P1019
4124

C10021
68506

Bibliotheek TU Delft
P 1019 4124

C 216850

ONDERZOEKINGEN IN VERBAND MET DE AFSCHEIDING VAN FOEZELOLIE UIT ALCOHOLISCHE VLOEISTOFFEN.

Gedrukt bij J. WALTMAN JR. — Delft.

Onderzoekingen in verband met de Afscheiding van Foezelolie uit Alcoholische Vloeistoffen.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE TECHNISCHE WETENSCHAP

AAN DE

TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE DELFT.

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

S. G. EVERTS, C. I.

Hoogleeraar in de Afdeeling der Weg- en Waterbouwkunde,

VOOR DEN SENAAT TE VERDEDIGEN,

op Vrijdag 22 October 1909, des namiddags te 3 uren,

DOOR

FRITS FONTEIN, T.,

GEBOREN TE HARLINGEN.

T. H. S.
BIBLIOTHEEK
DELFT.

GPS. C123.12

AAN MIJNE OUDERS.

Bij het voltooien van dit proefschrift betuig ik mijn hartelijken dank aan de Hoogleeraren der Technische Hoogeschool, wier onderwijs ik heb genoten.

U in het bijzonder, hooggeleerde ARONSTEIN, *hooggeachte Promotor, dank ik ten zeerste voor de voorlichting en de belangstelling, die ik bij de bewerking van dit proefschrift van U heb mogen ondervinden.*

Ook tegenover U, hooggeleerde HOOGEWERFF, *gevoel ik mij zeer verplicht. Het van U ontvangen onderricht zal steeds bij mij in dankbare herinnering blijven.*

U, hooggeleerde TER MEULEN, *betuig ik mijne erkentelijkheid voor de groote welwillendheid, die ik als assistent van U mocht ondervinden, en voor den aangenamen omgang, dien ik als zoodanig met U mocht hebben.*

Verder ben ik grooten dank verschuldigd aan Prof. SCHREINEMAKERS *voor de hulp, die ik heb genoten, zoo wel gedurende als na den tijd, dat ik als assistent aan het Anorganisch-Chemisch Laboratorium te Leiden werkzaam was.*

INHOUD.

Bladz.

Inleiding 1

Eerste Hoofdstuk. Over eenige Ontfoezelingsmethoden 12

Tweede Hoofdstuk. Evenwichten tusschen Vloeistoffen in het Stelsel: Aethylalcohol, Amylalcohol en Water . . 25

I. Graphische Voorstelling 25

II. Historisch Overzicht 33

III. Eigen Onderzoekingen 44

IV. Gevolgtrekkingen 71

Derde Hoofdstuk. Iets over Verdamping van Mengsels van Vloeistoffen 78

I. Stelsels van twee Componenten 78

II. Stelsels van drie Componenten 86

Vierde Hoofdstuk. De Invloed van Keukenzout op de Evenwichten in het Stelsel: Amylalcohol, Aethylalcohol en Water 95

I. Graphische Voorstelling 95

II. Historisch Overzicht 103

III. Eigen Onderzoekingen 108

IV. Gevolgtrekkingen 125

Vijfde Hoofdstuk. Evenwichten tusschen Vloeistoffen in het Stelsel: Methylalcohol, Amylalcohol en Water . . 144

Eigen Onderzoekingen 145

INLEIDING.

Bij de gisting, die algemeen bekend is onder den naam van alcoholische gisting, ontstaat behalve de aethylalcohol, altijd in meerdere of mindere mate eene reeks bijproducten. Om uit de gegiste vloeistoffen zuiveren alcohol te bereiden, moeten deze bijproducten zoo volledig mogelijk van den alcohol gescheiden worden.

De bijmengselen bestaan uit vluchtige en uit niet-vluchtige bestanddeelen. De laatste blijven bij eene enkelvoudige destillatie achter, zoodat de afscheiding daarvan geen moeilijkheden oplevert. De vluchtige bijproducten, waarvan de verwijdering minder eenvoudig is, hebben voor 't meerendeel een hooger kookpunt dan de aethylalcohol. Alleen de aldehyd (die waarschijnlijk niet ontstaat bij de gisting, maar tengevolge van oxydatie van den alcohol) heeft een veel lager kookpunt. Deze komt hierdoor bij destillatie in de eerst overgaande fracties van den alcohol en vormt het hoofdbestanddeel van de voorloop. De hooger kokende bijproducten, die bij destillatie van den alcohol het hoofdbestanddeel van de naloop vormen, heeft men te zamen den naam van foezel of foezelolie gegeven, en deze bestaat in hoofdzaak uit hoogere alcoholen. De wijze, waarop de verwijdering van deze producten tegenwoordig veelal geschiedt, heeft aanleiding gegeven tot de onderzoekingen, die in dit proefschrift vermeld zullen worden. Waar n.l. vroeger ter zuivering van den aethylalcohol behalve verschillende destillaties, nog afzonderlijke reinigingsprocédé's werden toegepast, zijn in de laatste jaren meer en meer toestellen in gebruik gekomen, waarmee men uit het wijngaarbeslag (gegiste vloeistof) of uit ruwen spiritus, in eens en zonder speciale reini-

gingsmiddelen, onafgebroken zuiveren hoogprocentigen alcohol kan verkrijgen. Het toestel, dat ik hier meer in 't bijzonder op 't oog heb, de automaat van ILGES, alsmede de verdere methoden, die hoofdzakelijk toegepast worden ter bereiding van zuiveren alcohol, zal ik in het eerste hoofdstuk beschrijven. Hier wil ik echter reeds opmerken, dat met den automaat van ILGES, door herhaalde gefractionneerde destillatie, uit de te zuiveren vloeistof, een vloeistoffenmengsel wordt afgezonderd, dat alle foezelolie bevat, en dat van zoodanige samenstelling is, dat de foezelolie zich als lichtere bovenlaag daaruit afscheidt. Om nu de voorwaarden voor het ontstaan van eene dergelijke foezelrijke vloeistoflaag in mengsels van aethylalcohol, water en foezelolie, eenigszins nader te leeren kennen, heb ik een physisch-chemisch onderzoek verricht over de evenwichten tusschen verschillende vloeistoflagen in het stelsel der drie componenten: aethylalcohol, water en amylalcohol. Voor dit onderzoek heb ik in plaats van met foezelolie, geëxperimenteerd met amylalcohol, daar deze, zooals uit de volgende tabel mag blijken, in de meeste gevallen het hoofdbestanddeel van de foezelolie uitmaakt. Voor 't opstellen van deze tabel, heb ik, zoo noodig, enkele opgaven zoodanig omgerekend, dat alleen de samenstelling van de aethylalcohol- en watervrije foezelolie uitgedrukt wordt.

Tabel I.

Samenstelling van eenige foezeloliën.

Aardappelfoezelolie. [1])	
isopropylalcohol	172 cc.
norm. propylalcohol	34 „
isobutylalcohol	57 „
norm. butylalcohol	74 „
methylpropylcarbinol	69 „
gistingsamylalcohol	314 „

1) L. RABUTEAU. Compt. rend. *87*, 500 (1878).

boven 132° kokende producten, die nog amylalc. bevatten	194 cc.
aldehyd, azijnzure ester, aethylalcohol	86 „
misschien ook trimethylcarbinol.	

4 monsters Foezelolie. [1])

norm. propylalcohol. . . .	25,9 %	19,3 %	12,3 %	21,7 %
isobutylalcohol.	45,0 „	41,1 „	29,8 „	42,0 „
gistingsamylalcohol	26,8 „	36,3 „	55,2 „	34,4 „
rest	2,3 „	3,3 „	2,7 „	1,9 „

Aardappelfoezelolie. [2])

norm. propylalcohol	68,54 gr.
isobutylalcohol	243,5 „
amylalcohol	687,6 „
vrije vetzuren	0,11 „
vetzuuresters.	0,20 „
furfurol en basen	0,05 „

Korenfoezelolie. [3])

norm. propylalcohol . , ...	36,9 gr.
isobutylalcohol	157,6 „
amylalcohol	798,5 „
hexylalcohol.	1,33 „
vrije vetzuren	1,60 „
vetzuuresters.	3,05 „
terpeen.	0,33 „
terpeenhydraat	0,48 „
furfurol, basen en heptylalcohol	0,21 „

---

1) R. C. Schüpphaus. Amer. Chem. Journ. *14*, 45 (1892).
2) K. Windisch. Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt. *8*, 214 (1892).
3) K. Windisch. Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt. *8*, 228 (1892).

Aardappelfoezelolie.[1])

norm. propylalcohol	0,89 ‰
isobutylalcohol	4,42 „
amylalcohol	990,96 „
hexylalcohol	0,20 „
caprylzure aethylester	0,27 „
caprylzure amylester	1,05 „
caprinzure amylester	0,69 „
onbepaald	1,53 „

Wij zien uit deze gegevens, dat de foezelolie steeds, behalve gistingsamylalcohol, in hoofdzaak isobutylalcohol en normalen propylalcohol bevat. Alleen zou volgens RABUTEAU [2]) de aardappelfoezelolie grootere hoeveelheden isopropylalcohol bevatten, maar SCHÜPPHAUS [2]) onderstelt, dat die opgave op eene vergissing moet berusten, terwijl ook WINDISCH [2]) in 't geheel geen isopropylalcohol uit foezelolie afscheiden kon. PRINGSHEIM [3]) maakt daarentegen weer melding van het voorkomen van isopropyl- en van normalen butylalcohol in de foezelolie, waarnaast volgens RABUTEAU dan ook nog methylpropylcarbinol zou optreden; ik heb echter de aanwezigheid van deze laatste drie stoffen in de foezelolie overigens nergens genoteerd gevonden.

Zooals reeds is opgemerkt, wordt bij den automaat van ILGES, het vloeistoffenmengsel, waaruit de foezelolie zich als tweede vloeistoflaag afscheidt, door gefractionneerde destillatie uit de oorspronkelijke vloeistof afgezonderd. Daar deze afzondering geheel het gevolg is van de verschillende evenwichten, die bij destillatie van mengsels, tusschen damp en vloeistof optreden, scheen mij een beknopt overzicht over de tegenwoordige theorie der ver-

---

1) KRUIS en RAYMAN. Mitth. Versuchsstat. f. Spirit. in Prag, 1896. Heft 2.
2) l. c.
3) Biochem. Zeitschr. *10*, 490 (1908); *16*, 243 (1909).

damping van binaire en ternaire vloeistoffenmengsels hier tevens op zijn plaats. Quantitatieve bepalingen in verband daarmee, heb ik echter niet verricht.

Verder heb ik nog eenige bepalingen verricht over verschillende evenwichten in het stelsel der vier componenten: aethylalcohol, water, amylalcohol en keukenzout. Deze bepalingen schenen mij belangrijk toe, om een duidelijker inzicht te verkrijgen over de deugdelijkheid der verschillende methoden van onderzoek en van zuivering der foezelolie, waarbij van keukenzout gebruik gemaakt wordt.

Nu nog een enkel woord over hetgeen onder gistingsamylalcohol verstaan wordt. Theoretisch zijn er acht isomere amylalcoholen, waarvan vier primair zijn, drie secundair en één tertiair is. Deze acht alcoholen zijn alle bekend. Bij de gisting ontstaan er echter slechts twee. Vroeger dacht men, dat de amylalcohol, die uit foezelolie verkregen werd, eene enkelvoudige stof was, daar het kookpunt constant is, en hij zich, evenals de meeste zijner derivaten, als eene enkelvoudige stof gedraagt. Zoo vond I. DUMAS, [1]) dat de samenstelling aan de formule $C_5 H_{12} O$ beantwoordde; hij meende echter eerst nog met een kamferachtig of de aetherische oliën nabijstaand lichaam te doen te hebben, maar A. CAHOURS [2]) toonde aan, dat dit lichaam tot de alcoholen gerekend moest worden. BIOT ontdekte in 1849, dat de amylalcohol het polarisatievlak naar links draait, waarna L. PASTEUR [3]) vond, dat verschillende amylalcoholen in 't algemeen verschillende rotatiën vertoonden, waardoor hij vermoeden kreeg, dat de amylalcohol in 't algemeen een mengsel was, dat wisselende hoeveelheden van een optisch-actieven amylalcohol bevatte. Het gelukte hem dan ook werkelijk eene scheiding te

---

1) Ann. Chem. Pharm. *13*, 80; (1835).
2) Ann. Chim. Phys. (2) *70*, 81; (1839).
3) Compt. rend. *41*, 296; (1855).

weeg te brengen, in een zoo goed als inactieven, en in een meer actieven amylalcohol. Deze scheiding werd bewerkstelligd door omzetting in de bariumzouten van amylzwavelzuur, welke zouten door herhaalde kristallisatie in een meer, en in een minder oplosbaar product te scheiden waren. Uit de zouten werden daarna weer de alcoholen verkregen. Na PASTEUR hebben verscheidene geleerden getracht, ook op andere wijzen den amylalcohol in zijne bestanddeelen te splitsen, en tevens om vast te stellen, uit welke alcoholen de gistingsamylalcohol bestond.

Wat de samenstelling van den actieven amylalcohol betreft, kwamen E. ERLENMEYER en C. HELL [1]) reeds in 1871 tot het resultaat, dat deze moest zijn methylaethylaethanol (methyl-2, butanol-1), daar het bij oxydatie verkregen actieve valeriaanzuur in eigenschappen verschilde van de bekende synthetisch bereide valeriaanzuren. Hiervan waren nl. alleen het normale valeriaanzuur en het isopropylazijnzuur bekend. Het was niet waarschijnlijk, dat 't actieve valeriaanzuur de samenstelling van trimethylazijnzuur zou hebben, daar dit naar analogie (isobutylalcohol en trimethylcarbinol), veel meer in eigenschappen zou moeten verschillen van het isopropylazijnzuur. Er zou dan o.a. een veel grooter verschil in kookpunt moeten bestaan. Het actieve valeriaanzuur kon dus nog alleen de samenstelling van methylaethylazijnzuur hebben.

De later verschenen theorie van VAN 'T HOF [2]) en LE BEL [3]) over het asymmetrische koolstofatoom was in overeenstemming met het resultaat van ERLENMEYER en HELL. Methyl-2, butanol-1 is nl. de eenige primaire amylalcohol, die een asymmetrisch koolstofatoom bevat. Dat de actieve amylalcohol tevens primair moet zijn, volgt uit het feit, dat hij zich tot een actief valeriaanzuur oxydeeren laat.

---

1) Ann. Chem. u. Pharm. *160*, 257 (1871).
2) Arch. Neerl. *9*, 445 (1874).
3) Bull. Soc. Chim [2] *22*, 337 (1874).

De actieve amylalcohol als zoodanig, is nog nooit synthetisch bereid. Wel hebben P. FREUNDLER en E. DAMOND [1]) het inactieve mengsel van d- en l-amylalcohol synthetisch bereid uit secundair butylmagnesiumbromide en trioxymethyleen, volgens 't schema:

$$C_2H_5.CH.(CH_3).Mg\,Br + CH_2O = C_2H_5.CH.(CH_3).CH_2O\,Mg\,Br$$
$$\rightarrow \quad C_2H_5.CH.(CH_3).CH_2\,OH.$$

Daar deze alcohol hetzelfde kookpunt heeft als de door MARCKWALD [2]) uit gistingsamylalcohol afgezonderde actieve amylalcohol, en daar ook de meeste der door MARCKWALD en NOLDA [3]) bereide derivaten uit den actieven en uit den d,l-amylalcohol onderling geheel identiek zijn (behalve natuurlijk ten opzichte van het gepolariseerde licht), behoeft aan de juistheid der opvatting van de voor den actieven alcohol aangenomen samenstelling, niet meer getwijfeld te worden.

E. ERLENMEYER [4]) vond voor de samenstelling van den inactieven amylalcohol uit den gistingsamylalcohol, de formule: $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2\,OH$ (methyl-3, butanol-1). Echter zou volgens CHAPMAN en SMITH [5]) de inactieve amylalcohol waarschijnlijk uit amyleenhydraat $(CH_3)_2.COH.CH_2.CH_3$ (methyl-2, butanol-2) bestaan, daar zij er bij oxydatie geen valeriaanzuur uit verkregen.

L. BALBIANO [6]) bereidde uit gistingsamylalcohol de zuivere inactieve modificatie volgens PASTEUR, [7]) en bevond, dat deze identiek was met een amylalcohol, verkregen uit gistingsbutylalcohol door omzetting in cyanide, zuur, aldehyd, alcohol, zoodat de formule moet zijn: $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2\,OH$ (methyl-3, butanol-1.) A. WISCHNEGRADSKY [8]) vermoedde, dat gistingsamylalcohol was

---

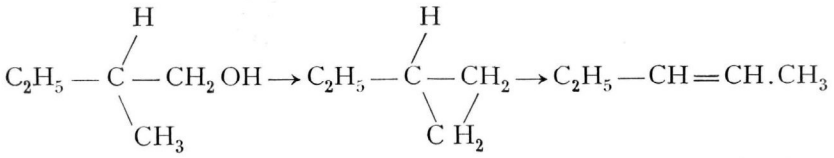
1) Compt. rend. *141*, 830 (1905); Bull. Soc. Chim. [3] 35, 106 (1906).
2) Ber. d. d. Chem. Ges. *34*, 485 (1901); *35*, 1595 (1902); *37*, 1038 (1904).
3) Ber. d. d. Chem. Ges. *42*. 1583 (1909).
4) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V. 337 (1867).
5) Chem. News *19*, 102 (1869).
6) Gazz. Chim. ital. 1876, 299 en 402. Ber. d. d. Ch. Ges. *9*, 1437 (1876).
7) l. c.
8) Ann. Chem. Pharm. *190*, 365 (1877).

een mengsel van normalen amylalcohol $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2OH$ (pentanol-1), isobutylcarbinol (methyl-3, butanol-1) en methylaethylcarbincarbinol (methyl-2, butanol-1). Het vermoeden, dat er normale amylalcohol in aanwezig was, grondde hij op de omstandigheid, dat er bij inwerking van gesmolten $Zn\,Cl_2$ op amylalcohol onder anderen een normaal amyleen ontstond, dat hij als onsymmetrisch methylaethylaethyleen $CH_3.CH_2.CH_2.CH = CH_2$ (penteen-1) beschouwde. H. ELTEKOW [1]) meent echter, dat dit amyleen is het symmetrische methylaethylaethyleen $CH_3 . CH_2 . CH = CH . CH_3$ (penteen-2), dat door inwerking van $Zn\,Cl_2$ op den actieven amylalcohol zou ontstaan zijn. Ook L. BORUCKI [2]) beschouwde gistingsamylalcohol als te bestaan uit drie modificaties, nl. de beide modificaties van PASTEUR en een derde, die waarschijnlijk normale amylalcohol zou zijn.

L. TISSIER [3]) trachtte daarna de quaestie, of er werkelijk normale amylalcohol in den gistingsamylalcohol voorkomt, op te lossen door eene grootere hoeveelheid foezelolie te onderzoeken. Hij kon echter alleen isoamylalcohol (methyl-3, butanol-1) en methylaethylcarbincarbinol (methyl-2, butanol-1) vinden en toont aan, dat 't optreden van een normaal amyleen bij de inwerking van $Zn\,Cl_2$ waarschijnlijk toe te schrijven is aan de reactie op den optisch-actieven amylalcohol. Hij verkreeg nl. door inwerking van $Zn\,Cl_2$ op den naar J. A. LE BEL [4]) verkregen optisch-actieven amylalcohol o. a. een normaal amyleen. Hieruit bereidde hij het bromide, waarvan het kookpunt (178°) overeenkwam met dat van 't bromide van symm. methylaethylaethyleen $CH_3.CH = CH.C_2H_5$ (penteen-2), hetgeen dus voor ELTEKOW's [5]) opvatting pleit. De reactie volgens welke dit amyleen ontstaat zou dan zijn:

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *10*, 1905 (1877).
2) Inaug. Diss. Labor. d. landw. sch. Hochsch. Berlin. Chem. Centr. 1887; 508.
3) Ann. Chim. Phys. [6] *29*, 323; (1893).
4) Compt. rend. *77*, 1021 (1893).
5) l. c.



Het gelukte ten slotte aan W. MARCKWALD om de scheiding in optisch-actieven en in inactieven amylalcohol vollediger teweeg te brengen, dan ze ooit te voren was verkregen. Hij bewerkstelligde de scheiding ten eerste [1]) door herhaalde omkristallisatie uit CS_2 van de amylesters van het 3-nitrophtaalzuur, en ten tweede [2]) door de Pasteursche methode zoodanig te wijzigen, dat de moederloog van de moeilijker oplosbare fractie telkens voor 't oplossen van de volgende gemakkelijker oplosbare fractie gebruikt werd; hiermee werd doorgegaan, tot de moederloog van de eerste kristallisatie optisch inactief was. In de laatste moederloogen bevond zich het actieve zout. MARCKWALD vindt zoo voor den optisch-actieven amylalcohol de volgende constanten:

$$K\ pt: 128^\circ; \quad D\frac{20}{4} = 0{,}816; \quad [\alpha]_D^{20} = -5^\circ{,}90, \text{ resp. } -5^\circ{,}82.$$

Ondertusschen is G. BEMONT [3]) nog eens weer met de bewering aangekomen, dat foezelolie door gefractionneerde destillatie een zuiveren actieven amylalcohol opleveren kan, die bij oxydatie actief valeriaanzuur geeft, en dus te beschouwen is als methylaethylaethanol (methyl-2, butanol-1). De draaiing van zijn alcohol was $0^\circ{,}9 - 1^\circ{,}5$ en moet dus volgens MARCKWALD [4]) een mengsel van isoamyl- en actieven amylalcohol geweest zijn.

A. KAILAN [5]) onderzocht eindelijk verscheidene amylalcoholen van verschillenden oorsprong. Hij oxydeerde ze met CrO_3, maakte van de zuren het zilverzout en bepaalde daarvan de oplosbaarheid.

---

1) W. MARCKWALD en A. MC KENZIE. Ber. d. d. Chem. Ges. *34*. 485 (1901).
2) Ber. d. d. Chem. Ges. *35*, 1595 (1902); *37*. 1038 (1904).
3) Compt. rend. *133*, 1222 (1902).
4) Ber. d. d. Chem. Ges. *35*, 1595 (1902).
5) Monatshefte f Chem. *24*, 533—67 (1903).

De oplosbaarheid van het zout van isopropylazijnzuur (methyl-3, butaanzuur-1) is veel geringer, dan die van het zout van l- en d- en ook van i-methylaethylazijnzuur (methyl-2, butaanzuur-1). Het onderzoek leerde, dat de meeste amylalcoholen in hoofdzaak bestonden uit isopropylaethanol (methyl-3, butanol-1), behalve de melasse-amylalcohol, die voor ongeveer de helft uit l-methyl-aethylaethanol (methyl-2, butanol-1) bestond. Hier komt hij dus tot hetzelfde resultaat als MARCKWALD, [1]) die opgeeft, dat de melasse-amylalcohol 48—58 % actieven amylalcohol bevat.

Wij mogen dus nu wel aannemen, dat de gistingsamylalcohol alleen bestaat uit de beide lichamen: $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2OH$, methyl-3, butanol-1 en $CH_3.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.CH_2OH$, methyl-2, butanol-1,

De eerste wordt in 't algemeen kortweg isoamylalcohol genoemd; de tweede optisch-actieve amylalcohol.

De meeste in de literatuur voorkomende opgaven over constanten van isoamylalcohol en afgeleide verbindingen, hebben betrekking op een actief mengsel. R. LOCQUIN, [2]) die de isoamylalcohol synthetisch bereidde uit isobutylmagnesiumchloride en trioxymethyleen, merkt dan ook terecht op, dat 't noodig is, om telkens waar sprake is van eene verbinding, die de amylgroep bevat, op te geven, of dit amylradicaal, een synthetischen of een natuurlijken oorsprong heeft.

Daar het actieve mengsel in de meeste gevallen zich gedraagt als eene enkelvoudige stof, heb ik gemeend mijne onderzoekingen met een zoodanig mengsel te mogen verrichten.

De door mij gebruikte amylalcohol was amylalcohol, pro analysi, uit de fabriek van E. MERCK. Deze vloeistof werd nog eens gedestilleerd, en de middelste binnen eenige tiende graden over-

---

1) Ber. d. d. Chem. Ges. *35*, 1595 (1902).
2) Bull. Soc. Chim. Paris [3], *31* 599 (1904).

gaande fractie, voor de proefnemingen gebruikt. Het kookpunt van deze fractie bedroeg gewoonlijk 131°,1 — 131°,4 bij 760 m.m. Het soortelijk gewicht $D \frac{15,5}{15,5}$ was = 0,8140. [1]) De specifieke draaiing $[\alpha]_D = -0°,94$, zoodat 't mengsel bevatte $\frac{0,94 \times 100}{5,90} = 16\,\%$ optisch-actieven amylalcohol.

Waar voortaan door mij over amylalcohol wordt gesproken, wordt voor zoover het op mijne eigen bepalingen betrekking heeft, steeds dit mengsel van amylalcoholen bedoeld, dat zich bij mijne onderzoekingen vrijwel steeds binnen de waarnemingsfouten als eene enkelvoudige stof heeft gedragen. Waar ik eene enkele maal eene aanwijzing scheen te krijgen, met een mengsel te doen te hebben, meende ik de afwijking van het te verwachten gedrag te moeten toeschrijven aan een spoor van eene verontreiniging, die nog in den amylalcohol scheen te zitten, of er op de een of andere wijze ingeraakt was.

---

[1]) PASTEUR gaf reeds op, dat het s. g. van de actieve modificatie ongeveer 1 % meer bedroeg, dan dat van de incatieve, en dat de soort. gewichten der mengsels tusschen die der componenten inliggen. Latere onderzoekers zijn ook vrijwel allen tot hetzelfde resultaat gekomen, hoewel de meeste opgegeven waarden, niet volkomen vergelijkbaar zijn, daar ze bijna alle op verschillende temperaturen betrekking hebben. Vermoedelijk zijn de soort. gewichten $D \frac{15,5}{15,5}$ der modificaties: 0,810 (inact.) en 0,820 (actief).

EERSTE HOOFDSTUK.

Over eenige Ontfoezelingsmethoden.

Om uit gegiste vloeistoffen of uit ruwen spiritus zuiveren alcohol te verkrijgen, worden verschillende methoden aangewend. Ik zal hier een overzicht geven van de voornaamste methoden, die in de laatste vijftig jaar aanbevolen en toegepast zijn om alcoholische vloeistoffen van foezelolie te bevrijden. Hierbij zal ik echter geen gedetailleerde beschrijvingen geven over de inrichting van de verschillende toestellen, die ter bereiking van het beoogde doel gebezigd worden, maar meen ik te kunnen volstaan met het aangeven van de principes, waarop de verschillende methoden berusten.

Vooropgesteld zij, dat uit alle alcoholische vloeistoffen, door herhaalde gefractionneerde destillatie de aethylalcohol als hoogprocentige zuivere alcohol kan verkregen worden. Daar ter bereiking van dit doel in ééne bewerking zeer gecompliceerde toestellen vereischt worden, maakt men, waar men op 't gebruik van eenvoudiger toestellen aangewezen is, ook nog van andere middelen ter zuivering gebruik.

In de meeste gevallen geschiedt de verwerking van het wijngaarbeslag (gegiste vloeistof) tot zuiveren alcohol als volgt:

Eerst wordt uit het beslag door herhaalde destillatie een hoogprocentige ruwe spiritus verkregen, welke dan nog de vluchtige bijmengselen, die in het beslag voorkwamen, bevat. Deze ruwe spiritus wordt, na een der nader te noemen raffineerprocessen ondergaan te hebben, opnieuw gefractionneerd gedestilleerd, bij welk laatste proces de zuivere spiritus gewonnen wordt. Deze laatste destillatie wordt rectificatie genoemd en hierbij worden dan de volgende producten verkregen:

1⁰. de voorloop, welke behalve alcohol den aldehyd bevat;

2⁰. de fijne spiritus, die ook nog weer in afzonderlijke fracties opgevangen kan worden, zoodat men hieruit bijv. verkrijgt de secunda spiritus (wat aldehyd), de prima of fijne spiritus (geheel zuiver) en de tweede secunda spiritus (wat foezel);

3⁰. de naloop; deze bevat de hooger kokende alcoholen met water en wat aethylalcohol.

Tegenwoordig komen meer en meer destilleer- en rectificeertoestellen in gebruik, waarmee direct uit het wijngaarbeslag of ook uit den ruwen spiritus in eens en zonder speciale reinigingsmiddelen zuivere alcohol verkregen wordt, en waarbij tevens voor- en naloop als hoogprocentige waardevolle bijproducten afgescheiden worden.

Ik zal hier nu eerst bespreken de wijzen, waarop men den genoemden ruwen spiritus voor rectificatie geschikt maakt, om daarna stil te staan bij enkele destillatieprocessen, waarbij onafgebroken en zonder speciale reinigingsmiddelen direct een zuivere alcohol uit het wijngaarbeslag of uit den ruwen spiritus verkregen wordt.

De reinigingsmiddelen, die het rectificatieproces moeten ondersteunen, zijn naar hunne werking in de volgende drie groepen te verdeelen:

1⁰. zuivering door absorbeerende werkingen;

2⁰. chemische zuivering;

3⁰. bijzondere methoden van zuivering.

Tot de eerste groep behoort in de eerste plaats de houtskoolfiltratie. De reinigende werking van houtskool is in 1785 door den apotheker LOWITZ te Petersburg ontdekt, en nog altijd wordt van alle reinigingsmiddelen de houtskoolfiltratie 't meest toegepast.

Gewoonlijk geschiedt de filtratie zoodanig, dat de tot op 40—50 vol. % verdunde ruwe spiritus, eerst gaat door een met reeds langer gebruikte kool bedekt filter, daarna door een nieuwer en ten slotte door een geheel versch filter. Is de kool van een filter

afgewerkt, wat men daaraan bemerkt, dat de spiritus geheel onveranderd doorloopt, dan wordt de kool na 't afloopen van den spiritus uitgestoomd, waarbij zoowel alcohol als foezelolie in het destillaat komen. Ten slotte moet de kool weder geregenereerd worden, hetgeen 't best geschiedt door verhitten met oververhitte stoom van 500°—600° C.

De werking van de kool is niet geheel bekend. Naast eene ontfoezelende werking, schijnt de kool vooral eene door chemische inwerking ontstane smaakverbetering te veroorzaken, welke berust op de vorming van aldehyden en esters. [1])

Behalve kool zijn verder de volgende middelen ter absorptie van foezelolie aanbevolen:

KLETZINSKY [2]) destilleert den alcohol met natronzeep. De zeep houdt de foezel terug, welke zich door uitstoomen bij hoogere temperatuur laat terugwinnen, zoodat de zeep weer opnieuw kan gebruikt worden.

Ook M. PICK [3]) maakt van natronzeep gebruik. Hij behandelt n.l. den te reinigen spiritus met zeeplijm; deze spiritus wordt na verdunning en filtratie gerectificeerd.

Verder is ter ontfoezeling meermalen aanbevolen de behandeling met de een of andere olie of olieachtige stof.

Zoo ontfoezelt BRETON [4]) het wijngaarbeslag bij 44° door filtratie door een laag fijngekorreld puimsteen, dat met olijfolie gedrenkt is; kleinere hoeveelheden alcohol kunnen volgens hem ook ontfoezeld worden door schudden met eenige druppels olijfolie, waarna men laat afzetten en decanteert.

FRITSCHE [5]) leidt den damp van foezelhoudenden spiritus door vette olie (boomolie) bij eene temperatuur liggende beneden het

---

1) M. GLASENAPP. Zeitschr. f. angew. Chem. *11*. 617, 665, (1898).
2) DINGLER's polyt. Journ. *148*. 150 (1858).
3) Fransch Pat. No. 298869, (1900).
4) WILDA's Centr. Blatt. 1859. I. 236.
5) DINGL. polyt. Jonrn. *176*, 245. (1866)

kookpunt van water, en boven dat van aethylalcohol, zoodat water en foezelolie achter blijven.

S. RÖSSLER [1]) wil de spiritusdampen ter raffineering leiden door vet, en COLTELONI [2]) door gesmolten paraffine.

BANG en RUFFIN [3]) maken den spiritus met Na OH of Ca $(OH)_2$ alcalisch, en laten hem 24 uur staan om den aldehyd te verharsen. Daarna wordt de spiritus door petroleum geleid.

Bij deze verschillende methoden kan men de olie als een gewoon oplosmiddel voor de foezel beschouwen. De olie blijft nl. als tweede vloeistoflaag naast den verdunden alcohol aanwezig, en nu verdeelt de foezelolie zich volgens eenen bepaalden coëfficiënt over deze beide lagen, maar daar de foezel beter oplost in de olie, dan in verdunden alcohol, zal een groot gedeelte der foezel aan de alcoholische vloeistof onttrokken worden. Ook zal natuurlijk een weinig alcohol en wat water in de olie oplossen, en omgekeerd zal de alcoholische vloeistof wat olie opnemen, maar bij gebruik van eene niet of moeilijk te vervluchtigen olie, zal deze natuurlijk wel weer bij destillatie achter te houden zijn.

Tot de tweede groep van reinigingsmiddelen, dus tot de middelen, die op chemische wijze eene zuivering bewerkstelligen, behooren de volgende:

Een reeds lang toegepast hulpmiddel voor 't ontfoezelen van spiritus is 't gebruik van chloorkalk. VARRENTRAPP [4]) stelde voor om ter besparing van chloorkalk hieraan wat zinksulfaat toe te voegen, daar Zn Cl.OCl een krachtiger bleekmiddel is.

C. WIDEMAN [5]) beveelt 't gebruik van ozon ter ontfoezeling aan. J. E. BERLIEN [6]) voegt aan den ruwen spiritus wat zilvernitraat toe, vóór hij gerectificeerd wordt.

---

1) D. R. P. No. 13607, (1881).
2) Le corps gras ind. *13*. 197 (1886).
3) D. R. P. No. 39785 (1887).
4) Dingl. polyt. Journ. *158*, 378, (1860).
5) Monit. Scientif, *369*, 733, (1872).
6) Zeitschr. f. Spiritusind. *2*, 25. (1880).

H. DEININGER [1]) leidt de spiritusdampen door alkaliplumbieten of plumbaten, waaraan zooveel glycerine is toegevoegd tot de oplossing neutraal reageert. Bij deze zuivering scheidt zich uit de vloeistof metallisch lood af.

E. HOLTZ [2]) beveelt aan om de dampen van ruwen spiritus te leiden door eene alcalische koperacetaat- of tartraatoplossing. De alcalische oplossing scheidt bij de inwerking der dampen Cu_2O af, en is uitgewerkt, zoodra ze neutraal reageert.

GROTE en PINETTA [3]) ontfoezelen, door een vooraf gegloeid mengsel van MgO en KNO_3 toe te voegen.

Verder zijn er nog eenige methoden aanbevolen, waarbij men gelijktijdig chemische zuivering en absorptie toepast. Zoo versterkt HOEPER de reinigende werking van houtskool door vermenging met manganaten, terwijl PETERSEN, SCHEPELERN en SCHWANENFLÜGEL [4]) gelijktijdig H_2O_2 en dierlijke kool laten inwerken.

De genoemde chemische zuiveringsmethoden berusten op de omstandigheid, dat de hoogere alcoholen zich in 't algemeen sneller tot het overeenkomstige vetzuur laten oxydeeren, dan aethylalcohol. De ontstane vetzuren worden aan een base gebonden, zoodat de aethylalcohol afgedestilleerd kan worden. Ook kunnen tevens de vetzuren zich met den alcohol tot esters vereenigen, of kunnen er, indien de oxydatie minder volledig is, aldehyden ontstaan, zoodat het „bouquet" van den alcohol verhoogd wordt.

Verder zijn er nog methoden aanbevolen, waarbij de ruwe spiritus aan eene reduceerende werking wordt onderworpen. Zoo bijv. de methode van L. NAUDIN en J. SCHNEIDER, [5]) waarbij de alcohol met waterstof in toestand van ontstaan behandeld wordt.

---

1) Zeitschr. f. Spiritusind. *9*, 227, (1886).
D. R. P. N⁰. 30843 en 35510.
2) D. R. P. N⁰. 39146, (1887).
3) D. R. P. N⁰. 41678 (1887).
4) D. R. P. N⁰. 170121 (1906); Deensch Pat. N⁰. 7718.
5) D. R. P. N⁰. 13944 (1881).

Ook moet waarschijnlijk bij de methode van ROUSSEAU, DE LA BAUME en DE CHANTERAC, [1]) waarbij aan den spiritus neutraal kalium- of kaliumnatriumtartraat, benevens natrium- of bariumthiosulfaat worden toegevoegd, de zuiverende werking aan eene reductie worden toegeschreven.

Gaan wij nu over tot de derde groep van zuiveringsmethoden, dus tot de methoden, waarbij de zuivering op eene bijzondere wijze geschiedt, dan moet in de eerste plaats melding gemaakt worden van de zuivering volgens J. TRAUBE en G. BODLÄNDER. [2]) Deze zuivering berust op het volgende: [3])

Zooals bekend is, zijn sommige zouten, zooals potasch, ammoniumsulfaat, magnesiumsulfaat, enz. in staat om in een mengsel van aethylalcohol en water, twee vloeistoflagen te doen optreden. Beide vloeistoflagen bevatten water, alcohol en zout, maar de procentische samenstelling van de beide lagen is afhankelijk van de mengverhouding der drie stoffen. De lichtere bovenlaag is echter altijd het rijkst aan alcohol, terwijl de onderlaag procentsgewijs de grootste hoeveelheid zout bevat.

Nu is foezelolie gemakkelijk oplosbaar in geconcentreerden alcohol, en slecht in water en in verdunden alcohol. Heeft men dus een mengsel als boven uit twee vloeistoflagen bestaande, en voegt men daaraan wat foezelolie toe, dan zal bij omschudden deze zich over de beide vloeistoflagen verdeelen volgens een zekeren verdeelingscoëfficiënt. Daar echter de olie in de bovenlaag zooveel gemakkelijker oplosbaar is, dan in de onderlaag, zal het gehalte aan foezelolie van de bovenlaag zeer veel grooter worden, dan dat van de benedenlaag. Bovendien is de oplosbaarheid van de foezelolie in de benedenlaag sterk verminderd door de zoogenaamde uitzoutende werking van het opgeloste zout.

---

1) D. R. P. N⁰. 53495 (1890).
2) D. R. P. N⁰. 41207 (1887) en N⁰. 53486 (1890).
3) Chem. Zeitung *32*, 1226 (1908).

Heeft men nu te doen met een verdunden ruwen alcohol en voegt hieraan zooveel zout toe tot eene tweede vloeistoflaag ontstaat, dan zal dus de bovenlaag het grootste gedeelte der onzuiverheden bevatten. Wordt nu de bovenlaag afgeheveld en vervangen door eene nieuwe bovenlaag van hetzelfde alcohol- en zoutgehalte, maar vrij van, of armer aan foezelolie, dan zal na omschudden en afzetten, de bovenlaag weer een gedeelte van de onzuiverheden bevatten, die nog in de onderlaag aanwezig waren. De onderlaag wordt dus armer aan foezelolie, en zoo voortgaande krijgt men dus gemakkelijk ten slotte eene vloeistof, die practisch geheel vrij van foezelolie is.

De reiniging kan men dus hier eigenlijk ook weer aan absorptie toeschrijven, maar nu verricht een sterkere alcohol deze werking.

Op dit beginsel berust de TRAUBE'sche ontfoezelingsmethode, die op de volgende manier uitgevoerd wordt.

Voor het uitzouten gebruikt men potasch, omdat dit wegens zijne neutraliseerende werking op zuren en ontledende werking op aldehyden, bovendien een goed reinigingsmiddel voor ruwen spiritus is. Door bepaalde voorwaarden van concentratie en temperatuur in acht te nemen, kan men de bovenlaag naar willekeur zeer klein verkrijgen, zoodat slechts weinig alcohol behoeft verloren te gaan. Zoo worden op 1 volume ruwen spiritus van 80 vol. proc. 4—5 volumina potaschoplossing, waarvan 't soort. gew. is 1,235—1,240 (15°), toegevoegd. Deze potaschoplossing, die 295—302,5 gr. K_2CO_3 per Liter bevat, wordt in een cylindervormig ijzeren apparaat op ongeveer 60° C. verwarmd, en daarna wordt onder omroeren zooveel ruwe spiritus toegevoegd, tot de afgescheiden bovenlaag ongeveer $^1/_{30}$ tot $^1/_{60}$ van het volume van het geheele vloeistofmengsel inneemt. Hierna wordt deze eerste bovenlaag afgeheveld, en nu wordt de derde bovenlaag van de vorige bewerking toegevoegd, die al veel minder foezelolie bevat. Nadat deze bovenlaag, die hier dus de tweede bovenlaag vormt, weer een gedeelte van de foezelolie

opgenomen heeft en afgeheveld is, wordt de vierde bovenlaag van de vorige bewerking toegevoegd, enz. Zoo wordt ongeveer twaalf maal afgeheveld. Den laatsten keer wordt het ontstaan van twee vloeistoflagen bewerkstelligd door het toevoegen van wat zuiveren foezelvrijen alcohol met potaschoplossing. Deze zuivere alcohol neemt dus eigenlijk, volgens 't beginsel van den tegenstroom, alle onzuiverheden uit den ruwen spiritus op. De bovenlaag, die bij de tweede afheveling is verkregen, wordt aan den volgenden nog te zuiveren ruwen spiritus toegevoegd.

De zeer onzuivere bovenlagen, die 't eerst afgeheveld worden, bewaart men afzonderlijk, en deze worden later aan een soortgelijk reinigingsproces onderworpen, waarbij men dan eenige keeren vaker afhevelt. Er heeft dus bijna in 't geheel geen alcoholverlies plaats bij dit reinigingsproces.

Als bijzondere methode van zuivering van den alcohol meen ik ook het proces van C. SCHMITT [1]) te moeten noemen, hoewel men dit eigenlijk ook weer onder die procédé's kan rangschikken, waarbij de zuivering door absorptie bewerkstelligd wordt. De zuivering geschiedt hier n.l. als volgt:

Bij den verdunden ruwen spiritus wordt zooveel $K_2 CO_3$ gevoegd, dat er nog geen twee vloeistoflagen ontstaan; daarna wordt met petroleumaether uitgeschud, na scheiding der lagen wordt de petroleumaether afgelaten, en nu de alcoholische potaschoplossing van sporen petroleumaether bevrijd, door te wasschen met eene alcoholische potaschoplossing van iets hooger alcoholgehalte. Deze laatste oplossing schijnt dus eene zoodanige sterkte te moeten hebben, dat ze met de eerste oplossing twee vloeistoflagen doet ontstaan, waarvan dan de alcoholrijkere bovenlaag de sporen petroleumaether opneemt. De gezuiverde alcohol wordt nu met $K_2 CO_3$ verzadigd, waardoor twee lagen ontstaan, waarvan de

---

1) D. P. R. n°. 52200 (1890).

bovenlaag bestaat uit 94 procentigen alcohol met sporen K_2CO_3, de onderlaag uit eene geconcentreerde K_2CO_3 oplossing met sporen alcohol. De in den geconcentreerden alcohol opgeloste potasch wordt met H_2SO_4 neergeslagen, en de in de potasch-oplossing aanwezige alcohol door petroleumaether uitgetrokken. Deze petroleumaether wordt daarna om den alcohol te verkrijgen met water gewasschen. De petroleumaetherlaag, die 't eerst verkregen werd, wordt door koud water bevrijd van aethylalcohol, en door warm water van foezelolie.

Verder noem ik hier nog enkele procédé's, waarbij de zuiverende werking op geen der tot nog toe genoemde principes schijnt te berusten, en waarvan ik dan ook de deugdelijkheid in twijfel meen te mogen trekken. Zoo zou volgens VAN DE VELDE [1]) de foezelolie af te scheiden zijn door den brandewijn tot op 15° af te koelen en te filtreeren door flanel, waarop eene dikke laag zand, op welke laatste laag eene van vlas of hennep gelegen is. De verkregen alcohol kan verdund worden, zonder dat hij troebel wordt, hetgeen een bewijs voor de foezelvrijheid zou zijn. Bij 40° en 50° blijft de foezelolie geheel in den alcohol opgelost.

Het is mogelijk, dat bij dit proces de laag vlas of hennep eene absorbeerende werking verricht, maar uit de door mij in 't volgende hoofdstuk mede te deelen resultaten kan blijken, dat het genoemde bewijs voor de foezelvrijheid van den alcohol weinig waarde heeft.

Volgens J. C. LEUCHS [2]) zou de foezelolie bij lage temperatuur vast worden, waardoor het voldoende was, om bij 0° door met wat ijs vermengd zand te filtreeren.

Ten slotte scheidt C. WEITENKAMPF [3]) uit den ruwen spiritus de foezeloliën als zware vloeistof af, door afkoeling met koudmakende mengsels onder gelijktijdige verzadiging met koolzuur.

---

1) Dingl. Polyt. Journ. *157*, 240 (1860).
2) Dingl. Polyt. Journ. *166*, 240 (1863).
3) D. R. P. n°. 57393 (1891).

Wij komen nu tot de bespreking van de reiniging door middel van destillatie. Daar het mogelijk is, door herhaalde gefractionneerde destillatie, den onzuiveren spiritus te scheiden in de fracties: voorloop, zuiveren hoogprocentigen alcohol, naloop en water, zal ik niet stilstaan bij de inrichting van verschillende periodiek werkende destilleer- en rectificeertoestellen, waarmee men dit doel op meer of minder gecompliceerde wijze in eene of meerdere bewerkingen tracht te bereiken. Evenmin zal ik de bijzondere inrichtingen, die soms aan dergelijke toestellen zijn aangebracht, of de bijzondere hulpmiddelen, die worden toegepast, speciaal om de foezelolie tegen te houden, bespreken, daar al deze bijzondere inrichtingen en hulpmiddelen, eigenlijk alleen ten doel hebben, om het proces der herhaalde destillatie te vergemakkelijken. Ik ga daarom alleen over tot de bespreking van eene destilleerinrichting, die verdere reiniging geheel overbodig maakt, en waarbij uit het wijngaarbeslag continu de genoemde fracties afgescheiden worden.

Bedoeld is hier de automaat van R. ILGES. [1]) Deze berust op het volgende:

Aethylalcohol-watermengsels, die eene geringe hoeveelheid foezelolie bevatten, geven bij destillatie een damp, waarvan het gehalte aan foezelolie, ten opzichte van dat der achterblijvende vloeistof, afhankelijk is van het aethylalcoholgehalte der kokende vloeistof. Bij hoogprocentige alcoholmengsels is n.l. het foezeloliegehalte van den damp kleiner, dan dat van de kokende vloeistof, maar bij eene bepaalde verdunning wordt het foezeloliegehalte van den damp gelijk aan dat van de vloeistof, om bij nog sterkere verdunning grooter te worden. De grens waarbij het foezeloliegehalte van den damp en van de vloeistof gelijk is, ligt volgens de onderzoekingen van I. TRAUBE [2]) ongeveer bij een gehalte van 15 vol. procent der vloeistof aan aethylalcohol.

---

[1]) D. R. P. n⁰. 101323, 103573, 103719, 103720 (1899); 105626 (1900).

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. *28*, 26-45 (1889).

Hieruit volgt, dat bij de destillatie van beslagen, die minder dan 15 vol. proc. alcohol bevatten, alle foezelolie mee in den ontwijkenden damp zal komen. Bij krachtige rectificatie en dephlegmatie [1]) van den damp, kan men het gehalte aan aethylalcohol zeer vergrooten, en daar bij toenemend alcoholgehalte, de damp ten opzichte van de kokende vloeistof steeds minder foezelolie bevat, is het mogelijk om, als niet al te veel foezelolie aanwezig is, met de condenseerende waterige vloeistof (den „Lutter"), [2]) alle foezel te doen neerslaan. Deze „Lutter" wordt nu uit de destillatiekolom verwijderd.

Het apparaat van ILGES, dat continu en geheel automatisch werkt, is nu zoo ingericht, dat het beslag in gelijkmatigen straal in eene beslagdestilleerzuil stroomt, waar, door het inleiden van directen stoom, zijne vluchtige bestanddeelen in dampvorm overgaan, terwijl het van alcohol bevrijde beslag, de spoeling, onder aan de zuil regelmatig afgevoerd wordt. De damp, die nog alle vluchtige verontreinigingen bevat, wordt in eene rectificeerkolom in hoog procentigen alcoholdamp omgezet, en deze geheel van foezelolie bevrijde damp wordt afgeleid. De in deze kolom neerslaande „Lutter" met alle foezelolie stroomt naar beneden, de dampen tegemoet, en wordt eindelijk, zonder hem weer tot verdamping te doen komen, uit het apparaat verwijderd. De „Lutter" verliest op zijn weg naar beneden, door rectificatie, steeds meer alcohol, terwijl het foezeloliegehalte voortdurend toeneemt. Hierdoor is het mogelijk, dat het laatste zoo groot wordt, dat de foezelolie zich gedeeltelijk afscheidt. Bij eene bepaalde concentratie van den „Lutter" wordt deze afgeleid, en daarna tot ongeveer 28° afgekoeld, waardoor zich nog meer foezelolie afscheidt. Dan komt hij in den foezeloliescheider, waar, van de twee ontstane vloeistoflagen de onderlaag,

1) Onder dephlegmatie verstaat men eene afkoeling van den damp op eene temperatuur, die even beneden het kookpunt van dien damp gelegen is, zoodat zich eene vloeistof zal verdichten, die in verhouding meer water bevat, waardoor dus de damp rijker aan alcohol wordt.

2) „Lutter" is de Duitsche benaming, waarvoor geen enkelvoudig Hollandsch woord schijnt te bestaan.

die nu nog maar zeer weinig foezel bevat, naar de Lutterdestilleerkolom gezonden wordt, terwijl de foezelrijke laag zich boven in den scheider in eene nauwe buis verzamelt. Op eene zekere hoogte in deze buis stroomt door eene zijbuis langzaam water binnen, waardoor de foezelolie gewasschen wordt, zoodat een gedeelte van den opgelosten alcohol met het water in de onderlaag komt. Hierdoor wordt dus de foezelolieconcentratie der bovenlaag vergroot. Ten slotte stroomt de foezelolie in eenen onafgebroken straal door eene overloopbuis naar het foezelolieresservoir.

In de Lutterdestilleerkolom worden door inleiden van stoom de alcoholen der onderlaag weer in dampvorm gebracht, en deze damp wordt in de rectificeerkolom teruggevoerd, ongeveer op dezelfde hoogte, als waar de gecondenseerde „Lutter" werd afgeleid.

Bij welke concentratie van den „Lutter" deze uit de rectificeerkolom moet afgeleid worden, is niet met zekerheid te beslissen. Het is echter duidelijk, dat de concentratie niet te groot mag zijn, daar dan te veel foezelolie in oplossing zal blijven, en ook mag de concentratie niet te gering worden, daar de foezelolie dan te veel kan verdampen. Gewoonlijk wordt de „Lutter" bij eene concentratie van 15 vol. procent afgelaten. Voor den automatischen en geregelden gang van het bedrijf is het noodig, dat de „Lutter" op 't oogenblik, dat hij afgetapt wordt, steeds dezelfde concentratie heeft. Hiertoe is een temperatuurregulateur aangebracht, welke daarvoor zorgt door de kooktemperatuur van het afvloeiende vocht constant te houden. Het kookpunt, dat onder normalen druk voor een 15 procentigen alcohol, 90° bedraagt, wordt als volgt constant gehouden:

De „Lutter" vloeit nl. bij 't verlaten van de rectificeerkolom door eene buis, welke door eene verticaal staande wijdere buis omgeven is. Deze wijdere buis, die boven gesloten is, wordt van onderen afgesloten door kwikzilver, waarop zich een sterke alcohol bevindt. Deze alcohol zal door den kokenden „Lutter" gaan ver-

dampen, zoodat op 't kwik een bepaalde druk wordt uitgeoefend, afhankelijk van de temperatuur van den doorstroomenden „Lutter". Het kwikzilver nu communiceert met eene buis, waarin de bewegingen van de oppervlakte van 't kwik door middel van een vlotter overgebracht worden op de kraan, die den toevoer van koelwater naar den dephlegmator regelt. Dit moet dus zoo geschieden, dat bij stijging van 't kwikniveau in de laatste buis, welke 't gevolg is van eene hoogere temperatuur van den „Lutter", meer koelwater wordt toegevoerd, en omgekeerd.

Met dit destilleer- en rectificeerapparaat kan op geheel analoge wijze ook ruwe spiritus gerectificeerd worden; alleen moet deze dan, voordat hij in de eerste destilleerkolom komt, met water in passende verhouding verdund worden.

Er bestaan nog andere continu werkende apparaten, waarmee het mogelijk is direct uit het beslag of uit ruwen alcohol, zuivere alcohol te verkrijgen. Deze apparaten, die in hoofdzaak op 't zelfde principe berusten als het Ilge'sche, zal ik niet verder beschrijven. Ik noem alleen die van GUILLAUME,[1]) M. STRAUCH,[2]) E. A. BARBET,[3]) O. PAMPE[4]) en A. BAUDRY.[5])

---

1) D. R. P. No. 148843 (1904) en No. 160412 (1905).
2) D. R. P. No. 108832 (1900).
3) D. R. P. No. 150904 (1904) en No. 161578 (1905).
4) D. R. P. No. 165148; No. 175203 (1906).
5) D. R. P. No. 166831 (1906).

TWEEDE HOOFDSTUK.

Evenwichten tusschen Vloeistoffen in het Stelsel: Aethylalcohol, Amylalcohol en Water.

I. Graphische Voorstelling.

Om de evenwichten, die in dit stelsel van drie componenten kunnen optreden, gemakkelijk te kunnen overzien, zal ik het resultaat weergeven in eene graphische voorstelling.

Hiertoe heb ik de samenstelling der oplossingen steeds aangegeven door het aantal gewichtsprocenten van ieder der componenten. De graphische voorstelling, die ik heb gekozen, is die in een gelijkzijdigen driehoek, zooals ze is aangegeven door BAKHUIS ROOZEBOOM, [1]) en welke voorstelling ik hier eerst in 't kort zal uiteenzetten.

De samenstelling van een mengsel van drie stoffen A, B en C kan namelijk altijd weergegeven worden door een punt in een driehoek. Dit blijkt uit het volgende: Noemen we de totale hoeveelheid van het mengsel der drie stoffen = 100, hier dus gewichtseenheden aangevende, en noemen we verder de hoeveelheid van stof A = x, die van B = y, dan is dus de hoeveelheid van C = 100—x—y. De samenstelling van het mengsel is dus bekend, als we de hoeveelheden van twee der componenten kennen. Nu kunnen we de waarden x en y in een coördinatenstelsel als abscis en als ordinaat uitzetten, en krijgen zoo een punt, dat de samenstelling van het ternaire mengsel graphisch weergeeft.

Voor een mengsel, dat alleen uit de beide componenten A en C bestaat, is de y = 0, en dus wordt de samenstelling van dit mengsel weergegeven door een punt van de abscissenas. Voor een

[1]) Zeitschr. f. Phys. Chem. *15*, 147 (1894).

mengsel alleen bestaande uit B en C, is de $x = 0$, en dus wordt hiervan de samenstelling weergegeven door een punt van de ordinatenas. Voor de zuivere component C, is zoowel de x, als de $y = 0$, dus geeft de oorsprong deze zuivere component weer. De oorsprong wordt daarom door de letter C aangegeven. Voor de zuivere component A, is de $x = 100$; het punt op de abscissenas waarvoor de $x = 100$ is, geeft dus deze component aan, en wordt daarom voorgesteld door de letter A. Evenzoo wordt de zuivere component B aangegeven door het punt B op de ordinatenas, waarvoor de $y = 100$ is. Mengsels bestaande uit A en B moeten voldoen aan de voorwaarde, dat $x + y = 100$ is; deze liggen dus alle op de lijn, die A met B verbindt.

Daar bij mengsels van amylalcohol, aethylalcohol en water, $x + y$ nooit grooter dan 100 kan worden, en daar ze ook niet een van beide of beide negatief kunnen zijn, liggen hier dus alle mogelijke ternaire mengsels binnen den driehoek A B C.

Namen wij een rechthoekig coördinatenstelsel, dan was deze driehoek rechthoekig-gelijkbeenig, omdat $AC = BC = 100$ is; maar als wij den hoek tusschen de beide coördinaatassen $= 60°$ nemen, dan wordt deze driehoek gelijkzijdig, en dit heeft het voordeel, dat we nu elk van de drie hoekpunten naar willekeur als oorsprong kunnen beschouwen, daar de som van de drie ordinaten, of van de drie abscissen hier steeds gelijk is aan de zijde van den driehoek, dus $= 100$.

Hebben wij dus een willekeurig punt in den driehoek, en willen wij de samenstelling van het mengsel kennen, dat door dit punt wordt aangegeven, dan trekken wij uit dat punt drie lijnen evenwijdig aan de drie zijden, of aan twee der zijden, en wel zoodanig, dat deze lijnen het gegeven punt met ieder der drie zijden verbinden. De lengte van deze drie lijnen geven nu aan het aantal procenten van elk der in het mengsel aanwezige componenten, en wel zoodanig, dat iedere lijn aangeeft de hoeveelheid van die

component, welke weergegeven wordt door het hoekpunt, liggende tegenover de zijde, die met het punt verbonden wordt.

Hebben wij twee mengsels van verschillende samenstelling, bijv. P en Q (fig. 1) en voegen wij bij elkaar n gram van P en m gram van Q, dan zal het dan ontstane mengsel weergegeven worden door een punt R op de lijn PQ, en wel zoodanig, dat

$$RP : RQ = m : n.$$

Omgekeerd zal, indien een mengsel R uiteenvalt in 2 andere mengsels P en Q, de lijn, die P met Q verbindt door R moeten gaan, terwijl de hoeveelheden der ontstane mengsels omgekeerd evenredig zijn met de afstanden tot het punt R.

Gaan wij nu eens na, hoe zulk eene voorstelling het gedrag van amylalcohol, aethylalcohol en water ten opzichte van elkaar weergeven kan.

Zooals wij gezien hebben, geven de hoekpunten van den driehoek de zuivere componenten aan. Stellen wij door de hoekpunten W, Al en Am (fig. 2) achtereenvolgens de componenten water, aethylalcohol en amylalcohol voor, dan zullen dus alle punten van de lijn WAl aangeven water-aethylalcoholmengsels van verschillende sterkte. Daar water en alcohol [1]) bij de gewone temperatuur in alle verhoudingen mengbaar zijn, komen op deze lijn geen punten voor, die eene bijzondere beteekenis hebben. De mengsels bestaande uit amylalcohol en alcohol worden aangegeven door de lijn Am Al; ook op deze lijn komen geen bijzondere punten voor, daar deze beide vloeistoffen zich ook in iedere verhouding laten mengen. Geheel anders is echter het gedrag van amylalcohol en water ten opzichte van elkaar.

Zooals bekend is, zijn dit twee onderling niet mengbare, of beter gezegd, slechts gedeeltelijk mengbare vloeistoffen. Voegen wij nl. bij eene bepaalde temperatuur aan gedestilleerd water zeer

[1]) Waar in 't vervolg gesproken wordt van alcohol zonder meer, wordt steeds de aethylalcohol bedoeld.

weinig amylalcohol toe, dan zal deze bij omschudden in 't water oplossen; voegen we nu meer amylalcohol toe, dan komt er echter een oogenblik, dat er geen amylalcohol meer in oplossing gaat; het water is dan verzadigd met amylalcohol en we kunnen nu de samenstelling van deze waterige oplossing aangeven door een punt L_w van de lijn WAm. Schudden wij echter amylalcohol met weinig water, dan zal dit water ook in den amylalcohol oplossen; dit gaat bij voortgezette watertoevoeging ook weer zoo ver, tot de amylalcohol met water verzadigd is. Deze amylalcoholrijke vloeistof wordt nu bijv. aangegeven door een punt L_{am} van de lijn WAm. Nemen we nu een mengsel van amylalcohol en water in zoodanige verhouding, dat de samenstelling wordt aangegeven door een punt tusschen L_w en L_{am}, dan zal bij voldoende doorschudden van dit mengsel, het water zich verzadigen met amylalcohol en de amylalcohol zich verzadigen met water. De waterige oplossing heeft dan weer de samenstelling L_w, en de amylalcoholrijke die van L_{am}; we krijgen dus nu twee vloeistoflagen, welke bij die bepaalde temperatuur met elkaar in evenwicht zijn. Alle punten van L_w L_{am} geven dus dezelfde twee met elkaar in evenwicht zijnde vloeistoflagen aan.

De ligging van de verschillende punten heeft dus alleen betrekking op de relatieve hoeveelheden van de phasen, en wel volgens den voorgenoemden regel, zóó dat de hoeveelheden der mengsels omgekeerd evenredig zijn, met de verhouding der stukken van de te verdeelen verbindingslijn.

Beschouwen wij nu eens de mengsels, die tevens alcohol bevatten. Hebben we een complex, bestaande uit de beide lagen L_w en L_{am} en schudden we dit met weinig alcohol, dan zal die alcohol zich tusschen de beide lagen verdeelen, en zullen we dus krijgen eene waterrijke laag, die wat amylalcohol en wat alcohol bevat, en eene amylalcoholrijke laag, die wat water en wat alcohol bevat; deze beide lagen zijn weer met elkaar in evenwicht en worden aangegeven

door twee punten binnen den driehoek nabij L_w en L_{am}. Voegen we nu weer wat meer alcohol toe, dan krijgen we na doorschudden, twee nieuwe met elkaar in evenwicht zijnde vloeistoflagen. De waterige laag zal zijne samenstelling weer hebben in de nabijheid van de vorige waterige laag, en de amylalcoholrijke laag zal evenzoo in de nabijheid der vorige amylalcoholrijke laag gelegen zijn. Zoo voortgaande krijgen we eene reeks waterige en eene reeks amylalcoholrijke oplossingen, die twee aan twee steeds met elkaar in evenwicht zijn. We kunnen nu eene lijn trekken, die alle punten verbindt, welke de waterige lagen aangeven en eene dergelijke lijn voor de amylalcoholrijke lagen. Deze twee lijnen of takken zullen elkaar ergens in een punt K in den driehoek ontmoeten. [1])

In dit punt worden dus de beide phasen aan elkaar gelijk. Dit punt heet daarom het kritische punt, of ook wel plooipunt. De overgang van den eenen tak in den anderen is geleidelijk, zonder knik. De beide takken vormen dus te zamen eene ononderbroken kromme, welke de binodale of connodale lijn genoemd wordt.

In figuur 2 stelt L_w K L_{am} zulk eene binodale lijn voor.

Twee met elkaar in evenwicht zijnde oplossingen, noemt men geconjugeerde oplossingen; de beide punten, die deze oplossingen voorstellen zijn geconjugeerde punten. Om de ligging der geconjugeerde punten ten opzichte van elkaar in de figuur aan te geven, verbindt men ze onderling door rechte lijnen, welke conjugatielijnen genoemd worden. Zoo zijn bijv. M en N (fig. 2) twee geconjugeerde punten; evenzoo O en P, terwijl M N en O P conjugatielijnen zijn.

De binodale lijn omsluit het heterogene gebied. Ieder mengsel welks samenstelling binnen de binodale lijn valt, zal zich moeten splitsen in twee geconjugeerde oplossingen, zoodanig dat de conjugatielijn gaat door 't punt, dat 't oorspronkelijk complex aangeeft. Het complex C zal zich dus bijv. moeten splitsen in de beide lagen, die door de punten M en N voorgesteld worden. Alle

[1]) SCHREINEMAKERS. Zeitschr. f. Phys. Chem. *22*, 97 (1897).

mengsels buiten de binodale lijn liggende, stellen homogene mengsels voor. Al Am L_{am} K L_w W Al is dus het homogene gebied.

Nemen wij nu eens aan, dat alle mengsels van den tak L_w K soortelijk zwaarder zijn dan die van tak L_{am} K, dan zullen dus alle amylalcoholrijke oplossingen drijven op hunne geconjugeerde waterige oplossingen. Wij kunnen nu aan de hand van de figuur al qualitatief voorzien, welke verschijnselen zich hoogstwaarschijnlijk zullen kunnen voordoen bij dit ternaire systeem. Nemen we bijvoorbeeld een water-alcoholmengsel en voegen hierbij amylalcohol, dan kunnen zich al naar gelang van de sterkte van den alcohol drie gevallen voordoen, nl.:

1°. de toevoeging van amylalcohol in welke verhouding ook, kan geen splitsing in twee vloeistoflagen bewerkstelligen;

2°. bij toevoeging van amylalcohol scheidt zich op een bepaald oogenblik eene kleine onderlaag af, welke bij verdere toevoeging van amylalcohol eerst in volume toeneemt, daarna weer afneemt, om ten slotte weer geheel in de bovenlaag op te lossen, waarna verdere amylalcoholtoevoeging de vloeistof homogeen doet blijven;

3°. de toevoeging van amylalcohol heeft op een bepaald oogenblik de afscheiding van eene bovenlaag ten gevolge, welke geleidelijk in grootte toeneemt, om bij voortgezette toevoeging ten slotte de onderlaag geheel in zich op te lossen; bij verdere amylalcoholtoevoeging blijft de vloeistof ook nu weer homogeen.

Het eerste geval zal zich voordoen bij alle water-alcoholmengsels, waarvan de sterkte wordt voorgesteld door een punt van Al P (fig. 3), waarbij P het punt is, waarin de lijn Al W gesneden wordt door de raaklijn uit Am aan de binodale lijn. Voegen wij nl. bij een mengsel van alcohol en water amylalcohol, dan ligt het punt, aangevende de samenstelling van het aldus verkregen ternaire mengsel, op de rechte lijn, die het oorspronkelijk punt met Am verbindt. Nu liggen alle lijnen, die men kan trekken van Al P naar Am, in het homogene gebied, dus kan door amyl-

alcoholtoevoeging nooit scheiding in twee lagen verkregen worden,

Geval 2 doet zich voor bij alcohol-watermengsels van het stuk P Q, waarbij Q het punt is, waarin de lijn Al W gesneden wordt door de lijn, gaande door Am en het kritische punt K. Nemen wij bijv. het mengsel R, dan zal bij toevoeging van amylalcohol de oplossing homogeen blijven, totdat het snijpunt T met de binodale lijn is bereikt. Voegen wij nu iets meer amylalcohol toe, dan dringt de samenstelling van het complex in het heterogene gebied, en ontstaan er dus twee geconjueerde vloeistoflagen. Daar het punt, de samenstelling van het complex aangevende, nog dicht bij het snijpunt T ligt, zal de voornaamste laag diegene zijn, welke op den tak K L_{am} der binodale lijn ligt, m. a. w. er heeft zich eene kleine onderlaag uit het complex afgescheiden. Bij verdere amylalcoholtoevoeging verwijdert het punt op de lijn R Am zich eerst verder van den tak K L_{am}, om daarna dezen weer te naderen en opnieuw te snijden; dit beteekent dus, dat de zich afscheidende onderlaag bij voortgezette amylalcoholtoevoeging eerst in volume toenemen zal, om daarna af te nemen, en bij 't snijpunt U geheel te verdwijnen, alwaar de vloeistof weer in het homogene gebied is gekomen, en dus verder homogeen blijft.

Geval 3 zal zich ten slotte voordoen bij water-alcoholmengsels liggende op het stuk Q W. Nemen wij bijv. eene oplossing M (fig. 3), dan zal bij toevoeging van amylalcohol, het eerste snijpunt N met de binodale lijn op den tak K L_w liggen. Deze tak stelt alle zwaardere lagen voor; zoodra dus hier de vloeistof in het heterogene gebied dringt, zal zich een kleine bovenlaag afscheiden. Voortgezette toevoeging van amylalcohol verplaatst echter de samenstelling steeds meer naar den tak K L_{am}, die de lichtere mengsels voorstelt, op het tweede snijpunt O is het dus alleen de bovenlaag, die overblijft en hierna blijft de vloeistof weer homogeen.

Het water-alcoholmengsel Q, zal bij amylalcoholtoevoeging, op het oogenblik, dat de samenstelling met K overeenkomt, zich

plotseling splitsen in twee lagen van aanzienlijke grootte; de onderlaag neemt daarna weer in volume af, en verdwijnt ook weer geheel bij het tweede snijpunt.

Geheel analoge verschijnselen krijgen we bij watertoevoeging aan amylalcohol-alcoholmengsels. De verschijnselen en de verklaring van hetgeen hier zal plaats hebben, alsmede van hetgeen zal kunnen plaats hebben bij alcoholtoevoeging aan heterogene mengsels van amylalcohol en water, meen ik verder aan den lezer te mogen overlaten.

De ligging van de binodale lijn is gewoonlijk sterk afhankelijk van de temperatuur; er kunnen zich hierbij nl. twee verschijnselen voordoen: [1])

1⁰. temperatuursverandering heeft eene vergrooting of verkleining van het heterogene gebied ten gevolge; hierbij ligt dus elk punt van de nieuwe binodale lijn, òf buiten òf binnen de vorige. We kunnen dus hier nog de volgende onderverdeeling maken:

a. het heterogene gebied verkleint zich bij temperatuursverhooging.

b. het heterogene gebied vergroot zich bij temperatuursverhooging.

2⁰. temperatuursverandering heeft eene verschuiving van het heterogene gebied ten gevolge; hierbij ligt dus de nieuwe binodale lijn gedeeltelijk binnen en gedeeltelijk buiten de vorige.

Uit het volgende onderzoek zal blijken, dat bij amylalcohol-alcohol-watermengsels zich bij temperaturen van 0° tot ongeveer 50° geval 2⁰. voordoet; bij hoogere temperaturen daarentegen krijgen we met geval 1⁰. sub *a* te doen, zoodat bij voortgezette temperatuursverhooging het heterogene gebied ten slotte geheel verdwijnt.

Men kan nu ook weer het verband tusschen de ligging der binodale lijnen en de temperatuur in eene graphische voorstelling aangeven. Hiertoe brengt men eene temperatuursas aan, loodrecht

[1]) VAN DER WAALS. Versl. Koninkl. Acad. 1897. 218.

op het vlak van den driehoek; men verkrijgt dus nu een driezijdig prisma, waarin de binodale lijnen een gebogen vlak vormen, dat het geheele heterogene gebied omsluit.

Verder wil ik nog opmerken, dat de ligging der binodale lijnen ook afhankelijk is van den druk. De invloed van den druk op de oplosbaarheid van twee vloeistoffen in elkaar, is echter zoo gering, dat ik dezen invloed geheel buiten beschouwing heb gelaten. KOWALSKI [1]) kon geen invloed van den druk op binaire stelsels merken, wel op ternaire. KLOBBIE [2]) toonde qualitatief aan, dat de druk invloed had op de mengbaarheid van aether en water. VAN DER LEE [3]) toonde aan, dat voor phenol en water de druk een kleinen invloed op de oplosbaarheid uitoefent. Uit alle vermelde proeven bleek echter, dat minstens eenige tientallen van atmosfeeren drukverschil noodig waren, om den genoemden invloed aan te kunnen toonen, zoodat bij de gewone atmosferische drukschommelingen, de verschillen in oplosbaarheid door den druk veroorzaakt, geheel buiten de grenzen van het meetbare vallen.

II. Historisch Overzicht.

a. Stelsels van twee Componenten.

1. Water en Aethylalcohol.
2. Aethylalcohol en Amylalcohol.

Daar de componenten in deze twee stelsels, bij gewone temperatuur onderling in iedere verhouding mengbaar zijn, kunnen geen oplosbaarheidsbepalingen in deze stelsels verricht worden. Wanneer dus, zooals in dit geheele hoofdstuk, het optreden van een of meer vaste phasen of van eene dampphase buiten beschouwing

1) Compt. rend. *119*. 512 (1894).
2) Z. Phys. Chem. *24*. 617 (1898).
3) Proefschrift 1898, Amsterdam.

blijft, valt over deze beide binaire stelsels verder niets meer te vermelden.

3. Amylalcohol en water.

In de literatuur komen slechts weinig opgaven over de wederzijdsche oplosbaarheid van amylalcohol en water voor. Bovendien schijnen enkele hiervan op onzuiveren amylalcohol betrekking te hebben, daar de onderlinge afwijkingen te groot zijn, om aan de analysefouten te kunnen worden toegeschreven, en zij m. i. niet verklaard kunnen worden uit de mogelijke verschillen in concentratie van den optisch-actieven amylalcohol, die in den gebruikten amylalcohol aanwezig was (zie blz. 10). De opgaven, die ik in de literatuur vermeld vond, heb ik zoo noodig in gewichtsprocenten omgerekend en laat die hier volgen.

De oudste opgave is van WITTSTEIN. [1]) Hij vond voor de samenstelling der verzadigde oplossingen:

bij 16,5° : 2,5 % en 92,0 % amylalcohol.

BALBIANO [2]) geeft voor de oplosbaarheid van (inactieven) amylalcohol in water aan:

bij 13—14° : 2,0 %.

ALEXEJEW [3]) vermeldt, dat bij stijgende temperatuur de oplosbaarheid van amylalcohol in water eerst afneemt om daarna weer toe te nemen, en dat de oplosbaarheid van water in amylalcohol bij stijgende temperatuur voortdurend toeneemt. Hij geeft echter geen getallenwaarden hiervoor op, maar wel (tien jaren later) eene graphische voorstelling. [4]) Het is waarschijnlijk uit deze grafische voorstelling, dat bijv. A. SEIDEL [5]) de volgende getallen opgeeft als de Alexejewsche waarden voor de wederzijdsche oplosbaarheid der beide stoffen:

---

1) Jahresber. 1862. 408;
2) Ber. d. d. Ch. Ges. *9*. 1437. (1876);
3) Ber. d d. Ch. Ges. *9*. 1442. (1876);
4) Ann. d. Phys. u. Chem. *28*, 315. (1886);
5) Solubilities of inorganic & organic substances. 1907, blz. 11.

bij	0°	8 %	en	97 % amylalcohol;
	20°	6 „		94 „ „
	40°	4 „		90 „ „
	60°	2 „		87 „ „
	80°	1,5 „		83 „ „
	100°	2,0 „		80 „ „
	120°	4,0 „		77 „ „
	140°	7,0 „		73 „ „
	150°	9,0 „		72 „ „

J. VERSCHAFFELT [1]) heeft de oplosbaarheid van water in amylalcohol bepaald, en geeft als samenstelling der verzadigde oplossingen op:

bij	6°	91,28 % amylalcohol;
	15°	90,86 „ „
	25°	90,33 „ „
	32°	90,00 „ „
	36°	89,80 „ „

Verder hebben wij nog de opgaven van W. HERZ, [2]) die vond, dat de oplosbaarheid was:

bij 22° 2,61 % en 97,35 % amylalcohol,

en die van MUELLER en ABEGG, [3]) welke vonden:

bij 25° 2,52 % en 90,21 % amylalcohol;

en bij — 0°,83 3,86 %.

De temperatuur van — 0°,83 zou tevens het vriespunt van de verzadigde waterige oplossing zijn.

Over de methoden, die door deze verschillende experimentatoren gebruikt werden, het volgende:

WITTSTEIN en BALBIANO vermelden alleen, dat 1 deel van de eene vloeistof oplost in een zeker aantal deelen van de andere vloeistof.

---

1) Z. Phys. Chem. *15*. 439 (1894).
2) Ber. d. d. Ch. Ges. *31*, 2669 (1898).
3) Z. Phys. Chem. *57*. 521. (1907).

Zij schijnen dus eene afgewogen hoeveelheid van de eene vloeistof te hebben samengebracht met eene aangroeiende hoeveelheid van de andere en zoo bepaald te hebben, de hoeveelheid van de laatste, die noodig was om de eerste op te lossen.

ALEXEJEW bracht bij zijne verschillende proeven over de wederzijdsche oplosbaarheid van vloeistoffen, afgewogen hoeveelheden der stoffen bij elkaar, en bepaalde de temperatuur, waarbij deze vloeistoffen eene verzadigde oplossing vormden.

Ditzelfde principe werd ook door VERSCHAFFELT toegepast.

HERZ bracht bij 1000 c. c. van het zich in eene langhalzige kolf bevindende oplosmiddel eene bekende hoeveelheid van de op te lossen vloeistof. Hij deed dit door uit eene afgewogen hoeveelheid van deze laatste eene zekere overmaat te doen toevloeien, door middel van een kraan, die kleine en steeds gelijke druppels gaf. Deze overmaat liet zich in den nauwen hals van de flesch gemakkelijk ten naastenbij aflezen. Bij eene tweede proef, was die overmaat al kleiner, en na eenige proeven, kon hij het zoo ver brengen, dat één druppel de geheele overmaat uitmaakte, waarvan dan nog het gewicht was te bepalen.

Het is mij niet geheel duidelijk, hoe hij deze proef uitvoerde voor het geval, dat de op te lossen vloeistof zwaarder was, dan 't oplosmiddel.

MUELLER en ABEGG hebben eene tabel samengesteld, waarin het verband tusschen soortelijk gewicht en hoeveelheid water per Liter mengsel voor de amylalcoholrijke phase wordt weergegeven. Zij konden dus met behulp van deze tabel uit het soortelijk gewicht der verzadigde oplossing de oplosbaarheid van water in amylalcohol graphisch extrapoleeren. Op dezelfde manier hebben ze waarschijnlijk de oplosbaarheid van amylalcohol in water bij 25° bepaald. De concentratie der bij 't vriespunt verzadigde oplossing berekenden ze uit de vriespuntsverlaging.

b. Stelsel der drie Componenten.

Amylalcohol, Aethylalcohol en Water.

DUCLAUX [1]) is de eerste geweest, die het gedrag van mengsels van deze drie vloeistoffen bestudeerd heeft. Daar hij echter nog geen goeden theoretischen leiddraad voor zijne beschouwingen had, zijn zijne onderzoekingen beperkt gebleven tot mengsels, die zich in de buurt der kritische oplossingen bevinden. De plotselinge scheiding in twee lagen van ongeveer gelijke grootte, welke bij die oplossingen kan optreden, schijnt hem dan ook het meest gefrappeerd te hebben. Zoo vermeldt hij, dat 15 c. c. amylalcohol, 40 c. c. alcohol van 50° [2]) en 12,9 c. c. water, bij 20° een helder mengsel geven, „mais l'édifice moléculaire ainsi obtenu est instable et peut être détruit par les causes les plus faibles".

Als oorzaken, welke scheiding in twee lagen van 28 en 40 c. c. bewerkstelligen, vermeldt hij: 1°. eene temperatuursverlaging van 1/10°; 2°. toevoeging van een druppel water; 3°. toevoeging van een druppel amylalcohol, 4°. toevoeging van een klein kristalletje keukenzout; 5°. wat chloroformdamp, die op de oppervlakte gegoten wordt.

Dat een druppel water scheiding veroorzaakt, vindt hij niet verrassend; maar wel het feit, dat het resultaat hetzelfde is bij toevoeging van een druppel amylalcohol; hij vervolgt dan:

„On peut dire que le liquide précipite à la fois par les deux réactifs, identiques pourtant à ceux qui y existent déjà".

En even verder: „L'analogie est frappante avec les phénomènes curieux si bien étudiés par M. STAS, où l'on voit une liqueur limpide, bien que renfermant du sel marin et du nitrate d'argent, se troubler par l'addition de l'un quelconque de ces sels; mais, pour compléter la ressemblance, il faut montrer que le trouble

---

1) Ann. Chim. Phys. [5] 7, 264 (1876).

2) 50° geeft hier de sterkte van den alcohol aan in alcoholmetergraden. Het aantal graden komt met 't aantal volumeprocenten overeen.

survenant dans des mélanges divers d'eau, d'alcool ordinaire et d'alcool amylique donne naissance à de nouveaux mélanges ayant toujours à peu près la même composition. Je dis à peu près, car il est évidemment impossible de demander à ces phénomènes où sont en jeu des affinités si faibles, la même régularité de manifestation que dans les actions chimiques puissantes, se traduisant par le dépôt du chlorure d'argent; mais il n'est pas douteux que ces faits ne soient de même ordre".

Om nu de gelijkheid in samenstelling der lagen, verkregen door splitsing van verschillende ternaire mengsels aan te toonen, analyseert hij ze op de volgende wijze:

Alcohol van 5° sterkte heeft eene bepaalde oppervlaktespanning, te meten uit het druppelgetal; doet men bij dezen alcohol een bepaald volume amylalcohol en zooveel water, dat het soortelijk gewicht hetzelfde blijft, dan blijkt de oppervlaktespanning te zijn veranderd en wel stijgt het druppelgetal sterk met eene toenemende hoeveelheid amylalcohol. Nu heeft hij hiervan een tabel voor 20° opgesteld, en kon met behulp van deze gegevens, door een onbekend mengsel tot op het soortelijk gewicht van 5° te verdunnen en het druppelgetal te bepalen, de samenstelling van dit onbekende mengsel afleiden.

Aldus heeft hij eenige bepalingen verricht bij de temperatuur van 20°, waarbij de twee vloeistoflagen werden verkregen door bij amylalcohol-alcoholmengsels van wisselende sterkte zooveel water te voegen, als noodig was, om juist een heterogeen worden van het vloeistoffenmengsel te veroorzaken. Hij geeft echter het gehalte aan amylalcohol en alcohol der lagen op in volumeprocenten, en voegt er aan toe, dat het water wordt gevonden uit het verschil met 100. Dit is echter niet geheel juist, want bij mengsels van amylalcohol, alcohol en water, mag men de contractie evenmin verwaarloozen, als bij mengsels van alcohol en water alleen.

Ik heb daarom de samenstelling van de lagen niet in gewichtsprocenten omgerekend.

DUCLAUX geeft zijne waarnemingen als volgt op:

Alcohol amyl.	Alcohol aethyl.	Water.	Verhouding: vol. bovenl. / vol. onderl.	Aethylalcohol. in bovenl.	Aethylalcohol. in onderl.	Amylalcohol. in bovenl.	Amylalcohol. in onderl.
100 cc.	100 cc.	125 cc.	5,8	33 vol. %	14,8 vol. %	30,6 vol. %	33 vol. %
100 „	110 „	152 „	2,5	33,8 „ „	15,6 „ „	30,3 „ „	30,9 „ „
100 „	133 „	220 „	0,67	30,6 „ „	15,2 „ „	29 „ „	29,2 „ „
100 „	150 „	260 „	0,40	31,0 „ „	14,4 „ „	29 „ „	29 „ „
100 „	166 „	292 „	0,18	33,0 „ „	14,8 „ „	„ „ „	„ „ „
100 „	200 „	400 „	0,11	35,0 „ „	12,0 „ „	26 „ „	28 „ „

De samenstelling van de complexen, waarvan hij telkens uitging, is uit de eerste drie kolommen in gewichtsprocenten te berekenen. Nemen we hiertoe als soortelijke gewichten der componenten aan: Amylalcohol: 0,81; aethylalcohol 0,79 en water: 1, dan wordt de samenstelling van de verschillende mengsels als volgt:

No.	1	2	3	4	5	6
% amylalc.	28,4	25,3	19,9	17,6	16,1	12,7
% aethylalc.	27,7	27,2	25,9	25,8	26,0	24,7
% water	43,9	47,5	54,2	56,6	57,9	62,6

De samenstelling van deze mengsels kunnen wij nu in een gelijkzijdigen driehoek uitzetten (fig. 4, punt 1 tot 6). De manier, waarop DUCLAUX deze complexen verkreeg, geeft aan, dat, volgens onze tegenwoordige interpretatie, de samenstelling van alle complexen, bij 20° juist in het heterogene gebied moet liggen. De binodale lijn van die temperatuur ligt dus in de onmiddellijke nabijheid van al deze complexen. Zooals wij reeds vroeger gezien hebben, moet ieder complex, welks samenstelling aangegeven wordt door een punt van het heterogene gebied, zich splitsen volgens de conjugatielijn, die door dat punt gaat. De vloeistoflagen, die

uit twee verschillende complexen ontstaan, zullen dus alleen gelijk van samenstelling zijn, als die complexen toevallig weergegeven worden, door twee punten van dezelfde conjugatielijn. Dat de door DUCLAUX verkregen boven- en onderlagen in 't algemeen onderling slechts weinig in samenstelling verschilden, wijst er dus op, dat de verschillende complexen, alle gelegen hebben op eenige conjugatielijnen, die zich in elkaars onmiddellijke nabijheid bevonden. Daar tevens de binodale lijn zeer dicht bij de punten moet liggen, die de samenstelling van de complexen aangeven, volgt alreeds uit deze bepalingen, dat de binodale lijn in het kritische punt eene afplatting moet vertoonen. Dit wordt ook door mijne, later te vermelden bepalingen bevestigd. De verhouding van de hoeveelheden der ontstane boven- en onderlagen uit ieder complex, wordt bepaald door de ligging van de punten op de conjugatielijn, en wel volgens den meergenoemden regel, zoodanig, dat de hoeveelheden der ontstane phasen omgekeerd evenredig zijn met de verhouding der stukken, waarin de conjugatielijn verdeeld wordt. We zien dus uit de figuur, dat bij de oplossing 1 de hoeveelheid van de bovenlaag het grootst moet zijn, en bij 6 die der onderlaag, terwijl de tusschenliggende punten den geleidelijken overgang zullen vormen.

Verder heeft DUCLAUX nog den invloed der temperatuur nagegaan op de hoeveelheid water, noodig, om de scheiding van een mengsel van 3 deelen amylalcohol en 4 deelen alcohol te bewerkstelligen, en geeft hij hiervoor de volgende tabel:

Alcohol amyl.	Alcohol aethyl.	Water.	Ontm. temp.	Vol. bovenl. / Vol. onderl.	Amylalcohol. in bovenl.	Amylalcohol. in onderl.
100 cc.	133 cc.	246 cc.	30°	0,44	29,3 vol.%	16,1 vol.%
100	133	219	20°	0,67	30,6	15,2
100	133	191	10°	1,2	31,3	14,2
100	133	164	0	1,5	31,6	13,5
100	133	133	—14	1,8	34,4	10,3

Ten slotte geeft hij nog op, dat een mengsel van 20 c. c. amylalcohol en 25 c. c. alcohol van 50° bij — 15° troebel wordt. Voegt men bij dit mengsel 15 c. c. water, dan ligt de ontmengingstemp. bij + 30° en binnen deze grenzen is de verhooging van de „kritische temperatuur" (lees: mengtemperatuur) ongeveer evenredig met de vermeerdering van het water.

Deze mengsels beveelt hij aan voor thermometers, en in 't bijzonder voor minimumthermometers; is nl. door afkoeling eenmaal eene splitsing in twee lagen opgetreden, dan zal bij verhooging van temperatuur, mits de vloeistof niet door elkaar geschud wordt, de lichtere vloeistoflaag boven blijven drijven. Voor eene scherpere aflezing voegde hij nog wat carmyn toe, dat in de onderlaag beter oplost dan in de bovenlaag.

Behalve deze bepalingen heb ik in de literatuur alleen vermeld kunnen vinden die van H. PFEIFFER; [1]) deze toonde aan, dat 20 c. c. amylalcohol, 20 c. c. aethylalcohol en 32,9 c.c. water twee vloeistoflagen vormden, die zich bij 39°,80 mengden. Hij onderzocht welke verandering deze mengtemperatuur onderging, door inplaats van water verschillende zoutoplossingen te nemen. Ook heeft hij ten slotte de oplosbaarheid bepaald van amylalcohol in enkele alcohol-watermengsels. Hiertoe bracht hij in een bekerglas een bepaald aantal c. c. amylalcohol en eene bepaalde hoeveelheid alcohol, en liet uit een buret water toevloeien tot het mengsel juist troebel begon te worden.

De door hem gevonden waarden heb ik in gewichtsprocenten omgerekend en verkreeg aldus de volgende getallen:

---

1) Z. Phys. Chem. *9*. 444 (1892).

Temperatuur 9°,10.

% Amylalcohol.	% alcohol.	% water.
30,4	29,7	39,9
13,9	27,1	59,0
8,75	25,6	65,65
6,2	24,2	69,6
4,4	21,4	74,2

Temperatuur 19°,20.

29,4	28,6	42,0
13,6	26,5	59,9
8,5	24,9	66,6
5,95	23,2	70,85
4,25	20,7	75,05

Temperatuur 13°,30.

29,85	29,1	41,05
51,6	25,2	23,2
62,05	20,2	17,75
68,6	16,7	14,7
73,15	14,3	12,55

Temperatuur 17°,40.

29,45	28,7	41,85
51,3	25,05	23,65
61,8	20,1	18,1
68,6	16,7	14,7
73,15	14,3	12,55

Deze verschillende reeksen geven telkens een stuk van de binodale lijn voor de betreffende temperatuur, maar de ligging van de geconjugeerde punten blijkt uit deze bepalingen niet.

Eindelijk zijn nog eenige onderzoekingen over het mengsel amylalcohol, alcohol en water verricht door Dr. M. GRESHOFF.

Hij had nl. waargenomen, [1]) dat een mengsel van gelijke volumina amylalcohol, alcohol en water met succes kon worden gebruikt voor 't uitschudden van kunstmatige kleurstoffen uit geconfijt fruit e. d.

Hierbij was gebleken, dat een dergelijk mengsel van gelijke volumina der drie vloeistoffen zeer gevoelig was voor temperatuursinvloeden, zoodat kleine temperatuurswisselingen het ontstaan of verdwijnen van twee vloeistoflagen ten gevolge konden hebben. Daarom werden enkele bepalingen verricht, om deze verschijnselen eenigszins nader te leeren kennen. De hierbij verkregen resultaten, die door den heer GRESHOFF niet verder zijn gepubliceerd, zijn door hem welwillend te mijner beschikking gesteld en laat ik hier volgen:

De soortelijke gewichten der gebruikte vloeistoffen waren bij 17°:

aethylalcohol: 0,812
amylalcohol: 0,822
water: 0,9995

Van verschillende mengsels van ongeveer gelijke volumina dezer drie vloeistoffen werd bepaald de temperatuur, waarbij 't mengsel volkomen helder werd, en 't soortelijk gewicht bij die temperatuur. Tevens werd de grootte en 't soortelijk gewicht der uitgescheiden lagen bij eene bepaalde lagere temperatuur opgenomen.

Zoo werden de volgende getallen verkregen:

Mengsel		No. 1	No. 2	No. 3.
soort. gew.		0,903^5	0,903	0,903^5
mengtemp.		17°	20°	15°
afgekoeld tot t°		5°	8°	5°
volume onderlaag	bij t°	40%	38,2%	37,7%
volume bovenlaag	bij t°	60%	61,8%	62,3%
soort. gew. onderlaag	bij t°	0,952	0,953^5	0,953
soort. gew. bovenlaag	bij t°	0,872	0,874^5	0,880

[1]) Pharm. Weekbl. *44*. 909 (1905).

Verder werd 't volgende mengsel gemaakt:

50 c. c. aethylalcohol;	soort. gew.	0,798	(15°)
50 c. c. amylalcohol;	„ „	0,823	(15°)
50 c. c. water;	„ „	1,00	(15°)

Dit mengsel had een volume van 144,5 c. c. en een soort. gew. van 0,889. Bij 270 c. c. van dit vocht werden 30 c. c. water gevoegd. Het nu verkregen mengsel gaf de volgende getallen:

soort. gew.		0,902	
mengtemp.		17°	
afgekoeld tot t°		15°	8°
volume bovenlaag	bij t°	17,7%	31,3%
soort. gew. bovenlaag	bij t°	0,893	0,885

Bij de tusschenliggende temperaturen lagen de verschillende waarden tusschen de genoemde in. Daar 't volume van de bovenlaag vrij sterk met de temperatuur varieert, was het zelfs mogelijk een dergelijk mengsel als thermometer te gebruiken, waarbij uit de grootte der bovenlaag de temperatuur afgeleid werd. Naast de buis was hiertoe eene empirische verdeeling aangebracht, waarmee men onmiddellijk de temperatuur kon aflezen.

III. Eigen Onderzoekingen.

Zooals men uit het historisch overzicht heeft kunnen zien, heeft een eenigermate systematisch onderzoek over de mengbaarheid van deze stoffen tot nog toe niet voldoende plaats gehad. Het kwam mij daarom gerechtvaardigd voor om dit ter hand te nemen.

De methode, die ik hier gevolgd heb bij de bepaling van de samenstelling van eene verzadigde vloeistof, die met eene andere verzadigde vloeistof in evenwicht kan zijn, is de zoogenaamde synthetische methode, welke reeds door ALEXEJEW [1]) voor binaire

[1]) Ann. der Phys. und. Chem. *28*, 306 (1886).

mengsels is aangegeven en door SCHREINEMAKERS [1]) voor ternaire mengsels is uitgewerkt.

Bij deze methode bepaalt men de temperatuur, waarbij de afgewogen stoffen eene verzadigde oplossing vormen. Deze methode staat naast de analytische, waarbij men eene oplossing, die bij eene bepaalde temperatuur verzadigd is, analyseert. De synthetische methode leert ons, bij een ternair stelsel, slechts de samenstelling van ééne oplossing kennen; die der geconjugeerde vloeistof blijft onbekend; om de samenstelling van twee met elkaar geconjugeerde oplossingen te vinden, moet men de analytische methode toepassen, waarbij dus twee vloeistoflagen, die met elkaar in evenwicht zijn, geanalyseerd worden.

Bij toepassing der synthetische methode werd een glazen buisje van ongeveer 5 c.m. lengte en 5 c. c. inhoud, dat aan het open einde eenigszins capillair was uitgetrokken, gewogen. Daarna werd er door een tot een capillair uitgetrokken trechtertje een hoeveelheid vloeistof ingebracht en weer gewogen, ten slotte werd de tweede vloeistof [2]) toegevoegd, nog eens gewogen en 't buisje snel dichtgesmolten.

De hoeveelheden werden zoo gekozen, dat het buisje, na 't dichtsmelten ongeveer voor drie kwart met vloeistof gevuld was. Dit is vooral van belang voor die complexen, waarvan verwacht werd, dat de mengtemperatuur aanzienlijk boven de kamertemperatuur zou liggen. Is nl. in dat geval de niet gevulde ruimte in het buisje betrekkelijk groot, dan zal, door het zich vormen van belangrijke hoeveelheden damp in die ruimte, de samenstelling van de vloeistof zoodanig gewijzigd kunnen worden, dat de gevonden mengtemperatuur te veel van de ware afwijkt. Is echter daarentegen te veel vloeistof in het buisje, dan zou door de groote

---

1) Zeitschr. f. Phys. Chem. *27*, 97 (1898).

2) Hierbij valt op te merken, dat bij 't ternaire stelsel één van de beide vloeistoffen bestond uit een alcohol-watermengsel van bekende sterkte. De andere vloeistof was steeds abs. amylalcohol.

uitzettingscoëfficiënt van de alcoholische vloeistof het volume hiervan zoo sterk kunnen toenemen, dat het buisje geen ruimte genoeg bood, en dus noodzakelijk zou moeten springen.

Van het zoo verkregen mengsel, waarvan nu de procentische samenstelling bekend was, behoefde dus alleen nog de verzadigingstemperatuur bepaald te worden. Hierbij bleken zich de beide volgende mogelijkheden te kunnen voordoen, nl.: 1^0. bij een verzadigd mengsel geeft temperatuursverlaging, oververzadiging en dus splitsing in twee vloeistoflagen, en 2^0. bij een verzadigd mengsel heeft temperatuursverhooging een heterogeen worden ten gevolge. Als het tweede geval optrad, bleek er bij voortgezette verwarming steeds weer eene temperatuur te zijn, waarbij het mengsel weer juist verzadigd was. Bij deze temperatuur hebben wij dus opnieuw 't eerste geval en hieruit volgt, dat voor die complexen, waarvoor twee temperaturen zijn opgegeven, de heterogene mengsels binnen die temperatuursgrenzen liggen. Waar slechts één temperatuur is opgegeven, was de splitsing van het verzadigde mengsel het gevolg van afkoeling.

Om nu de verzadigingstemperatuur te bepalen werd het buisje, bevestigd aan een ijzerdraad, in een groot bekerglas met water gebracht. Het kon nu gemakkelijk in de vloeistof doorgeschud worden en diende zoo tevens als roerder voor het bad. De temperatuur werd afgelezen met een thermometer, die in 't water geplaatst was. Nu werd het water verwarmd of afgekoeld, totdat de troebele vloeistof in het buisje helder werd, of omgekeerd. Daarna werd deze temperatuur zoo scherp mogelijk vastgesteld door het water zeer langzaam te verwarmen of af te koelen, en zoowel de temperatuur waar te nemen, waarbij de homogene vloeistof heterogeen werd, als die, waarbij de heterogene vloeistof homogeen werd. Deze temperaturen vallen natuurlijk in werkelijkheid samen, en ik kon in de meeste gevallen het verschil ook tot $^1/_{10}$ graad of minder beperken. De gemiddelde temperatuur werd

dan steeds als verzadigingstemperatuur aangenomen en is alleen in de volgende tabellen vermeld. Vooral in de buurt der kritische oplossingen is de overgang zeer scherp. Bij de oplossingen, waarbij de temperatuursverandering slechts eene zeer geringe afscheiding eener boven- of onderlaag ten gevolge heeft, moest ik mij soms tevredenstellen met de temperatuur tot op 1° nauwkeurig te benaderen.

Werd de mengingstemperatuur boven 90° verwacht, dan werd in plaats van water, glycerine in 't bekerglas gebracht, terwijl ik dan tevens de buisjes meestal van moeilijk smeltbaar glas nam, omdat bij eenige proeven boven 100°, waarbij ik dat niet had gedaan, bleek, dat het glas sterk werd aangetast, zoodat eene constante mengtemperatuur niet was te verkrijgen; gedurende de proef steeg deze voortdurend, door het steeds in oplossing gaan van bestanddeelen uit 't glas. [1]) Jénaglas bleek veel minder te worden aangetast, zoodat hiermee gewoonlijk voldoend nauwkeurige cijfers konden worden verkregen.

De nauwkeurigheid van deze synthetische methode hangt verder af van het verschil der brekingsindices van de beide vloeistofphasen. [2]) Bij mijne onderzoekingen, waarbij deze methode werd toegepast, was dit verschil steeds groot, zoodat bij 't heterogeen worden der vloeistof, deze meestal direct geheel ondoorzichtig werd.

a. Stelsel der twee Componenten.

Amylalcohol en Water.

De op bovenbeschreven wijze gevonden waarden voor mengsels van amylalcohol en water, zijn in de volgende tabel weergegeven.

---

[1]) In het vierde hoofdstuk zal ik er nog eens op wijzen hoe betrekkelijk geringe hoeveelheden eener vreemde stof, betrekkelijk grooten invloed op de mengtemperatuur kunnen hebben.

[2]) Rothmund. Zeitschr. f. phys. chem. *26*, 433 (1898).

Tabel II.

Wederzijdsche oplosbaarheid van amylalcohol en water bij verschillende temperaturen.

% amylalcohol	2,23		2,31		2,43
temperatuur	36° en 58°		29° en 72°		23° en 81°
% amylalcohol	2,55	2,60	2,72		2,78
temperatuur	18° en 87°	16,5° en 91°	15° en 95°		14° en 98°
% amylalcohol	3,38	3,96		4,95	5,44
temperatuur	7° en 112°	—0°,5 en 126°		140°	145°
% amylalcohol	5,87	8,68	9,68	14,48	19,27
temperatuur	148°,5	167°	171,2	182°,5	186°,0
% amylalcohol	25,02	36,61	39,93	44,11	49,85
temperatuur	186°,5	187°,5	187°,4	186°,5	185°,2
% amylalcohol	56,36	62,76	70,92	75,93	80,18
temperatuur	181°,3	174°,0	157°,3	141°,6	122°,3
% amylalcohol	84,04	87,39	89,82	90,69	
temperatuur	97°,3	69°,5	34°	15°,5.	

Het verband tusschen de samenstelling der verzadigde oplossing en de temperatuur is in eene graphische voorstelling (fig. 5) weergegeven door op de abscis het amylalcoholgehalte en op de ordinaat de temperatuur uit te zetten. Men verkrijgt zoo een kromme L_w K L_{am}, bestaande uit twee takken, waarvan de eene L_w K aangeeft de oplosbaarheid van amylalcohol in water, de andere L_{am} K, die van water in amylalcohol bij verschillende temperaturen.

Deze beide takken gaan bij de temperatuur van 187°,5 geleidelijk in elkaar over.

Daar de beide verzadigde vloeistoffen, die bij eene bepaalde temperatuur kunnen bestaan, tevens met elkaar in evenwicht of

geconjugeerd zijn, vindt men de samenstelling van de twee geconjugeerde oplossingen bij die temperatuur, door in het overeenkomstige punt van de temperatuuras eene loodlijn op te richten; de beide snijpunten met de kromme geven dan de concentraties der beide oplossingen aan.

Bij de temperatuur van 178°,5, die met het hoogste punt van de kromme overeenstemt, vallen dus deze beide snijpunten samen. De beide met elkaar in evenwicht zijnde vloeistoffen worden dus daar aan elkaar gelijk. Deze temperatuur noemt men daarom de kritische mengtemperatuur van het binaire stelsel, terwijl de samenstelling van de kritische oplossing, aangegeven door het raakpunt K, de kritische samenstelling genoemd wordt. Boven deze kritische temperatuur zijn amylalcohol en water in iedere verhouding mengbaar.

Omdat de oplosbaarheidslijn bij de kritische temperatuur over een betrekkelijk groot gehalteverschil bijna evenwijdig met de abscis loopt, kunnen we de concentratie bij het hoogste punt niet scherp vaststellen, zonder hiervoor een hulpmiddel te gebruiken. OSTWALD [1]) beveelt hiervoor aan, om de bij iedere temperatuur behoorende gemiddelde gehaltes door een lijn te verbinden, en deze (kromme) lijn te verlengen, tot ze de oplosbaarheidskromme snijdt. Passen we dit middel toe, dan vinden we voor de kritische concentratie $\pm$ 33 % amylalcohol.

Zooals reeds in het historische overzicht is vermeld, vonden MUELLER en ABEGG, [2]) dat de met amylalcohol verzadigde waterige oplossing een vriespunt van — 0°,83 heeft. Bij deze temperatuur hebben wij dus een quadrupel punt (quadrupel omdat hier 4 phasen, t. w. ijs, 2 vloeibare phasen en damp met elkaar in evenwicht kunnen zijn). Bij deze temperatuur eindigen dus de stabiele gedeelten van de beide takken der oplosbaarheidslijn, terwijl van

[1]) Allgem. Chem. 2e Aufl. II² I, blz. 674.
[2]) l. c.

deze eindpunten de lijnen uitgaan, die de samenstelling aangeven van de bij verschillende temperaturen met ijs in evenwicht zijnde oplossingen.

Noemen wij deze beide eindpunten L_w en L_{am}, dan geeft de lijn, die van L_w naar het punt 0° van de temperatuuras gaat, de vriespunten aan van waterige amylalcoholoplossingen. De lijn, gaande van L_{am} naar lagere temperaturen, geeft de evenwichten aan tusschen ijs en de amylalcoholrijke oplossingen. Indien er geen hydraten van amylalcohol en water bestaan, loopt deze lijn ononderbroken van L_{am} tot het punt e, het eutectische punt, dat een nieuw quadrupel punt is, waar behalve damp, naast elkaar kunnen bestaan ijs, vaste amylalcohol en oplossing. De lijn gaande van S, het smeltpunt van amylalcohol (volgens OLZEWSKI [1]) is dit = — 134°, volgens CARRARA en COPPADORA [2]) is het = — 117°,2) naar het punt e, geeft de evenwichten aan tusschen vasten amylalcohol en oplossing, of wat hetzelfde is, de vriespuntsverlaging, welke amylalcohol door het oplossen van ijs ondergaat; e ligt dus nog beneden — 134°, resp. — 117°,2. Oudere bepalingen van het smeltpunt van amylalcohol, zooals die van APJOHN [3]) en PIERRE [4]) waren waarschijnlijk verricht met waterhoudenden amylalcohol, waarbij op 't oogenblik, dat de lijn L_{am} e, door de temperatuurlijn gesneden werd, ijs begon uit te kristalliseeren.

Ik heb mijne onderzoekingen niet meer tot het bepalen van deze lijnen uitgestrekt.

b. Stelsel der drie Componenten.

Amylalcohol, Aethylalcohol en Water.

Om in dit stelsel de samenstelling der verschillende verzadigde oplossingen te leeren kennen, werd de amylalcohol in plaats van

---

1) Monatshefte f. Chem. *5*, 128 (1884).
2) Gaz. Chim. ital. *33*, I, 329 (1903).
3) — 21°. Phil. Mag. J. *17*, 86.
4) — 23°. Jahresber. d. Ch. *1847*, *1848*, 60, 66.

met water, samengebracht met wisselende hoeveelheden van verschillende wateralcoholmengsels van bekende sterkte. Het alcoholgehalte van deze mengsels was uit het s. g. bij 15°,5 berekend door middel van de tabellen van HEHNER. [1]) Voor ieder wateralcoholmengsel verkreeg ik dus een reeks gegevens, welke ik hier laat volgen.

Tabel III.

Oplosbaarheid van amylalcohol in water-alcoholmengsels van verschillende sterkte bij verschillende temperaturen.

Reeks I: 0 % alcohol.

Zie: Tabel II.

Reeks II: 5,21 % alcohol.

% amylalcohol	2,53		2,61		2,81
temperatuur	± 31° en ± 57°		± 26° en 61°		± 18° en 73,5°
% amylalcohol	2,95		3,43		3,93
temperatuur	11°,5 en 78°		4° en 92°,5		— 4° en 103°
% amylalcohol	5,33	6,74	9,95	16,20	20,65
temperatuur	121°	132°,6	147°,9	161°,1	165°,5
% amylalcohol	29,85	35,12	43,64	51,27	54,31
temperatuur	170°,4	172°,2	174°,1	173°,1	171°,9
% amylalcohol	60,54	70,71	75,46	80,03	
temperatuur	166°,5	148°,5	134°,1	113°,5.	

Reeks III: 10,65 % alcohol.

% amylalcohol	2,86	2,96	3,21
temperatuur	± 20° en ± 41°	± 8° en ± 51°	± 0° en ± 60°

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. *19*. 485 (1880).

% amylalcohol	5,10	7,64	9,95	14,59	21,69	30,03
temperatuur	89°,5	107°,9	118°,2	131°,3	142°,6	151°,3
% amylalcohol	39,15	48,51	53,91	60,63	69,80	75,43
temperatuur	157°,4	160°,8	159°,7	154°,6	139°,7	122°,8.

Reeks IV: 15,10 % alcohol.

% amylalcohol	3,03	3,15	3,59	7,14	9,99
temperatuur	± 0° en ± 27°	± 37°,5	± 44°,5	77°,9	92°,4
% amylalcohol	14,79	20,74	25,05*	29,83	39,47
temperatuur	108°,0	120°,6	127°,9	134°,8	145°,1
% amylalcohol	43,64	49,01	55,60	61,05	65,91
temperatuur	147°,9	149°,6	148°,9	144°,5	138°,2
% amylalcohol	70,74	74,83	81,97	84,12	87,66
temperatuur	128°,3	115°,8	± 83°	± 67°	± 29°,5.

Reeks V: 20,0 % alcohol.

% amylalcohol	3,78	5,09	10,36	14,84	19,64	23,63*
temperatuur	19°,2	30°,6	60°,4	77°,9	92°,5	102°,1
% amylalcohol	30,10	34,02	39,79	42,22	49,98	
temperatuur	115°,8	122°,0	129°,2	131°,5	135°,8	
% amylalcohol	54,63	63,96	65,88	70,60	75,66	
temperatuur	135°,9	128°,6	126°,1	116°,2	100°,7.	

Reeks VI: 24,46 % alcohol.

% amylalcohol	4,33	7,96	12,17	16,36	20,52*	23,82*
temperatuur	4°,4	23°,1	39°,5	55°,4	69°,4	80°,3
% amylalcohol	29,65	39,52	42,68	52,83	55,41	
temperatuur	96°,2	113°,6	116°,7	123°,5	123°,4	
% amylalcohol	64,54	69,24	76,35	81,83	86,13	
temperatuur	116°,5	108°,4	± 89°,5	± 61°	± 20°,5.	

Reeks VII: 28,60 % alcohol.

% amylalcohol	8,48	13,27	17,57	21,71
temperatuur	6°,0	20°,8	34°,1	48°,8
% amylalcohol	26,77	31,40	35,10	40,80
temperatuur	66°,9	80°,9	89°,9	100°,4
% amylalcohol	44,01	49,57	54,32	61,74
temperatuur	104°,8	109°,4	111°,3	107°,6
% amylalcohol	69,38	78,36	82,68	85,05
temperatuur	97°,7	± 71°,5	± 40°,5	± 17°.

Reeks VIII: 33,55 % alcohol.

% amylalcohol	15,44	21,52	24,65	30,69	34,07
temperatuur	4°,5	20°,7	30°,6	52°,9	63°,9
% amylalcohol	40,55	40,97	45,02	51,39	55,81
temperatuur	79°,6	80°,7	87°,7	93°,4	94°,2
% amylalcohol	60,75	66,23	70,96	74,44	
temperatuur	92°,8	87°,8	77°,7	67°,8.	

Reeks IX: 38,29 % alcohol.

% amylalcohol	25,54	30,46	39,06	48,70	58,03
temperatuur	10°,6	25°,4	52°,4	71°,7	76°,9
% amylalcohol	65,73	72,84	80,04		
temperatuur	71°,2	55°,4	± 23°,5.		

Reeks X: 42,97 % alcohol.

% amylalcohol	31,02	32,90	39,35	45,37	55,92
temperatuur	6°,2	11°,1	28°,0	42°,2	55°,4
% amylalcohol	60,45	70,21	74,90	76,28	
temperatuur	55°,7	43°,1	28°,5	23°,5.	

Reeks XI: 48,03 % alcohol.

% amylalcohol	38,82	44,59	51,83	58,40
temperatuur	3°,5	14°,3	25°,0	29°,6
% amylalcohol	61,76	67,15	69,43	74,21
temperatuur	29°,4	24°,3	20°,8	8°,3.

Over de bij deze bepalingen waargenomen verschijnselen het volgende. Het veelvuldig voorkomende verschijnsel, dat bij kritische oplossingen, of bij oplossingen, wier samenstelling niet veel van die eener kritische afwijkt, eene blauwachtige opalisatie der homogene vloeistof, aan de splitsing in twee vloeistoflagen vooraf gaat, doet zich ook bij dit ternaire stelsel voor. Dit verschijnsel is het eerst door GUTHRIE [1]) voor binaire mengsels waargenomen en later door tal van onderzoekers zoowel bij binaire als bij ternaire mengsels gevonden. Waar deze opalisatieverschijnselen soms in zoo sterke mate kunnen optreden, dat de juiste splitsingstemperatuur hierdoor niet meer scherp is waar te nemen, [2]) was in het door mij onderzochte stelsel de overgang bij die mengsels juist het scherpst. De opale vloeistof bleef volkomen doorzichtig, zoodat bijvoorbeeld, zoolang de vloeistof homogeen was, de schaal van een thermometer zeer nauwkeurig door het buisje heen was waar te nemen. Op 't oogenblik, dat de splitsing ontstond, werd de vloeistof plotseling geheel ondoorzichtig. De temperatuur, waarbij de opalisatie begon, lag gewoonlijk niet meer dan 0,5° à 1° boven de ontmengingstemperatuur.

Deze opalisatie trad bij iedere reeks op, als het amylalcoholgehalte ongeveer 20—25 % was. Die bepalingen, waarbij dit verschijnsel zeer opvallend was, heb ik in de tabel met een * gemerkt.

Bij het bespreken van deze verschijnselen in zijn „Lehrbuch der Allgemeine Chemie" teekent Ostwald [3]) hierbij aan:

---

[1]) Phil. Mag [5]. *18*, 504 (1884)

[2]) Zie bijv.: MEERBURG. Proefschrift Leiden. blz. 26.

[3]) Allgem. Chem. 2e Aufl. II² I p. 683.

„Eine hiermit augenscheinlich zusammenhängende Beobachtung, die ich gelegentlich einiger Versuche bei dem kritischen Löslichkeitspunkte machte, ist der auffallende Wechsel in der Schaumbildung an dieser Stelle. Geht man von einer durch Erwärmen homogen gemachten Lösung von Isobuttersäure und Wasser (9 : 16) aus, so schäumt die Flüssigkeit beim Umschütteln wie Seifenwasser, und der Schaum hält sich lange nach dem Schütteln auf der Oberfläche. Dies wird beim weitern Abkühlen immer stärker; beim kritischen Punkte jedoch, wo die Flüssigkeit heterogen wird, hört die Schaumbildung plötzlich auf, und es ist nicht mehr möglich, auch nur durch einige Sekunden eine Schaumschicht auf der Oberfläche zu halten. Beim langsamen Erwärmen kehren die Erscheinungen wieder; sowie die Flüssigkeit homogen geworden ist, ist auch die Schaumbildung wieder da, die beim weiteren Erwärmen langsam geringer wird".

Ditzelfde verschijnsel heb ik ook waargenomen bij amylalcohol en water, en vooral bij mengsels van de beide alcoholen met water. Waar OSTWALD het evenwel laat voorkomen, alsof alleen bij de kritische mengsels, en dan nog alleen onmiddellijk boven de kritische mengtemperatuur eene sterke neiging tot schuimvorming aanwezig was, strekte zich in het door mij onderzochte stelsel het gebied, waarin de oplossingen bij doorschudden schuimden, veel verder uit. Zoo vertoonden bijvoorbeeld alle oplossingen, die met de takken KL_w van de binodale lijnen (fig. 2) overeenkomen, dus de waterrijke oplossingen, boven hunne verzadigingstemperatuur, neiging tot schuimvorming. De vloeistoffen rijk aan amylalcohol konden echter boven hunne verzadigingstemperatuur meestal niet meer tot schuimen gebracht worden. De vloeistoffen, die boven hunne mengtemperatuur schuimden, behielden deze eigenschap ook bij verdere temperatuursverhooging, zoodat bij de homogene vloeistoffen, bij temperaturen, die ver boven de verzadigingstemperatuur lagen, nog eene duidelijke, ofschoon misschien

iets minder sterke neiging tot schuimvorming aanwezig was.

Verder viel de temperatuur, waarbij neiging tot schuimvorming ontstond en verdween, niet altijd volkomen samen met de verzadigings-temperatuur, maar ze lag vaak eenige tiende graden hier beneden.

Als werkelijke verzadigingstemperatuur werd dan ook steeds aangenomen, die temperatuur, waarbij de heldere vloeistof ondoorzichtig begon te worden, of omgekeerd, en nooit die, waarbij de schuimvorming ophield of begon.

De in tabel III verkregen gegevens laten zich nu evenals bij mengsels van amylalcohol en water, in eene graphische voorstelling brengen, door op de abscis het amylalcoholgehalte, en op de ordinaat de temperatuur uit te zetten. Men verkrijgt dan voor ieder water-alcoholmengsel weer eene kromme (fig. 6), maar de snijpunten van eene lijn loodrecht op de temperatuuras, met zulk eene kromme, geven nu niet twee met elkaar geconjugeerde oplossingen aan; deze beide oplossingen hebben nl. alleen dit gemeen, dat bij beide de verhouding tusschen alcohol en water dezelfde is. Evenzoo geeft het hoogste punt van zulk eene kromme geen kritische oplossing aan,[1]) maar is dit eenvoudig de hoogste temperatuur, waarbij 't mogelijk is, onder de gegeven omstandigheden twee verschillende phasen naast elkaar in evenwicht te hebben. Men doet dus beter hier ook niet van kritische, maar alleen van maximumtemperatuur te spreken.

Om uit deze gegevens graphisch eene binodale lijn voor eene bepaalde temperatuur af te leiden, gaat men op de volgende manier te werk. Men trekt in den driehoek (fig. 7) uit de punten van de lijn W Al, die met de onderzochte water-alcoholmengsels overeenkomen, rechte lijnen naar het hoekpunt Am. Op iedere lijn bevinden zich dan de samenstellingen van alle ternaire mengsels

---

1) SCHREINEMAKERS. Zeitschr. f. Phys. Chem. 27, 121 (1898).

der overeenkomstige reeks, daar iedere reeks de mengsels bevat, die verkregen zijn door toevoeging van amylalcohol aan hetzelfde water-alcoholmengsel. De lijn VI Am bevat bijvoorbeeld alle mengsels van reeks VI. Wil men nu weten in welke punten de binodale lijn voor eene bepaalde temperatuur, bijv. 28° deze lijn snijdt, dan zoekt men in de graphische voorstelling (fig. 6) het amylalcoholgehalte van de kromme VI bij de temperatuur van 28° op. Dit bedraagt hier 9,0 % en 84,3 %. Deze waarden zet men nu op de lijn VI Am uit en heeft zoo twee punten van de binodale lijn verkregen, waarvan men het water- en alcoholgehalte verder in den driehoek kan aflezen. Op dezelfde wijze krijgt men met de overige reeksen, verschillende andere punten der binodale lijn. De kromme, die men daarna door al deze punten kan trekken, is dus de binodale kromme.

Het percentage aan alcohol en water bij een bepaald gevonden amylalcoholgehalte laat zich echter ook gemakkelijk berekenen, daar men de som van alcohol en water kent, en de verhouding, waarin ze voorkomen. Is bijv. bij de temperatuur van 28°, het amylalcoholgehalte bij het snijpunt met de kromme voor 33, 55 % alcohol gelijk aan 24 %, dan is dus het alcoholgehalte:

$$\frac{33,55}{100} \times (100-24) = 25,5\ \%.$$

en het watergehalte:

$$\frac{100-33,55}{100} \times (100-24) = 50,5\ \%.$$

Op deze wijze heb ik de verschillende punten der binodale lijnen van 0°, 15,°5 en 28° berekend en in Tabel IV genoteerd. De amylalcoholgehalten, die op de binodale lijn van 0° betrekking hebben, zijn voor 't meerendeel door graphische extrapolatie verkregen.

Tabel IV.

Binodale lijn van 0°.

% amylalcohol.	% alcohol.	% water.
3,95	0	96,05
3,7	5,0	91,3
3,2	10,3	86,5
3,0	14,6	82,4
3,1	19,4	77,5
3,7	23,5	72,8
6,4	26,8	66,8
14,0	28,8	57,2
22,0	30,0	48,0
29,0	30,5	40,5
38,0	29,8	32,2
62,5	19,9	17,6
76,5	11,3	12,2
80,5	8,4	11,1
86,0	4,0	10,0
91,1	0	8,9

Binodale lijn van 15,°5.

% amylalcohol.	% alcohol.	% water.
2,7	0	97,3
2,8	5,0	92,2
2,9	10,4	86,7
3,0	14,6	82,4
3,5	19,3	77,2
6,3	22,8	70,9
11,7	25,2	63,1
19,5	27,0	53,5
27,3	27,8	44,9
34,8	28,0	37,2
45,5	26,2	28,3
61,0	19,7	19,3

72,0	13,4	14,6
78,0	9,5	12,5
85,2	4,2	10,6
90,7	0	9,3

Binodale lijn van 28°.

% amylalcohol.	% alcohol.	% water.
2,3	0	97,7
2,6	5,1	92,3
2,8	10,4	86,8
3,0	14.6	82,4
4,8	19,1	76,1
9,0	22,2	68,8
15,7	24,1	60,2
24,0	25,5	50,5
31,5	26,2	42,3
39,5	26,0	34,5
55,5	21,4	23,1
64,5	17,0	18,5
75,2	10,7	14,1
79,0	8,0	13,0
84,3	4,5	11,2
87,7	1,9	10,4
90,2	0	9,8

Construeeren wij uit deze gegevens de drie binodale lijnen, dan valt onmiddellijk een verschil van vorm in 't oog tusschen de binodale lijn van 0° aan den eenen, en die van 15°,5 en 28° aan den anderen kant. Trekken wij nl. uit het punt L_w van den driehoek (fig. 8), aangevende de samenstelling van de waterige oplossing, welke alleen amylalcohol bevat, eene rechte lijn naar het hoekpunt Al, dan gaat deze lijn in de figuur voor 0° eerst door het heterogene gebied. Voor de beide andere temperaturen liggen deze beide lijnen geheel in het homogene gebied. Dit

beteekent dus, dat bij de toevoeging van alcohol aan eene verzadigde waterige amylalcoholoplossing bij 0°, eerst eene ontmenging (afscheiding van eene kleine amylalcoholrijke laag) zal plaats grijpen, welke laag bij voortgezette alcoholtoevoeging weer in oplossing gaat. Doen wij echter dezelfde proef bij 15°,5 of bij 28°, dan zal geene ontmenging optreden. Beide feiten heb ik ook experimenteel nog eens bevestigd.

De ligging der geconjugeerde punten is nu nog onbekend. Om deze te vinden moet men bij eene bepaalde temperatuur telkens twee vloeistoflagen met elkaar in evenwicht brengen en deze afzonderlijk analyseeren.

Daar de verschillende methoden, in de literatuur voorkomende om in mengsels van amylalcohol, alcohol en water één of twee der bestanddeelen te bepalen, bijna allen empirisch zijn en, voor zoover ze niet slechts dienen voor 't bepalen van zeer kleine hoeveelheden foezelolie, zooals die in vergiste vloeistoffen voorkomen, mij geen van alle zeer nauwkeurig toeschenen, heb ik, om de samenstelling der geconjugeerde lagen te vinden, eene indirecte methode gevolgd.

Om bijvoorbeeld de samenstelling van een willekeurige bovenlaag te leeren kennen, werd een deel hiervan in een gewogen glazen buisje gebracht en gewogen, evenals dit op blz. 45 is beschreven. Vervolgens werd nog een gewogen hoeveelheid water toegevoegd en 't buisje toegesmolten.

Van de te onderzoeken bovenlaag was alleen bekend, dat de samenstelling moest liggen op een punt van de overeenkomstige binodale lijn L_w K L_{am} (fig. 9). Nemen wij nu een willekeurig punt der binodale lijn, bijv. P, als de onbekende bovenlaag aan, dan zou deze als wij ze samenbrachten met een hoeveelheid water in dezelfde verhouding als waarin wij ze in het buisje verkregen hebben, hiermede een complex geven, dat voorgesteld wordt door een punt P′ van de lijn P W volgens den op blz. 27

gegeven regel. Nemen wij nu een ander punt der binodale lijn als te onderzoeken bovenlaag aan, dan verkrijgen wij, op dezelfde manier te werk gaande, een tweede punt in den driehoek, als samenstelling van het complex. Doen wij dit vervolgens voor alle punten der binodale lijn, dan krijgen we in den driehoek een reeks punten, die wij onderling weer kunnen verbinden, zoodat we dan een lijn verkregen hebben, die denzelfden vorm heeft als de binodale lijn, maar op verkleinde schaal. Eén van de punten van deze lijn moet natuurlijk met het werkelijke complex in het buisje overeenstemmen, en om dit punt te vinden, behoeven wij niet anders te doen, dan de verzadigingstemperatuur te bepalen van het in het buisje aanwezige mengsel. Daar nl. bij de verzadigingstemperatuur de samenstelling van het complex tevens ligt op de binodale lijn van die temperatuur, geeft het snijpunt S van de eerste lijn met die binodale lijn, de samenstelling van het complex weer. Om hieruit de samenstelling der oorspronkelijke bovenlaag af te leiden, trekt men van uit het hoekpunt W, door het snijpunt S eene rechte lijn naar de oorspronkelijke binodale lijn; het punt B, waar nu deze lijn gesneden wordt, vertegenwoordigt dan de samenstelling van de gevraagde bovenlaag.

Om een scherp snijpunt te krijgen is het wenschelijk ongeveer gelijke hoeveelheden bovenlaag en water in 't buisje te brengen; bovendien behoeft men niet de geheele binodale lijn op verkleinde schaal over te brengen, daar men altijd de ligging van het gevraagde punt wel ongeveer zal kunnen schatten, en dus alleen dat deel der binodale lijn verkleint, waarop men 't punt verwacht.

Ter verduidelijking een getallenvoorbeeld:

Een complex bevattende: 39,3 % amylalcohol, 18,3 % alcohol en 42,4 % water werd in een thermostaat van 28° gebracht en bij die temperatuur herhaaldelijk geschud.

Nadat het mengsel volkomen de temperatuur van 28° had aangenomen en de lagen zich geheel helder van elkaar gescheiden

hadden, werd een gedeelte van de bovenlaag in een gewogen buisje gebracht en gewogen. Het buisje bleek toen te bevatten:

2,163 gram bovenlaag.

Hierbij werd gevoegd: 2,077 „ water,

dus was in 't geheel 4,240 „ complex van nog onbekende samenstelling in het buisje aanwezig.

Dit complex bevatte dus: $\frac{2,163 \times 100}{4,240} = 51,2\,\%$ van de bovenlaag en bleek zijne mengtemperatuur te hebben bij 136°,5.

Wij mogen wel aannemen, dat de nog onbekende samenstelling van de bovenlaag ligt op dat gedeelte van de binodale lijn van 28° (Tabel IV), dat gevormd wordt door de punten, die de volgende oplossingen aangeven:

% am:	39,5	55,5	64,5	75,2.
% al:	26,0	21,4	17,0	10,7.

Het punt, dat het in het buisje verkregen complex voorstelt, moet dus liggen op de kromme, die men kan trekken door de punten, die de complexen aangeven, welke 51,2 % der genoemde oplossingen bevatten. De samenstelling van die complexen vindt men dus door het amylalcoholgehalte en 't alcoholgehalte van de juist genoemde oplossingen met 0,512 te vermenigvuldigen. Deze complexen bevatten dus:

% am:	20,2	28,4	33,0	38,5.
% al:	13,3	11,0	8,7	6,5.

Verder weten wij, dat het complex in het buisje moet liggen op de binodale lijn van 136°,5. Uit Tabel III kunnen wij de samenstelling van eenige oplossingen der binodale lijn van 136°,5 afleiden, evenals dit ter opstelling van Tabel IV voor andere temperaturen is geschied. De binodale lijn van 136°,5 bevat bijv. de volgende oplossingen:

% am:	17,3	31,3	52,5.
% al:	8,8	10,4	9,5.

De beide lijnen, die men nu graphisch door de beide reeksen van punten kan trekken, blijken elkaar te snijden in het punt aangevende:

30,0 % amylalcohol
en 10,2 % alcohol.

Dit moet dus de samenstelling van het complex in het buisje geweest zijn, en daar dit 51,2 % der te onderzoeken bovenlaag bevatte, bestond deze uit:

$$\frac{30{,}0 \times 100}{51{,}2} = 58{,}6\ \%\ \text{amylalcohol}$$

$$\frac{10{,}2 \times 100}{51{,}2} = 19{,}9\ \%\ \text{alcohol}$$

en dus: 100 — 58,6 — 19,9 = 21,5 % water.

Wil men de samenstelling eener onderlaag bepalen, dan gaat men geheel op dezelfde wijze te werk, alleen wordt nu in plaats van water eene gewogen hoeveelheid amylalcohol in het buisje gebracht. De constructie blijft nu dezelfde, met dit verschil, dat men nu alle lijnen door Am, in plaats van door W moet trekken.

Men kan ook in plaats van water, bij de bovenlaag een alcohol-watermengsel van bekende sterkte voegen, om de mengtemperatuur minder hoog te doen vallen. De wijzigingen, die dan aangebracht moeten worden in de constructie bestaan alleen hierin, dat men dan de verschillende lijnen in plaats van naar W, moet trekken naar dat punt van de lijn W Al, dat de sterkte van den toegevoegden alcohol aangeeft.

Op de nauwkeurigheid der methode bestaat eene contrôle, als men van afgewogen hoeveelheden amylalcohol, alcohol en water is uitgegaan. Immers het punt, dat dan dit complex aangeeft moet liggen op de verbindingslijn tusschen onder- en bovenlaag. Daar bij de op deze manier verrichte bepalingen de samenstelling van het complex in 't algemeen niet te ver van de verkregen

conjugatielijn aflag, (zie tabel V) bleek het, dat deze methode voldoend nauwkeurige resultaten gaf.

Ligt de verzadigingstemperatuur van het in het buisje verkregen mengsel hoog, dan kan het bezwaar opleveren, om uit de graphische voorstelling, zooals die door fig. 6 wordt aangegeven, de binodale lijn te construeeren. Indien n.l. het meerendeel der krommen hun maximumtemperatuur beneden die verzadigingstemperatuur heeft, kunnen te weinig snijpunten overblijven, om daaruit nog een scherp verloop der binodale lijn te construeeren.

Deze moeilijkheid is echter op de volgende manier te ontgaan. In een rechthoekig coördinatenstelsel (fig. 10) zet men op de abscis het alcoholgehalte van iedere reeks van Tabel III uit, en op de ordinaat de temperatuur. Daarna richt men van uit ieder punt der abscis, dat een onderzocht alcohol-watermengsel aangeeft, een loodlijn op, en geeft op iedere loodlijn de temperatuur aan, waar dit mengsel met eene bepaalde hoeveelheid (bijv. 5 %) amylalcohol juist verzadigd is. Men verkrijgt zoo een reeks punten, die men onderling verbindt. Daarna doet men 't zelfde voor die temperaturen, waarbij de krommen 10, 15, 20 . . . % amylalcohol bevatten. Er ontstaat dan een reeks lijnen, welke alle slechts eene geringe kromming vertoonen, en zich dus gemakkelijk nauwkeurig laten trekken. Uit deze graphische voorstelling nu, laat zich bij iedere temperatuur de binodale lijn gemakkelijk construeeren. Trekt men n.l. bij de gevraagde temperatuur een lijn loodrecht op de temperatuuras, dan geeft bijv. het snijpunt met de lijn van 5 % amylalcohol, de verhouding aan tusschen alcohol en water als het amylalcoholgehalte = 5 % is. De volgende snijpunten geven die verhouding aan voor een percentage aan amylalcohol van 10, 15, 20 . . . %. Men trekt dus in den driehoek van de zijde Al W naar het hoekpunt Am al die lijnen, welke de gevonden verhoudingen tusschen alcohol en water weergeven, en zet hierop achtereenvolgens 't bijbehoorende amylalcohol-

gehalte (5, 10, 15 . . . %) af, waardoor men dus een groot aantal punten der binodale lijn verkrijgt.

Voorbeeld: Stel, dat men de binodale lijn van 150° nauwkeurig wenscht te construeeren.

Bij de temperatuur van 150° geven de verschillende lijnen in de graphische voorstelling overeenkomende met fig. 10 aan, dat bij een amylalcoholgehalte van 10, 15, 20, 25 . . . %, het percentage aan alcohol in het water-alcoholmengsel, dat men als met den amylalcohol vermengd kan beschouwen, achtereenvolgens bedraagt:

4,9; 7,4; 8,8; 9,9; 11,1; 12,3; 13,5;
14,6; 15,1; 14,5; 13,0; 9,9 en 5,2 %.

Hieruit volgt, dat de oplossingen van de binodale lijn, achtereenvolgens de volgende samenstellingen hebben (zie blz. 57):

% Am:	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0
% Al:	4,4	6,3	7,0	7,4	7,8	8,0	8,1
% Am:	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0	70,0	
% Al:	8,0	7,5	6.5	5,2	3,5	1,6	

Voor de temperaturen van 15°,5 en 28° heb ik nu op de beschreven wijze eenige geconjugeerde vloeistofphasen bepaald. Van de vloeistoflagen bij 15°,5 heb ik tevens met eene Mohrsche balans het soortelijk gewicht opgenomen. Deze bepalingen, benevens de samenstelling van het oorspronkelijk complex zijn in Tabel V weergegeven.

Tabel V.

Geconjugeerde vloeistofphasen der binodale lijn van 15°,5.

	Bovenlaag.				Onderlaag.				Complex.		
N°.	% Am	% Al	% W	S.G.	% Am	% Al	% W	S.G.	% Am	% Al	% W
1	82,6	6,1	11,3	0,835	2,8	5,9	91,3	0,987	32,5	5,9	61,6
2	70,7	14,2	15,1	0,841	3,0	13,0	84,0	0,977	32,9	13,2	53,9
3	59,4	20,6	20,0	0,849	3,1	17,4	79,5	0,971	32,2	19,0	48,8
4	47,4	25,6	27,0	0,861	4,6	21,2	74,2	0,962	19,7	22,4	57,9
5	32,4	28,1	39,5	0,889	10,8	24,8	64,4	0,943	23,9	26,7	49,4

Geconjugeerde vloeistofphasen der binodale lijn van 28°.

	Bovenlaag.			Onderlaag.			Complex.		
N°.	% Am	% Al	% W	% Am	% Al	% W	% Am	% Al	% W
6	82,5	5,8	11,7	2,6	5,0	92,4	40,4	5,3	54,3
7	75,4	10,6	14,0	2,7	8,8	88,5	30,0	9,6	60,4
8	67,0	15,5	17,5	2,9	12,5	84,6	32,2	13,9	53,9
9	58,6	19,9	21,5	3,3	15,9	80,8	39,3	18,3	42,4
10	46,6	24,6	28,8	5,0	19,5	75,5	29,7	22,2	48,1
11	31,4	26,2	42,4	11,0	23,0	66,0	19,5	24,2	56,3

De samenstelling der kritische oplossingen kunnen we uit deze gegevens afleiden.

Dit kan ten eerste geschieden op eene analoge manier, als we het bij 't stelsel amylalcohol-water gedaan hebben.

Verbinden we n.l. de middens van alle conjugatielijnen door eene (gebogen) lijn, dan zal het verlengde van deze lijn, de binodale lijn in het kritische punt snijden. Ook zou men alle conjugatielijnen kunnen verdeelen in stukken, die zich verhouden

als n : m. De meetkundige plaats van de zoo verkregen punten, gaat dan ook door het kritische punt. De lijn, die door de middens der conjugatielijnen gaat, heeft dus als zoodanig, geen bijzondere beteekenis.

Wij kunnen echter ook nog het volgende middel toepassen. [1]) Indien bij eene bepaalde temperatuur twee vloeistoflagen met elkaar in evenwicht zijn, moet iedere component zich in eene bepaalde verhouding tusschen de beide geconjugeerde lagen verdeelen. Deze verhouding is afhankelijk van de ligging der conjugatielijn, maar is natuurlijk in het kritische punt, waar de beide lagen aan elkaar gelijk zijn geworden, gelijk aan één. Schrijven we nu deze verhoudingen op voor een bepaalden component van de achtereenvolgende gepaarde oplossingen, te beginnen bij de minst alcoholrijke lagen, dan moeten deze getallen dus tot 1 naderen. Voor den alcohol zijn bijv. deze verdeelingscoëfficiënten als volgt:

Tabel VI.

Verdeelingscoëfficiënten van den alcohol. [2])

bij 15°,5			bij 28°		
% alcohol.		Verdeelingscoëff.	% alcohol.		Verdeelingscoëff.
bovenl.	benedenl.		bovenl.	benedenl.	
6,1	5,9	1,03	5,8	5,0	1,16
14,2	13,0	1,09	10,6	8,8	1,20
20,6	17,4	1,18	15,5	12,5	1,24
25,6	21,2	1,21	19,9	15,9	1,25
28,1	24,8	1,13	24,6	19,5	1,26
			26,2	23,0	1,14

[1]) Zie: MEERBURG, Proefschrift, Leiden 1900.

[2]) Het feit dat deze verhoudingen bij toenemend alcoholgehalte eerst verder van de eenheid gaan afwijken, doet aan de geldigheid der regel natuurlijk in 't minst geen afbreuk; ten slotte moeten ze toch weer tot 1 naderen.

Construeeren wij nu eene graphische voorstelling, waarbij wij op de abscis aangeven het alcoholgehalte, zoowel van de boven- als van de benedenlagen, en op de ordinaat, den bij elk alcoholgehalte behoorenden verdeelingscoëfficiënt, dan kunnen wij zoowel door de punten, die het verband tusschen verdeelingscoëfficiënt en alcoholgehalte der bovenlagen, als door de punten, die dezelfde betrekking voor de benedenlagen aangeven, twee krommen brengen, die elkaar bij de ordinaat 1 moeten snijden. In dit punt geeft dan de abscis het alcoholgehalte der kritische phase aan (fig. 11). Wij kunnen daarna dezelfde berekening en constructie maken voor den verdeelingscoëfficiënt van den amylalcohol en voor dien van het water. Wij leeren dan de hoeveelheden dezer componenten in de kritische oplossing kennen.

Tabel Va.

Samenstelling der kritische oplossingen.

Temperatuur.	% amylalc.	% alcohol.	% water.
15°,5	20	27	53
28°	20	25	55

In de graphische voorstelling der verdeelingscoëfficiënten hebben wij tevens een hulpmiddel om de samenstelling te leeren kennen van de tweede vloeistoflaag, die met elke willekeurige andere laag geconjugeerd is. Nemen wij bijv. aan, dat we wenschen te weten, welke samenstelling de vloeistoflaag heeft, die bij 15°,5 geconjugeerd is met de bovenlaag, die 68,8 % amylalcohol en 15,5 % alcohol bevat, dan zoeken wij in de graphische voorstelling voor de verdeelingscoëfficiënten van den alcohol bij die temperatuur, den verdeelingscoëfficiënt op, die behoort bij een alcoholgehalte der bovenlaag van 15,5 %. Deze coëfficiënt blijkt hier 1,10 te zijn, dus moet het alcoholgehalte der geconjugeerde onderlaag $\frac{15,5}{1,10} =$

14,1 % zijn. De samenstelling van de onderlaag is dus nu bekend, daar deze op een punt van de binodale lijn van 15°,5 moet liggen. Wij behoeven dus slechts in de graphische voorstelling van de binodale lijn van 15°,5 het amylalcohol- (of het water-) gehalte op te zoeken voor een alcoholgehalte der onderlaag van 14,1 %. De gevraagde onderlaag blijkt dan 3,0 % amylalcohol en 82,9 % water te bevatten.

Men kan natuurlijk ook, evenals voor den alcohol, het amylalcohol- en het watergehalte der geconjugeerde laag vinden uit de overeenkomstige graphische voorstelling voor den verdeelingscoëfficiënt van deze beide laatste componenten.

Om het gehalte aan een bepaalden component bij twee gepaarde oplossingen te vinden, kan men ook nog eenvoudiger te werk gaan. Trekt men bijv. in het diagram voor de verdeelingscoëfficiënten van den alcohol een lijn evenwijdig met de abscis, dan snijdt deze de beide krommen telkens in twee punten, die de alcoholgehalten van twee geconjugeerde lagen aangeven.

Ten slotte hebben wij in de graphische voorstelling der verdeelingscoëfficiënten nog een hulpmiddel om graphisch uit te maken, in welke beide lagen een bepaald complex van het heterogene gebied uiteen zal vallen. Daar wij n.l. met behulp van de verdeelingscoëfficiënten zooveel conjugatielijnen kunnen trekken als we willen, brengen wij verscheiden conjugatielijnen in elkaars onmiddellijke nabijheid aan, zoodanig, dat het punt, dat de samenstelling van het complex aangeeft, in dezen bundel van lijnen komt te liggen. Ligt nu de samenstelling van het complex toevallig op één van de getrokken conjugatielijnen, dan geeft deze lijn al onmiddellijk de samenstelling der lagen aan. Ligt de samenstelling van het complex tusschen twee conjugatielijnen in, dan kan men, òf zoolang nieuwe conjugatielijnen construeeren tusschen die beide, welke het complex aan weerszijden het meest nabij komen, totdat eene conjugatielijn door het complex gaat, òf de conjugatielijn,

die door het complex moet gaan, verder op het oog trekken.

In tabel V heb ik bij de samenstelling der geconjugeerde lagen voor 15°,5, tevens de soortelijke gewichten vermeld. Om deze constanten over de geheele binodale lijn van 15°,5 te leeren kennen, heb ik er nog de volgende bij bepaald. [1])

Tabel Vb.

Soortel. gewichten van eenige bij 15°,5 *verzadigde oplossingen.*

N⁰.	% Am.	% Al.	% W.	S. G.
1	2,7	0	97,3	0,9956
2	17,6	26,6	55,8	0,924
3	25,6	27,7	46,7	0,905
4	90,7	0	9,3	0,8315

Uit deze gezamenlijke soortelijkgewichts-bepalingen blijkt, dat over de geheele binodale lijn, de dichtheden met het toenemen van het watergehalte voortdurend toenemen. Ik heb daarom eene graphische voorstelling geconstrueerd, aangevende het verband tusschen soortelijk gewicht en watergehalte, door deze beide grootheden in een rechthoekig coördinatenstelsel als abscis en ordinaat uit te zetten (fig. 12). De verkregen punten vormen dan samen eene bijna rechte, zwak S-vormig gebogen lijn. Met behulp van deze lijn is het nu mogelijk, om van een bij 15°,5 verzadigd mengsel der drie componenten, uit het soortelijk gewicht direct de samenstelling te leeren kennen. Men leest dan n.l. in de graphische voorstelling het bij 't gevonden soortelijk gewicht behoorende watergehalte af, terwijl daarna het alcohol- en het amylalcoholgehalte aangegeven worden door het punt op de binodale lijn van 15°,5,

[1]) De Nos. 1 en 4 zijn bepaald door water en amylalcohol bij 15⁰,5 met elkaar in evenwicht te brengen, en pyknometrisch, zoowel van onder- als van bovenlaag 't soortelijk gewicht op te nemen; water van dezelfde temperatuur gold hierbij als eenheid. Nos. 2 en 3 zijn bepaald, door bij afgewogen hoeveelheden amylalcohol en water bij 15⁰,5 zooveel alcohol van bekende sterkte te voegen, totdat de vloeistof juist homogeen was; daarna werd met eene Mohrsche balans 't soortelijk gewicht pgenomen.

waarvan het watergehalte gelijk is aan het gevonden watergehalte.

Wij hebben nu echter tevens een middel, om van een geheel willekeurig mengsel der drie componenten, onverschillig of 't eene homogene oplossing vormt of niet, de samenstelling te leeren kennen. Wij voegen dan n.l. bij eene afgewogen hoeveelheid van het mengsel, bij 15°,5 zooveel van één der drie componenten (of van een mengsel van bekende samenstelling van twee of drie der componenten) toe, dat de oplossing juist verzadigd is, en bepalen het soortelijk gewicht. Is de hoeveelheid der toegevoegde vloeistof bekend, dan laat de samenstelling van het oorspronkelijk complex zich gemakkelijk berekenen. [1])

IV. Gevolgtrekkingen.

Zooals wij in het eerste hoofdstuk gezien hebben, wordt bij de afscheiding van foezelolie in de techniek met den toestel van ILGES, de bij 90° kokende „Lutter" afgetapt en tot 28° afgekoeld, waarbij dan het foezeloliegehalte van deze vloeistof zoo groot is, dat de olie zich voor het grootste gedeelte als bovendrijvende laag afscheidt. Een bij 90° kokend mengsel van water en alcohol bevat onder normalen druk 15 voluumprocenten van den laatsten. Dit komt volgens de tabellen van HEHNER [2]) overeen met 12,13 gewichtsprocenten. Nu heeft TRAUBE [3]) aangetoond, dat de mengsels van alcohol en water, waaraan eene geringe hoeveelheid amylalcohol is toegevoegd, maar zóó, dat het soortelijk gewicht van de verkregen vloeistof gelijk is aan dat van een 15 voluumprocentigen alcohol, alle ongeveer dezelfde dampspanning hebben. Een bij 15,°5 met amylalcohol verzadigd mengsel van dit soortelijk gewicht (= 0,981) heeft volgens mijne bepalingen (Tabel V, zie ook blz. 70) de volgende samenstelling:

2,9 % amylalcohol; 10,6 % alcohol; 86,5% water.

---

1) Over nadere bijzonderheden, zie IVde Hoofdstuk.

2) l. c.

3) Zeitschr. f. Anal. Chem. *28*, 39 (1884).

Dit mengsel zal dus waarschijnlijk ook ongeveer bij 90° beginnen te koken. Welke echter de samenstelling zal zijn van het mengsel, dat een kookpunt heeft van 90° en bij dat kookpunt tevens met amylalcohol verzadigd is, kan hieruit niet afgeleid worden. De samenstelling zal evenwel waarschijnlijk niet veel van die van het bij 15°,5 verzadigde mengsel afwijken, en daar het mengsel op een punt van de binodale lijn van 90° moet liggen, neem ik voor de samenstelling de volgende cijfers aan:

4,5 % amylalcohol, 10 % alcohol, 85,5 % water.

Wat de werkelijke nauwkeurige samenstelling is, is van weinig belang voor de gevolgtrekkingen, die ik hier wensch te maken.

Bevat nu het bij 90° kokende mengsel meer dan 4,5 % amylalcohol, dan moeten er twee vloeistoflagen ontstaan. De aanwezigheid van de tweede amylalcoholrijke laag heeft echter geen invloed op het kookpunt van het mengsel, en dus zal ook de samenstelling van de onderlaag gelijk zijn aan die, welke wij zooeven voor de verzadigde oplossing hebben aangenomen. De lichtere laag heeft natuurlijk de samenstelling van de met de onderlaag geconjugeerde oplossing. Nemen wij nu aan, dat de vloeistof, die bij 't kookpunt van 90° afgetapt wordt, steeds uit twee lagen bestaat, dan is dus altijd de samenstelling van onder- en bovenlaag bij die temperatuur dezelfde. Het totale complex wordt dus steeds voorgesteld door een punt van dezelfde conjugatielijn. Wordt dit complex tot 28° afgekoeld, dan zullen twee andere lagen ontstaan, volgens de conjugatielijnen van laatstgenoemde temperatuur. Daar a priori al aan te nemen is, dat de conjugatielijnen van 90° en die van 28°, wanneer ze in denzelfden driehoek geprojecteerd worden, niet samen zullen vallen, maar elkaar zullen snijden, volgt uit het bovenstaande, dat de samenstelling der bij 28° ontstane lagen niet constant behoeft te zijn, maar afhankelijk zal zijn van de verhouding der hoeveelheden van de bij 90° met elkaar in evenwicht zijnde lagen.

Dat de conjugatielijnen van twee verschillende temperaturen, in

denzelfden driehoek geprojecteerd, elkaar werkelijk snijden, blijkt bijv. uit de samenstelling der geconjugeerde lagen bij 15°,5 en 28°. Nemen wij als voorbeeld de lijnen N⁰. 2 van 15°,5 en N⁰. 8 van 28° (Tabel V). Deze beide snijden elkaar in een punt P (fig. 13) aangevende:

14,7 % amylalcohol; 13,2 % alcohol; 72,1 % water.

Hebben wij dus een complex van deze samenstelling, dan hebben de lagen bij 15°,5 de samenstelling van N⁰. 2, aangegeven door de punten A en B in de figuur, en bij 28° die van N⁰. 8, aangegeven door de punten C en D. Nemen wij nu bijv. van N⁰. 8 alleen de bovenlaag D en laten die tot 15°,5 afkoelen, dan zal ze weer eene kleine onderlaag afscheiden, en wordt de samenstelling der lagen, aangegeven door de punten E en F, als volgt:

Bovenlaag: 68,8 % amylalcohol; 15,5 % alcohol; 15,7 % water.
Onderlaag: 3,0 % „ 14,1 % „ 82,9 % „

Dit is door constructie af te leiden, zooals het op blz. 69 beschreven is.

Wij zien dus uit dit voorbeeld, dat twee verschillende complexen (P en D) van dezelfde conjugatielijn van 28°, bij afkoeling tot 15°,5 niet dezelfde geconjugeerde oplossingen geven, en wel bevatten de beide lagen, verkregen uit het amylalcoholrijkere complex beide meer alcohol; de bovenlaag daarentegen minder amylalcohol dan de overeenkomende lagen verkregen uit het amylalcoholarmere complex.

Dezelfde regel geldt met zeer groote waarschijnlijkheid voor de lagen, die bij afkoeling tot 28° worden verkregen uit verschillende complexen van dezelfde conjugatielijn bij 90°. Want, alhoewel ik de geconjugeerde lagen bij 90° niet meer bepaald heb, wegens de aan 't aftappen bij die temperatuur verbonden moeilijkheden, doet de vorm der binodale lijn ons de ligging der conjugatielijnen wel eenigszins vermoeden. De binodale lijn is nl. bij het kritische punt steeds eenigszins afgeplat. De conjugatielijnen in de onmid-

dellijke nabijheid van de kritische oplossing loopen dan nagenoeg evenwijdig met die afplatting. De ligging der afplatting toont ons dus tevens de ligging van die conjugatielijnen. Nu blijkt bij onderlinge beschouwing der figuren, dat de afplatting bij 90° een grooteren hoek met de zijde WAm des driehoeks maakt, dan die bij 28°, niettegenstaande het heterogene gebied bij 90° belangrijk kleiner is dan bij 28° en men dus eerder een kleineren hoek zou kunnen verwachten, daar die hoek natuurlijk bij 178°,5, de hoogste temperatuur van het stelsel, waarbij twee vloeibare phasen kunnen optreden, gelijk aan nul moet geworden zijn. De overige conjugatielijnen van 90° zullen dus zeer waarschijnlijk ook een grooteren hoek maken met de zijde WAm, dan de conjugatielijnen uit dezelfde complexen bij 28° ontstaande.

Wij kunnen dus nu besluiten, dat zoo de bij 90° kokende, uit twee lagen bestaande vloeistof, rijk is aan amylalcohol, de bij 28° uitgescheiden bovenlaag procentsgewijs minder amylalcohol en meer alcohol zal bevatten, dan dit bij vloeistoffen, die minder amylalcohol bevatten, het geval zal zijn. Nu zal het gehalte aan amylalcohol van het bij 90° kokende complex, wel in hoofdzaak afhankelijk zijn van dat van het wijngaarbeslag, en wel zal het des te grooter zijn, naarmate laatstgenoemde vloeistof rijker aan foezelolie is. Uit de foezelarmere beslagen zal dus gemiddeld eene olie gewonnen worden, die rijker is aan amylalcohol (of foezelolie) dan uit de sterker foezelhoudende vloeistoffen.

Wij kunnen echter uit het boven besprokene nog meer besluiten trekken. Zooals wij gezien hebben, was de bovenlaag, die wij uit het complex van 14,7 % amylalcohol en 13,2 % alcohol bij 15°,5 verkregen, rijker aan amylalcohol en minder rijk aan alcohol dan de vloeistof, die we verkregen door de scheiding bij 28° te laten plaats grijpen, en daarna de bovenlaag afzonderlijk tot 15°,5 te laten afkoelen. Dit als algemeen geval nemende volgt hieruit, dat het gehalte aan foezelolie der afgescheiden olie, waarnaar de

handelswaarde geregeld wordt, beter zal zijn, naarmate de temperatuur, waarbij de beide lagen gescheiden werden, lager was. Men kan zich verder ook nog voorstellen, dat de bij hooger temperatuur gevormde bovenlaag zich spoedig afzet, waardoor ze niet voldoende met de onderlaag in contact blijft, en dus feitelijk afkoelt, alsof er zich geen onderlaag meer bij bevond. De geheel afgekoelde bovenlaag zal in dat geval dan betrekkelijk arm aan foezelolie zijn. Maar daar nu boven- en onderlaag bij die lagere temperatuur niet meer met elkaar in evenwicht zijn, is nu het foezelgehalte der bovenlaag te verhoogen, door de beide lagen nog eens goed door elkaar te mengen, vóórdat men ze in de foezelscheider weer laat afzetten. De automatische inrichting voor 't aftappen der foezelolie zou hiertoe misschien eene kleine wijziging moeten ondergaan.

Vragen wij ons nu af, waarom de temperatuur van 28° voor de scheiding der beide vloeistoflagen gekozen is, dan zal de oorzaak gezocht moeten worden in het feit, dat bij die temperatuur de onderlaag het minst rijk aan amylalcohol is. Zooals reeds is opgemerkt, hangt de samenstelling der bij 28° ontstane lagen af van het amylalcoholgehalte van het totale complex. Maar nemen we nu aan, dat het complex alleen bestaat uit de bij 90° kokende onderlaag, die we op blz. 72 aangenomen hebben, als te bevatten 4,5 % amylalcohol, 10 % alcohol en 85,5 % water, dan zullen de beide lagen hieruit bij 28° ontstaande, deze samenstelling hebben:

Bovenlaag:	72,9 % amylalcohol,	12,1 % alcohol,	15,0 % water.
Onderlaag:	2,8 % „	10,0 % „	87,2 % „

De onderlaag kunnen we nu beschouwen als eene oplossing van amylalcohol in een $\frac{10{,}0 \times 100}{10{,}0 + 87{,}2} = 10{,}3$ procentigen alcohol en nu blijkt bij vergelijking met Tabel III (Reeks III), dat de oplosbaarheid van amylalcohol in een dergelijk mengsel, bij 28° vrijwel een minimum is. Daar echter de oplosbaarheidsvermeerdering bij verlaging van temperatuur slechts betrekkelijk gering is (van 28° tot

0° bedraagt deze 0,4 %) en daar bovendien de afgescheiden onderlaag toch weer opnieuw aan destillatie onderworpen wordt, waarbij de nog aanwezige amylalcohol weer met nieuwen amylalcohol afgescheiden wordt, meen ik te mogen besluiten, dat dit geringe verschil in oplosbaarheid niet opweegt tegen de betere qualiteit der foezelolie, die bij lagere temperatuur te verkrijgen is. Of het nu aanbeveling zou verdienen, om vóór de scheiding van de beide lagen, deze op eene nog lagere temperatuur te brengen, dan die welke alleen met koelwater te verkrijgen is, zou door proefnemingen in de practijk uitgemaakt moeten worden, daar hierbij nog andere factoren in 't spel komen, zooals de kosten voor die afkoeling, enz.

Ik veronderstel echter, dat eene dergelijke kunstmatige meerdere afkoeling geen voordeelen meer zal bieden, daar wij nog andere middelen hebben, om het amylalcoholgehalte der afgescheiden olie te verhoogen. Eén hiervan, waarbij wel is waar behalve de alcohol ook een gedeelte van den amylalcohol aan het mengsel onttrokken wordt, volgt eveneens uit de ligging der conjugatielijnen in den driehoek. Bedoeld wordt hier het uitschudden van de olie met water. Deze methode om foezelolie van alcohol te bevrijden is reeds lang in de practijk bekend en wordt ook bij de foezelscheider van ILGES toegepast. [1]) We kunnen nu echter uit mijne bepalingen deze afscheiding in haar verloop quantitatief leeren kennen.

Als voorbeeld neem ik een mengsel bestaande uit 59,4 % amylalcohol, 20,6 % alcohol en 20,0 % water. Dit mengsel heeft bij 15°,5 een soortelijk gewicht van 0,849 (Tabel IV, N°. 3). Voegen we hierbij een gelijk volume water, dan krijgen we een complex, waarvan de samenstelling als volgt is te berekenen:

Stel men neemt 100 c.c. olie; deze wegen dus 84,9 gram en bevatten:

$$84{,}9 \times \frac{59{,}4}{100} = 50{,}4 \text{ gram amylalcohol.}$$

---

1) D. R. P. N°. 103719 (1899).

$$84{,}9 \times \frac{20{,}6}{100} = 17{,}5 \text{ gram alcohol.}$$

$$84{,}9 \times \frac{20{,}0}{100} = 17{,}0 \text{ gram water.}$$

Voegt men hierbij nu 100 c.c. water, dan bestaat dus 't complex uit: 50,4 gram amylalcohol, 17,5 gram alcohol en 17,0 + 100 = 117,0 gram water. De samenstelling in procenten uitgedrukt is dan: 27,3 % amylalcohol, 9,4 % alcohol, 63,3 % water.

Dit complex zal zich bij 15°,5 splitsen in twee lagen volgens de conjugatielijn, die men in de figuur kan aanbrengen, op de op blz. 69 aangeduide wijze. De samenstelling der lagen wordt dan:

Bovenlaag: 87,7 % amylalcohol, 9,7 % alcohol, 13,0 % water.
Onderlaag: 2,9 % „ 9,2 % „ 87,9 % „

De bovenlaag heeft nu een s. g. van 0,838, terwijl het alcoholgehalte ongeveer tot op de helft verminderd blijkt te zijn.

Schudden wij deze laag nu weer met een gelijk volume water uit, dan kunnen we dezelfde berekening opnieuw uitvoeren, en dit laat zich zoo vaak herhalen als men wil. Er blijkt dan, dat telkens bij iedere uitschudding het alcoholgehalte ongeveer gehalveerd wordt. Om de alcohol dus geheel te verwijderen, zou men een oneindig aantal malen moeten uitschudden, maar practisch is het doel natuurlijk veel eerder bereikt.

Na 5 maal uitgeschud te zijn, is bijv. bij bovengenoemd mengsel het alcoholgehalte nog maar 0,6 %, en na 8 maal is het minder dan 0,1 % geworden. Men kan dus het aantal keeren, dat men uitschudt, regelen naar den graad van zuiverheid, die men wenscht te bereiken. In de meeste gevallen zal echter eene 4 à 5 malige uitschudding voldoende zijn, daar de laatste sporen alcohol, benevens het nog aanwezige water, (ev. na droging met K_2CO_3, $CaCl_2$ enz.) veel gemakkelijker door gefractionneerde destillatie verwijderd kunnen worden.

DERDE HOOFDSTUK.

Iets over Verdamping van Mengsels van Vloeistoffen.

In dit hoofdstuk zal ik een beknopt theoretisch overzicht geven van de evenwichten tusschen damp en vloeistof bij mengsels van hoogstens drie vloeistoffen. De mogelijke optreding van eene of meer vaste phasen, wordt hierbij geheel buiten beschouwing gelaten. Ik zal hierbij hoofdzakelijk alleen datgene behandelen, wat voor het stelsel amylalcohol, alcohol en water van belang is.

I. Stelsels van twee Componenten. [1])

Bij eene bepaalde constante temperatuur zal eene zuivere vloeistof A eene bepaalde dampspanning hebben, en de damp, die met die vloeistof in evenwicht kan zijn, is natuurlijk in samenstelling identiek met de vloeistof.

Eene andere vloeistof B zal nu eene andere bepaalde dampspanning hebben, maar ook hier kunnen damp en vloeistof niet anders dan dezelfde samenstelling hebben. Mengen we nu A en B met elkaar en nemen we aan, dat bij de gegeven temperatuur A en B in iedere verhouding mengbaar zijn, dan zal de dampspanning van zulk een mengsel, mits de temperatuur constant blijft, alleen afhankelijk zijn van de mengverhouding: ieder mengsel heeft nl. eene bepaalde dampspanning. De procentische samenstelling van den damp zal bij een mengsel in 't algemeen niet gelijk zijn aan die van de vloeistof, waarmee hij in evenwicht is, maar bij ieder vloeistofmengsel behoort een damp van bepaalde samenstelling.

Wij kunnen dus voor de beschouwde temperatuur, zoowel het verband tusschen de samenstelling van de vloeistof en de dampspanning, als dat tusschen de samenstelling van den damp en de dampspanning in ééne graphische voorstelling weergeven. Hiertoe

[1]) Zie bijv. VAN DER WAALS. Zeitschr. f. Phys. Chem. 5, 133 (1890).

zetten we nl. in een rechthoekig coördinatenstelsel, voor ieder complex op de abscis de samenstelling zoowel van de vloeistof, als die van den damp, en op de ordinaat de dampspanning uit. Wij krijgen dan een diagram, dat bestaat uit twee lijnen (krommen), waarvan de eene aangeeft het verband tusschen de samenstelling van de vloeistof en de dampspanning, en de andere, dat tusschen de samenstelling van den damp en de dampspanning.

De eerste lijn heet de vloeistofkromme of verdampingskromme. De tweede heet de gaskromme of de condensatiekromme. Daar vloeistof en damp, die met elkaar in evenwicht zijn dezelfde spanning hebben, vindt men de samenstelling van twee coëxisteerende phasen bij een bepaalden druk, door in het punt van de ordinaat, dat die spanning aangeeft, eene rechte lijn te trekken, evenwijdig met de abscis. De snijpunten met de beide krommen geven de samenstelling van de beide phasen aan. De uiteinden van de beide krommen moeten samenvallen, daar voor de zuivere componenten de samenstelling van vloeistof en damp dezelfde is.

De gaskromme ligt altijd lager dan de vloeistofkromme. Dit blijkt uit het volgende:

Men denke zich in eene ruimte eene vloeistof zonder damp, afgesloten door een zuiger. Wordt de zuiger nu wat opgelicht, dan zal zich in de ontstane ruimte damp vormen. De stabiliteit eischt nu echter, dat de druk kleiner wordt of gelijk blijft. Werd nl. de druk grooter, dan zou het volume van den damp zich, tengevolge van die drukverhooging nog meer trachten te vergrooten, en daar bij verdere vergrooting van het volume, de druk dan weer opnieuw grooter zou worden, zou de damp den zuiger steeds sneller gaan oplichten, waardoor men dus als het ware, eene explosieachtige uitzetting van den damp zou verkrijgen, hetgeen in de gegeven omstandigheden, ondenkbaar en onmogelijk is. Blijft de druk gelijk, dan zal de damp dezelfde samenstelling hebben als de vloeistof.

Wordt de druk kleiner, dan moet de samenstelling van de vloeistof zoodanig gewijzigd zijn, dat de spanning kleiner is geworden. Hieruit volgt, dat in de vloeistof het gehalte aan dien component moet zijn toegenomen, waarvan de toevoeging de dampspanning verlaagt. De ontstane damp moet dus ten opzichte van de oorspronkelijke vloeistof rijker zijn aan dien component, waarvan de toevoeging de dampspanning verhoogt. Hieruit volgt dus, dat de gaskromme alleen lager kan liggen dan de vloeistofkromme.

De beide krommen omsluiten het heterogene gebied, waarin vloeistofphase en dampphase naast elkaar voorkomen. Boven de vloeistofkromme bevindt zich het vloeibare veld. Beneden de gaskromme breidt zich het dampveld uit.

Wat den vorm der krommen betreft, kunnen we de volgende gevallen onderscheiden:

1⁰. De dampspanningen van alle mengsels liggen tusschen die van de beide componenten in (fig. 14).

2⁰. De beide krommen vertoonen een maximum (fig. 15).

3⁰. De beide krommen vertoonen een minimum (fig. 16).

Uit het feit, dat steeds die phasen met elkaar in evenwicht zijn, welke dezelfde dampspanning hebben, in verband met de omstandigheid, dat de gaskromme steeds onder de vloeistofkromme moet liggen, volgt wiskundig, dat, zoo er een maximum of minimum optreedt, dit voor de beide krommen moet samenvallen.

Hebben wij te doen met twee vloeistoffen, die slechts gedeeltelijk mengbaar zijn, dan zijn er drie phasen mogelijk, nl. de beide vloeibare phasen en eene gasvormige. De beide vloeibare lagen, die met elkaar in evenwicht zijn, hebben nu dezelfde dampspanning en zijn ook met denzelfden damp in evenwicht. Hieruit volgt reeds de algemeene vorm van de graphische voorstelling voor eene bepaalde temperatuur, daar wij nu bij een bepaalden druk drie coëxcisteerende phasen kunnen hebben. De samenstelling van

den damp, die met twee vloeibare phasen in evenwicht kan zijn, kan al of niet tusschen die van de beide vloeibare lagen in liggen, en daar de gaskromme ook hier weer onder de vloeistofkromme moet liggen, zijn de mogelijke vormen van het diagram die, welke in de figuren 17 en 18 zijn weergegeven. Deze beide diagrammen zijn dus als bijzondere gevallen te beschouwen van de eerste twee der reeds genoemde vormen van de diagrammen voor de vloeistoffen, die in iedere verhouding mengbaar zijn.

Bij de slechts gedeeltelijk mengbare vloeistoffen bestaat dus de vloeistofkromme uit twee van elkaar gescheiden takken, terwijl de gaskromme in 't punt, waar naast den damp twee vloeibare lagen kunnen optreden, een knik vertoont.

Het zal wel geen betoog behoeven, dat er ook combinaties van twee of meer der verschillende vormen mogelijk zijn.

Invloed van de temperatuur.

Bij verhooging van temperatuur neemt de dampspanning van elke vloeistof of elk vloeistofmengsel toe, en omgekeerd neemt zij bij verlaging van temperatuur af. Men kan voor iedere willekeurige temperatuur de diagrammen, die we hebben afgeleid, construeeren. Alle diagrammen van een bepaald stelsel kunnen we in ééne ruimtefiguur vereenigen door een temperatuuras aan te nemen, loodrecht op de beide assen, die we reeds bij constante temperatuur hadden aangenomen.

Het verband tusschen de samenstelling der phasen en de temperatuur bij constanten druk, wordt aangegeven door eene doorsnede loodrecht op de drukas, in het punt, dat met den gevraagden druk overeenkomt.

De temperatuur, waarbij een vloeibaar mengsel onder bepaalden druk in evenwicht kan zijn met damp van dezelfde spanning, is het kookpunt van dat mengsel bij dien druk.

De algemeene vorm van een temperatuursdiagram bij constanten

druk is gemakkelijk uit het diagram voor constante temperatuur af te leiden. Nemen we nl. eenige dergelijke diagrammen voor verschillende temperaturen (fig. 19), dan kan men in elk diagram opzoeken, welke phasen bij een bepaalden druk P met elkaar in evenwicht zijn. Zet men nu de samenstelling van deze phasen uit als functie van de temperatuur (fig. 20), dan verkrijgt men het diagram voor constanten druk. De algemeene vorm van dit diagram wordt nu zoodanig, alsof men het diagram voor constante temperatuur in het temperatuursgebied, dat met dezen druk overeenkomt, 180° om zijn abscissenas had gedraaid (fig. 20 tot 24). De gaskromme komt dus hier boven de vloeistofkromme te liggen, terwijl een maximum dampspanning overeenkomt met een minimum kookpunt en omgekeerd. Het heterogene veld wordt dus hier ook weer begrensd door de beide krommen, welke ieder hun gelijknamig veld afsluiten, het vloeibare veld komt dus nu het laagst en het gasvormige veld het hoogst te liggen. De vloeistofkromme geeft nu de kookpunten aan van de verschilllende vloeibare mengsels bij den beschouwden druk.

Uit de verschillende gegevens is nu gemakkelijk af te leiden, wat er bij destillatie van een bepaald vloeistofmengsel bij constanten druk zal gebeuren.

Nemen wij eerst 't geval, dat de kookpunten van alle mengsels tusschen die der componenten inliggen, dan zal de damp, die zich uit een bepaald vloeistofmengsel ontwikkelt, een grooter gehalte aan den vluchtigsten component hebben. De achterblijvende vloeistof wordt dus procentsgewijze rijker aan den minder vluchtigen component, en hierdoor zal het kookpunt stijgen. Wordt nu de damp voortdurend weggeleid, bijvoorbeeld door condensatie, dan blijft het kookpunt stijgen en nadert het residu in samenstelling steeds meer tot den zuiveren minder vluchtigen component. Door gefractioneerde condensatie van den damp en herhaalde destillatie van deze fracties, kan men de samenstelling van het destillaat steeds meer tot dat van den zuiveren vluchtigsten component doen naderen.

Ofschoon men dus theoretisch pas na een oneindig aantal destillaties tot de zuivere componenten zou geraken, laat zich in de meeste gevallen de hoeveelheid van den bijgevoegden component gemakkelijk zoover terug dringen, dat men practisch de zuivere componenten verkrijgt.

In het klein vergemakkelijkt men de herhaalde gefractionneerde destillatie door een zgn. opzet op de destilleerkolf, waardoor de gedeeltelijk gecondenseerde damp, weer in de kolf terugvloeit. In 't groot geschiedt de herhaalde gefractionneerde destillatie door middel van speciaal daarvoor vervaardigde distilleer- en rectificeerapparaten.

In het tweede geval, waarbij we te doen hebben met een binair stelsel, waarvan de gaskromme een minimum vertoont, kunnen zich de beide volgende mogelijkheden voordoen. Ten eerste kan de samenstelling van het mengsel gelijk zijn aan die, welke overeenkomt met het laagste punt van de gaskromme. In dat geval heeft, zooals reeds is gebleken, de damp dezelfde samenstelling als de vloeistof en dus zal het geheele mengsel onveranderd overdestilleeren, alsof het eene enkelvoudige stof was. Ten tweede kan de samenstelling verschillen van bovengenoemd constant kokend mengsel. De zich nu ontwikkelende damp, zal, zoo men te doen heeft met een homogeen vloeistofmengsel eene samenstelling hebben, die tusschen die van de vloeistof en die van het laagst kokende mengsel in ligt. De achterblijvende vloeistof zal dus relatief rijker worden aan dien component, welke ten opzichte van het onveranderd overgaande mengsel in overmaat was.

Men kan nu door herhaalde gefractionneerde destillatie een destillaat verkrijgen, dat alleen uit het onveranderd overgaande mengsel bestaat, terwijl de zuivere component, die ten opzichte van dat mengsel in overmaat was, ten slotte achterblijft. Hier zal dus elk van de beide componenten als zuivere stof in de kolf achter kunnen blijven; welke van de beide componenten dit

zal zijn, hangt alleen af van de samenstelling van het oorspronkelijke mengsel.

Heeft men te doen met twee componenten, die slechts gedeeltelijk mengbaar zijn, maar die door den vorm van hunne gaskromme tot deze groep behooren, dan zal de damp, die gelijktijdig met de beide mogelijke vloeistoflagen in evenwicht is, steeds eene constante samenstelling hebben, overeenkomende met het laagste punt van de gaskromme (fig. 24), onverschillig, wat ook de verhouding van de hoeveelheden der beide vloeistoflagen moge zijn. Bij destillatie zal dus, zoolang er nog twee lagen in de kolf aanwezig zijn, de overgaande damp de samenstelling hebben, die overeenkomt met het minimum van de gaskromme. Bij condensatie van dezen damp, ontstaat dus daaruit weer een heterogeen mengsel der beide vloeistoflagen. Zoodra echter een van de beide vloeistoflagen in de destilleerkolf verdwenen is, zal bij verdere destillatie het kookpunt van de homogene vloeistof weer gaan stijgen, en zullen damp en vloeistof langzamerhand in samenstelling gaan naderen tot dien component, die het hoofdbestanddeel van de vloeibare laag uitmaakte, welke op 't oogenblik, dat de tweede vloeistoflaag verdween, in de kolf achterbleef. Welke laag het langst zal achterblijven, hangt weer alleen af van de verhouding, waarin de lagen oorspronkelijk in de kolf aanwezig waren. De beide lagen, elk afzonderlijk gedestilleerd, zullen dus ieder een residu geven, bestaande uit den component, die het hoofdbestanddeel der overeenkomstige vloeibare laag vormde.

Ten slotte blijven nog over te bespreken de vloeistofmengsels, die een maximum kookpunt bezitten. Hierbij zal het mengsel, dat de hoogste kooktemperatuur bezit, onveranderd overdestilleeren, daar de samenstelling van den damp in het maximumpunt dezelfde is als die van de vloeistof. Heeft het mengsel eene andere samenstelling, dan is evenals voor het vorige geval, af te leiden, dat bij gefractionneerde destillatie de samenstelling van de in de kolf

achterblijvende vloeistof tot het constant kokende mengsel zal naderen, terwijl het destillaat tot een van de beide zuivere componenten nadert. Uit welken component het destillaat komt te bestaan, is weer alleen afhankelijk van de oorspronkelijke mengverhouding.

Nu valt volledigheidshalve nog te vermelden, dat bij mengsels van stoffen, waarvan de gaskromme een maximum of minimum vertoont, de samenstelling van het onveranderd overgaande mengsel in 't algemeen varieert met den druk, waarbij gedestilleerd wordt, zoodat zulk een constant kokend mengsel ook nog dikwijls in zijne componenten te scheiden zou zijn, door herhaalde destillatie bij verschillende drukken.

Van de binaire mengsels, die met water, aethylalcohol en amylalcohol kunnen verkregen worden, vertegenwoordigen de mengsels van water en alcohol, een stelsel, waarbij een minimum kookpunt optreedt. Dit minimum ligt onder normalen druk bij een alcoholgehalte van ongeveer 96 %, zoodat dit de sterkste alcohol is, die men door destillatie uit verdunden alcohol kan verkrijgen. Destilleert men een sterkeren alcohol, dan zal ook het destillaat naderen tot eenen 96 procentigen alcohol, terwijl dan het residu in de kolf meer tot den absoluten alcohol nadert.

Water en amylalcohol vertegenwoordigen het geval, waarbij het optreden van twee vloeibare phasen gepaard gaat met een minimum kookpunt. Het kookpunt van het heterogene mengsel ligt bij 95°,15, terwijl het destillaat voor 50,4 % uit amylalcohol bestaat. [1]) Hoewel dus de amylalcohol een aanzienlijk hooger kookpunt heeft dan water, zal bij destillatie van eene waterige oplossing van amylalcohol, alle amylalcohol zich in de voorloop bevinden, zoodat zich in de destilleerkolf na eenigen tijd alleen zuiver water bevindt. Omgekeerd kan een waterhoudende amylalcohol door destillatie gemakkelijk geheel watervrij gemaakt worden, waarbij nu de zuivere amylacohol het laatst zal gaan overdestilleeren.

[1]) YOUNG en FORTEY. Journ. Chem. Soc. *81*, 707 (1902).

Alcohol en amylalcohol vormen een stelsel, waarbij de kookpunten van alle mengsels tusschen die van de componenten in liggen. Echter schijnt uit de bepalingen van WULF [1]) te volgen, dat de kookpuntskromme in de nabijheid van den absoluten alcohol neiging heeft om een minimum te gaan vertoonen.

II. Stelsels van drie Componenten. [2])

Bij stelsels van drie componenten kunnen wij de verschillende gegevens voor eene bepaalde temperatuur en een bepaalden druk in een gelijkzijdigen driehoek voorstellen. Kiest men temperatuur en druk zoodanig, dat van alle mogelijke mengsels een gedeelte alleen in den gasvormigen, en een ander gedeelte alleen in den vloeibaren toestand kan optreden, dan kan men den driehoek verdeelen in drie velden, n.l. een vloeibaar veld, een gasvormig veld en een heterogeen veld, waarin damp en vloeistof naast elkaar optreden.

Het verband tusschen de samenstelling van de vloeistof en die van den damp in het heterogene gebied geeft men aan, door in dit gebied verschillende verbindingslijnen, conjugatielijnen, te trekken. Het heterogene gebied wordt hier weer begrensd door eene vloeistof- of verdampingskromme (getrokken) en door eene gas- of condensatiekromme (gestippeld) (fig. 25), welke beide krommen allerlei vormen kunnen bezitten. Ik zal mij echter niet bezighouden met eene beschrijving van de verschillende gestalten, die deze beide krommen kunnen hebben; alleen zij vermeld, dat de gas- en vloeistofkromme wat hun ligging en vorm betreft niet geheel onafhankelijk van elkaar zijn, daar eene ternaire vloeistof altijd in evenwicht moet zijn met een ternairen damp; eene binaire vloeistof met een binairen damp uit dezelfde componenten bestaande, terwijl voor de zuivere componenten damp en vloeistof alleen gelijk van samenstelling kunnen zijn.

---

1) Chem. Centr. 1885, 817.

2) Zie: SCHREINEMAKERS. Zeitschr. f. Phys. Chem. *36*, 257 (1901); *36*, 413 (1901); *36*, 710 (1901); *37*, 129 (1901); *38*, 227 (1901); *43*, 671 (1903).

Beschouwt men alleen de stabiele toestanden, dan verplaatst bij verhooging van druk ieder punt van de vloeistofkromme zich in de richting van de conjugatielijn, naar den kant, waar zich de gaskromme bevindt, dus wordt het vloeibare veld hierbij grooter. Evenzoo verplaatst ieder punt van de gaskromme zich in de richting van de conjugatielijn, maar zoodanig, dat het punt zich van de vloeistofkromme verwijdert; de gaskromme verplaatst zich dus in dezelfde richting als de vloeistofkromme. Dit blijkt uit het volgende:

Men denke zich in eene ruimte eene vloeistof zonder damp, afgesloten door een zuiger. Wordt de zuiger nu wat opgelicht, dan zal zich in de ontstane ruimte damp vormen. De stabiliteit eischt nu echter, dat de druk kleiner wordt of gelijk blijft. Blijft de druk gelijk, dan heeft de damp dezelfde samenstelling als de vloeistof. Wordt de druk kleiner, dan moet de samenstelling van de vloeistof veranderd zijn. Daar de samenstelling van het totale complex gelijk gebleven is, moet deze nu voorgesteld worden door een punt in het heterogene gebied, waaruit volgt, dat de verdampingskromme zoodanig verplaatst moet zijn, dat het vloeibare veld kleiner is geworden. Denkt men zich nu eene ruimte gevuld met verzadigden damp van eene bepaalde samenstelling, dan zal er, indien men het volume van die ruimte iets verkleint, eene kleine hoeveelheid vloeistof ontstaan. De stabiliteit eischt nu, dat de druk grooter wordt, of gelijk blijft. Wordt de druk grooter, dan moet om dezelfde reden als zooeven, de gaskromme zoodanig verplaatst zijn, dat het dampveld kleiner is geworden.

Houdt men den druk constant en verandert de temperatuur, dan heeft temperatuursverhooging eene vergrooting van het dampveld en eene verkleining van het vloeibare veld ten gevolge. Dit blijkt uit het volgende:

Men denke zich eene zekere hoeveelheid vloeistof zonder damp bij een druk, die gelijk is aan de dampspanning van die vloeistof.

Voert men aan die vloeistof wat warmte toe, dan zal zich damp vormen. De stabiliteit eischt hier, dat de temperatuur van de vloeistof hooger wordt of gelijk blijft. Blijft de temperatuur gelijk, dan is de samenstelling van den ontstanen damp gelijk aan die van de vloeistof. Wordt de temperatuur hooger, dan komt het complex weer in het heterogene gebied te liggen, en dus moet het vloeibare veld kleiner geworden zijn. Evenzoo zal een verzadigde damp bij afgifte van warmte, vloeistof gaan afscheiden, waarbij weer de stabiliteit vordert, dat de temperatuur lager wordt, of gelijk blijft. Het dampveld kan zich nu bij temperatuursverlaging alleen verkleinen.

Wij kunnen nu overgaan tot de bespreking van eenige verschijnselen, die bij destillatie van ternaire mengsels zullen kunnen optreden. Men kan hierbij onderscheiden de destillatie bij constante temperatuur, en die bij constanten druk. Ik zal alleen de destillatie bij constanten druk behandelen. De afleiding van de verschijnselen kan men echter ook op destillatie bij constante temperatuur toepassen, door 't woord druk te vervangen door temperatuur, en omgekeerd, terwijl verhooging of verlaging van temperatuur overeenkomt met verlaging of verhooging van druk.

Gaat men een ternair mengsel, bijv. d_1 (fig. 25) verwarmen bij constanten druk, dan komt er een oogenblik, dat het mengsel in evenwicht kan zijn met den damp d. Gaat men nu die vloeistof d_1 destilleeren, dan zullen de eerst overgaande gedeelten de samenstelling d hebben. Maar als men aan de vloeistof d_1 een damp ontneemt, waarvan de samenstelling d is, dan verandert de terugblijvende vloeistof zijne samenstelling, en het punt d_1 verplaatst zich zóó, dat het komt te liggen in het vloeibare veld van den driehoek. Hier is echter de nieuwe vloeistof niet meer met damp in evenwicht, ze kookt dus niet meer, de destillatie houdt op, en om deze weer te doen beginnen, moet men de temperatuur zooveel verhoogen, dat de verdampingskromme juist weer door 't nieuwe

punt gaat. Dit gaat steeds zoo op dezelfde wijze voort, zoodat dus bij destillatie bij constanten druk het kookpunt van het residu voortdurend stijgt.

Hebben vloeistof en damp dezelfde samenstelling, dan houdt ook het residu die samenstelling; de kooktemperatuur blijft dus dan constant.

Hebben wij eene vloeistof a_1 (fig. 26) dan zal er bij temperatuursverhooging een oogenblik komen, waarop de verdampingslijn door a_1 gaat en dus de destillatie kan beginnen. Verhoogen we de temperatuur nu nog iets dan gaat de verdampingslijn door een punt nabij a_1, zoodat a_1 in het heterogene veld is gekomen; de vloeistof scheidt zich dus in een damp en eene nieuwe vloeistof. De samenstelling van dezen damp en van deze nieuwe vloeistof wordt aangegeven door die conjugatielijn van verdampingskromme 2, die door a_1 gaat. Deze verbindingslijn zal in 't algemeen een anderen stand hebben, dan $a\,a_1$. In de figuur is het $b_1\,a_1\,b$. Wij kunnen nu geheel dezelfde redeneering voor de vloeistof b_1 toepassen, daarna voor c_1 enz. Wij zien dan, dat 't residu de lijn $a_1\,b_1\,c_1\,d_1$ doorloopt. Daar de temperatuursverhooging continu plaats vindt, en niet sprongsgewijs zooals in de figuur, wordt de gebroken lijn $a_1\,b_1\,c_1\,d_1$ eene *continue kromme*. Dit is de *destillatiekromme* van het residu of van de vloeistof. De conjugatielijnen tusschen vloeistof en damp zijn raaklijnen aan deze kromme. De richting van de destillatiekrommen van het residu wordt dus altijd aangegeven door die van de conjugatielijnen.

Men kan zich nu de vraag stellen, waar de destillatiekrommen eindigen. Als een ternair mengsel bij verdamping een ternairen damp uitzendt, dan zal bij voortgezette destillatie de damp steeds alle drie componenten blijven bevatten, daar ieder der drie componenten zich tusschen damp en vloeistof verdeelt in eene zekere verhouding. De vloeistof blijft dus steeds alle drie componenten bevatten. Maar de hoeveelheid van een of van twee der componenten

kan betrekkelijk zeer klein worden, zoodat ze practisch te verwaarloozen kan zijn. Het punt van den driehoek, waarnaar het residu nadert, kan dus voorstellen, zoowel een van de zuivere componenten, als een binair of een ternair mengsel. Men drukt dit uit door te spreken van enkelvoudige, binaire of ternaire destillatiepunten.

Elk punt van den driehoek, waarin de damp en de geconjugeerde vloeistof dezelfde samenstelling hebben, is een destillatiepunt.

De samenstelling van den damp, die op ieder oogenblik overgaat, is gemakkelijk uit die van het residu af te leiden. Met iedere destillatiekromme van het residu nl. is eene destillatiekromme van den damp geconjugeerd. Daar de conjugatielijnen $a\,a_1$, $b\,b_1$, enz. raaklijnen zijn aan de destillatiekromme van het residu, is het gemakkelijk in te zien, dat de destillatiekromme van den damp, a b c d, altijd aan de convexe zijde van de destillatiekromme van het residu komt te liggen.

Als bij de destillatie het residu nadert tot een bepaald destillatiepunt, dan zal in 't algemeen de overdestilleerende vloeistof ook meer en meer tot dat punt gaan naderen. Laat men de vloeistof, die de samenstelling van een destillatiepunt heeft, zelf overdestilleeren, dan heeft de damp geheel dezelfde samenstelling. Hieruit volgt, dat de dampdestillatiekromme zich tusschen dezelfde destillatiepunten zal moeten uitstrekken, als de destillatiekromme van het residu.

In de onmiddellijke nabijheid van de destillatiepunten liggen de gepaarde punten van de beide krommen dicht bij elkaar. Dit moet ook 't geval zijn als de beide krommen dicht bij een destillatiepunt komen, doch niet in dat punt eindigen, zooals dicht bij 't hoekpunt A in figuur 27. In dergelijke gedeelten van de kromme verplaatst zich dus ook de samenstelling van het residu maar zeer langzaam.

Als wij een ternair mengsel destilleeren en de destillatie op een

bepaald oogenblik onderbreken, dan moet de samenstelling van het destillaat buiten de destillatiekromme van het residu liggen. Dit is gemakkelijk in te zien, als men bedenkt, dat het residu en het destillaat bij samenvoeging weer het oorspronkelijke ternaire mengsel moeten teruggeven (fig. 28). De samenstellingen van het residu r, oorspronkelijk mengsel m, en destillaat d moeten dus op eene rechte lijn liggen, en daar de samenstellingen van de beide eerstgenoemden op de destillatiekromme van het residu liggen, moet de laatste er buiten vallen. De samenstelling van het destillaat ligt dus op eene nieuwe destillatiekromme van een residu, dichter bij de zijde A C (fig. 27). Wordt dit destillaat weer gedestilleerd, dan nadert het residu weer tot B, maar het nieuwe destillaat ligt weer op eene kromme dichter bij A C. Door herhaalde destillatie, waarbij steeds destillaten en residu's vereenigd worden, zooals men die in 't klein verkrijgt, door een opzet op de destilleerkolf te plaatsen, en die men in 't groot met colonne-apparaten bewerkstelligt, krijgt men een residu naderend tot B, terwijl het geheele destillaat aangegeven wordt door een punt dicht bij A C. Wordt dit destillaat nu weer op dezelfde wijze gedestilleerd, dan krijgt men twee fracties, die tot de zuivere componenten A en C naderen, en ook nog wat van een mengsel, dat tot A nadert. Het resultaat van de herhaalde destillatie is dus, dat men ten slotte de zuivere componenten A, B en C verkrijgt.

Hebben wij niet te doen met enkelvoudige destillatiepunten, zooals in fig. 27, maar met binaire of ternaire destillatiepunten, dan is het resultaat het volgende:

Iedere destillatiekromme strekt zich tusschen twee destillatiepunten uit. Nu kan men alle destillatiepunten onderling zoodanig door rechte lijnen met elkaar verbinden, dat elke rechte lijn twee destillatiepunten met elkaar vereenigt, waartusschen zich eene destillatiekromme uitstrekt. Men verdeelt daardoor den geheelen driehoek in eenige afzonderlijke (onregelmatige) driehoeken. Elk

ternair complex, dat herhaald gefractionneerd gedestilleerd wordt, op de wijze, zooals boven is aangegeven, zal zich nu moeten splitsen in die drie constant kokende vloeistoffen, die de hoekpunten vormen van den driehoek, binnen welken de samenstelling van het ternaire complex gelegen is. [1]) Ligt dus het complex toevallig op eene ribbe van zulk eenen driehoek, dan zal dat complex, op genoemde wijze behandeld, alleen twee constant kokende vloeistoffen geven. De hoeveelheden van de ontstane constant kokende vloeistoffen moeten zoodanig zijn, dat als men die hoeveelheden beschouwt als krachten, die loodrecht op 't vlak van den driehoek in de overeenkomstige destillatiepunten aangrijpen, de resultante van die krachten moet gaan door het punt, dat de oorspronkelijke oplossing voorstelt.

Het zou mij te ver voeren, om uitvoerig stil te staan, bij de verschillende mogelijkheden, die zich kunnen voordoen, als er naast den damp twee vloeibare lagen gaan optreden. Ik kan hiervoor verwijzen naar de uiteenzettingen van Prof. SCHREINEMAKERS. [2])

Alleen zij vermeld, dat bij optreding van twee vloeistoflagen, het resultaat van de herhaalde gefractionneerde destillatie, als deze op de genoemde wijze verricht wordt, geheel hetzelfde blijft, n.l. dat elk ternair complex gesplitst wordt, in drie fracties overeenkomende met drie destillatiepunten, evenals bij homogene vloeistofmengsels. Het kan nu echter voorkomen, dat een destillatiepunt aangeeft een complex uit twee vloeistoflagen bestaande, in de verhouding, die door dat punt wordt aangegeven.

Het gedrag van amylalcohol-alcohol-watermengsels zal nu op de volgende wijze weergegeven moeten worden:

Onder een druk van 760 m.m. bestaat er eene heele reeks temperaturen, waarbij er twee vloeistoflagen naast damp mogelijk

---

[1]) Bij enkelvoudige destillatie, of indien de gefractionneerde destillatie op eene andere wijze uitgevoerd wordt, is het ook mogelijk, dat er nog andere tot constante destillatie naderende vloeistoffen ontstaan.

[2]) Zie: noot bl. 86, en ook: Arch. Neerl. des Sciences ex. et naturelles [2] 7, 99—265 (1902—'03).

zijn. Ten eerste kunnen de beide lagen en de damp alleen uit water en amylalcohol bestaan; dit is het geval bij de kooktemperatuur van dit binaire stelsel (zie blz. 85). Bij toevoeging van alcohol wordt het kookpunt verlaagd. Wij krijgen dan het ternaire stelsel, dat uit de beide vloeistoflagen naast damp bestaat, en dat men bijv. kan weergeven door de punten w, a en d (fig. 29). d moet dan liggen aan den anderen kant van w a als waar W Am zich bevindt, dus zooals in de figuur is aangegeven. Deze figuur geldt dus voor eene temperatuur lager dan het kookpunt van het binaire stelsel $L_w + L_{am} +$ damp.

De loop der destillatielijnen wordt dan ongeveer, zooals in fig. 30 is aangegeven. L_w K L_{am} is dan niet de gewone binodale lijn, maar die van het stelsel der twee vloeistoflagen + damp, bij constanten druk. De punten van deze lijn behooren dus tot verschillende temperaturen; in K is de temperatuur dan het laagst.

Bij enkelvoudige destillatie, leveren alle mengsels, waarvan de samenstelling in de buurt van het hoekpunt W ligt, residu's, die volgens de pijlrichtingen tot zuiver water naderen. Door voldoende verdunning met water, kan men dus altijd zorgen, dat elk willekeurig ternair mengsel, bij destillatie ten slotte alleen zuiver water in de kolf achter laat.

Het is dus tevens duidelijk, dat bij enkelvoudige destillatie van de verdunde alcoholische vloeistoffen, zooals men die bij de gisting verkrijgt, alle foezelolie in het destillaat zal komen.

Bij de herhaalde gefractionneerde destillatie, zooals die bijv. in het groot met het apparaat van ILGES geschiedt, zullen alle mengsels, waarvan de samenstelling binnen den driehoek W P Q ligt, waarbij P en Q de constant kokende mengsels zijn, waarvan de samenstelling op blz. 85 is aangegeven, uiteenvallen in de volgende fracties: 1^0. hoogprocentigen aethylalcohol, 2^0. een heterogeen mengsel van amylalcohol en water, 3^0. water.

De mengsels liggende binnen den driehoek Am P Q zullen, op

dezelfde wijze behandeld, uiteenvallen in de fracties: 1⁰. hoogprocentigen aethylalcohol, 2⁰ een heterogeen mengsel van amylalcohol en water, en 3⁰ zuiveren amylalcohol.

Bij de destillatie van verdunde alcoholische vloeistoffen, zooals die met het apparaat van ILGES geschiedt, is het dus voor den automatischen en geregelden gang van het bedrijf, waarbij de drie genoemde fracties onafgebroken afgezonderd worden, noodig, dat behalve 't destillaat (de fijne spiritus) en 't residu (de spoeling) de middelste fractie, de foezel-wateremulsie, voortdurend afgetapt wordt. Dit geschiedt dan ook werkelijk bij den automaat van ILGES, zooals wij reeds in Hoofdstuk I gezien hebben. Dat men hierbij echter eene rijkelijk aethylalcoholhoudende emulsie aftapt, heeft zijne practische redenen, daar men er op bedacht geweest is, zoo weinig mogelijk foezeloliedamp in het apparaat te hebben.

VIERDE HOOFDSTUK.

De Invloed van Keukenzout op de Evenwichten in het Stelsel: Amylalcohol, Aethylalcohol en Water.

I. Graphische Voorstelling.

Als wij keukenzout voegen bij een mengsel van amylalcohol, alcohol en water, dan krijgen wij een complex bestaande uit vier componenten. Om nu de mogelijke evenwichten in een quaternair systeem te kunnen bestudeeren, heb ik in aansluiting bij het tweede hoofdstuk, het resultaat weergegeven in een regelmatigen tetraëder [1]). Over deze voorstelling in de ruimte, kan ik hier na het behandelde voor 3 componenten, kort zijn, daar de voorstelling geheel op analoge wijze wordt verkregen, als men deze bij een ternair stelsel in een gelijkzijdigen driehoek verkrijgt.

De hoekpunten van den tetraëder (fig. 31) stellen nl. de vier zuivere componenten voor; de ribben telkens een mengsel van twee componenten; de zijvlakken geven ieder een driecomponentensysteem weer, terwijl elk punt binnen den tetraëder een mengsel van vier componenten voorstelt. Van een punt P binnen den tetraëder vindt men de hoeveelheden der vier componenten door van uit dat punt evenwijdig met twee of meer der ribben, vier lijnen te trekken, zoodanig, dat alle vier zijvlakken met het punt verbonden worden. De lengte van zulk een lijn, geeft nu de hoeveelheid aan van den component, die voorgesteld wordt door 't hoekpunt, dat ligt tegenover het vlak, dat verbonden wordt.

Omgekeerd kan men een complex van bekende samenstelling door een punt van den tetraëder weergeven, door bijv. een

1) Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. Phys. Chem. *15*, 148 (1894).

willekeurig hoekpunt van den tetraëder als oorsprong aan te nemen, en op de drie daar samenkomende ribben de hoeveelheden van drie componenten als coördinaten af te zetten, zoodanig, dat op iedere ribbe die component afgemeten wordt, welke door die ribbe met den oorsprong verbonden wordt. Het punt, dat zoo door de drie coördinaten binnen den tetraëder gevormd wordt, is het gevraagde punt (fig. 32).

Verder krijgen wij hier ook weer 't geval, dat indien een complex in twee andere uiteenvalt, de punten, die de nieuwe mengsels aangeven, met het punt, dat 't oorspronkelijke complex voorstelt, in eene rechte lijn moeten liggen, en dat de hoeveelheden der ontstane mengsels omgekeerd evenredig moeten zijn met de lengte der stukken, waarin de lijn door 't oorspronkelijke punt verdeeld wordt. Valt een complex uiteen in drie phasen, dan liggen de punten P, Q en R, die deze phasen aangeven met het oorspronkelijke punt in 't zelfde vlak, terwijl de hoeveelheden n_1, n_2 en n_3 zoodanig zijn, dat 't oorspronkelijke complex te beschouwen is, als 't zwaartepunt van den driehoek P Q R in welks hoekpunten zich de massa's m_1, m_2 en m_3 bevinden, waarbij dan $n_1 : n_2 : n_3 = m_1 : m_2 : m_3$.

Om nu de gegevens tevens quantitatief in een plat vlak te kunnen weergeven, kunnen wij verschillende methoden volgen, waarvan ik hier alleen één der door SCHREINEMAKERS [1]) aanbevolen methoden zal behandelen en toepassen. Deze methode komt hierop neer, dat men alles projecteert op twee zijvlakken, en wel zoodanig, dat voor een vlak waarop geprojecteerd wordt, de projecteerende lijnen evenwijdig loopen met eene ribbe van het andere als projectievlak dienende zijvlak. De beide ribben, die voor de beide projectievlakken de richting aangeven, waarin geprojecteerd wordt, moeten echter elkaar snijden.

Duiden wij door de letters W, Al, Am en Z (fig. 32) de stoffen: water,

[1]) Zeitschr. Phys. Chem. *59*, 659 (1907); *65* 553 (1909).

alcohol, amylalcohol en keukenzout aan en stellen we, dat de samenstelling van eene phase P zij: x $^0/_0$ alcohol, y $^0/_0$ amylalcohol, z $^0/_0$ keukenzout en dus (100—x—y—z) $^0/_0$ water, dan kunnen we bijv. alles projecteeren op de zijvlakken W Al Am en W Al Z. Op 't vlak W Al Am wordt nu evenwijdig met ribbe W Z geprojecteerd, en op 't vlak W Al Z evenwijdig met ribbe W Am. Hiervoor kunnen we 't punt W als oorsprong van een coördinatenstelsel beschouwen, waarvan W Al, W Am en W Z de X-, Y- en de Z-as. vormen. De coördinaten van een bepaald punt, zijn dus de lijnen, die evenwijdig met de assen loopen. Projecteert men nu het punt P op 't vlak W Al Am, zoodanig, dat de projecteerende lijn evenwijdig met W Z loopt, dan blijven de x en de y, of het alcohol- en het amylalcoholgehalte onveranderd. Projecteert men op 't zijvlak W Al Z, zoodanig, dat de projecteerende lijn evenwijdig met W Am loopt, dan blijven de x en de z, dus het alcohol- en het keukenzoutgehalte onveranderd.

In de graphische voorstelling, die men zoo verkrijgt (fig. 33), en die dus door twee gelijkzijdige driehoeken gevormd wordt, kan men nu de x, y en z onmiddellijk aflezen, terwijl het watergehalte gevonden wordt, door de som van de drie andere componenten van 100 af te trekken. Het is duidelijk, dat de beide projecties niet geheel onafhankelijk van elkaar zijn, daar beide hetzelfde alcoholgehalte aangeven. De beide projecties van een punt P moeten dus zoo liggen, dat de beide lijnen, die verkregen worden door in den driehoek W Al Am een lijn door P′ evenwijdig met W Am, en in den driehoek W Al Z een lijn door P″ evenwijdig met W Z te trekken, de zijde W Al in hetzelfde punt snijden.

Omgekeerd kan men op deze wijze gemakkelijk zien, of twee lijnen, welker projecties elkaar snijden, ook in de ruimte een gemeenschappelijk snijpunt hebben. Trekt men dan nl. in de beide projecties, door de snijpunten de lijnen evenwijdig met W Al en W Z, dan zullen deze lijnen, indien ze de zijde W Al in

hetzelfde punt snijden, aangeven, dat de geprojecteerde lijnen, elkaar ook in de ruimte snijden. Vallen de snijpunten met de zijde W Al niet samen, dan kruisen de lijnen elkaar.

Het zal verder wel overbodig zijn, nog op te merken, dat de regels, die in de ruimte gelden, met betrekking tot de ligging en de hoeveelheid van de phasen, die uit een bepaald complex kunnen ontstaan, in de projecties ook onveranderd doorgaan.

Ik zal hier ook weer, evenals in het tweede hoofdstuk, vóór ik tot de bespreking der resultaten overga, een overzicht geven van de verschijnselen, die zich in 't algemeen bij een dergelijk quaternair systeem zullen voordoen, bij eene bepaalde temperatuur tusschen 0° en 100°, waarbij de dampphase wederom geheel buiten beschouwing gelaten wordt.

Hiertoe zal ik eerst de ribben van den tetraëder beschouwen, daarna de zijvlakken, om ten slotte tot den geheelen tetraëder over te gaan.

De vier componenten worden voorgesteld door de vier hoekpunten W, Am, Al en Z (fig. 34). De ribben W Al, W Am en Al Am vormen het zijvlak W Am Al, dat de evenwichten in het drie-componentensysteem weergeeft, dat in het tweede hoofdstuk behandeld is, en dus hier verder geheel buiten beschouwing kan blijven. De ribben WZ, Al Z en Am Z blijven dus nog alleen over. Elk van deze ribben stelt een mengsel voor van keukenzout met een van de drie vloeistoffen. Nemen we de ribbe W Z, dan kunnen we hierop een punt P aannemen, dat de samenstelling aangeeft van de waterige oplossing, die met keukenzout verzadigd is. Alle punten tusschen W en P stellen dan onverzadigde keukenzoutoplossingen voor, waarvan de sterkte aangegeven wordt door den afstand van W tot het gevraagde punt. De punten tusschen P en Z stellen nu heterogene mengsels voor [1]) van verzadigde keuken-

[1]) Hierbij valt op te merken, dat zulk een punt ook eene oververzadigde oplossing van keukenzout in water kan voorstellen, maar met metastabiele evenwichten heb ik mij niet bezig gehouden.

zoutoplossing en vast keukenzout. De ligging van de punten tusschen P en Z heeft dus weer alleen betrekking op de verhouding der hoeveelheden vast keukenzout en oplossing.

Voor de ribben Al Z en Am Z gelden geheel analoge redeneeringen. De verzadigde oplossing van keukenzout in alcohol stel ik voor door het punt Q, en die van keukenzout in amylalcohol door het punt R van de overeenkomstige ribbe.

Gaan wij nu tot de nog te behandelen zijvlakken over. Het zijvlak W Am Z (fig. 36) stelt de evenwichten voor tusschen water, amylalcohol en keukenzout. Als we bij een uit twee lagen bestaand mengsel van water en amylalcohol, vast keukenzout voegen, dan zal eerst dit keukenzout oplossen, en zich over de beide lagen verdeelen, zoodat het dus aanleiding geeft tot het ontstaan van twee takken eener binodale lijn, welker punten onderling geconjugeerd zijn. Bij voortgezette keukenzouttoevoeging komt er echter een oogenblik, waarop de beide lagen met zout verzadigd zijn. Verdere keukenzouttoevoeging kan dan op de samenstelling der lagen geen invloed meer uitoefenen; de overmaat zout blijft dus dan onveranderd naast de beide vloeistoflagen aanwezig. We hebben dan een complex gekregen, bestaande uit drie phasen, nl. de beide vloeibare phasen S en T en de vaste phase Z. Deze drie punten vormen een driehoek. Elk complex, waarvan de samenstelling wordt weergegeven door een punt binnen dezen driehoek, geeft dus steeds aanleiding tot het ontstaan van deze zelfde drie phasen. Daar keukenzout in 't algemeen eene zoogenaamde uitzoutende werking heeft, zal de ligging der punten S en T zoodanig zijn, dat de lijnen, die men kan trekken van L_w en L_{am} naar Z, geheel vallen in het heterogene gebied. De lijnen P S en T R vormen ten slotte de twee takken van de verzadigingslijn van het keukenzout, en stellen voor de verzadigde oplossingen van keukenzout in mengsels van amylalcohol en water.

Gaan wij nu over tot het zijvlak W Al Z (fig. 35). Daar, zooals

bekend is, mengsels van keukenzout, alcohol en water geen aanleiding kunnen geven tot het ontstaan van twee vloeibare phasen, krijgen we hierbij alleen te maken met eene onafgebroken verzadigingslijn P Q, aangevende de oplosbaarheid van keukenzout in water-alcoholmengsels van wisselende sterkte. Hierbij behoef ik dus niet langer stil te staan.

Even eenvoudig is het gedrag bij mengsels van amylalcohol, alcohol en keukenzout, dat aangegeven wordt door het zijvlak Am Al Z; hierbij treedt alleen op eene lijn Q R, aangevende de oplosbaarheid van keukenzout in amylalcohol-alcoholmengsels van wisselende sterkte.

Wij komen dus nu aan de mengsels, die de vier componenten gelijktijdig bevatten (fig. 34).

Hierbij krijgen wij in de eerste plaats te maken met complexen, waarbij drie phasen naast elkaar optreden, dus in dit geval twee vloeistofphasen, naast keukenzout als vaste phase. Wij denken ons hiervoor eerst weer eens een mengsel van amylalcohol, water en keukenzout, zonder alcohol, zóó dat er drie phasen aanwezig zijn, en voegen bij dit complex een beetje alcohol. Wij nemen hierbij aan, dat er steeds vast zout in overmaat blijft. De alcohol zal zich nu over de beide vloeistoflagen verdeelen, en wij krijgen dus twee quaternaire vloeistoflagen, die onderling, en met zout in evenwicht zijn. Deze beide geconjugeerde vloeistoflagen worden nu voorgesteld door twee punten binnen den tetraëder, welke met het hoekpunt Z samen een driehoek vormen. Alle quaternaire mengsels, waarvan de samenstelling in het vlak van dezen driehoek ligt, zullen dus deze zelfde drie phasen doen ontstaan. Voegen wij nu bij dit complex weer wat meer alcohol, dan krijgen we twee andere vloeistofphasen, die met zout in evenwicht zijn. Deze vloeibare phasen, worden dus nu weer door twee andere punten binnen den tetraëder voorgesteld. Het is nu gemakkelijk in te zien, dat de verschillende punten, die de vloeistoflagen aangeven,

welke men zoo bij alcoholtoevoeging binnen den tetraëder kan verkrijgen, te zamen twee takken van eene binodale lijn zullen vormen. Deze beide takken zullen in het kritische punt geleidelijk in elkaar overgaan. De geheele binodale lijn, die ik de quaternaire binodale lijn zal noemen, strekt zich dus tusschen de punten S en T uit, en geeft alle vloeistoffen aan, die in evenwicht kunnen zijn met eene tweede vloeistoflaag en met vast keukenzout. In het kritische punt K_z zijn de beide vloeistoflagen geheel identiek geworden; hier hebben we dus eene kritische oplossing, die met zout verzadigd is.

Tusschen de punten L_w, K, L_{am}, T, K_z, S, L_w strekt zich een (gebogen) vlak uit. In dit vlak liggen alle quaternaire vloeistoffen, die met een tweede vloeistoflaag, ook in dat zelfde vlak gelegen, in evenwicht kunnen zijn, maar die niet met keukenzout verzadigd zijn. Dit vlak, dat men dus een binodaal vlak kan noemen, wordt door een lijn, gaande van K naar K_z, in twee deelen verdeeld, n.l. L_w K K_z S L_w en L_{am} K K_z T L_{am}. Elk punt van het eene deel correspondeert met een punt van het andere. Deze punten, die ook weer geconjugeerde punten genoemd worden, geven telkens twee gepaarde vloeistoflagen aan, en waar twee phasen aan elkaar gelijk worden, ontstaat weer een kritische phase, die door een kritisch punt wordt aangegeven. We krijgen dus in dit binodale vlak eene kritische lijn K K_z, die alle kritische punten vereenigt.

In den tetraëder zijn nu verder alleen nog van belang die complexen, die uit ééne vloeibare phase bestaan, welke niet met eene tweede vloeibare phase in evenwicht is, maar die verzadigd zijn met keukenzout. Deze oplossingen liggen alle in een vlak tusschen de punten P Q R T K_z S P. Dit vlak geeft dus aan, de oplosbaarheid van keukenzout in een mengsel van amylalcohol, alcohol en water, en men kan dus dit vlak het verzadigingsvlak van keukenzout noemen.

Wij kunnen nu in den tetraëder nog een derde en vierde vlak aanbrengen, n.l. het vlak S K_z T S, dat gevormd wordt door de

quaternaire binodale lijn en zijne conjugatielijnen, en het vlak $S K_z T Z S$, gevormd door de quaternaire binodale lijn en alle lijnen, die vanuit Z naar deze lijn getrokken kunnen worden. Om fig. 34 niet te gecompliceerd te maken, zijn deze beide laatste vlakken daarin niet aangegeven. Door het aanbrengen van de vier genoemde vlakken, hebben wij den tetraëder in eenige lichamen verdeeld. Het lichaam, dat begrensd wordt door 't oplosbaarheidsvlak $P Q R T K_z S P$ en alle lijnen, die men vanuit Z naar den omtrek van dit vlak kan trekken, stelt een heterogeen gebied voor, aangevende alle complexen, waarin vast keukenzout optreedt naast ééne vloeibare phase. Het lichaam, begrensd door 't vlak $S K_z T S$ en alle lijnen vanuit Z naar den omtrek van dit vlak te trekken, stelt een heterogeen gebied voor, aangevende alle complexen, waarin vast keukenzout optreedt naast twee vloeibare phasen. Het lichaam gevormd door het binodale vlak met zijne verschillende conjugatielijnen, waarvan dus de grensvlakken zijn $L_w K L_{am} T K_z S L_w$; $L_w K L_{am} L_w$; $S K_z T S$ en $L_w L_{am} T S L_w$, stelt een heterogeen gebied voor, aangevende alle complexen, waarbij alleen twee vloeistofphasen optreden. Het lichaam, dat de rest van den tetraëder vormt, en dus begrensd wordt door de vlakken $L_w K L_{am} T K_z S L_w$; $S K_z T R Q P S$; $W L_w S P$; $W P Q Al W$; $W L_w K L_{am} Am Al W$; $L_{am} T R Am$ en $Am Al Q R Am$, vormt het homogene gebied, waarin alleen eene vloeibare phase optreedt.

Invloed van de temperatuur. De ligging en vorm van de verschillende lijnen en vlakken in een tetraëder bij een quaternair stelsel is natuurlijk weer afhankelijk van de temperatuur. Men kan dus bij een bepaald systeem voor iedere willekeurige temperatuur een tetraëder construeeren. Het is echter bij een quaternair stelsel niet mogelijk den invloed der temperatuur op de samenstelling der phasen in ééne graphische voorstelling aan te geven.

Wat den invloed van den druk betreft, dezen heb ik buiten

beschouwing gelaten en voor enkele algemeene opmerkingen daarover, verwijs ik naar het in Hoofdstuk II (blz. 33) medegedeelde.

II. Historisch Overzicht.

a. Stelsels van twee Componenten.

1. Amylalcohol-Water. Zie: Hoofdstuk II.
2. Alcohol-Water. „ „ „
3. Amylalcohol-Alcohol. „ „ „
4. Water-Keukenzout.

Over de oplosbaarheid van keukenzout in water staan ons in de literatuur verscheidene gegevens ter beschikking. De nauwkeurigste bepalingen zijn wel die van ANDREAE [1]) en die van RAUPENSTRAUCH. [2]) Beiden geven als resultaat van hunne bepalingen eene formule voor de oplosbaarheid in verband met de temperatuur. Deze formules geven de hoeveelheid keukenzout S aan, die in 100 dln. water oplost, bij de temperatuur t, en zijn de volgende:

$$S = 35{,}63 + 0{,}007889\,(t - 4) + 0{,}0003113\,(t - 4)^2 \quad \text{(ANDREAE)}$$

en $$S = 35{,}575 + 0{,}0088588\,(t - 0{,}5) + 0{,}00027955\,(t - 0{,}5)^2$$

(RAUPENSTRAUCH).

Uit deze formules laat zich de oplosbaarheid voor iedere temperatuur berekenen. De gevonden cijfers kan men dan desgewenscht zoodanig omrekenen, dat ze aangeven de hoeveelheid zout, die zich bevindt in 100 deelen verzadigde oplossing. Op deze wijze heb ik berekend, dat de samenstelling van de verzadigde oplossing bij 28° is: 26,46 % Na Cl (A.), resp. 26,48 % Na Cl (R.).

5. Alcohol-Keukenzout.

De oplosbaarheid van keukenzout in absoluten alcohol is gering. Volgens LOBRY DE BRUYN bedraagt ze bij 17°: 0,09 % [3]) en bij 18°,5: 0,065 %. [4])

---

1) Journ. prakt. Chem. *137*, 467 (1884).
2) Monatsh. f. Chem. *6*, 563 (1885).
3) Rec. d. Trav. chim. Pays-Bas *11*, 147 (1892).
4) » » » » *11*, 156 (1892).

6. Amylalcohol-Keukenzout.

Hiervan is niet anders bekend, dan dat de oplosbaarheid van keukenzout in amylalcohol zeer gering is. GOOCH [1]) noemt keukenzout onoplosbaar in foezelolie.

b. Stelsels van drie Componenten.

1. Amylalcohol-Alcohol-Water. Zie: Hoofdstuk II.
2. Amylalcohol-Water-Keukenzout.

MUELLER en ABEGG [2]) hebben in dit stelsel eenige bepalingen verricht. Zij hielden zich nl. bezig met het onderzoek van eenige geconjugeerde vloeistofphasen bij 25°. Hierbij werd van de verschillende onderlagen de hoeveelheid keukenzout per Liter bepaald; van de bovenlagen werd het soortelijk gewicht, en de hoeveelheid amylalcohol en water per Liter opgegeven, terwijl ze aannamen, dat de bovenlagen in 't geheel geen keukenzout opgelost bevatten. Bij deze onderstelling is dus van de bovenlagen de samenstelling bekend; van de onderlagen echter niet, daar hiervan geen amylalcoholgehalte en geen soortelijk gewicht opgegeven is. De analyses werden als volgt ingericht: De samenstellingen van de amylalcoholrijke lagen werden afgeleid uit de soortelijke gewichten daarvan. Om de samenstelling aldus te kunnen afleiden, werd vooraf eene tabel samengesteld, aangevende de soortelijke gewichten van verschillende amylalcohol-watermengsels van bekende sterkte.

Daar de samenstelling der benedenlagen niet geheel bekend is, heb ik de waarnemingen daaromtrent niet in gewichtsprocenten kunnen omrekenen. In de volgende tabel zijn de uitkomsten onveranderd overgenomen.

---

1) Am. Chem. Journ. *9*. 53 (1887).
2) Zeitschr. Phys. Chem. *58*, 524 (1907).

Tabel VII.

Samenstelling van eenige geconjugeerde oplossingen bij 25° in het stelsel: Amylalcohol-keukenzout-water.

Waterige oplossing verzadigd met amylalcohol + n Na Cl (grammol. per Liter).	Amylalc.-phase:		
		bevattend per Liter:	
	$D \frac{25}{4}$	H_2O gr.	Amylalc. gr.
0,975	0,82188	68,4	754
1,55	095	63,9	757
1,94	008	60,0	760
2,45	0,81933	56,3	763
2,96	860	53	766
3,42	790	49,8	768
3,84	729	46,9	770
4,39	669	44,1	773

Deze gegevens dienden MUELLER en ABEGG om in verband met de vriespuntsverlaging der waterige oplossingen, af te leiden volgens de wet van de massawerking, dat in de amylalcoholrijke laag aanwezig is eene verbinding van één molecule amylalcohol met drie moleculen water.

3. Alcohol-Water-Keukenzout.

De oplosbaarheid van Na Cl in waterigen alcohol is door eenige onderzoekers bepaald.

Zoo geven KOPP, [1]) SCHIFF, [2]) BATHRICK [3]) en TAYLOR [4]) eenigszins volledige opgaven. Alle waarden hebben betrekking op de hoeveelheid keukenzout, die oplost in 100 gewichtsdeelen waterigen alcohol van opgegeven sterkte. Daar ik om de waarden in een gelijkzijdigen driehoek te kunnen voorstellen, de hoeveelheden der componenten zoodanig moest nemen, dat de som = 100 wordt, heb ik alles in gewichtsprocenten omgerekend.

1) Ann. Chem. Pharm. *40*, 206 (1841).
2) „ „ „ *118*, 365 (1861).
3) Journ. Phys. Chemistry *1*, 159 (1896).
4) „ „ „ *1*, 723, (1897).

Deze omgerekende waarden zijn als volgt:

Tabel VIII.

Samenstelling in gewichtsprocenten.

Temperatuur 25°. Waarnemer: KOPP.		Temperatuur 15°. Waarnemer: SCHIFF.		Temperatuur 30°. Waarnemer: BATHRICK.	
% Na Cl.	% Alcohol.	% Na Cl.	% Alcohol.	% Na Cl.	% Alcohol.
26,4	0	22,2	7,8	23,5	6,3
23,3	6,4	18,4	16,3	20,5	13,5
19,9	13,4	15,3	25,6	17,7	21,4
16,2	21,1	11,6	35,3	15,0	29,2
13,8	28,8	9,0	45,5	11,2	40,8
11,8	37,0	5,6	56,7	8.3	49,8
10,2	45,2	1,2	79,0	4,8	61,9
7,4	54,2			2,9	73,4
5,6	63,2			0,9	87,3
3,6	72,4				
1,6	82,2				

Temperatuur 30°. Waarnemer: TAYLOR.		Temperatuur 40°. Waarnemer: BATHRICK.		Temperatuur 40°. Waarnemer: TAYLOR.	
% Na Cl.	% Alcohol.	% Na Cl.	% Alcohol.	% Na Cl.	% Alcohol.
26,5	0	23,9	6,0	26,7	0
24,6	3,8	20,5	13,4	24,8	3,8
22,7	7,7	17,7	21,8	22,9	7,7
19,0	16,2	15,1	29,8	19,5	16,1
15,6	25,3	12,4	39,0	16,0	25,2
12,4	35,0	9,3	49,3	12,7	34,9
9,3	45,3	6,2	61,3	9,7	45,2
6,3	56,2	3,8	71,3	6,7	56,0
3,7	67,4			3,9	67,3
1,6	78,8			1,7	78,7
0,4	89,6			0,5	89,6

Uit deze bepalingen kunnen wij de waarschijnlijkste waarden voor andere temperaturen tusschen 15° en 40° interpoleeren. Zoo zal bijv. de verzadigingslijn van 28° (fig. 35) door de volgende getallenwaarden weergegeven moeten worden:

Tabel IX.

Samenstelling in gewichtsprocenten van eenige verzadigde oplossingen in het stelsel: Alcohol-Water-Keukenzout, bij 28°.

% Na Cl.	% Alcohol.	% Water.
26,47	0	73,53
24,6	3,8	71,6
22,6	7,7	69,7
19,3	16,1	64,6
15,8	25,3	58,9
12,5	35,0	52,5
9,3	45,3[5]	45,3[5]
6,3	56,2	37,5
3,7	67,4	28,9
1,5	78,8	19,7
0,4	89,6	10,0

4. Amylalcohol-Alcohol-Keukenzout.

Hierover heb ik in de literatuur niets kunnen vinden.

c. Het Viercomponentenstelsel:

Water-Alcohol-Amylalcohol-Keukenzout.

Hiervan is alleen bekend, dat het keukenzout eene uitzoutende werking heeft, d. w. z. dat de toevoeging van keukenzout aan eene homogene verzadigde oplossing der drie vloeibare componenten, eene scheiding in twee vloeistoflagen ten gevolge heeft. (DUCLAUX, [1]) PFEIFFER, [2]) ULEX). [3])

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 7, 264 (1876); zie ook: Hfst. II.
[2]) Zeitschr. Phys. Chem. 9, 444 (1892); „ „ „
[3]) Arch. Pharm. [3] 2. 298 (1873).

III. Eigen Onderzoekingen

De onderzoekingen, die ik in dit stelsel verricht heb, gelden alleen voor de temperatuur van 28°.

a. Stelsels van twee Componenten.

1. Amylalcohol-Water. Zie: Historisch Overzicht.
2. Alcohol-Water. „ „ „
3. Amylalcohol-Alcohol. „ „ „
4. Water-Keukenzout. „ „ „
5. Alcohol-Keukenzout.
6. Amylalcohol-Keukenzout.

Daar de oplosbaarheid van keukenzout in alcohol en in amylalcohol zoo uiterst gering is, heb ik hierover geen verdere bepalingen verricht; wel is mij qualitatief gebleken, dat keukenzout in amylalcohol nog veel slechter oplosbaar is, dan in alcohol.

b. Stelsels van drie Componenten.

1. Amylalcohol-Alcohol-Water. Zie: Historisch Overz.
2. Amylalcohol-Water-Keukenzout.

Het keukenzout, dat ik voor de meeste mijner onderzoekingen gebruikte, was chloornatrium, pro analysi van MERCK, dat voor het gebruik, door mij nog eens door verhitten van de laatste sporen vocht bevrijd werd.

Om de beide takken L_w S en L_{am} T (zie fig. 36) der binodale lijn te bepalen, heb ik verschillende complexen van de drie componenten gemaakt, en de daaruit ontstane geconjugeerde vloeistoflagen geanalyseerd. Ter bepaling van het Na Cl-gehalte werd eene afgewogen hoeveelheid der te onderzoeken vloeistoflaag uitgedampt, zacht gegloeid en 't residu gewogen. De verdere bepaling van de samenstelling der lagen van tak L_{am} T (de bovenlagen) geschiedde als volgt:

Eene voorloopige proef leerde mij, dat bij toevoeging van

keukenzout aan een mengsel van de beide lagen, die uit amylalcohol en water kunnen ontstaan, er slechts uiterst weinig keukenzout in de amylalcoholrijke laag oploste, zóó weinig, dat het mij (onder inachtneming van eene kleine correctie) gerechtvaardigd toescheen om in navolging van MUELLER en ABEGG [1]) de samenstelling van de amylalcoholrijke lagen uit hunne soortelijke gewichten af te leiden.

Hiertoe was het noodig de soortelijke gewichten van waterhoudenden amylalcohol in verband met de hoeveelheid water daarin opgelost, te kennen. Hoewel MUELLER en ABEGG hiervoor eene tabel hebben opgesteld, kwam het mij niet raadzaam voor van die tabel gebruik te maken en wel, omdat het soort. gewicht van den door hen gebruikten absoluten amylalcohol, niet gelijk was aan dat van den door mij gebezigden amylalcohol. [2]) Ik heb daarom van eenige mengsels van amylalcohol en water van bekende sterkte de soortelijke gewichten bepaald, en aldus het volgende tabelletje verkregen, dat voor mijn doel voldoende de gewenschte constanten weergaf.

Tabel X.

Soortelijk gewicht van waterhoudenden amylalcohol bij 15°,5.
Water van dezefde temperatuur als eenheid.

% water.	s. g.
3,57	0,8210
4,91	0,8235
6,15	0,8256
7,55	0,8282
8,67	0,8302
9,31	0,8315

[1]) l. c.

[2]) Zij geven voor 't soort. gew. op: $D\frac{25}{4} = 0{,}80676$. De door mij gebruikte amylalcohol had een soort. gew. $D\frac{25}{4} = 0{,}80600$. ($D\frac{15{,}5}{15{,}5} = 0{,}8140$).

Door in eene graphische voorstelling op de abscis het watergehalte, en op de ordinaat het soort. gewicht uit te zetten, verkreeg ik eenige punten, die te zamen eene nagenoeg rechte lijn vormden, waarmee ik gemakkelijk voor ieder tusschenliggend soort. gewicht het bijbehoorende watergehalte kon interpoleeren.

De amylalcohollaag, die door het punt T wordt voorgesteld, bleek volgens eene analyse 0,05 % keukenzout te bevatten. Het Na Cl-gehalte van de oplossingen tusschen L_{am} en T groeit dus aan van 0 % tot 0,05 %, en heb ik verder niet bepaald. Om te zien, of een dergelijk zoutgehalte een merkbaren invloed heeft op het soortelijk gewicht van een waterhoudenden amylalcohol, nam ik volgende proef:

Een waterhoudende amylalcohol, waarvan het soort. gew. was = 0,8225, hetgeen overeenkomt volgens Tabel X met 4,40 % water, werd bij 28° eenigen tijd met droog Na Cl geschud.

Deze toevoeging van Na Cl had geene afscheiding van eene tweede vloeistoflaag ten gevolge. Nu werd na afkoeling tot 15°,5 het soort. gew. opnieuw bepaald. Dit bedroeg nu 0,82274 hetgeen nu overeen zou komen met een watergehalte van 4,53 %. Het soortelijk gewicht van de amylalcohollaag, die met water en zout verzadigd is (voorgesteld door 't punt T, fig. 36), was na afkoeling tot 15°,5 = 0,8229. Door dus het watergehalte van deze oplossing zonder eenige correctie af te leiden uit het soortelijk gewicht volgens Tabel X, zou men hoogstens 0,15 % water te veel vinden. Het watergehalte van deze oplossing, dat aldus bepaald, 4,64 % zou zijn, heb ik daarom als 4,5 % aangenomen. Voor de overige punten der lijn L_{am} T heb ik eveneens eene correctie aangebracht, welke natuurlijk kleiner genomen werd, naarmate de samenstelling der oplossing meer tot L_{am} naderde.

Hierbij moet ik nog opmerken, dat bij de afkoeling der lagen van 28° tot 15°,5 steeds afscheiding van eene zeer kleine onderlaag plaats vond. Bij de oplossing T was die echter zoo gering, dat

ik ze wel kon verwaarloozen. Bij de andere oplossingen der lijn L_{am} T heb ik den invloed daarvan geëlimineerd, door bij eene afgewogen hoeveelheid der bovenlaag eene kleine afgewogen hoeveelheid amylalcohol te voegen, zóó dat na afkoeling tot 15°,5 de vloeistof homogeen bleef. Daarna werd bij die temperatuur 't soortelijk gewicht bepaald en uit het daaruit afgeleide watergehalte, dat der oorspronkelijke bovenlaag berekend.

Om de samenstelling der onderlagen te vinden, heb ik behalve de hoeveelheid keukenzout, het amylalcoholgehalte van deze lagen bepaald. Dit heb ik echter niet rechtstreeks door analyse vastgesteld, maar als volgt: Nadat het keukenzoutgehalte der waterrijke laag bekend was, maakte ik eene keukenzoutoplossing van ten naastebij dezelfde sterkte, en voegde bij eene in een schudflesch zich bevindende afgewogen hoeveelheid (± 100 gr.) daarvan, uit een gewogen druppelfleschje met stop, zooveel amylalcohol als er in op te lossen was. Daarna werd het druppelfleschje opnieuw gewogen, en nu kon dus het amylalcoholgehalte van de zoo verkregen verzadigde oplossing berekend worden. De omstandigheid, dat de vloeistof, zoolang deze nog niet met amylalcohol verzadigd is, bij doorschudden, schuimt, vergemakkelijkt deze manier ten zeerste. De verkregen verzadigde oplossing geeft nu een punt aan van den tak L_w S. Dit punt zal nu meestal niet volkomen samenvallen met het punt, dat de onbekende onderlaag aangaf. Was n.l. het gehalte der keukenzoutoplossing, waarvan werd uitgegaan, volkomen gelijk aan dat van de onderlaag, waarvan 't amylalcoholgehalte nog onbekend was, dan zou door toevoeging van amylalcohol aan de zoutoplossing het Na Cl-gehalte hiervan kleiner worden. De met amylalcohol verzadigde oplossing, die zoo verkregen werd, was dus dan niet identiek met de onbekende onderlaag. De verschillen waren intusschen steeds zoo gering, dat ik het amylalcoholgehalte voor de beide oplossingen gelijk kon stellen.

Ten slotte zij ook hier vermeld, dat ik door van afgewogen

hoeveelheden amylalcohol, water en keukenzout uit te gaan, weer eene contrôle had, op de nauwkeurigheid der analyses, daar het punt, dat het complex aangeeft, natuurlijk op de conjugatielijn der daaruit ontstane lagen moet liggen.

Tabel XI.

Samenstelling der geconjugeerde vloeistoflagen bij 28°.

Bovenlaag			Onderlaag			Complex		
% Am	% W	% Z	% Am	% W	% Z	% Am	% W	% Z
95,45	4,5	0,05	0,22	73,42	26,36	2 vloeistoflagen naast vast Na Cl		
94,1	5,9		0,4	80,4	19,0	41,8	47,6	10,6
92,9	7,1		0,8	86,5	12,7	39,1	53,5	7,4
91,6	8,4	↓	1,5	92,3	6,2	38,2	58,2	3,6
90,2	9,8	0	2,3	97,7	0	—	—	—

Nu zijn nog onbepaald de takken P S en T R der oplosbaarheidslijn van het keukenzout. Beschouwen wij echter de graphische voorstelling (fig. 36), die wij met behulp van alle vorige gegevens kunnen construeeren, dan blijken P en S zoo dicht bij elkaar te liggen, dat de bepaling van andere punten dezer lijn geheel overbodig is. Verder liggen T en R bijna op de zijde W Am van den driehoek. De geheele lijn T R zal hier dus ten naastebij mee samenvallen, zoodat ik ook geen verdere punten van deze lijn bepaald heb.

Deze cijfers geven zeer duidelijk de z.g. uitzoutende werking van het keukenzout te kennen. Door de toevoeging van zout kan nl. de oplosbaarheid van amylalcohol in de onderlaag ongeveer tot op een tiende der oorspronkelijke waarde worden teruggebracht, terwijl dan de hoeveelheid water in de amylalcohollaag minder dan de helft der oorspronkelijke hoeveelheid bedraagt. Het keukenzout werkt dus op vochtigen amylalcohol tevens feitelijk als een droogmiddel; echter zal men voor het drogen van vochtigen amyl-

alcohol liever een sterker droogmiddel gebruiken. Zoo bleek mij bijv., dat bij 't ontwateren met potasch, dat veelal als droogmiddel voor amylalcohol wordt aanbevolen, men eene vloeistof verkrijgt, die nog ongeveer 3 % water bevat.

Beschouwen wij nu nog even de oplossing T, bevattende 0,05 % zout en 4,5 % water. Deze oplossing kan men zich samengesteld denken uit een mengsel van absoluten amylalcohol en eene keukenzoutoplossing, waarin de hoeveelheden zout en water tot elkaar staan als 0,05 : 4,5. Dit zou dus eene oplossing zijn, bevattende: $\frac{0{,}05 \times 100}{4{,}5 + 0{,}05} = 1{,}1$ % keukenzout. Voegen we eene oplossing van die sterkte bij absoluten amylalcohol, zóó dat de verhouding van de hoeveelheid van deze oplossing tot die van den amylalcohol = 4,55 : 95,45 is, dan hebben we dus de boven aangeduide oplossing T weer verkregen. De verzadigingstemperatuur van die oplossing moet dus weer bij 28° liggen. We zien hieruit den grooten invloed, die eene geringe hoeveelheid van eene vreemde stof op de verzadigingstemperatuur van vloeistoffen kan hebben, bij toepassing van de in hoofdstuk II beschreven synthetische methode. Bij gebruik van zuiver water bevatte nl. de bij 28° verzadigde oplossing 9,8 % water. Wilde men nu eene oplossing maken, die 9,8 % van die verdunde zoutoplossing bevatte, dan zou men de temperatuur natuurlijk veel hooger moeten opdrijven. Wel is waar blijkt hier niet hoe groot die temperatuursverhooging zou moeten zijn, maar daar de oplosbaarheid tot meer dan het dubbele bedrag moet aangroeien, is hier zeker eene temperatuursverhooging van verscheidene tientallen van graden voor noodig. Geringere hoeveelheden keukenzout opgelost in het toe te voegen water zullen nu in evenredigheid de temperatuursverhooging kleiner doen zijn, maar het is duidelijk, dat de geringe hoeveelheid alkali of zouten, die bij hoogere temperatuur uit het glas kunnen oplossen, gemakkelijk aanleiding zal kunnen geven tot eene vrij belangrijke

verhooging der mengtemperatuur van twee vloeistoflagen.[1]) Voor een systeem uit 3 componenten bestaande, zal dezelfde oorzaak eveneens verhooging der mengtemperatuur ten gevolge hebben.

3. Aethylalcohol-Water-Keukenzout.

Zie: Historisch Overzicht.

4. Amylalcohol-Alcohol-Keukenzout.

Daar de oplosbaarheid van keukenzout in deze beide alcoholen zeer gering is, zal ze in elk mengsel van deze beide alcoholen ook zeer gering zijn. De oplosbaarheidslijn zal dus ten naastebij met de zijde Am Al van den driehoek Am Al Z samenvallen. Ik heb daarom deze lijn niet verder experimenteel bepaald.

c. Het stelsel der vier Componenten:
Amylalcohol, Aethylalcohol, Water en Keukenzout.

Om de beide takken SK_z en TK_z (fig. 34) der quaternaire binodale lijn te bepalen, heb ik verschillende complexen van de vier componenten gemaakt, waarin de drie mogelijke phasen naast elkaar optraden, en daarna de beide vloeibare phasen geanalyseerd. Om de samenstelling van een mengsel van vier componenten te leeren kennen, moet men minstens drie van de componenten bepalen. Hiervoor nam ik de componenten: keukenzout, amylalcohol en alcohol. De hoeveelheid keukenzout werd steeds bepaald, door uitdamping van een afgewogen hoeveelheid der vloeistof en weging van het residu, nadat 't even zacht gegloeid was. Om den alcohol en den amylalcohol naast elkaar te kunnen bepalen, werd eene afgewogen hoeveelheid der te onderzoeken laag, met water in een destilleerkolf gespoeld en hieruit de beide

---

1) Van ditzelfde zijn meerdere voorbeelden bekend. Zoo vond bijv. SCHREINEMAKERS, Zeitschr. Phys. Chem. *29*., 597 (1889), dat bij 't stelsel water-phenol de toevoeging van 0.6 % Na Cl de kritische mengtemperatuur ongeveer 10° verhoogt.

alcoholen te zamen quantitatief afgedestilleerd. [1]) Om het koken wat te vergemakkelijken waren in den kolf een paar stukjes uitgegloeide pijpesteel gebracht.

In den ontvanger kreeg ik nu eene vloeistof, die de beide alcoholen bevatte benevens eene zekere hoeveelheid water. Dit destillaat werd gewogen en nu volgens het op blz. 71 beschreven principe hiervan de samenstelling bepaald.

Hiertoe werd bij het destillaat, indien het homogeen was, eene afgewogen hoeveelheid amylalcohol gevoegd, en wel zooveel, dat de verkregen vloeistof bij omschudden uit twee lagen bleef bestaan. Het destillaat uit de bovenlagen was altijd heterogeen; hierbij behoefde dus niet eerst amylalcohol gevoegd te worden. Nu werd uit een gewogen druppelfleschje met stop, zoolang hoogprocentige alcohol van bekende sterkte toegevoegd, tot de geheele vloeistof juist bij 15°,5 homogeen was. Daarna werd het druppelfleschje en ook de ontvanger met de homogene vloeistof opnieuw gewogen. De gewichtsvermeerdering van den ontvanger moet nu gelijk zijn aan de vermindering van die van het druppelfleschje. Door verdamping der vloeistoffen gedurende de toevoeging van den alcohol, was dit echter nooit te bereiken, maar het bleek mij, dat ik de betrouwbaarste cijfers kreeg, door als hoeveelheid toegevoegden alcohol aan te nemen, het gemiddelde van de getallen die de gewichtsvermindering van 't druppelfleschje en de gewichtsvermeerdering van den ontvanger aangeven. Van de homogene vloeistof werd het soortelijk gewicht bepaald, hieruit de samenstelling van die vloeistof afgeleid en daarna kon de samenstelling van de oorspronkelijke vloeistof berekend worden.

Ter verduidelijking geef ik hier een getallenvoorbeeld:

---

[1]) Zooals wij uit het vorige hoofdstuk gezien hebben, geeft enkelvoudige destillatie van een mengsel der drie vloeistoffen altijd een residu in den kolf, dat alleen uit water bestaat, mits de samenstelling van het oorspronkelijk complex in het gedeelte W Q P van den driehoek, fig. 30 valt. Voor dit laatste kan men altijd, door voldoende watertoevoeging zorgen; het is hierbij dus in 't geheel niet noodig, om bij eene amylalcoholrijke vloeistof zooveel water te voegen, tot de vloeistof homogeen geworden is.

Van eene te analyseeren bovenlaag werd afgewogen 22,28 gram. Deze met water verdund en gedestilleerd, gaf een heterogeen destillaat wegende: 55,78 gr.

Hierbij alcohol, waarvan de sterkte was 91,34 % gevoegd, tot de vloeistof bij 15°,5 juist homogeen was.

Gewichtsvermindering druppelfleschje . . .	12,779 gr.
„ vermeerdering ontvanger	12,621 „
dus gemiddeld	12,70 „

Het soortelijk gewicht van het verkregen mengsel bedroeg 0,9199. Volgens de graphische voorstelling (fig. 12), afgeleid uit tabel V is het watergehalte van de oplossing, die dit soort. gew. heeft op de binodale lijn van 15°,5 = 53,5 %.

Het hierbij behoorende amylalcohol- en alcoholgehalte bedraagt volgens Tabel IV 19,5 % amylalcohol in 27,0 % alcohol.

Hieruit berekende ik het amylalcoholgehalte der gevraagde bovenlaag als volgt:

Gewicht destillaat + alcohol = 55,78 + 12,70 = 68,48 gram.

Dit bevat 19,5 % = $\frac{68,48 \times 19,5}{100}$ gram amylalcohol.

Deze hoeveelheid amylalcohol was afkomstig van 22,28 gram bovenlaag. Hiervan was dus het amylalcoholgehalte

$$= \frac{68,48 \times 19,5}{22,28} = 59,9\ \%.$$

Het alcoholgehalte werd als volgt berekend: De totale hoeveelheid alcohol in de ten slotte verkregen homogene vloeistof bedraagt:

$$\frac{68,48 \times 27,0}{100} = 18,49 \text{ gram.}$$

Hiervan zijn er aan toegevoegd $\frac{12,70 \times 91,34}{100} = 11,60$ gram.

Dus blijven er nog 18,49 — 11,60 = 6,89 gram alcohol over, die oorspronkelijk in 22,28 gram bovenlaag aanwezig geweest moeten zijn. Deze laag had dus een gehalte aan alcohol van

$$\frac{6,89 \times 100}{22,28} = 30,9\ \%.$$

Daar ik de soortelijke gewichten op de binodale lijn van 15°,5 maar tot op drie decimalen nauwkeurig bepaald heb, zijn de verkregen resultaten in 't algemeen slechts tot op 0,5 — 1 % nauwkeurig. Ik heb in de tabellen echter de getallen tot in tiende procenten opgegeven, zooals ik ze door de berekening vond.

Een vereischte voor de nauwkeurigheid van de zoo verkregen cijfers, is dat de temperatuur, waarbij de vloeistof homogeen wordt, juist 15°,5 bedraagt. Hiertoe plaatste ik den ontvanger als het verzadigingspunt bijna bereikt was, gedurende geruimen tijd in een bak met water, waarvan de temperatuur op 15°,5 gehouden werd, en voegde daarna den alcohol druppelsgewijs toe, tot de vloeistof juist geheel helder was. Zoolang de vloeistof nog heterogeen is, is deze bij omschudden melkachtig troebel, en daar 't nu moeilijk te zien is, of er nog veel of weinig alcohol noodig zal zijn, om een homogeen worden te bewerkstelligen, was aan den anderen kant de sterke afhankelijkheid van de ligging der binodale lijn van de temperatuur, hier een voordeel. Ik plaatste nl. den ontvanger, nadat deze met 't heterogene destillaat gewogen was, even in den thermostaat, die op 28° gehouden werd. Dan voegde ik uit het druppelfleschje bij grootere hoeveelheden tegelijk den alcohol toe, totdat de vloeistof na omschudden homogeen was. Daar nu het heterogene gebied zich bij temperatuursverlaging sterk uitbreidt, werd de zoo verkregen vloeistof, bij afkoeling tot 15°,5 steeds weer heterogeen, en nu werd de alcohol bij die temperatuur verder druppelsgewijze toegevoegd, zooals beschreven is.

Verder nog dit: Sommige onderlagen heb ik niet op deze wijze geanalyseerd; het bleek mij n.l., dat de onderlagen, die nog slechts weinig alcohol bevatten, steeds zeer weinig amylalcohol opgelost hadden. Ik bepaalde daarom van het homogene destillaat van zulk eene laag, het soortelijk gewicht, zocht hiervan in eene gewone alcoholtabel het bijbehoorende alcoholgehalte, rekende dit op de te onderzoeken onderlaag om, en beschouwde dit dan als de som

van amylalcohol- en alcoholgehalte. Daarna bepaalde ik het amylalcoholgehalte afzonderlijk, door een met zout verzadigden alcohol van dezelfde sterkte te maken, en hierbij uit een gewogen druppelfleschje amylalcohol tot verzadiging aan toe te voegen, evenals 't beschreven is op blz. 111. Hierbij krijgt men ook weer niet altijd volkomen dezelfde oplossing, als die, waaruit de onderlaag bestond, maar de verschillen in oplosbaarheid van den amylalcohol zijn daarbij zoo gering, dat men ze wel weer kan verwaarloozen.

Hebben wij bij deze bepalingen, in de samenstelling van het complex ook weer eene contrôle op de nauwkeurigheid der analyses?

Om deze vraag te beantwoorden het volgende: Zooals wij reeds gezien hebben, valt een complex uiteen in de drie hierbij mogelijke phasen, wanneer de samenstelling weergegeven wordt, door een punt van het lichaam, gevormd door het vlak S K_z T S en alle lijnen, die vanuit Z naar den omtrek van dit vlak te trekken zijn. De drie phasen, die uit zulk een complex ontstaan, worden door 3 punten weergegeven, zoodanig, dat het vlak van den driehoek, door deze 3 punten gevormd, gaat door het punt C, dat de samenstelling van het complex aangeeft. Eén van deze drie punten, is altijd het punt Z, omdat de eene phase altijd alleen uit zuiver keukenzout bestaat. De beide andere punten zijn de punten, die de geconjugeerde vloeistofphasen aangeven. Hebben wij dus de samenstelling van de beide vloeistoflagen gevonden, dan vormen de punten, die deze samenstelling aangeven met 't punt Z een vlak, waarin ook 't punt C, de samenstelling van het complex moet liggen. Vermeerdering of vermindering van het keukenzoutgehalte van een bepaald complex, doet de samenstelling daarvan veranderen volgens eene rechte lijn, die door 't punt Z gaat. Deze lijn ligt dus ook in het vlak van den driehoek, die de drie phasen aangeeft. Hieruit volgt, dat eene verandering van de hoeveelheid keukenzout geen invloed op de samenstelling der vloeibare phasen kan uitoefenen, zoolang de onderlinge verhouding van de com-

ponenten A l, A m en W dezelfde blijft, mits de samenstelling van het complex blijft binnen het lichaam S K_z T S Z.

Het keukenzoutgehalte van het complex behoeft dus ook niet bekend te zijn, en het blijft alleen van belang de verhouding te kennen der hoeveelheden amylalcohol, alcohol en water. Alle complexen waarvoor deze onderlinge verhouding dezelfde is, liggen op de lijn, die getrokken kan worden uit een punt van 't zijvlak A l A m W naar het hoekpunt Z (fig. 38). Dit punt C_1 van het zijvlak moet dan een keukenzoutvrij complex voorstellen, waarin de verhouding der drie vloeistoffen dezelfde is, als die in het quaternaire complex. Daar nu de verbindingslijn C_1 Z en de conjugatielijn A B der beide vloeistofphasen in hetzelfde vlak liggen, nl. in het vlak gevormd door de drie phasen, moeten deze beide lijnen elkaar snijden. We kunnen dus in de graphische voorstelling deze beide lijnen trekken, en daarna beoordeelen, of ze elkaar al of niet snijden, zooals dit beschreven is op blz. 97.

Eene andere manier, die m. i. de grootte der eventueele fout beter weergeeft, is de volgende: Stellen we door A en B (fig. 38) de beide vloeistofphasen voor, dan kunnen we het vlak Z A B uitbreiden, tot het 't zijvlak A m A l W snijdt. Noemen we deze snijlijn A_1 B_1 en het punt, dat de verhouding der drie vloeibare componenten van het complex, in het vlak A l A m W aangeeft C_1, dan zien we uit de figuur, dat C_1 op de rechte lijn A_1 B_1 moet liggen, daar Z C_1 in het vlak Z A B, resp. Z A_1 B_1 moet liggen. De punten A_1 en B_1 geven de verhouding aan in procenten tusschen de drie vloeistoffen in elk der vloeistoflagen. Deze verhouding kunnen we dus berekenen, en zoo in een nieuwen driehoek de grootte der fouten onmiddellijk waarnemen. De punten A_1 B_1 en C_1 kan men feitelijk beschouwen als de schaduw van de punten A, B en C op 't vlak A l A m W, wanneer men Z als een lichtgevend punt aanneemt. De kromme door de verschillende punten A_1 en B_1 gevormd, is dus de schaduw vanuit Z van de quaternaire

binodale lijn. Het practische nut van deze lijn is, dat men nu direct in den nieuwen driehoek (fig. 39) kan aflezen, welke ternaire mengsels van amylalcohol, alcohol en water, door keukenzouttoevoeging, tot het ontstaan van twee vloeistoflagen aanleiding kunnen geven.

In de volgende tabel heb ik de samenstelling van de vloeistoflagen weergegeven, waarbij de hoeveelheid water gevonden wordt door de som van de andere componenten van 100 af te trekken. Als samenstelling van het complex heb ik de verhouding der drie vloeistoffen in procenten aangegeven.

Tabel XII.

Samenstelling der geconjugeerde vloeistoflagen, die bij 28° met keukenzout verzadigd zijn.

Bovenlaag			Onderlaag			Complex		
% Na Cl	% Am	% Al	% Na Cl	% Am	% Al	% Am	% Al	% W
0,05	95,45	0	26,35	0,22	0	—	—	—
0,10	86,6	9,5	25,30	0,25	1,9	37,9	5,4	56,7
0,25	75,4	19,1	24,02	0,3	4,5	22,1	10,0	67,9
0,58	59,9	30,9	22,64	0,4	6,9	28,0	19,2	52,8
1,23	47,0	38,7	21,19	0,5	10,3	28,0	29,1	42,9
2,81	31,6	44,8	19,26	1,3	15,2	16,9	32,8	50,3
6,56	17,7	41,5	15,81	3,6	22,1	10,0	34,2	55,8

In Tabel XIIa heb ik ook de verhoudingen van water, alcohol en amylalcohol tot elkaar in onder- en bovenlaag in gewichtsprocenten omgerekend.

Tabel XIIa.

Bovenlaag			Onderlaag			Complex		
% Am	% Al	% W	% Am	% Al	% W	% Am	% Al	% W
95,5	0	4,5	0,30	0	99,7	—	—	—
86,7	9,5	3,8	0,33	2,5	97.1	37,9	5,4	56,7
75,6	19,1	5,3	0,4	5,9	93,7	22,1	10,0	67,9
60,2	31,1	8,7	0,5	8,9	90,6	28,0	19,2	52,8
47,6	3 9,2	13,2	0.6	13,1	86,3	28,0	29,1	42,9
32,5	46,1	21,4	1,6	18,8	79,6	16,9	32,8	50,3
18,9	44,4	36,7	4,3	26,3	69,4	10,0	34,2	55,8

De samenstelling van de kritische oplossing, die met zout verzadigd is, kunnen wij op dezelfde wijzen vinden, als wij dit in hoofdstuk II gedaan hebben. Zij is ongeveer:

10 % amylalcohol, 32,5 % alcohol, 11 % zout, 46,5 % water.

Ik heb mij verder bezig gehouden met het bepalen van de samenstelling van eenige vloeistoflagen, die bij 28° met elkaar in evenwicht, doch niet met keukenzout verzadigd zijn. Deze vloeistoflagen vormen te zamen eenige punten van het binodale vlak L_w K L_{am} T K_z S L_w (fig. 34). De analyses heb ik hierbij geheel op dezelfde manier verricht als bij de bepaling van de samenstelling der met zout verzadigde vloeistoflagen. Alle opmerkingen daarbij gemaakt, gelden dus ook voor deze bepalingen. Hierbij wordt het complex met de beide lagen, waarin het zich splitst, voorgesteld door drie punten, die op eene rechte lijn liggen. De projecties van deze punten liggen derhalve ook op eene rechte lijn. We kunnen dus nu in de graphische voorstelling onmiddellijk zonder verdere constructie of berekening de nauwkeurigheid der analyses controleeren.

Tabel XIII.

Samenstelling van eenige geconjugeerde oplossingen bij 28°, die niet met keukenzout verzadigd zijn.

Bovenlaag.			Onderlaag.			Complex.		
% Na Cl	% Am	% Al	% Na Cl	% Am	% Al	% Na Cl	% Am	% Al
0,2	77,3	16,9	15,9	0,6	6,0	10,4	26,1	9,5
0,4	59,7	26,3	10,0	1,2	12,6	5,5	27,3	18,9
0,6	56,6	29,0	14,5	1,0	11,0	9,1	21,2	18,5
2,2	34,5	38,5	13,4	1,9	17,5	7,5	18,2	28,6
2,0	37,2	40,3	15,3	1,4	16,4	10,3	14,4	24,7

Bij de constructie van de gezamenlijke conjugatielijnen der vloeistoflagen, die in het viercomponentenstelsel kunnen optreden, blijkt, dat in de projecties sommige conjugatielijnen door andere gesneden worden. Bij de voorstelling in de ruimte, kan dit echter niet het geval zijn, maar kunnen de verschillende lijnen elkaar alleen kruisen; ook zouden er eenige evenwijdig met elkaar kunnen loopen. Dat echter twee verbindingslijnen elkaar nooit kunnen snijden, blijkt bijv. bij aanneming van het tegengestelde. Was er nl. ergens een snijpunt, dan zou dit snijpunt een complex moeten voorstellen, dat zich zoowel volgens de eene als volgens de andere conjugatielijn in twee vloeibare phasen zou kunnen splitsen. Daar dit geval ondenkbaar is, zoolang men temperatuur en druk constant houdt, volgt hieruit, dat twee verschillende conjugatielijnen, die de vloeibare phasen onderling verbinden, nooit een punt met elkaar gemeen kunnen hebben, en dat, zoodra eene conjugatielijn een punt gemeen krijgt met eene andere, ook alle andere punten, dus de geheele lijn met de andere moet samenvallen.

Om ten slotte de voorstelling binnen den tetraëder eenigszins volledig te krijgen, heb ik verder nog eenige punten van het verzadigingsvlak P Q R T K_z S P bepaald. Dit vlak, dat dus aangeeft

de oplosbaarheid van keukenzout in mengsels van amylalcohol, alcohol en water, zonder dat er twee vloeistoflagen optreden, heb ik als volgt bepaald: Bij mengsels van afgewogen hoeveelheden amylalcohol, alcohol en water, bracht ik overmaat keukenzout en schudde zulk een complex eenigen tijd bij 28°. Daarna werd een deel van de heldere oplossing afgetapt, gewogen, uitgedampt, zwak gegloeid en 't residu weer gewogen. Ik vond dus zoo rechtstreeks het percentage keukenzout, terwijl dan de rest bestond uit een mengsel van de drie vloeistoffen, waarvan ik de onderlinge verhouding kende, en waarvan dus ook het percentage was te berekenen. De cijfers hierbij verkregen waren als volgt:

Tabel XIV.

Samenstelling van eenige bij 28° met keukenzout verzadigde oplossingen, die niet met eene tweede vloeistoflaag in evenwicht zijn.

% Na Cl	% Am	% Al
0,15	38,42	55,18
0,36	48,84	41,16
0,69	19,79	66,42
0,96	32,03	52,41
2,39	8,80	65,12
2,13	23,08	53,86
3,98	10,35	56,48
3,97	11,41	55,77
6,49	4,60	51,31
8,26	13,58	38,54
9,95	8,65	36,54
13,00	5,29	29,35

Invloed van de temperatuur.

Hoewel ik hierover geen quantitatieve bepalingen heb verricht, is mij qualitatief toch wel gebleken, dat de invloed van de temperatuur op de samenstelling der verschillende met zout ver-

zadigde oplossingen betrekkelijk gering is. Zoo liet ik bijv. de meeste der te onderzoeken oplossingen, na ze afgetapt te hebben in de weegfleschjes tot op kamertemperatuur afkoelen.

Hierbij bleek het volgende: De verschillende vloeistoflagen, die de quaternaire binodale lijn vormen, werden bijna alle bij afkoeling een weinig troebel ten gevolge van de afscheiding van eene kleine tweede vloeistoflaag. Alleen de benedenlagen, die zeer weinig alcohol bevatten, werden niet of uiterst weinig troebel. Het volume van de afgescheiden vloeistof was echter in de meeste gevallen zoo gering, dat na volkomen afzetting, de tweede laag vaak aan de waarneming ontsnapte. Alleen bij de alcoholrijkere benedenlagen, dus bij de benedenlagen, waarvan de samenstelling die van de kritische oplossing begon te naderen, scheidde zich bij afkoeling eene duidelijk waarneembare hoeveelheid bovenlaag af. Verder scheidden alle oplossingen, maar vooral de alcoholrijkere, zoowel van de boven- als van de benedenlaag eene geringe hoeveelheid keukenzout af. De alcoholarmere bovenlagen gaven geen, of uiterst weinig zoutafscheiding, daar de totale hoeveelheid van het opgeloste zout daarbij zoo gering was.

De niet met zout verzadigde oplossingen, waarvan de samenstelling een punt van het binodale vlak vormde, scheidden zich bij afkoeling ook meest alle in twee vloeistoflagen, en wel des te duidelijker, naarmate het alcoholgehalte grooter en 't zoutgehalte kleiner werd. De alcoholarme benedenlagen werden hier echter bij afkoeling in 't algemeen niet troebel.

De met keukenzout verzadigde oplossingen, die niet met eene tweede vloeistoflaag in evenwicht waren, gaven alle bij afkoeling eene geringe zoutafscheiding.

In 't algemeen kan men dus zeggen, dat de meeste bij 28° verzadigde oplossingen, bij afkoeling oververzadigd werden, en dus zal temperatuursverhooging in 't algemeen wel een onverzadigd worden ten gevolge hebben.

IV. Gevolgtrekkingen.

Daar de invloed van de temperatuur op de samenstelling der met zout verzadigde vloeistoflagen blijkbaar slechts betrekkelijk gering is, heb ik gemeend de verschijnselen, die zich volgens de gegeven bepalingen bij 28° zullen voordoen, ook voor de gemiddelde kamertemperatuur te mogen laten gelden. Onder gebruikmaking van de vermelde bepalingen, wil ik nu nog de vraag trachten te beantwoorden, welke samenstelling de vloeistoflagen in 't algemeen zullen hebben, die men kan verkrijgen door een ternair mengsel van amylalcohol, alcohol en water uit te schudden met eene verzadigde keukenzoutoplossing. Met behulp van de graphische voorstelling, die we voor het quaternaire systeem verkregen hebben, is het mogelijk deze vraag voor alle willekeurige mengsels te beantwoorden.

Eenvoudigheidshalve zal ik echter slechts enkele bepaalde gevallen bespreken en wel alleen die, welke voor de te trekken conclusies van belang zijn. Daarom veroorloof ik mij sommige omstandigheden, wat betreft samenstelling der ternaire vloeistof en hoeveelheid zoutoplossing, waarmee uitgeschud wordt, zoodanig te kiezen, dat enkele nader te noemen voorwaarden vervuld worden.

Nemen we aan, dat we een ternair mengsel van de drie vloeistoffen bij gewone temperatuur schudden met een bepaald volume van eene verzadigde keukenzoutoplossing, en dat daarbij twee vloeistoflagen ontstaan, dan kunnen zich hierbij nog de beide volgende gevallen voordoen: In de eerste plaats kan nl. het verkregen quaternaire complex oververzadigd worden met keukenzout, waardoor dus de overmaat zich zal uitscheiden, zoodat men naast vast Na Cl twee met keukenzout verzadigde lagen krijgt. In de tweede plaats kunnen er bij 't schudden twee lagen ontstaan, die niet meer met zout verzadigd zijn.

In 't eerste geval is de samenstelling van het quaternaire com-

plex zoodanig, dat het voorgesteld moet worden door een punt binnen het lichaam, begrensd door het vlak S K_z T S, en alle lijnen vanuit Z naar den omtrek van dit vlak te trekken. In het tweede geval valt de samenstelling binnen het gebied gevormd door het binodale vlak met zijne verschillende conjugatielijnen (zie blz. 102). Deze beide gebieden grenzen aan elkaar met het vlak S K_z T S. Om dus te weten, welk van de beide genoemde gevallen zich onder bepaalde omstandigheden zal voordoen, moet uitgemaakt worden, aan welke zijde van dit vlak het punt komt te liggen, dat de samenstelling van het complex aangeeft. Valt de samenstelling van het complex aan denzelfden kant van het vlak S K_z T S, als waar zich het hoekpunt Z bevindt, dan ontstaan de drie phasen; terwijl er, indien het complex aan den anderen kant van het vlak valt, alleen twee niet met Na Cl verzadigde oplossingen optreden. Het spreekt vanzelf, dat er, als het complex ligt in het vlak S K_z T S, alleen twee met zout verzadigde oplossingen optreden.

Om nu te zien, aan welke zijde van dit vlak een bepaald complex ligt, kan men op de volgende wijze te werk gaan: Men trekt in de graphische voorstelling de conjugatielijn van het vlak S K_z T S, waarvan de projectie op het zijvlak W Al Am gaat door de projectie van het complex (fig. 40). In de ruimte binnen den tetraëder is dit dus de conjugatielijn, die gesneden wordt door eene lijn, evenwijdig met de ribbe W Z, en gaande door 't punt, dat het complex voorstelt. Men neemt nu den stand waar, dien de projectie van het complex op 't vlak W Al Z inneemt ten opzichte van de projectie der geconstrueerde conjugatielijn in hetzelfde vlak. Ligt in deze projectie het complex ook op de conjugatielijn, dan moet ook in de ruimte het complex op die lijn liggen, zoodat het dan dus alleen twee verzadigde zoutoplossingen, zonder meer, voorstelt. Ligt in het vlak W Al Z de projectie van het complex aan die zijde van de projectie der conjugatielijn, waar zich het hoekpunt Z bevindt, zooals in de figuur, dan zal in den tetraëder

het complex liggen in het gebied der drie phasen. Ten slotte stelt het complex, waarvan de projectie in het vlak W Al Z aan den anderen kant van de geconstrueerde conjugatielijn ligt, als waar Z zich bevindt, twee niet met zout verzadigde oplossingen voor.

Gaat men op deze wijze in de graphische voorstelling voor eenige mengsels na, welk geval bij toevoeging van eene verzadigde keukenzoutoplossing zal optreden, dan blijkt, dat bij de watervrije alcohol-amylalcoholmengsels, de toevoeging van eene verzadigde keukenzoutoplossing altijd eene afscheiding van keukenzoutkristallen ten gevolge moet hebben. Is het alcoholenmengsel tevens waterhoudend, dan hangt het behalve van de hoeveelheid toegevoegde verzadigde zoutoplossing, van de samenstelling van het oorspronkelijke mengsel af, of er al of niet zoutafscheiding zal plaats hebben.

Voert men deze constructies eens alleen uit met amylalcoholrijke vloeistoffen, bijv. alleen met vloeistoffen, die minstens 60 % amylalcohol bevatten, zoodat dan tevens aan het watergehalte, door de beperkte oplosbaarheid van 't water, eene grens gesteld wordt, en neemt men aan, dat het volume der toegevoegde keukenzoutoplossing steeds gelijk is aan dat van het oorspronkelijke mengsel, dan blijkt, dat er altijd een complex ontstaat, dat voorgesteld moet worden door een punt in de onmiddellijke nabijheid van het vlak S K_z T S gelegen, of daarmee samenvallende. De samenstelling van de beide vloeistoflagen zal dus zeer weinig van die der met keukenzout verzadigde lagen afwijken, of daaraan gelijk zijn. Nemen we daarom gemakshalve aan, dat het complex steeds in het vlak S K_z T S komt te liggen, dan kunnen we zeer eenvoudig door constructie in een der beide projecties, het best in de projectie W Al Am, vinden, welke de samenstelling van de beide vloeistoflagen zal wezen, die op de beschreven wijze worden verkregen. Het complex moet zich dan nl. splitsen volgens eene conjugatielijn van het vlak S K_z T S.

Voor eene nauwkeurige constructie, zou men de juiste verhouding

moeten kennen van de gewichtshoeveelheden der bij elkaar te voegen vloeistoffen. Indien men van volkomen gelijke volumina uitgaat, staan dus de gewichten tot elkaar als de soortelijke gewichten der vloeistoffen. Als soortelijk gewicht der verzadigde keukenzoutoplossing kan men afgerond 1,20 [1]) aannemen, terwijl de soortelijke gewichten van aethylalcohol-amylalcohol-watermengsels met minstens 60 % amylalcohol, tusschen 0,85 en 0,80 zullen liggen.

Bij uitvoering van eene dergelijke constructie met de verschillende mogelijke homogene ternaire mengsels van amylalcohol, alcohol en water met minstens 60 % amylalcohol blijkt, dat de verkregen onderlagen hoogstens 0,4 % amylalcohol kunnen bevatten bij een alcoholgehalte van hoogstens 6,5 %.

Uit tabel XII is al gebleken, dat de onderlagen minstens 0,22 % amylalcohol bevatten; het totale amylalcoholgehalte der onderlagen kan dus in de gegeven omstandigheden slechts schommelen tusschen 0,22 % en 0,4 %.

Verder is nu op analoge wijze als het in hoofdstuk II is beschreven, af te leiden, dat amylalcohol-alcohol-watermengsels door herhaaldelijk uitschudden met verzadigde keukenzoutoplossing geheel van den aethylalcohol zijn te bevrijden, ofschoon men om het aethylalcoholgehalte tot op een bepaald bedrag terug te brengen, nu vaker uitschudden moet, dan wanneer men hetzelfde resultaat zou willen bereiken door uitschudden met water. Daar echter door uitschudden met keukenzoutoplossing telkens slechts zeer weinig amylalcohol in oplossing gaat, houdt men hierbij ten slotte dus bijna alle amylalcohol over.

Dit resultaat is niet nieuw. Zoo vermeldde B. HIRSCH [2]) reeds,

---

1) Gerlach. Zeitschr. f. anal. Chem. *8*, 279 (1869).
Kohlrausch en Grotrian. Ann. der Phys. und Chem. *154*, 1, 215 (1875).
Buchholz. Carnalls Z S Berg. *3*, 278 (1856).
Bisschoff. Karst. Arch. Min. [2], *23*, 619 (1850), en anderen.

2) Arch. Pharm. (1861).

dat men door foezelolie zoolang met een gelijk volume verzadigde keukenzoutoplossing uit te schudden, tot het volume der olie niet meer verminderde, deze bijna geheel van alcohol kon bevrijden. BARDY [1]) stelde voor, ter bepaling van het alcoholgehalte in foezelolie, hiervan 500 c. c. vier maal telkens met 150 c. c. verzadigde keukenzoutoplossing uit te schudden. De vereenigde waterige lagen werden van amyl- en butylalcohol bevrijd, door ze vijf maal telkens met 125 c. c. zwavelkoolstof uit te schudden. Hierna werd van de gefiltreerde waterige lagen 250 c. c. afgedestilleerd en in dit destillaat het alcoholgehalte bepaald. CH. FABRE, GARRIGOU en SURRE [2]) toonden echter aan, dat onder deze omstandigheden maar een deel van den aethylalcohol verwijderd werd, en dat men ter volledige afscheiding van den alcohol het viermalige uitschudden nog zeven maal moet herhalen, waardoor dus te zamen 32 maal uitgeschud wordt. Bij iedere serie van viermaal uitschudden werd ongeveer 40 % van den nog aanwezigen alcohol verwijderd, zoodat telkens nog 60 % in de foezelolie achterbleef. Door acht series van uitschudden wordt dus het alcoholgehalte tot op $0{,}60^8 = 0{,}017$ van zijn oorspronkelijk bedrag teruggebracht.

Eene constructie in de door mij verkregen graphische voorstelling leerde mij, dat ik bij uitschudden van amylalcohol-alcohol-watermengsels met keukenzoutoplossing in de door BARDY aangegeven verhouding, ongeveer tot hetzelfde resultaat zou moeten komen als FABRE, GARRIGOU en SURRE.

Ik zal nu nog een overzicht geven van de methoden, die verder voorgesteld zijn ter bepaling van aethylalcohol en van eigenlijke oliën in foezelolie, om daarna zelf eene methode te gaan afleiden, waarop men onder gebruikmaking van de door mij verkregen gegevens, eene willekeurige foezelolie zou kunnen onderzoeken op haar gehalte aan hoogere alcoholen.

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. [5] *28*, 517 (1893)

2) Compt. rend. *119*, 747 (1894).

PIERRE en PUCHOT [1]) hebben aangetoond, dat de naloop goed te rectificeeren is, als zij eerst van water bevrijd is. Meestal geschiedt de droging door middel van potasch. Eene zorgvuldig gefractionneerde destillatie van het gedroogde alcoholenmengsel kan een inzicht geven in de samenstelling van de foezelolie door de hoeveelheid van de verschillende fracties te meten.

BARDY en BÉRARD [2]) geven eene methode aan ter bepaling van het gehalte aan eigenlijke oliën (hoogere alcoholen), in alcoholische vloeistoffen. Deze methode komt hierop neer, dat men de vloeistof met een vijfvoudig volume verzadigde keukenzoutoplossing verdunt, en indien zich eene lichtere foezelrijke vloeistoflaag afscheidt, het volume hiervan meet. Bij dit volume wordt opgeteld het volume van de hoeveelheid foezelolie, die in de zoutoplossing blijft opgelost. Ter bepaling van deze laatste hoeveelheid wordt de zoutoplossing driemaal met zwavelkoolstof uitgeschud, waarna de alcoholen, die in de zwavelkoolstof zijn opgelost (butyl- en amylalcohol) in hunne azijnzure esters worden omgezet. Het volume van deze esters wordt gemeten en vermenigvuldigd met 0,8; hierbij wordt eventueel opgeteld het volume van den nog met den aethylalcohol achter gebleven propylalcohol. De hoeveelheid van den laatsten wordt op chemische wijze bepaald door titratie met $K\,Mn\,O_4$.

In hoeverre de bepaling van de na verdunning met verz. zoutoplossing in oplossing blijvende oliën, nauwkeurig is, wil ik hier niet beoordeelen; maar wel is gemakkelijk in te zien, dat de bij verdunning zich afscheidende bovenlaag nooit geheel uit foezelolie zal bestaan, zoodat men door eenvoudig het volume van die bovenlaag te meten, te hooge cijfers krijgt voor de hoeveelheid foezelolie, die de laatste bevat. Vooral bij vloeistoffen, die veel aethylalcohol bevatten, zal men bij toepassing van deze methode belangrijke fouten kunnen maken, zooals eene constructie in de graphische voorstelling kan leeren.

---

1) Ann. Chim. Phys. [4] *22*. 234 (1871).
2) Journ. de Pharm. et de Chim. [5] *28*. 458 (1893).

Ter bepaling van eigenlijke oliën in foezelolie vindt men verder in de literatuur nog vermeld de methode van SAARE en HANOW [1]) Zij brengen 10 c. c. der te onderzoeken olie in eene meetbuis en schudden daarin heftig met 30 c. c. chloorcalcium-oplossing van een soortelijk gewicht van 1,225 (25 gr. $Ca\,Cl_2$ in 100 c. c.). Na afzetten der olie, wordt 't volume hiervan afgelezen; dit vermenigvuldigd met tien geeft het percentage aan eigenlijke oliën.

SAARE en HANOW bepalen ook het aethylalcoholgehalte van foezelolie. Dit geschiedt door 50 c. c. foezelolie in eenen scheitrechter met 100 c. c. van de bovengenoemde $Ca\,Cl_2$-oplossing uit te schudden, deze af te tappen, en vervolgens nog tweemaal met telkens 50 c. c. der $Ca\,Cl_2$-oplossing na te wasschen. Van de vereenigde oplossingen wordt 100 c. c. afgedestilleerd, en in het destillaat wordt het alcoholgehalte pyknometrisch bepaald. Het gevonden voluumpercentage van het destillaat wordt met twee vermenigvuldigd, om het alcoholgehalte van de olie te verkrijgen.

Volgens de methoden van SAARE en HANOW te werk gaande, vond ik bij mengsels van amylalcohol, aethylalcohol en water, voor het aethylalcoholgehalte bevredigende uitkomsten; het gevonden amylalcoholgehalte echter, week soms zeer veel van de werkelijkheid af (7 % en meer).

S. F. BALL [2]) bepaalt het aethylalcoholgehalte in foezelolie door in eene gegradueerde buis 20 c. c. van de te onderzoeken vloeistof te schudden met 20 c. c. benzol en 60 c. c. verzadigde keukenzoutoplossing. Na scheiding in twee lagen, wordt de onderlaag (of een aliquoot gedeelte hiervan) gedestilleerd, en uit het soortelijk gewicht van het destillaat wordt het aethylalcoholgehalte der oorspronkelijke vloeistof berekend. De toevoeging van benzol dient om het oplossen van de hoogere alcoholen in de onderlaag zooveel mogelijk te voorkomen.

---

1) Zeitschr. f. Spir. Ind. *25*. 68 (1902).
2) Journ. Soc. Chem. Ind. *24*. 18 (1905).

Door de toevoeging van benzol krijgt men hier te doen met een stelsel van minstens vijf componenten, zoodat ik niet kan beoordeelen hoeveel van den aanwezigen aethylalcohol op de beschreven wijze in de onderlaag zal oplossen. In analogie met het voorgaande, is het echter waarschijnlijk, dat slechts een betrekkelijk klein gedeelte van den alcohol door dit eenmalige uitschudden in de onderlaag zal overgaan, zoodat de nauwkeurigheid van deze methode zeker in twijfel getrokken mag worden.

E. PETERS [1]) bepaalt het aethylalcoholgehalte door de foezelolie eenige malen met water uit te schudden. Daar het hierbij ontstane water-alcoholmengsel echter rijkelijk foezeloliehoudend is, wordt de foezelolie hieruit door uitzouten met $Ca\,Cl_2$ verwijderd. Hiertoe voegt hij bij 100 gram alcoholhoudende foezelolie 50 c. c. petroleumaether, en schudt dit mengsel driemaal telkens met 100 c. c. water uit. Van de vereenigde waterige oplossingen wordt onder toevoeging van koolpoeder ca. 150 c. c. afgedestilleerd. Bij dit destillaat wordt 50 c. c. petroleumaether gevoegd, en daarna wordt tweemaal telkens met 100 c. c. geconcentreerde chloorcalciumoplossing (D_{15} = 1,40) uitgeschud. Van de verkregen alcoholische $Ca\,Cl_2$-oplossing wordt, na toevoeging van koolpoeder, precies 100 c.c. afgedestilleerd, en in 't destillaat het alcoholgehalte bepaald.

De nauwkeurigheid van deze methode heb ik niet nagegaan, maar daar er principieel geen groote bezwaren tegen aan te voeren zijn, is het mogelijk, dat deze methode bevredigende resultaten levert.

De methode, die ik nu hier wil aangeven om eene foezelolie te onderzoeken, berust op 't beginsel, dat de vloeistof door herhaaldelijk uitschudden met verzadigde keukenzoutoplossing van den aanwezigen aethylalcohol is te bevrijden.

Eerst zal ik mij bepalen tot het geval, waarbij men alleen met mengsels te doen heeft, die van de bestanddeelen der foezelolie

[1]) Pharm. Centr. H. *46*. 563. (1905).

alleen den amylalcohol bevatten. Wordt een dergelijk mengsel herhaaldelijk uitgeschud, dan houdt men eene vloeistof over, die behalve amylalcohol nog eenige procenten water en misschien nog sporen alcohol bevat. Het volume van deze vloeistof wordt nu gemeten, en uit deze grootheid kan men, onder inachtneming van eene correctie voor de hoeveelheid amylalcohol, die in de onderlagen is opgelost, en de hoeveelheid water, die in den terugblijvenden amylalcohol opgelost blijft, de totale hoeveelheid amylalcohol, die aanwezig was, afleiden. Verder kunnen we in dit geval de hoeveelheid aethylalcohol vinden door de gecombineerde onderlagen (na verdunning met water) te destilleeren, in 't destillaat het alcoholgehalte pyknometrisch te bepalen en hieruit onder aftrek van de hoeveelheid amylalcohol, die in de onderlagen in oplossing is gegaan, het gehalte aan aethylalcohol der oorspronkelijke oplossing te berekenen.

Om nu practisch eene methode van onderzoek te verkrijgen, is het wenschelijk de samenstelling der te onderzoeken vloeistof uit te drukken in voluumprocenten. [1]) Hiertoe is het dus noodig te weten, hoeveel voluumprocenten amylalcohol het mengsel van 95,5 gewichtsprocenten amylalcohol en 4,5 gewichtsprocenten water bevat, dat men ten slotte als bovenlaag overhoudt. Verder moet het volume van den amylalcohol, die telkens in de onderlagen oplost, bekend zijn.

Deze waarden laten zich als volgt berekenen: Een mengsel van 95,5 % amylalcohol en 4,5 % water heeft een soortelijk gewicht

---

[1]) Kent men het gehalte der alcoholen in voluumprocenten. en wil men de samenstelling in gewichtsprocenten omrekenen, dan behoeft men alleen nog maar het soortelijk gewicht van de oorspronkelijke vloeistof te bepalen. Het gehalte x in gewichtsprocenten aan aethyl-, resp. amylalcohol berekent men dan volgens de formule: $x = \frac{p \times a}{d}$, waarin p = het gevonden voluumpercentage; a = de dichtheid van absoluten aethyl- resp. amylalcohol en d = het soortelijk gewicht van de oorspronkelijke vloeistof is.

Het watergehalte van de olie, kan men niet in voluumprocenten uitdrukken door de som van aethyl- en amylalcoholgehalte (in voluumprocenten) van 100 af te trekken, daar de contractie bij aethylalcohol-amylalcohol-watermengsels evenmin verwaarloosd mag worden als bij aethylalcohol-watermengsels.

van 0,823 (15°,5). Het soortelijk gewicht van abs. amylalcohol is 0,814 (15°,5) dus:

100 c. c. amylalc. van 95,5 % wegen 82,3 gram, en bevatten dus $82{,}3 \times \frac{95{,}5}{100} = 78{,}7$ gr. abs. amylalc.

78,7 gr. amylalc. hebben een volume van $\frac{78{,}7}{0{,}814} = 96{,}6$ c.c., zoodat de terugblijvende amylalcohol dus 96,6 voluumprocenten bevat.

Nemen wij aan, dat de onderlaag steeds een soortelijk gewicht heeft van 1,2, en telkens 0,25 % amylalcohol bevat, [1]) dan wegen dus:

100 c. c. onderlaag 120 gram en bevatten $120 \times \frac{0{,}25}{100} = 0{,}3$ gr. amylalcohol.

Deze 0,3 gr. amylalcohol hebben een volume van $\frac{0{,}3}{0{,}814} = 0{,}37$ c. c., dus bevat de vloeistof, waarmee uitgeschud is, 0,37 vol % amylalcohol.

De bepalingen werden nu door mij als volgt uitgevoerd:

25 c. c. der te onderzoeken amylalcoholische vloeistof werden 8 maal telkens met 25 c. c. verzadigde keukenzoutoplossing uitgeschud in eenen scheitrechter. Hierbij scheidt zich meestal wat vast keukenzout af, dat echter gemakkelijk met de onderlaag mee verwijderd kan worden. Daarna werd de overblijvende amylalcohol met zeer weinig verzadigde zoutoplossing in eene gegradueerde buis gespoeld, en daarna 't volume der amylalcoholische laag afgelezen. De gezamenlijke keukenzoutoplossingen werden met ± 100 c. c. water in een destilleerkolf gespoeld, en hiervan precies 100 c. c. afgedestilleerd. Deze 100 c. c. bevatten dan den aethylalcohol met wat amylalcohol. Van dit destillaat werd pyknometrisch

---

[1]) Zooals wij gezien hebben, schommelt het gehalte der onderlagen aan amylalcohol tusschen 0,4 en 0,22 % (amylalc. geh. oorspr. vloeist. minstens 60 %). Daar gedurende het uitschudden het alcoholgehalte steeds vermindert, zal het amylalcoholgehalte steeds meer tot 0,22 % naderen; ik meen daarom bij 't aannemen van een gemiddeld gehalte van 0,25 % geen al te groote fout te maken.

't soortelijk gewicht bepaald, in de alcoholtabellen van HEHNER het bijbehoorende alcoholgehalte in voluumprocenten opgezocht, en dit percentage met 4 vermenigvuldigd.

De nu nog aan te brengen correcties zijn de volgende: De zich in de verdeelde buis bevindende amylalcohollaag bestaat voor 96,6 vol. % uit amylalcohol, dus moet het volume van die laag met 3,4 % verminderd worden. De hoeveelheid amylalcohol, die in de onderlagen in oplossing is gegaan, bedraagt 0,37 vol. % van het totale volume der gecombineerde onderlagen. Door 8 maal met 25 c. c. Na Cl-oplossing uit te schudden, hebben we ongeveer 200 c. c. vereenigde onderlagen verkregen. De hoeveelheid amylalcohol, die hierin is opgelost, bedraagt dus $2 \times 0{,}37 = 0{,}74$ c. c. Het reeds gevonden volume aan absoluten amylalcohol moet dus nog met dit bedrag vermeerderd worden. Het nu verkregen cijfer voor het volume van den amylalcohol vermenigvuldigd met 4, geeft dus het amylalcoholgehalte in voluumprocenten aan.

In de onderlagen is 0,74 c. c., dus $4 \times 0{,}74 = 2{,}96$ vol. % amylalcohol van de oorspronkelijke hoeveelheid opgelost. Het aethylalcoholgehalte, dat men uit het soortelijk gewicht van het destillaat afgeleid heeft, zou dus waarschijnlijk met 2,96 vol. % verminderd moeten worden, maar daar eene bepaalde hoeveelheid amylalcohol in 't algemeen eenen kleineren invloed op 't soortelijk gewicht der vloeistof heeft, dan eene evengroote hoeveelheid aethylalcohol (zie tabel V) is het mij wenschelijk gebleken, het gevonden alcoholgehalte slechts met 2 % te verminderen.

Aan deze methode van onderzoek kleven natuurlijk nog fouten, daar we voor 't afleiden ervan verschillende vereenvoudigingen aangenomen hebben. Verder valt bij achtmalige uitschudding het aethylalcoholgehalte van den achterblijvenden amylalcohol nog niet steeds buiten de grenzen van het meetbare. De methode kan dus niet op groote nauwkeurigheid aanspraak maken. Om een denkbeeld van hare nauwkeurigheid te verkrijgen, laat ik hier het resultaat

volgen van enkele dergelijke bepalingen, verricht met (synthetische) mengsels van bekende samenstelling.

Tabel XV.

Samenstelling in volumeprocenten.

Berekend.		Gevonden.	
% am.	% al.	% am.	% al.
100,0	0	100,0	0,2
92,6	0	92,4	—
90,3	9,3	91,1	8,7
80,1	19,1	81,5	18,0
69,7	18,0	70,4	17,8
58,0	40,0	59,0	39,2
40,0	57,5	39,7	57,8
41,8	32,4	41,2	33,4

Uit deze cijfers blijkt, dat, als geen al te hooge eischen van nauwkeurigheid gesteld worden, de resultaten bevredigend kunnen genoemd worden. De beide laatste bepalingen dienden, om te zien, of ook bij kleinere amylalcoholgehalten dan 60 % een bevredigend resultaat kon verkregen worden.

Is het amylalcoholgehalte nog kleiner dan in de hier genoemde gevallen, (mits niet kleiner dan ± 20 %), dan kan men ook dezelfde methode nog toepassen, met dien verstande, dat men dan eerst door eenmaal met eene grootere hoeveelheid keukenzout-oplossing uit te schudden, het amylalcoholgehalte moet vergrooten. Men kan dan bijv. als volgt te werk gaan: Schud 50 c. c. der te onderzoeken oplossing uit met 150 c. c. verzadigde Na Cl oplossing, zoo noodig onder toevoeging van wat vast Na Cl om de lagen daarmee verzadigd te houden; daarna wordt 't residu 8 maal met 25 c. c. Na Cl oplossing uitgeschud. Wordt onder 't uitschudden hiermee het volume der amylalcohollaag klein, zoodat de beide

lagen zich moeilijk helder van elkaar scheiden, dan kan men ten slotte met minder dan telkens 25 c. c. gaan uitschudden, b.v. met eene hoeveelheid ongeveer gelijk aan het volume van de laag. Eene vloeistof, die 20,0 vol % amylalcohol bevatte, werd zoo behandeld (eerst 150 c. c., daarna 5 maal 25 c. c., ten slotte 3 maal 8 c. c.). Het alcoholgehalte werd bepaald door de gezamenlijke vloeistoffen, die ter verwijdering van den alcohol dienden, tot 500 c. c. te verdunnen, en in 250 c. c. daarvan het alcoholgehalte te bepalen, door er 100 c. c. van af te destilleeren. Zoo werden de volgende cijfers verkregen.

Berekend.		Gevonden.	
% am.	% al.	% am.	% al.
20,0	76,7	18.0	79,1.

Om te zien of het noodig is, om het amylalcoholgehalte eerst op de beschreven wijze te concentreeren, kan men de volgende voorloopige proef nemen. Voeg bij 10 c. c. der te onderzoeken vloeistof 40 c. c. water in eene verdeelde buis en schud daarmee; is na afscheiding der amylalcohollaag het volume hiervan 2,5 c. c. of meer, dan kan men de eerste, ongewijzigde manier toepassen; is 't volume kleiner dan 2,5 c. c. dan moet eerst, als boven eene meer amylalcoholhoudende vloeistof gemaakt worden, terwijl indien er in 't geheel geen amylalcohol uitgescheiden wordt, het niet meer raadzaam is, op een van de beschreven wijzen te trachten, het amylalcoholgehalte van die vloeistof te bepalen.

Gaan wij nu over tot het meer algemeene geval, nl. tot het onderzoek van eene willekeurige handelsfoezelolie. Indien men op de beschreven wijze het gehalte aan aethylalcohol en aan eigenlijke oliën daarin ging bepalen, zouden de resultaten in 't algemeen nog te veel van de werkelijkheid afwijken. De foezelolie bevat nl., zooals we reeds op blz. 3 gezien hebben, gewoonlijk grootere hoeveelheden isobutylalcohol, en meestal ook nog belangrijke

hoeveelheden propylalcohol. De overige bijmengselen, die in geringe hoeveelheden voorkomen, meen ik bij deze bespreking te mogen verwaarloozen. De propyl- en de isobutylalcohol worden ook tot de eigenlijke oliën gerekend, en moeten dus met den amylalcohol mee bepaald worden. Nu ligt het voor de hand, dat eene oplossing, die verzadigd is met keukenzout en met een van deze beide alcoholen, niet eene zoodanige hoeveelheid van dien alcohol zal opgelost hebben, dat de opgeloste hoeveelheid in voluumprocenten juist evenveel bedraagt, als dit met den amylalcohol 't geval was. Integendeel is, de regelmatigheid in eigenschappen der verschillende homologe alcoholen in aanmerking nemende, met vrij groote zekerheid te voorspellen, dat de waterige oplossing, die met keukenzout en met isobutylalcohol verzadigd is, eene grootere hoeveelheid hiervan zal opgelost bevatten, terwijl eene waterige oplossing, die met keukenzout en propylalcohol verzadigd is, nog weer meer van dezen laatsten zal bevatten. Verder zal de isobutylalcoholische of de propylalcoholische vloeistoflaag, die met eene dergelijke verzadigde keukenzoutoplossing in evenwicht is, niet evenals de amylalcoholische laag voor 96,6 vol. % uit „olie" bestaan, maar zal om dezelfde reden zulk een vloeistoflaag rijker aan water zijn, en wel bij den propylalcohol 't meest.

Ik heb eenige waarden voor de genoemde wederzijdsche oplosbaarheid bij propyl- en isobutylalcohol bij de gemiddelde kamertemperatuur bepaald, en verkreeg hiervoor de volgende resultaten. (Om een beter overzicht te hebben laat ik daarbij tevens nog eens de reeds afgeleide waarden voor den amylalcohol volgen).

100	c. c.	verz.	zoutopl.	lossen	op	ca.	0,37	c. c.	amylalcohol.
100	„	„	„	„	„	„	1,2	„	isobutylalcohol.
100	„	„	„	„	„	„	5,5	„	n. propylalcohol.

100 c. c. amylalcohollaag, verzadigd met zout en met water, bevatten ca. 96,6 c. c abs. amylalcohol.

100 c. c. isobutylalcohollaag, verzadigd met zout en met water, bevatten ca. 95,6 c. c. abs. isobutylalcohol.

100 c. c. norm. propylalcohollaag, verzadigd met zout en met water, bevatten ca. 90 c. c. abs. norm. propylalcohol.

Uit deze cijfers is te berekenen, dat, indien zuivere isobutylalcohol op de beschreven wijze acht maal met een gelijk volume verzadigde keukenzoutoplossing uitgeschud werd, en men uit het teruggebleven volume het gehalte wilde berekenen, alsof men met een mengsel van amylalcohol, aethylalcohol en water te doen had gehad, men voor het amylalcoholgehalte 94,4 vol. % zou vinden, terwijl 9,6 vol. % van den isobutylalcohol door 't uitschudden in de onderlagen zou zijn opgelost. Op dezelfde manier met zuiveren propylalcohol te werk gaande, zou men voor het amylalcoholgehalte vinden 63,1 vol. %, terwijl 44 vol. % van den propylalcohol in de zoutlagen zou zijn opgelost.

Hoe zich nu een mengsel van twee of drie van de hoogere alcoholen bij uitschudden met eene verzadigde keukenzoutoplossing zal gedragen, is niet te voorspellen, daar men dan met een nieuw stelsel van vier, resp. vijf componenten te doen krijgt. Evenmin kan men vooraf zeggen, wat het resultaat van 't uitschudden zal zijn, als behalve twee of drie der hoogere alcoholen tevens nog aethylalcohol aanwezig is; men krijgt dan nl. stelsels van vijf resp. zes componenten.

Het bleek mij echter bij eenige bepalingen daaromtrent, dat ook bij de mengsels, die twee of drie hoogere alcoholen, al of niet naast aethylalcohol bevatten, de propyl- en de isobutylalcohol zich in genoemd opzicht, ten naaste bij gedragen, alsof ze voor 63,1 resp. 94,4 vol. % uit amylalcohol bestonden.

Men kan dus ook zeggen, dat, als een mengsel der drie hoogere alcoholen, waarin al of niet nog aethylalcohol aanwezig is, wordt uitgeschud met keukenzoutoplossing als beschreven, er van den

aanwezigen amylalcohol ongeveer 3 vol. %, van den isobutylalcohol ongeveer 9,6 en van den aanwezigen propylalcohol ongeveer 44 vol. % in oplossing zal gaan. Wordt nu zulk een mengsel, dat door herhaald uitschudden tevens ten naastebij van allen aethylalcohol is bevrijd, opnieuw uitgeschud, dan zullen hierbij opnieuw de overige drie alcoholen in dezelfde verhouding in oplossing gaan. Wel is waar, zal het volume der oliën, dat nu door een bepaald volume zoutoplossing in oplossing gaat, kleiner zijn, dan dit bij het oorspronkelijk mengsel het geval was, daar de de drie alcoholen niet meer in dezelfde verhouding aanwezig zijn, maar dit verschil zal in 't algemeen gering zijn. Men kan dus van het residu, verkregen door de oorspronkelijke olie herhaaldelijk met een gelijk volume zoutoplossing uit te schudden, de oplosbaarheid bepalen, door het in de gegradueerde buis opnieuw te schudden met eene afgemeten hoeveelheid keukenzoutoplossing. Uit de volumevermindering, die de olie dan ondergaat, kan men het volume der eigenlijke oliën berekenen, dat bij 't eerste herhaalde uitschudden in oplossing is gegaan. Telt men dat volume op, bij dat van 't eerste alcoholvrije residu in de buis, dan vindt men het volume, dat de waterhoudende foezelolie zou innemen, als ze alleen van aethylalcohol bevrijd was. Hoe groot het watergehalte van dit residu zal zijn, kan men niet zeggen, daar het natuurlijk afhankelijk is van de verhouding, waarin de drie hoogere alcoholen in de foezelolie voorkomen. Misschien zou het voor dit doel met voldoende nauwkeurigheid uit het soortelijk gewicht van het residu af te leiden zijn. Ik meen echter, dat de fout in het algemeen niet te groot zal zijn, als men 't residu gemiddeld beschouwt voor 96 vol. % uit eigenlijke oliën te bestaan. Men kan dus op deze wijze van eene willekeurige foezelolie het gehalte aan eigenlijke oliën bepalen, waarbij de fout hoogstens een paar procent bedraagt.

Hiertoe de beide volgende voorbeelden:

1°. Een mengsel bestaande uit:

55,8 % amylalcohol
36,1 % isobutylalcohol
8,1 % propylalcohol

100,0 % foezelolie.

Hiervan werden 25 c. c. achtmaal uitgeschud met 25 c. c. verz. zoutoplossing. 't Residu bedroeg 23,65 c. c. Hierbij werd in de buis nog eens 20 c. c. zoutoplossing gevoegd. Na doorschudden en scheiden, was 't volume der olie 23,4 c. c. geworden. In 20 c. c. zoutoplosslng waren dus 0,25 c. c. olie opgelost. In $8 \times 25 = 200$ c. c. zoutoplossing moesten dus 2,5 c. c. olie opgelost zijn. Het volume der waterhoudende olie zou dus, als er niets in oplossing was gegaan, 26,15 c. c. bedragen hebben. Dit is op 100 c. c. der oorspronkelijke olie $4 \times 26,15 = 104,6$ c. c. Hiervan het oliegehalte op 96 % stellende, vindt men dus volgens deze methode voor het gehalte aan eigenlijke oliën $96 \times 104,6 = 100,4$ vol. %.

2°. Een mengsel ($D^{15,5}_{15,5} = 0,8334$) bestaande uit:

84,2 vol. % foezelolie (samenstelling: zie 1ste voorbeeld.)
7,1 vol. % aethylalcohol.

Als bij 1°. behandeld. Residu bedroeg 19,77 c. c.; na schudden met opnieuw 20 c. c. was dit 19,5 c. c.; dus waren in 200 c. c. zoutoplossing $10 \times 0,27 = 2,7$ c. c. foezelolie opgelost. Het volume der 96 procentige olie zou dus geweest zijn $19,77 + 2,7 = 22,47$ c. c. Voor 100 c. c. mengsel is dit $4 \times 22,47 = 89,9$ c. c. Het gehalte aan eigenlijke oliën zou dus gelijk aan: $0,96 \times 89,9 = 86,3$ voluumprocenten zijn.

Het is hierbij natuurlijk van belang het volume der olie in de buis zoo scherp mogelijk af te lezen, daar de volumevermindering 10-voudig in rekening wordt gebracht. Men zou dus bijv. ook, om de fout kleiner te maken, het residu weer in een scheitrechter

terug kunnen brengen, en 't dan met een grooter volume keukenzoutoplossing kunnen uitschudden.

Om den aethylalcohol vollediger af te scheiden, kan men natuurlijk ook vaker dan acht maal uitschudden, en de berekeniug dienovereenkomstig wijzigen.

Wat het aethylalcoholgehalte van de foezelolie betreft, dit is nu niet meer met zekerheid te bepalen, daar er te veel propyl- en isobutylalcohol in oplossing kunnen gaan, en het niet bekend is, welken invloed deze alcoholen op het soortelijk gewicht van een verdunden aethylalcohol uitoefenen. Wellicht kan men hier ook bevredigende resultaten verkrijgen door de foezelolie uit de zoutoplossing volgens BARDY [1]) te verwijderen met zwavelkoolstof. Bij dit uitschudden moet echter ook wat aethylalcohol in de zwavelkoolstof oplossen; het is mij evenwel gebleken, dat bij uitschudden van verdunden aethylalcohol met zwavelkoolstof, de hoeveelheid aethylalcohol, die daarin oplost, zeer gering is.

Voor de bepaling van aethylalcohol in foezelolie staan ons echter ook de reeds genoemde methoden van SAARE en HANOW, FABRE, GARRIGOU en SURRE of van PETERS ten dienste, zoodat eene nieuwe methode voor deze bepaling wellicht overbodig is.

De beschreven wijze ter bepaling van eigenlijke oliën is nog niet zeer nauwkeurig, en wegens het herhaalde uitschudden nog vrij omslachtig, maar misschien zou men dergelijke bepalingen met andere zoutoplossingen verrichtende, gunstiger resultaten kunnen krijgen, zoowel wat het aantal malen uitschudden, noodig om den aethylalcohol geheel te verwijderen, als wat de nauwkeurigheid der uitkomsten betreft. Het is mogelijk, dat een stof als chloorcalcium in dit opzicht betere diensten kan bewijzen, maar ik heb hierover geen voldoende nadere onderzoekingen verricht.

Ik hoop echter met het mededeelen van deze resultaten over keukenzoutoplossingen een weg aangewezen te hebben, in welke

[1]) l. c. blz. 129.

misschien eene eventueele bevredigende oplossing van dit vraagstuk gezocht moet worden.

Ten slotte wil ik nog even de vraag beantwoorden, waartoe het, behalve voor het vaststellen van de handelswaarde, van belang is, om de samenstelling van eene willekeurige foezelolie te leeren kennen. In verschillende landen n.l., (niet in Nederland) bestaan bepalingen, dat foezeloliën, die meer dan een bepaald voorgeschreven gehalte aan eigenlijke oliën, of minder dan een bepaald percentage aethylalcohol bevatten, vrij zijn van belasting. Zoo is in Duitschland een minimum gehalte van 75 % aan eigenlijke oliën voorgeschreven. In Frankrijk is de olie vrij van belasting, als er niet meer dan hoogstens 6 % aethylalcohol in aanwezig is, terwijl in Engeland foezelolie vrij van belasting mag ingevoerd worden, als ze minder dan 15 % „proofspirit", d. i. ongeveer 8,5 voluumprocent alcohol bevat.

Voor 't onderzoek past men in Duitschland de methode van SAARE en HANOW toe, terwijl in Frankrijk en in Engeland meestal empirische methoden gebruikt worden, waarbij alleen blijkt, of de olie al of niet belastbaar is, terwijl de werkelijke samenstelling daarbij meestal onbekend blijft.

VIJFDE HOOFDSTUK.

Evenwichten tusschen Vloeistoffen in het Stelsel: Methylalcohol, Amylalcohol en Water.

I. Om het gedrag van methylalcohol eens met dat van aethylalcohol tegenover water-amylalcoholmengsels te kunnen vergelijken, heb ik eenige bepalingen in bovengenoemd stelsel verricht.

Daar ik hierbij, zoowel voor de graphische voorstelling als voor de beschrijving der proeven en analyses, geheel kan verwijzen naar het in het tweede hoofdstuk voor den aethylalcohol behandelde, kan de tekst van dit hoofdstuk zeer kort zijn. Men behoeft nl., waar in het tweede hoofdstuk bij de genoemde onderwerpen sprake is van den (aethyl-)alcohol, dit woord alleen maar te vervangen door 't woord methylalcohol om het daar behandelde tevens geheel voor dit hoofdstuk te kunnen laten gelden.

Daarom alleen een enkel woord over den gebruikten methylalcohol.

Methylalcohol, pro analysi, vrij van aceton en aethylalcohol, van E. MERCK, Darmstadt, werd eerst met watervrij kopersulfaat en daarna volgens P. KLASON en E. NORLIN [1]) met metallisch calcium geheel van de laatste sporen water bevrijd. Het soortelijk gewicht van den zoo verkregen methylalcohol bedroeg 0,7965 bij 15°,5 (water van dezelfde temperatuur als eenheid).

Van dezen alcohol werden telkens afgewogen hoeveelheden samengebracht met afgewogen hoeveelheden water, en zoo dus steeds een waterige methylalcohol verkregen van bekende sterkte, waarmee de verschillende bepalingen verricht werden.

---

[1]) Chem. Zentr. Bl. 1906, 2. 1480.

Van de tweecomponentensysteemen water-methylalcohol en amylalcohol-methylalcohol is bekend, dat de beide componenten in beide stelsels bij de gewone temperatuur in iedere verhouding mengbaar zijn. Over het ternaire stelsel methylalcohol-amylalcohol-water heb ik in de literatuur geen opgaven kunnen vinden.

II. Eigen Onderzoekingen.

Tabel XVI geeft de verkregen resultaten aan, waaruit de binodale lijnen voor de verschillende temperaturen zijn af te leiden, zooals dit in Hoofdstuk II is beschreven.

Tabel XVI.

Oplosbaarheid van amylalcohol in water-methylalcoholmengsels van verschillende sterkte bij verschillende temperaturen.

Reeks I: 6,9 % Methylalcohol.

% amylalcohol:	2,58		2,81		2,99
temperatuur:	± 35° en ± 50°		± 21°,5 en ± 63°		± 17° en 69°
% amylalcohol:	3,80		4,38		5,31
temperatuur:	± 1° en ± 92°,5		± — 5° en ± 103°		± 113,5
% amylalcohol:	7,08	9,54	16,60	22,59	29,98
temperatuur:	128°	138°,7	152°,4	157°,3	160°,7
% amylalcohol:	36,32	41,81	50,64	56,30	62,50
temperatuur:	162°,7	164°,3	164°,3	162°,2	156°,3
% amylalcohol:	68,47	72,95	77,41		
temperatuur:	146°,6	135°,5	119°,7		

Reeks II: 13,8 % Methylalcohol.

% amylalcohol:	3,42	3,70	4,08	4,52
temperatuur:	± 13° en ± 39°	± 3° en 50°	61°	69°,5

% amylalcohol:	10,18	15,15	18,83	30,09*	37,81
temperatuur:	105°,6	116°,4	121°,3	131°,4	137°,4
% amylalcohol:	45,98	53,01	61,12	67,24	72,77
temperatuur:	141°,7	142°,5	138°,3	130°,3	118°,2
% amylalcohol:	80,65	84,20	88,71		
temperatuur:	86°,3	65°,7	± 13°,5		

Reeks III: 20,8 % Methylalcohol.

% amylalcohol:	5,02	6,72	9,87	14,89	22,13
temperatuur:	± 35°	52°	66°,7	78°,8	90°,1
% amylalcohol:	30,17	37,56	45,61	51,93	58,79
temperatuur:	100°,0	108°,4	115°,4	118°,3	117°,6
% amylalcohol:	65,32	70,73	75,35	81,15	86,38
temperatuur:	112°,1	102°,9	90°,0	65°,6	± 24°.

Reeks IV: 27,8 % Methylalcohol.

% amylalcohol:	7,29	11,99	15,40	23,30*	29,08*
temperatuur:	16°,3	34°,2	41°,3	54°,3	63°,5
% amylalcohol:	39,07	47,42	55,21	62,87	70,77
temperatuur:	78°,8	88°,6	93°,0	91°,4	80°,9
% amylalcohol:	74,63	80,31	83,5		
temperatuur:	71°,4	47°,5	27°,5		

Reeks V: 33,0 % Methylalcohol.

% amylalcohol:	11,03	15,22	21,07	24,78*	29,85*
temperatuur:	3°,6	13°,7	23°,9	29°,45	37°,9
% amylalcohol:	40,49	44,21	50,17	56,82	64,69
temperatuur:	56°,0	61°,3	68°,2	71°,9	70°,0
% amylalcohol:	70,99	78,35			
temperatuur:	61°,8	38°,4			

Reeks VI: 39,7 % Methylalcohol.

% amylalcohol:	33,38	39,26	45,74	51,48	58,70
temperatuur:	10°,25	21°,0	31°,0	37°,8	42°,7
% amylalcohol:	68,33	74,08	79,13		
temperatuur:	38°,5	27°,0	9°,7		

Reeks VII: 47,0 % Methylalcohol.

% amylalcohol:	52,87	58,69	61,85	67,08	69,53
temperatuur:	4°,4	8°,6	9°,4	7°,4	5°,6

De complexen, die met een * gemerkt zijn, stellen ook hier weer mengsels voor, die even boven hunne verzadigingstemperatuur sterk opaliseeren, en waarvan dus de samenstelling ligt in de buurt van die eener kritische oplossing.

De samenstellingen, die men uit deze gegevens voor de binodale lijnen van 28° en van 0° kan berekenen, worden door de volgende tabel weergegeven. De cijfers, die op de binodale lijn van 0° betrekking hebben, zijn voor het meerendeel door graphische extrapolatie verkregen.

Tabel XVII.

Binodale lijn van 0°.

% amylalcohol.	% methylalcohol.	% water.
3,95	0	96,05
3,9	6,6	89,5
3,8	13,2	82,0
4,0	20,0	76,0
5,5	26,3	68,2
10,0	29,7	60,3
29,0	28,1	42,9
50,0	23,5	26,5
74,0	12,2	13,8

% amylalcohol.	% methylalcohol.	% water.
80,0	7,9	12,1
85,0	4,2	10,8
89,0	1,5	9,5
91,1	0	8,9

Binodale lijn van 28°.

% amylalcohol.	% methylalcohol.	% water.
2,3	0	97,7
2,7	6,7	90,6
3,3	13,3	83,4
4,4	19,8	75,8
10,0	25,1	64,9
23,7	25,2	51,1
43,8	22,3	33,9
73,5	10,5	16,0
83,5	4,6	11,9
88,0	1,7	10,3
90,2	0	9,8

Wat bij beschouwing van de binodale lijn van 0° (fig. 41) al onmiddellijk opvalt, is, dat in tegenstelling met de binodale lijn van 0° in het stelsel amylalcohol-aethylalcohol-water (fig. 8), de toevoeging van absoluten methylalcohol aan de met amylalcohol verzadigde waterige oplossing L_w, geen afscheiding van eene tweede amylalcoholrijke vloeistoflaag ten gevolge heeft, daar eene rechte lijn getrokken van L_w naar Me het heterogene gebied niet snijdt. De aanvankelijke afneming van het totale amylalcoholgehalte bij stijgend methylalcoholgehalte doet evenwel vermoeden, dat ook hier, zoo men bij voldoende lage temperatuur kon werken, bij methylalcoholtoevoeging een dergelijk ontmengingsverschijnsel zou kunnen optreden.

Voordat ik tot de verdere vergelijking met het stelsel amylalcohol-aethylalcohol-water overga, zal ik nog even de samenstelling van eenige geconjugeerde oplossingen bij 28° opgeven. De bepaling hiervan geschiedde geheel als bij den aethylalcohol. Het zal dus wel geen betoog behoeven, dat het hulpmiddel, hetwelk ik op blz. 64 aangaf, om de binodale lijnen bij hoogere temperaturen scherper te kunnen construeeren ook hier door mij werd toegepast; ook heb ik hetzelfde middel gebruikt om bijv. nog meer punten van de binodale van 28° te kunnen vaststellen.

Tabel XVIII.

Samenstelling der geconjugeerde vloeistofphasen der binodale lijn van 28°.

Bovenlaag.			Benedenlaag.			Complex.		
% Am	% Me	% W	% Am	% Me	% W	% Am	% Me	% W
81,5	5,7	12,8	2,9	10,2	86,9	25,4	9,1	65,5
69,9	12,4	17,7	4,0	18,4	77,6	32,1	15,9	52,0
50,4	20,4	29,2	9,8	25,0	65,2	32,5	22,4	45,1

Samenstelling der kritische oplossing:

28 % Am. 25 % Me. 47 % W.

III. Gaan wij nu over tot eene vergelijking van de binodale lijnen in de beide ternaire stelsels (aethyl- of methyl-) alcohol, amylalcohol en water, wat betreft hunne ligging bij eene bepaalde temperatuur, bijv. 28°, dan blijkt het volgende:

Beginnen wij bij het punt L_w (fig. 42) dan vallen de beide binodale lijnen, indien men ze in denzelfden driehoek construeert, eerst nagenoeg samen; daarna is de aethylalcohollijn nauw merk-

baar de buitenste, tot de beide lijnen elkaar weer snijden in een punt, waarvan de samenstelling beantwoordt aan eene oplossing, bevattende ongeveer 4 % amylalcohol en 18 % alcohol. Nu wordt de methylalcoholkromme de buitenste en blijft dit, totdat de samenstelling der oplossing ongeveer bedraagt 23 % amylalcohol en 25,3 % alcohol. In dit punt snijden de beide lijnen elkaar opnieuw, en hierna blijft de binodale lijn van den aethylalcohol steeds buiten die van den methylalcohol, totdat de lijnen elkaar natuurlijk weer in 't punt L_{am} ontmoeten.

Verder zien wij uit de gegevens, dat bij het stelsel met aethylalcohol de verdeelingscoëfficiënt voor dezen alcohol steeds zoodanig is, dat van twee geconjugeerde lagen het alcoholgehalte der amylalcoholrijke laag steeds het grootst is, terwijl bij 't stelsel met methylalcohol juist de waterige laag het grootste gehalte aan methylalcohol heeft. Ten opzichte van den aethylalcohol is methylalcohol dus beter oplosbaar in water en minder goed in amylalcohol. Dit behoeft ons niet te verwonderen, daar methylalcohol, als eerste van de reeks der éénatomige alcoholen, in al zijne eigenschappen het water het meest nabij komt, terwijl de aethylalcohol verder van het water en dichter bij den amylalcohol staat. Het blijkt dus ook hier, dat de stoffen, die 't meest aan elkaar verwant zijn, ook 't best in elkaar oplossen.

Wij kunnen nu nog de beide binodale lijnen op eene andere manier met elkaar vergelijken, nl. door de samenstelling van de verschillende oplossingen in molecuulprocenten uit te drukken. Ik heb de samenstelling van eenige oplossingen der binodale lijn van 28° bij de beide stelsels in molecuulprocenten omgerekend en verkreeg hiervoor de volgende cijfers:

Tabel XIX.

Samenstelling in molecuulprocenten van eenige bij 28° geconjugeerde vloeistofphasen in het stelsel: aethylalcohol, amylalcohol en water.

Bovenlaag.			Onderlaag.		
% Am	% Al	% W	% Am	% Al	% W
65,0	0	35,0	0,5	0	99,5
54,8	7,4	37,8	0,6	2,1	97,4
46,0	12,4	41,6	0,6	3,7	95,7
28,9	18,7	52,4	0,7	7,2	92,1
10,9	17,3	71,8	2,9	11,6	85,5

Kritische oplossing:

5,9 % Am. 14,2 % Al. 79,9 % W.

Tabel XX.

Samenstelling in molecuulprocenten van eenige bij 28° geconjugeerde vloeistofphasen in het stelsel: methylalcohol, amylalcohol en water.

Bovenlaag.			Onderlaag.		
% Am	% Me	% W	% Am	% Me	% W
65,0	0	35,0	0,5	0	99,5
61,7	3,3	35,0	—	—	—
54,2	8,2	37,6	—	—	—
51,0	9,8	39,2	0,6	6,1	93,3
36,3	18,0	45,7	0,9	11,6	87,5
20,3	22,5	57,2	2,5	17,3	80,2

Kritische oplossing:

8,6 % Am. 21,1 % Me. 70,3 % W.

Zetten wij deze verschillende waarden in één driehoek uit (fig. 43) dan blijkt, dat de binodale lijn bij 't stelsel aethylalcohol-amylalcohol-water, ongeveer geheel valt binnen die van 't stelsel methylalcohol- amylalcohol-water. Alleen vallen de uiteinden van de binodale lijnen, dus de takken, die van de zijde W Am uitgaan, eerst over eenigen afstand ten naastebij samen. Dat echter niet bij iedere temperatuur de binodale lijn van het stelsel met aethylalcohol, valt binnen die van het stelsel met methylalcohol, blijkt bijv. voldoende uit het feit, dat bij 0° de toevoeging van absoluten aethylalcohol aan eene verzadigde waterige amylalcoholoplossing, eene scheiding in twee lagen ten gevolge heeft, terwijl dit bij toevoeging van methylalcohol niet 't geval is. De lijn L_w Al (L_w Me) snijdt dus bij die temperatuur het heterogene gebied van 't aethylalcoholstelsel, terwijl ze bij 't methylalcoholstelsel daar buiten blijft. Hieruit volgt, dat te beginnen bij L_w de binodale lijn van het aethylalcoholstelsel valt buiten die van het methylalcoholstelsel. Op een bepaald punt zullen deze beide lijnen elkaar weer snijden, waarna verder de aethylalcohollijn wel weer geheel binnen de methylalcohollijn zal blijven liggen.

Wat den verdeelingscoëfficiënt tusschen water en amylalcohol van den aethyl- resp. methylalcohol betreft, blijkt, dat ook bij de uitdrukking in molecuulprocenten de methylalcohol in verhouding beter in de waterige laag oplosbaar is, dan de aethylalcohol.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

Bij de automatische afscheiding van foezelolie uit alcoholische vloeistoffen, zooals die geschiedt met het apparaat van ILGES, zal in 't algemeen de afgescheiden olie een grooter gehalte aan hoogere alcoholen bezitten, naarmate de te destilleeren vloeistof armer aan foezelolie was.

II.

Het gehalte aan foezel van de olie, die met den automaat van ILGES afgescheiden wordt, is grooter naarmate die afscheiding bij lagere temperatuur plaats vindt.

III.

De onderzoekingen van TIMMERMANS (Zeitschr. f. Phys. Chem. **58**, 166) rechtvaardigen zijne veronderstelling niet, dat de toevoeging van alcohol aan geconcentreerde waterige oplossingen van in water oplosbare, en in alcohol onoplosbare zouten soms alleen tot verschijnselen van z.g. retrograde ontmenging aanleiding zou kunnen geven.

IV.

Om de evenwichten in een viercomponentenstelsel quantitatief weer te geven, kan het in sommige gevallen aanbeveling verdienen

voor de graphische voorstelling gebruik te maken van eene driezijdige pyramide, waarvan het grondvlak een gelijkzijdige driehoek is en de zijvlakken gelijkbeenige, rechthoekige driehoeken zijn, mits men twee der rechthoekige driehoeken als projectievlakken kiest.

V.

Volgens de accijnswetgeving op het gedestilleerd in Nederland, wordt amylalcohol of foezelolie belast naar het soortelijk gewicht, alsof het aethylalcohol was. Deze bepaling is onlogisch en diende daarom gewijzigd te worden.

VI.

Volgens OSTWALD (Allgem. Chemie II [2], I p. 674; 693) zou bij de kritische mengtemperatuur van twee gedeeltelijk mengbare vloeistoffen, de kritische oplossing dezelfde procentische samenstelling hebben, als de damp, die met die oplossing in evenwicht kan zijn. Deze onderstelling is onjuist.

VII.

De oplossende werking van ammoniumzouten op sommige in water moeilijk oplosbare verbindingen, is het gevolg van het zure karakter der ammoniumzouten, en als zoodanig gemakkelijk te verklaren.

VIII.

Bij de bepaling van het gehalte aan werkzame kalk in kalksoorten, verdient de methode, waarbij de kalk met suikerwater wordt uitgetrokken, en de oplossing na filtratie getitreerd wordt,

(zie b.v.: STONE en SCHEUCH Journ. Amer. Chem. Soc. **16**, 721. HENDRICK. Analyst. **32**, 320), de voorkeur boven iedere andere wijze van onderzoek.

IX.

De methode van SAARE en HANOW, die in Duitschland toegepast wordt, ter bepaling van het gehalte aan eigenlijke oliën in foezelolie, levert onnauwkeurige resultaten.

X.

De voorstelling, die in ABEGG's Handbuch der anorganische Chemie (Bd. II, I p. 258) wordt gegeven over de verschijnselen, die kunnen optreden bij afkoeling van eene kokende verzadigde natriumchloraatoplossing is niet geheel duidelijk.

XI.

De benzolformule, die door KÉKULÉ (Bull. **3**, 98) is opgesteld, verdient nog altijd de meeste aanbeveling.

XII.

De indeeling der stereo-isomere verbindingen, die door ROSANOFF (Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 114) is voorgesteld, is niet te verkiezen boven die van FISCHER.

XIII.

Bij de bereiding van zwaveltrioxyd volgens een der contactzwavelzuurprocédé's verdient het aanbeveling, om de oxydatie van het zwaveldioxyd in minstens twee bewerkingen te doen plaats grijpen.

ALLE FIGUREN ZIJN SCHEMATISCHE VOORSTELLINGEN.

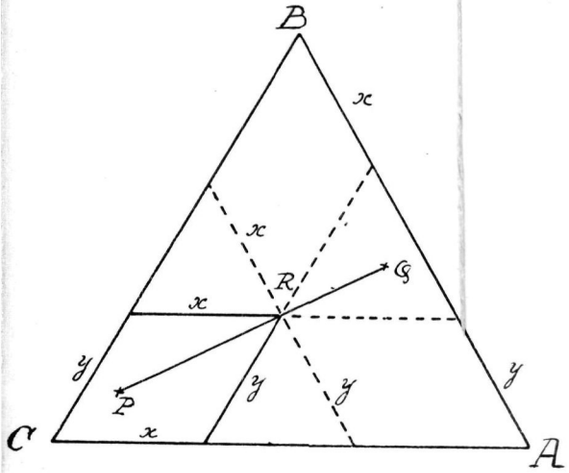


Fig. 1.

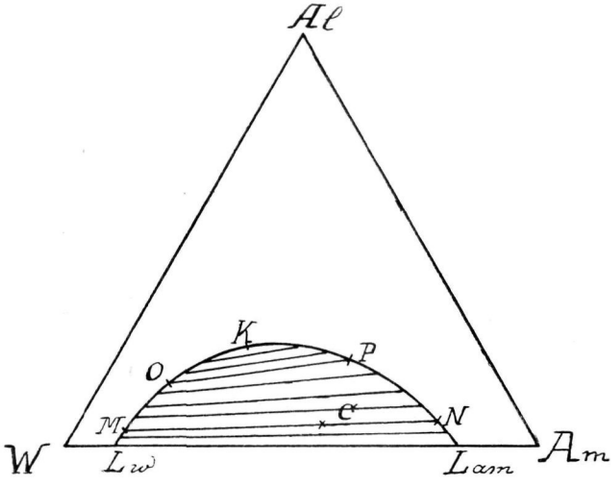


Fig. 2.

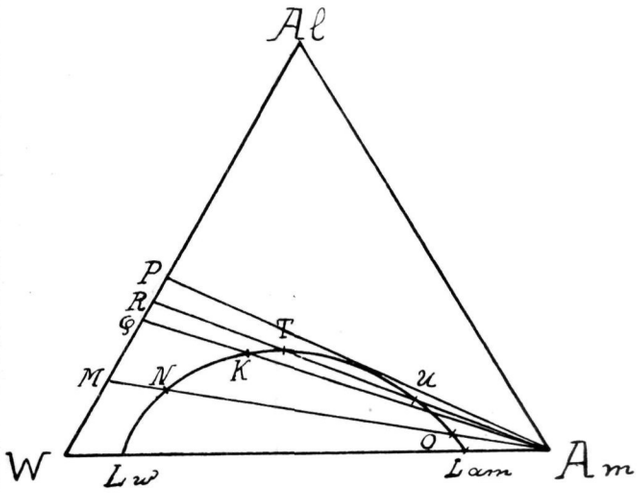


Fig. 3.

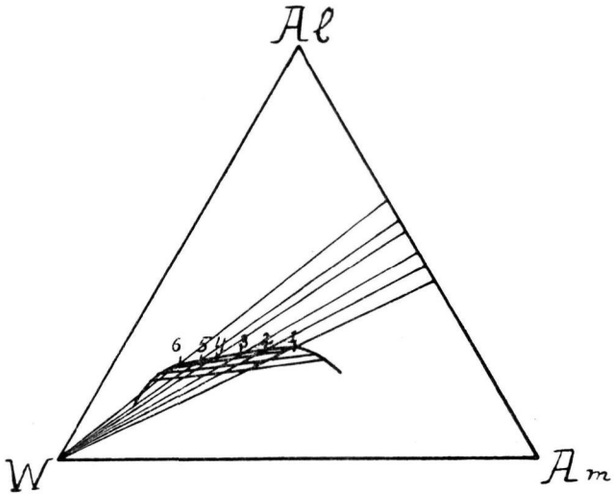


Fig. 4.

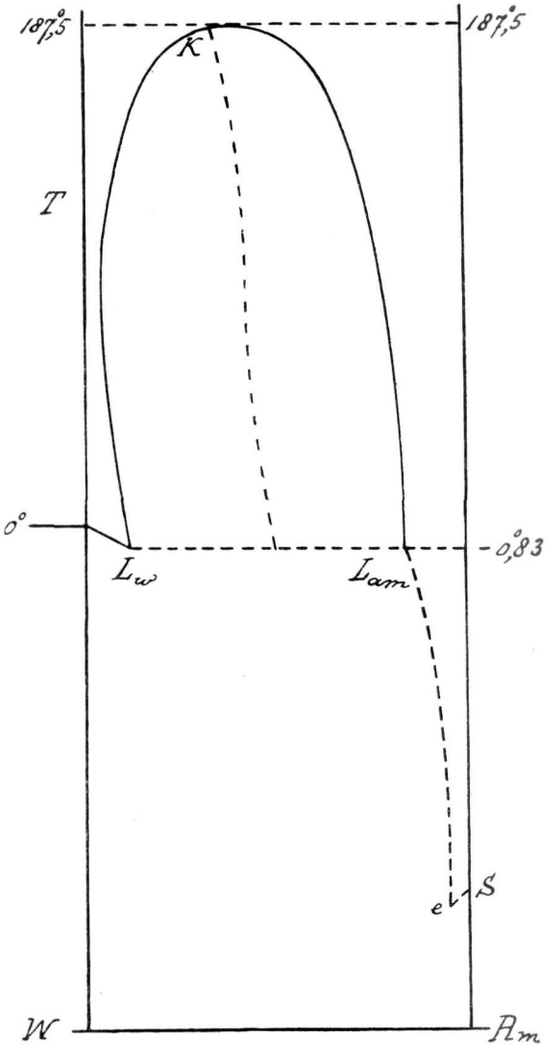


Fig. 5.

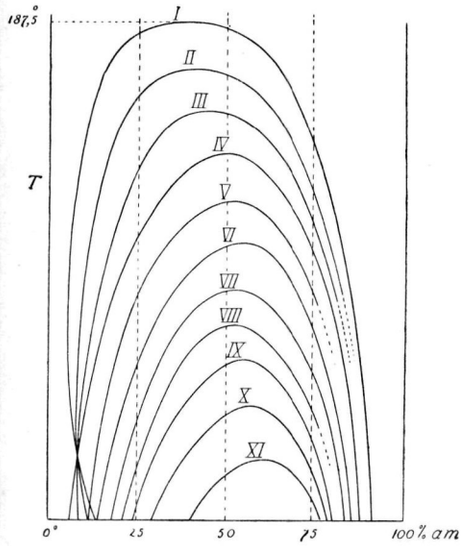


Fig. 6.

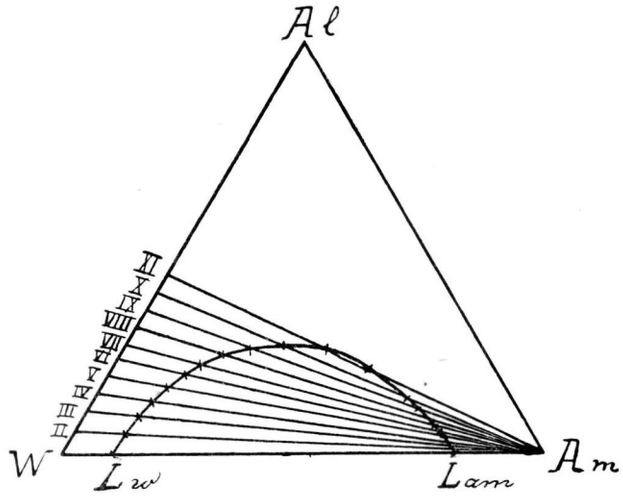


Fig. 7.

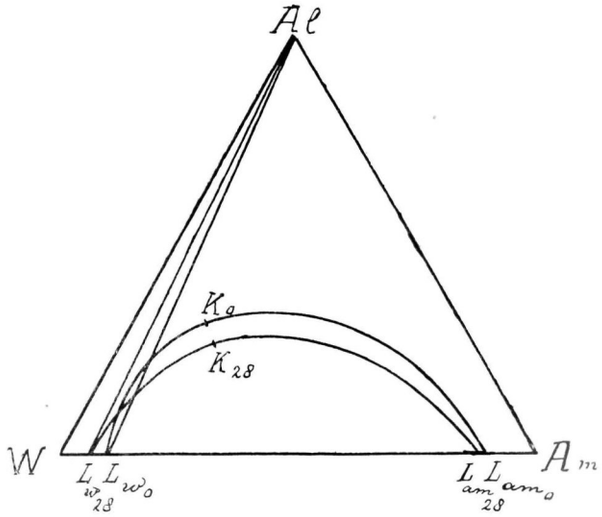


Fig. 8.

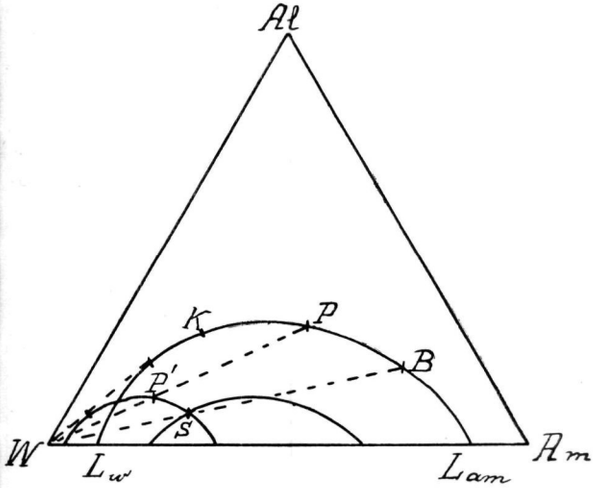


Fig. 9.

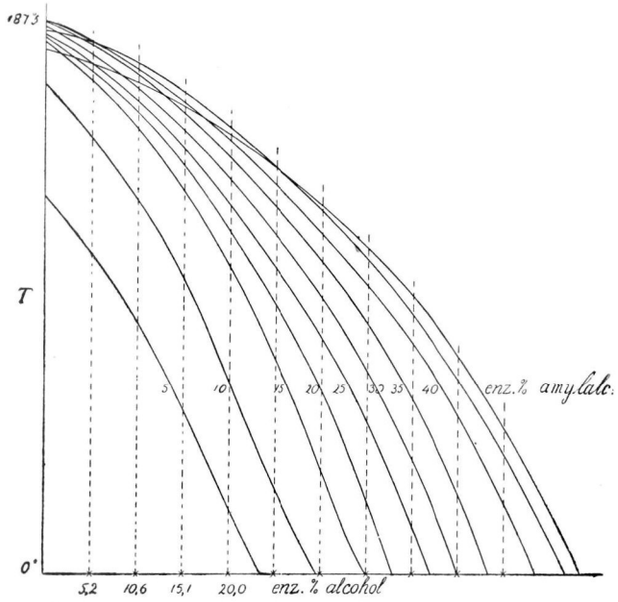


Fig. 10.

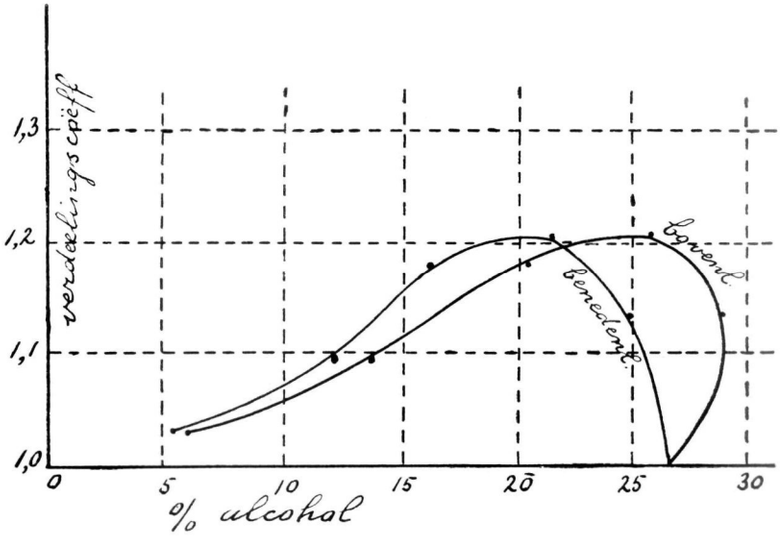
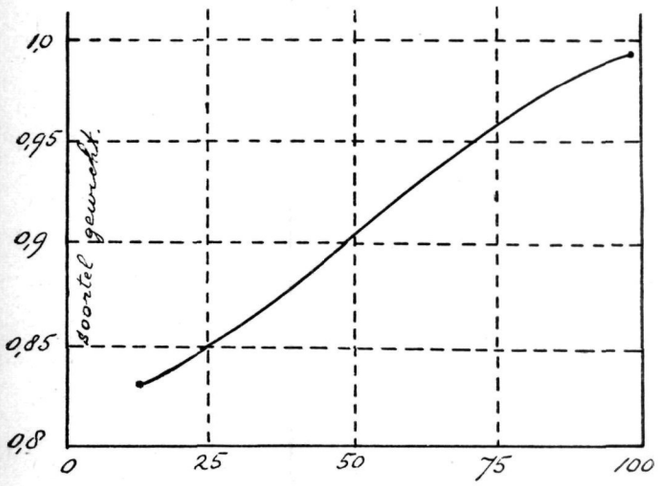


Fig. 11.



% water aanwezig in de bij 15°.5 verzadigde oplossingen.

Fig. 12.

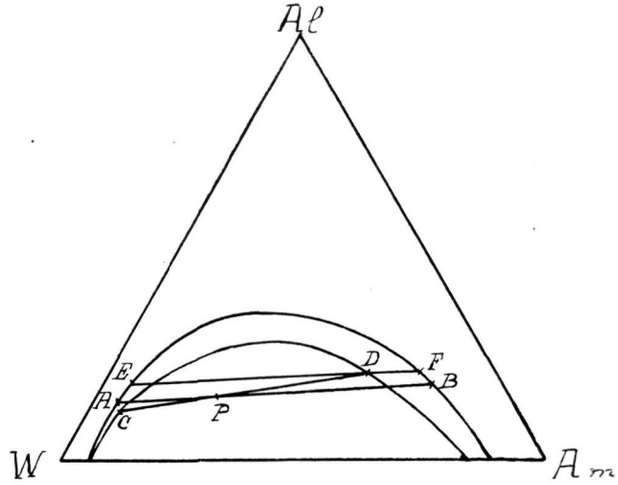


Fig. 13.

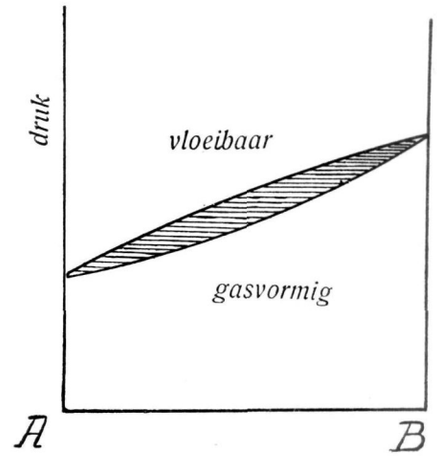


Fig. 14.

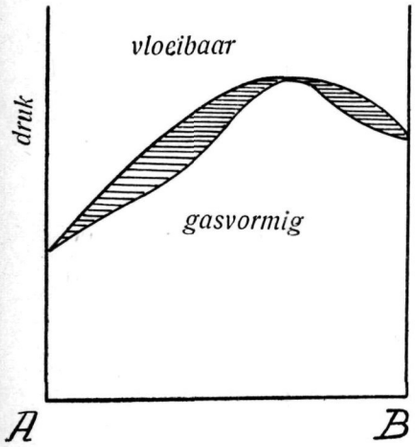


Fig. 15.

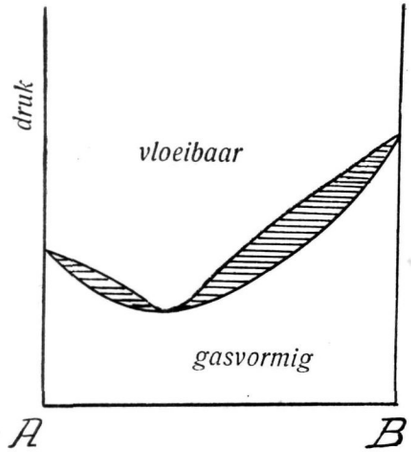


Fig. 16.

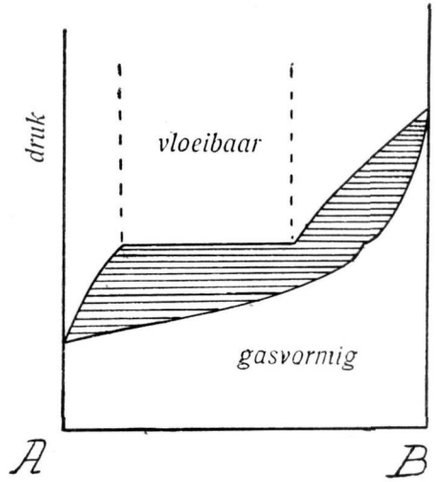


Fig. 17.

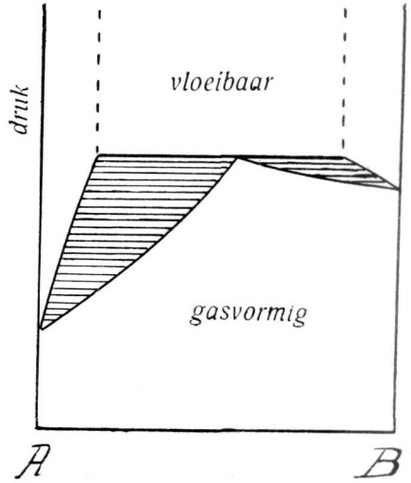


Fig. 18.

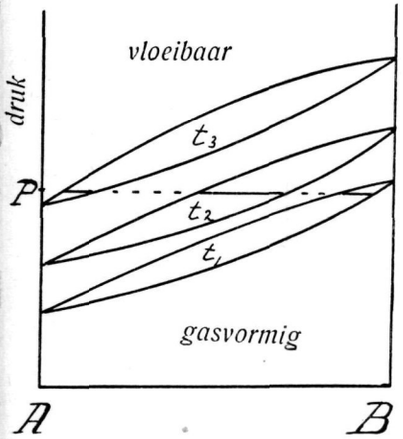


Fig. 19.

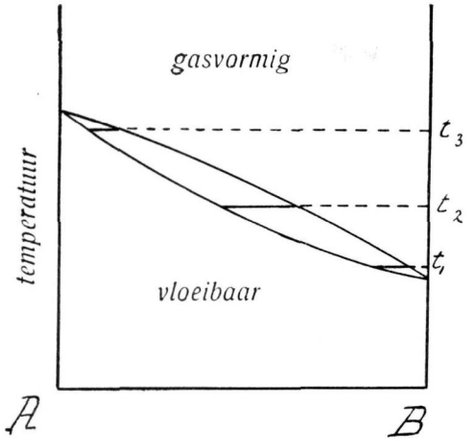


Fig. 20.

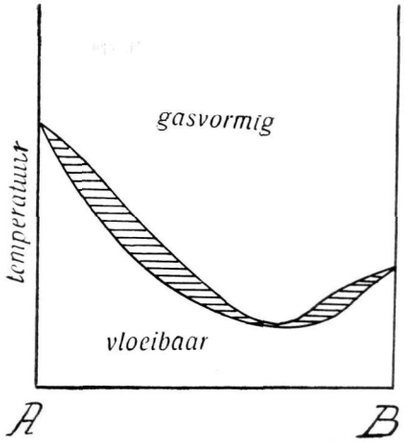


Fig. 21.

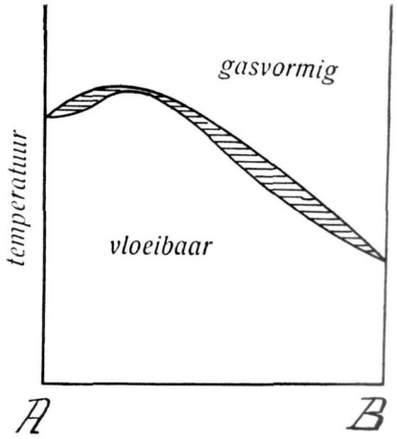


Fig. 22.

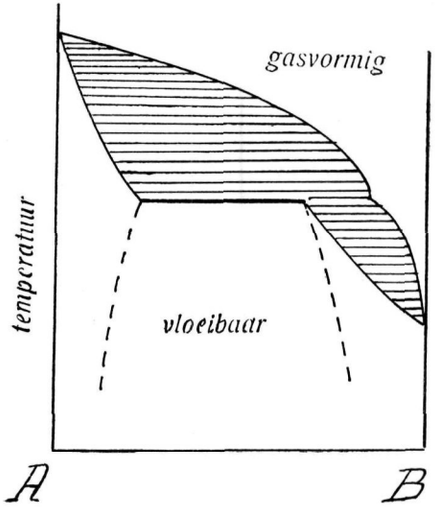


Fig. 23.

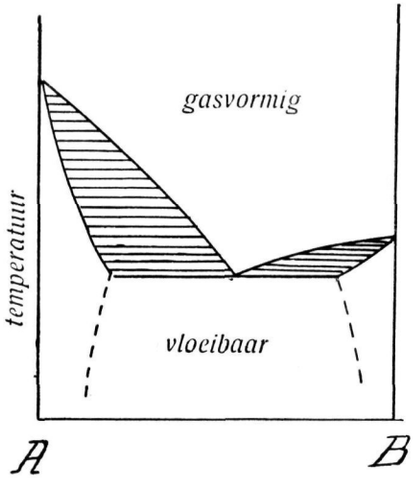


Fig. 24.

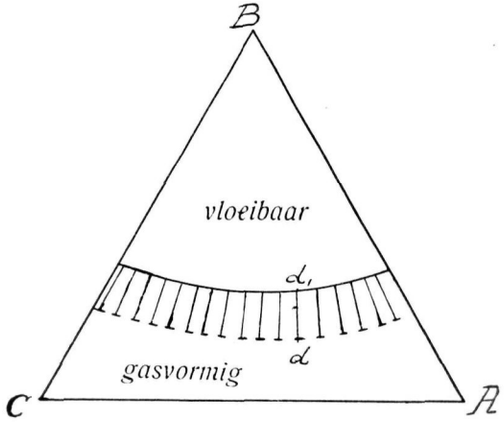


Fig. 25.

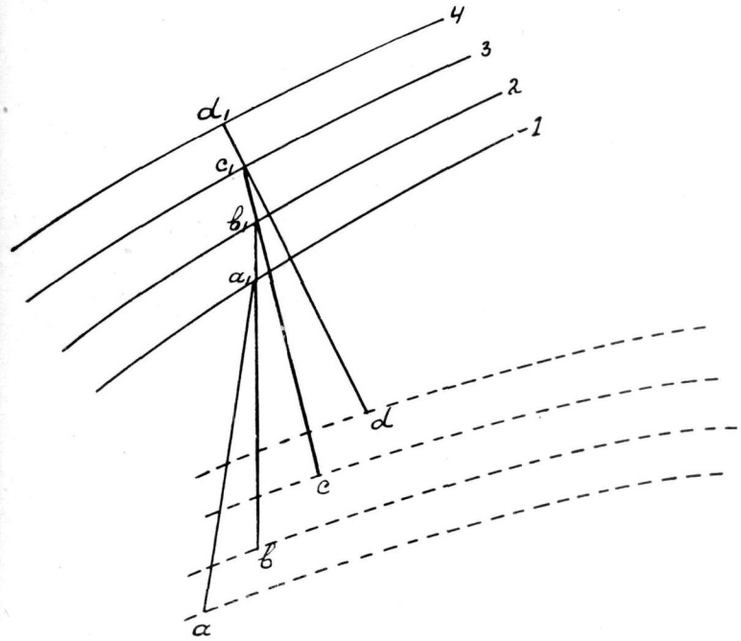


Fig. 26.

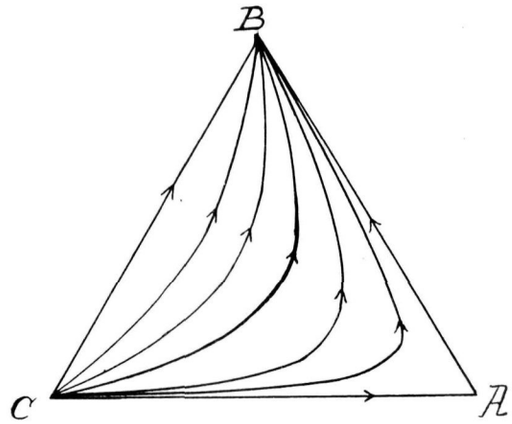


Fig. 27.

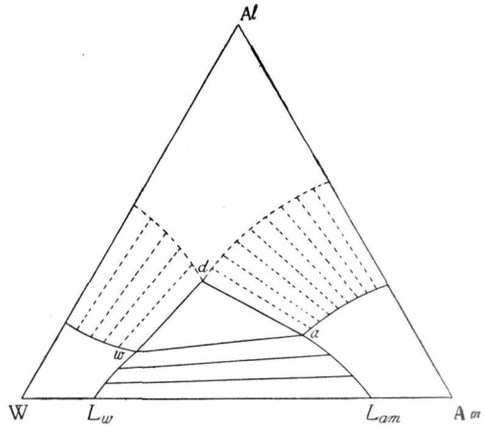


Fig. 29.

Fig. 28.

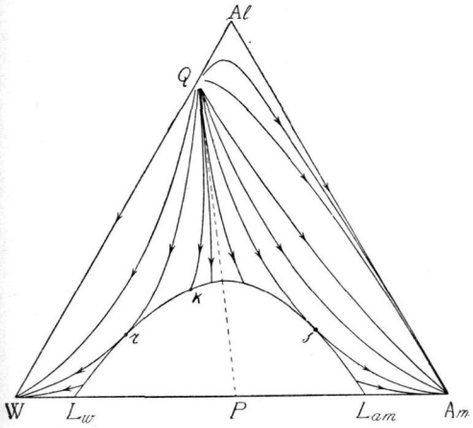


Fig. 30.

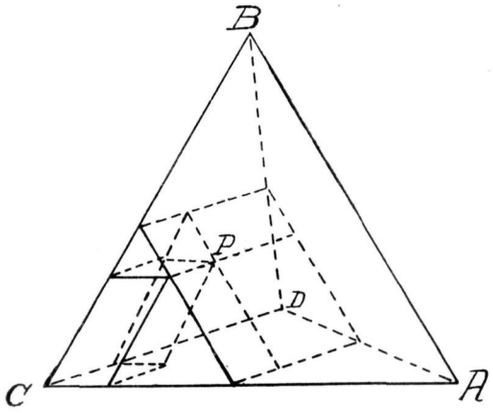


Fig. 31.

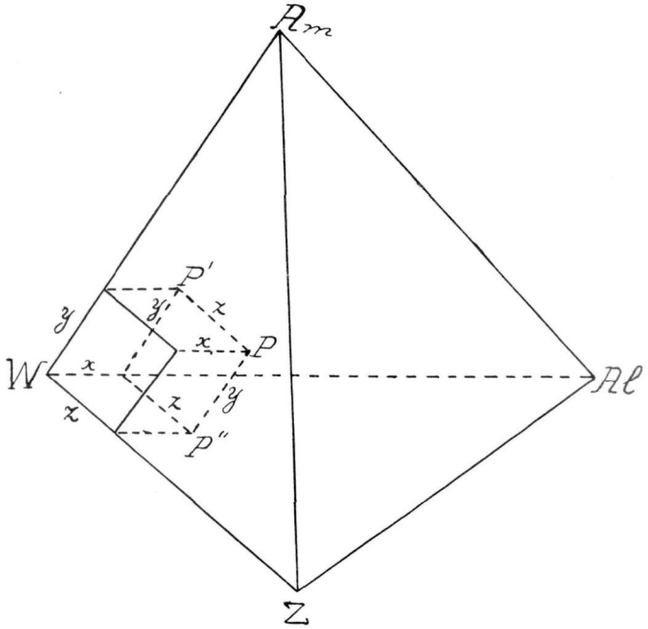


Fig. 32.

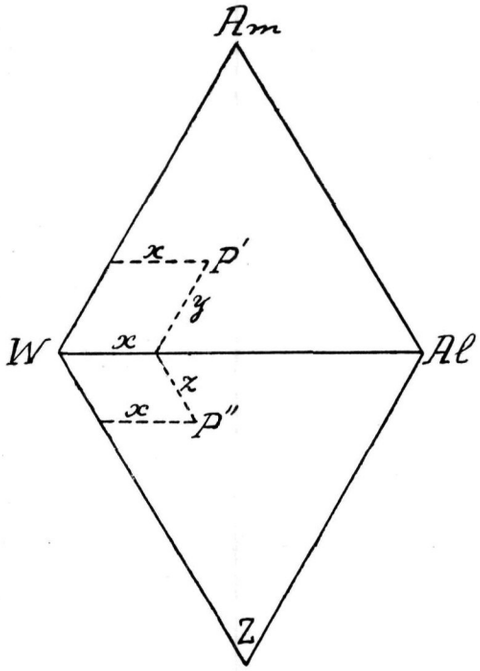


Fig. 33.

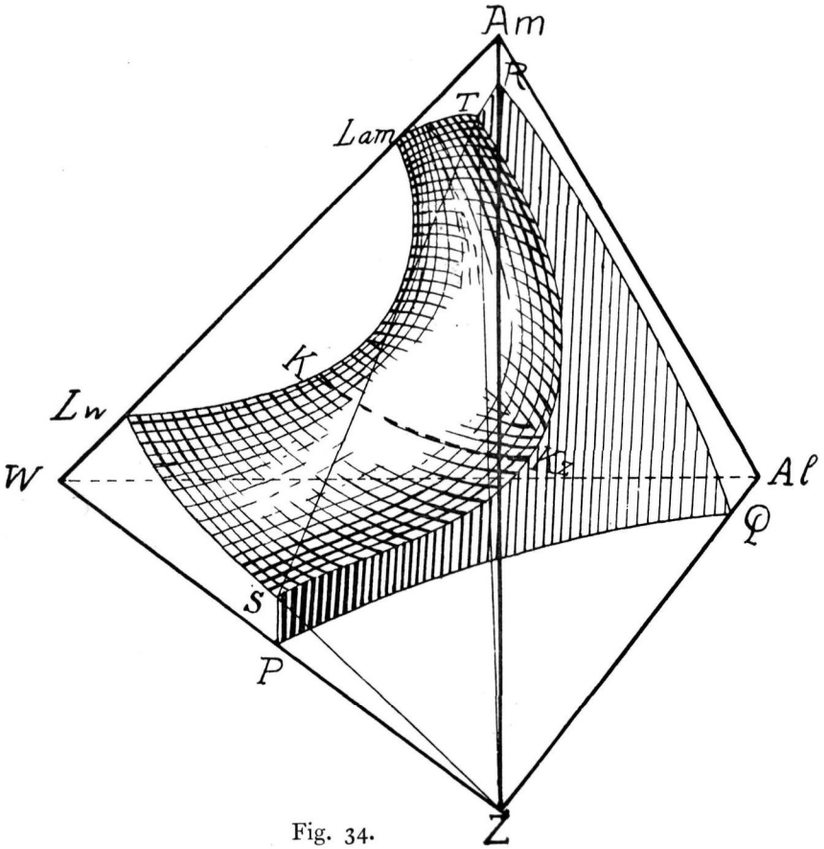


Fig. 34.

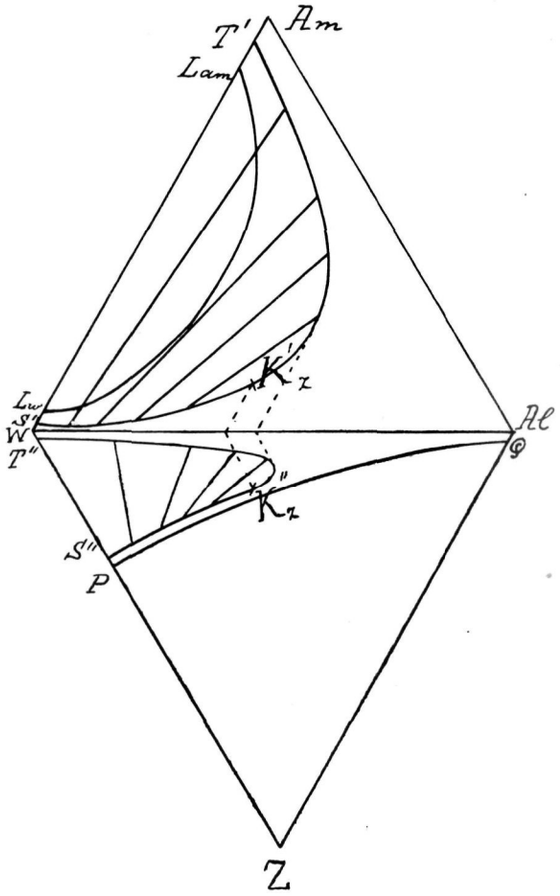


Fig. 37.

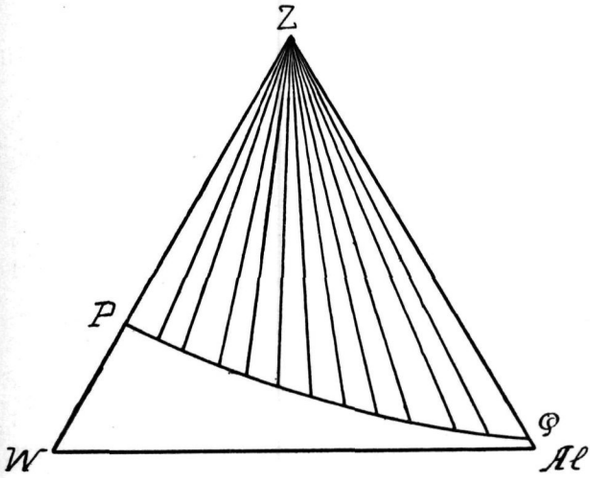


Fig. 35.

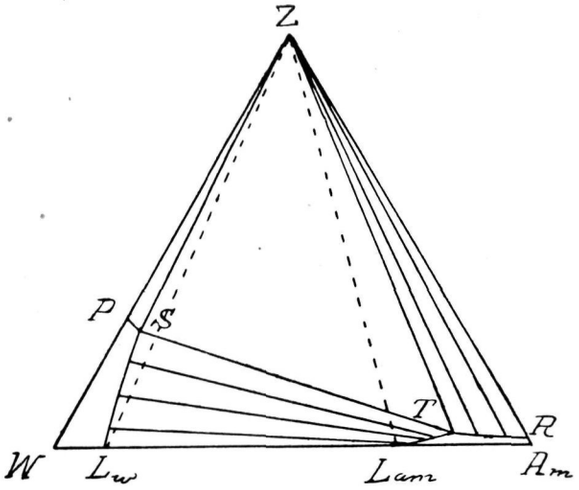


Fig. 36.

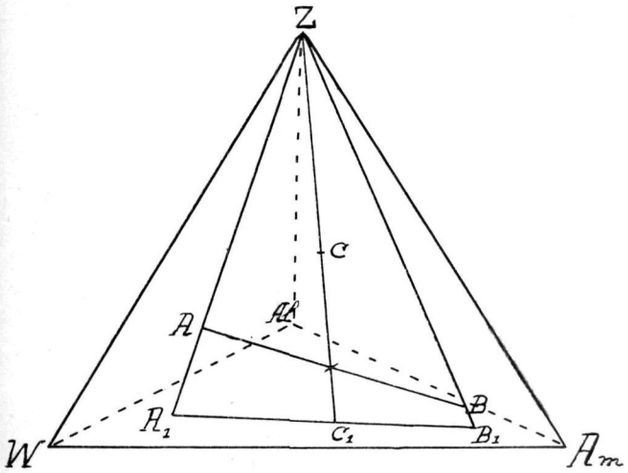


Fig. 38.

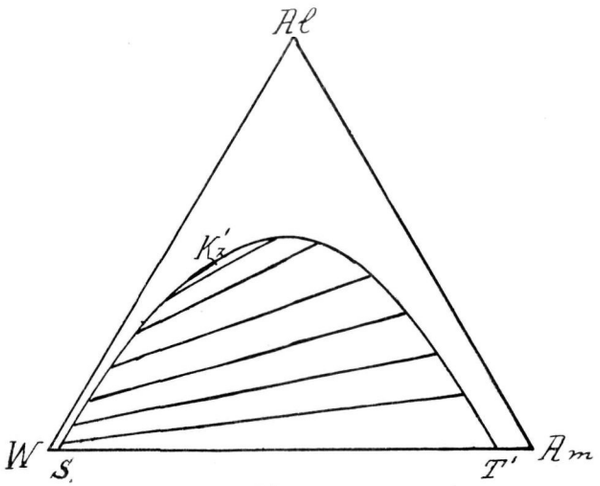


Fig. 39.

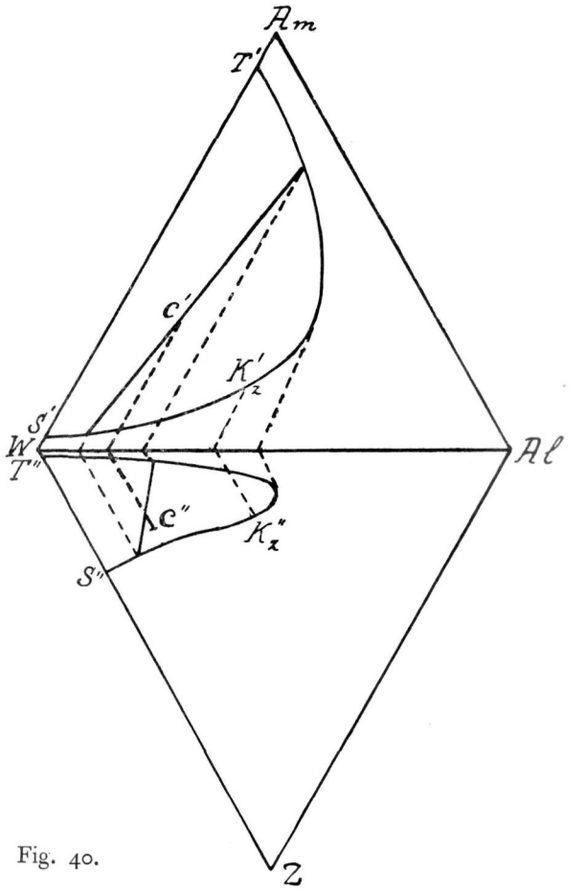


Fig. 40.

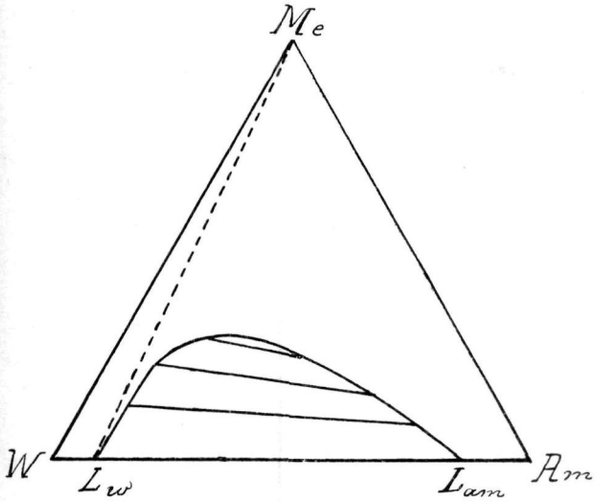


Fig. 41.

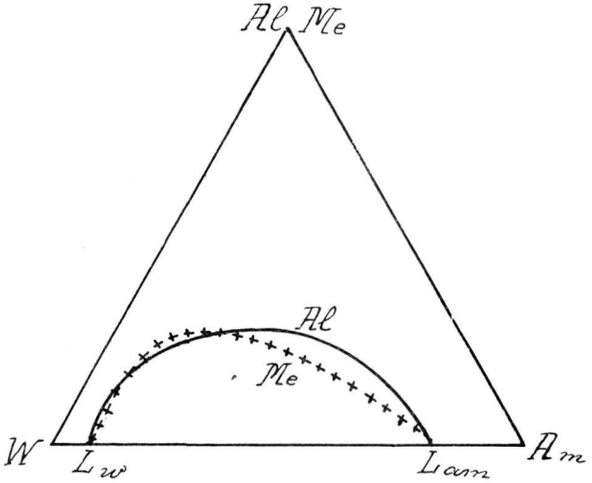


Fig. 42.

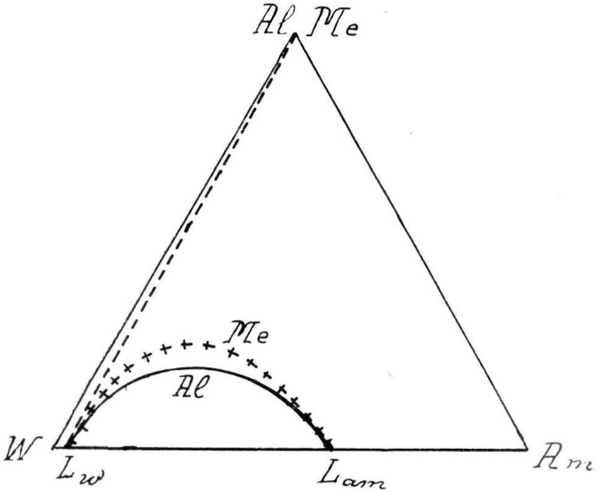


Fig. 43.