn beide bij deze temperaturen vast. Het smeltpunt van Bi_2O_3 wordt n.l. door GUERTLER ¹⁾ op 820° opgegeven; Bi_2S_3 kan niet gesmolten worden onder gewonen druk, daar de dampspanning 1 atmosfeer wordt, vóór het smeltpunt is bereikt. ²⁾ Het ontstane metaal zal nu een vloeibare phase vormen, welke een belangrijke hoeveelheid sulfide opgelost houdt. Uit het smeltdiagram Bi—S, dat eerst door PÉLABON ³⁾ en later meer systematisch door ATEN ²⁾ bepaald is, blijkt n.l., dat de oplosbaarheid van Bi in Bi_2S_3 groot is. Zij bedraagt volgens de bepalingen van laatstgenoemde:

bij 450° 3.5 Gr. Bi_2S_3 op 100 Gr. Bi.

„ 520° 13.0 „ „ „ „ „ „

Zoolang niet al het Bi_2S_3 in reactie getreden is, zal dus naast elkaar bestaan: 1e vast Bi_2O_3 ; 2e vast Bi_2S_3 ; 3e een vloeibare met Bi_2S_3 verzadigde metaalphase. Het evenwicht is bijgevolg zuiver monovariant; de evenwichtsdruk verandert niet na ontrekken van SO_2 . Dit wijzigt zich echter, zodra het Bi_2S_3 als vrije phase verdwenen is; er is dan nog reactie mogelijk tusschen het oxyd en het in het metaal aanwezige opgeloste sulfide, doch daar het aantal fasen met één verminderd is, zal de druk afhankelijk worden van de concentratie van het Bi_2S_3 in de metaalphase. Naarmate de metaallaag sulfide-armer wordt, daalt de reaktiedruk. De in tabel 33 gegeven drukkingen hebben dus betrekking op de reactie:



Daar het reactieproduct volkomen sulfaatvrij bleek te zijn, vormen Bi_2O_3 en Bi_2S_3 stabiele fasen en treedt een omzetting tot Bi + sulfaat niet in. Dit kon nog nader bevestigd worden door een mengsel van beide verbindingen in een geëvakueerde buis ± 12 uur te verhitten op $\pm 400^\circ$; ook hier bleek na de verhitting geen sulfaat aanwezig te zijn.

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 37, 222 (1903).

2) ATEN. Zeitschr. f. anorg. Chemie 47, 386 (1905).

3) PÉLABON. Journ. chim. phys. 2, 320 (1904).

De vraag rijst of de praktische bruikbaarheid van bovenstaande reactie ter winning van het metaal, door de groote oplosbaarheid van Bi_2S_3 in Bi niet belangrijk verminderd wordt. Bij de p-Twaarden van tabel 33 toch houdt men een metaal, dat eenige percenten Bi_2S_3 bevat, en het is nu mogelijk, dat de verdere „ontzwaveling” dezer metaallaag zeer moeilijk gaat (dus b.v. zeer hooge temperatuur of zeer langen inwerkingsduur vordert). Qualitatieve proeven leerden mij echter, dat dit geenszins het geval is. Mengsels, die 2—3% overmaat oxyd bevatten, gaven bij verhitting op een Mekerbrander gedurende 20—30 min. een metaalregulus, waarvan het zwavelgehalte bleek te varieeren tusschen 0.10 en 0.15% S.

De smeltingen werden uitgevoerd in porseleinen of in Battersea-kroezen; het resultaat was niet merkbaar verschillend. Verslakking met den kroeswand werd niet waargenomen; het rendement aan metaal wisselde tusschen 88 en 93%.

Uitgaande van het sulfide alleen, werden eveneens gunstige resultaten verkregen. De roosting van het Bi_2S_3 verloopt reeds bij 350—380° snel; het roostprodukt, bij deze temperaturen verkregen, bevat wel sulfaat, doch dit is door iets hoogere verhitting gemakkelijk te dissocieeren. Bovendien reageert het sulfaat reeds bij $\pm 300^\circ$ met het sulfide, waarbij het oxyd gevormd wordt; zijn aanwezigheid in het roostgoed is dus volstrekt niet onaangenaam.

Het metaalrendement bedroeg, bij smelting van het gerooste materiaal met 2—5% minder dan de berekende hoeveelheid ongeroost produkt, $\pm 91\%$ (S gehalte 0.12—0.17%).

De reactie zal m.i. ook technisch ter winning van Bi uit sulfidische ertsen zeer goed gebruikt kunnen worden.

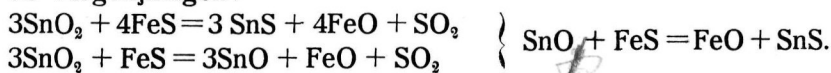
Het was nu verder interessant geweest, ook de overige reacties, welke in het stelsel Bi-S-O mogelijk geacht kunnen worden, quantitatief vast te leggen. Pogingen in dezen zin stuiten echter af op het feit, dat deze reacties reeds bij zeer lage temperaturen intreden en de evenwichtsdrukken zich zóó traag instellen,

dat het niet doenlijk bleek goed reproduceerbare getallen te verkrijgen. Zoo wordt de werking tusschen het sulfide en het normale bismuthsulfaat $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ reeds beneden 300° waarneembaar, de reaktiesnelheid is dan uiterst gering en wordt eerst bij $\pm 360^\circ$ groot. Nadat bij deze laatste temperatuur 500 m.M. gas ontwikkeld was, en de massa zeer langzaam tot 250° werd afgekoeld, trad in $2\frac{1}{2}$ uur slechts een absorptie van 3 à 4 m.M. in.

Ook bij de dissociatie van $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ alleen, gelukte het mij niet, betrouwbare getallen te verkrijgen. Hetzelfde geldt ten slotte ook voor de *hoogere bismuthoxyden*, die bereid kunnen worden door oxydatie van Bi_2O_3 in alkalische oplossing. De literatuur over deze verbindingen is enorm uitgebreid; uit de laatste systematische onderzoekingen van GUTBIER en BUNZ ¹⁾ blijkt, dat bij geen enkele bereidingswijze een produkt van konstante samenstelling wordt verkregen. Door meting van den dissociatiedruk had nu uitgemaakt kunnen worden of deze produkten mengsels dan wel vaste oplossingen van varieerende samenstelling zijn. Met verschillende preparaten, bereid door alkalische oxydatie op diverse methoden, trachtte ik den evenwichtsdruck te bepalen; wegens de traagheid van de O_2 ontwikkeling en absorptie ben ik echter niet tot betrouwbare resultaten gekomen.

§ 3. Tin-zwavel-zuurstof.

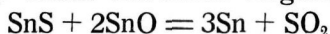
De roostreakties bij tin hebben de aandacht getrokken, toen RUEB in zijn dissertatie ²⁾ aantoonde, dat het mogelijk is tinertsen door een pyritisch smeltproces om te zetten tot SnS , dat bij hooge temperatuur vervluchtigd kan worden. De reakties, welke hierbij een rol spelen, schijnen in hoofdzaak te verlopen volgens de vergelijkingen:



1) GUTBIER en BUNZ. Zeitschr. anorg. Chemie 48, 162, 294 (1906); 49, 432 (1906); 50, 210 (1906); 52, 124 (1907). Dissertatie BUNZ. Erlangen 1905.

2) Delft 1913.

Bij gebruik van niet te veel FeS zal het Sn dus ten slotte aanwezig zijn als een mengsel van SnS en SnO; konden deze verbindingen nu op elkaar inwerken volgens:



dan zou hierdoor het metallurgische proces aanzienlijk vereenvoudigd worden. RUEB heeft omtrent deze reactie eenige smeltproeven verricht ¹⁾ en komt tot de konklusie, dat zij niet intreedt; bij geen zijner proeven was eenig metaal aantoonbaar. De vraag rijst dan, waarom deze reactie niet mogelijk is, en of wellicht de bijmengselen der gebruikte materialen een rol hebben gespeeld.

Daarom heb ik de proeven herhaald met mengsels der zuivere stoffen. De verhitting had plaats in porseleinen of in Battersea-kroesjes, geplaatst in een Fletcher-oven. Na afloop kon nooit metaal in de massa worden aangetoond, volkomen in overeenstemming dus met de resultaten van RUEB. Daarna verhitte ik een mengsel in het apparaat; de temperatuur werd langzaam opgevoerd tot 950° toe; eenige SO₂ontwikkeling werd niet waarneembaar. Bij openen van het apparaat na afkoeling bleek, dat al het SnS vervluchtigd was, en zich in de koudere deelen van den toestel had afgezet in fraaie kristallen met metallieken glans. In het porseleinen schuitje, waarin de verhitting van het mengsel plaats had, was slechts SnO overgebleven.

Het niet-plaats-hebben van een reactie tusschen SnO en SnS moet dus verklaard worden door *de groote vluchtigheid van het sulfide*; deze verbinding verwijdert zich uit het mengsel reeds vóór de temperatuur bereikt is, waarbij reactie zou intreden. Het kookpunt van SnS wordt door GUINCHANT ²⁾ op 1090° opgegeven; in het vacuum was de vervluchtiging reeds bij 800-820° zéér belangrijk. Het eenige middel om SnS op SnO te laten inwerken zou dus zijn het samenbrengen bij veel hooger temperatuur onder hoogen druk.

1) Dissertatie pag. 102—108.

2) Comptes rendus 134, 1224 (1902).

9509

STELLINGEN.

I.

Practische beteekenis verkrijgt de wetenschap eerst indien zij in staat stelt tot een quantitative vooruitbepaling der verschijnselen binnen passende grenzen van nauwkeurigheid.

II.

De mathematische behandeling van de vraagstukken der toegepaste wetenschappen vereischt:

1o. idealiseering van verschijnselen op zoodanige wijze, dat zij voor mathematische behandeling toegankelijk worden;

2o. toepassing van een bepaalde mathematische techniek.

Het hooger onderwijs in de toegepaste wetenschappen moet vooral op het sub 1 bedoelde gericht zijn.

Het hooger onderwijs in wiskunde als hulpwetenschap voor toegepaste wetenschappen, moet vooral inzicht geven in het wezen van alle wiskundige methoden, welke voor technische problemen bruikbaar zijn.

III.

Het stellen van een maximum-grens aan het uur-inkomen, dat bij stukloonstelsels kan worden behaald, is een nadeel voor de productie en heeft geen waarde als beschermingsmaatregel tegen overspanning, tenzij het maximum zoo laag wordt gesteld, dat de gemiddelde arbeider bij normale inspanning dit reeds gemakkelijk kan overschrijden. Op deze gronden moet het stellen van een maximum uur-inkomen worden verworpen.

IV.

Bij de bepaling van indexcijfers van de kosten van het levensonderhoud t.a. van een bepaald tijdstip van uitgang kan men twee methoden volgen:

1o. een telkens opnieuw op te nemen gemiddeld budget postgewijze herleiden op het prijsniveau van het tijdstip van uitgang;

2o. een op het tijdstip van uitgang opgenomen gemiddeld budget postgewijze herleiden op het prijsniveau van het beschouwde tijdstip.

Voor het verkrijgen van een volledig inzicht moeten beide methoden gelijktijdig worden toegepast; hun beider uitkomsten geven de grenzen aan, waarbinnen het indexcijfer is gelegen, naarmate men meer of minder de verschuivingen in het verbruik onder invloed van de prijswisseling tot uiting wil laten komen.

V.

Indien vakverenigingen van arbeiders in een bepaalden bedrijfstak een beslissenden invloed verkrijgen op maatregelen, welke de ontwikkeling van de technische productiviteit der ondernemingen beïnvloeden, is het waarschijnlijk dat de ontwikkeling van deze productiviteit belangrijk wordt vertraagd.

VI.

Indien het wenschelijk is, dat de prijspolitiek van kartels van overheidswege wordt beïnvloed, is in het algemeen het meest geëigende middel daartoe de stichting van concurrerende, prijsregelende overheidsbedrijven, indien althans een redelijke waarschijnlijkheid bestaat, dat deze overheidsbedrijven werkzaam kunnen zijn tegen productiekosten gelijk aan of lager dan die der best ingerichte particuliere ondernemingen,

VII.

Het stellen van maximumprijzen door de overheid, ander dan als noodmaatregel bij tijdelijke schaarschte, werkt prijsverhoogend.

VIII.

De loon- en bevorderingspolitiek der overheidslichamen, welke veel te weinig vrijheid laat aan de verantwoordelijke leiders, heeft vooral voor de hogere rangen een contra-selectieve werking; zij is een van de grootste belemmeringen voor een doeltreffend overheidsbeheer.

IX.

Vang-inrichtingen op liftkooien behooren zelfremmend te zijn. Aan dezen eisch kan bij vanginrichtingen werkend met wiggen

alleen op doelmatige wijze worden voldaan, indien de wrijving op de rugzijde der wiggen is omgezet in z.g.n. „rollende” wrijving.

X.

Het opmaken van begrotingen van bouwwerken door middel van z.g. eenheidsprijzen, welke per eenheid van hoeveelheid zoowel materiaal- als loonkosten omvatten, is niet voldoende nauwkeurig voor een juiste beoordeeling van het inschrijvingsbedrag, tenzij deze eenheidsprijzen telkens opnieuw uit de op het oogenblik van gunning geldende materiaalprijzen en loonen worden berekend. Het is dan echter eenvoudiger den begrotingsstaat van den beginne af aan in loon- en materiaalkosten te splitsen en daarop telkens de noodige correcties aan te brengen.

Het is wenschelijk een zoodanige inrichting voor begrotings- en inschrijvingsstaten te normaliseeren.

XI.

Het is uit sociaal-economisch oogpunt gewenscht den loonstandaard in het bouwbedrijf, welke als gevolg van de sterk schommelende intensiteit van dit bedrijf, aan sterke wisselingen onderhevig is, zooveel mogelijk te stabiliseeren. Deze stabilisatie kan sterk worden bevorderd door voor een groot aantal telkens terugkeerende arbeidsverrichtingen standaardtijden vast te stellen, welke, vermenigvuldigd met een nader tusschen betrokkenen collectief overeen te komen gemiddeld uur-inkomen, de standaard-tariefprijzen opleveren.

Een dergelijke maatregel zal tevens de exactheid van de sub 10 aanbevolen begrotingswijze zeer ten goede komen.

XII.

De stijging van de kosten van het levensonderhoud als gevolg van de invoering van de Arbeidswet 1919 voor arbeid in fabrieken en werkplaatsen, bedraagt vermoedelijk niet meer dan 5 %. De invloed van de Arbeidswet 1919 op de stijging van de werkloosheid kan door het verleenen van passende overwerk-vergunningen worden te niet gedaan.

