



De dynamische allotropie van tellurium

<https://hdl.handle.net/1874/257124>

Aⁿ 102
1912.

DE DYNAMISCHE ALLOTROPIE
VAN TELLURIUM

J. F. KRÖNER



A. qu.
192



De Dynamische Allotropie van
Tellurium.

De Dynamische Allotropie van Tellurium

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

Doctor in de Scheikunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

DR. C. EIJKMAN

Hoogleraar in de Faculteit der Geneeskunde

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

op Vrijdag 15 November 1912 des namiddags te 4 uur

DOOR

JOHANNES FRIEDRICH KRÖNER

geboren te Rotterdam

DRUKKERIJ
J. VAN BOEKHOVEN
UTRECHT 1912

Aan mijne Moeder.

Aan de nagedachtenis van
mijnen Vader.

Aan mijne aanstaande Vrouw.

Bij het eindigen mijner academische studiën is het mij een aangename taak U, Oud-Hoogleraren en Hoogleraren der Philosophische Faculteit, mijn dank te zeggen voor het van U genoten onderwijs.

Enkele mijner leermeesters kan ik helaas nog slechts door hunne nagedachtenis eeren.

U, hooggeleerde COHEN, hooggeachte Promotor, betuig ik op deze plaats mijne groote erkentelijkheid voor het vele, dat ik van U heb kunnen leeren; de raad en steun, mij bij de bewerking van mijn proefschrift verleend en de groote hulpvaardigheid in deze mij betoond, stemmen mij tot welgemeenden dank.

Ook U, hooggeleerde VAN ROMBURGH, breng ik gaarne mijnen hartelijken dank voor de belangstelling, welke ik steeds van Uwe zijde heb mogen ondervinden; het voorrecht, dat ik eenigen tijd als assistent onder Uwe leiding werkzaam mocht zijn, is voor mij van groote beteekenis geweest; wees ervan overtuigd, dat deze tijd bij mij steeds in dankbare herinnering zal blijven.

INHOUD.

	Bladz.
<i>Inleiding</i>	1
HOOFDSTUK I.	
Historisch-Kritisch Overzicht	11
<i>Nieuwe Onderzoekingen.</i>	
HOOFDSTUK II.	
Het gebruikte materiaal.	
A. Bereiding van zuiver tellurium	32
B. Quantitatieve bepaling van tellurium	35
HOOFDSTUK III.	
Bepaling van het soortelijk gewicht	46
HOOFDSTUK IV.	
Omzettingen van tellurium door verhitting op verschillende temperaturen	50
A. Bereiding van tellurium bij „kamertem- peratuur”	52
B. Proeven, waarbij telluriumpraeparaten op- of boven het smeltpunt werden verhit	62

	Bladz.
C. Proeven, waarbij telluriumpraeparaten op $\pm 350^\circ$ werden verhit	70
D. Proeven, welke zijn uitgevoerd ten einde het praeparaat $(P_{IV})_2$ opnieuw te verkrijgen .	74
E. Proeven, waarbij tellurium werd verhit op een temperatuur, welke lager ligt dan de temperatuur, waarop het te voren reeds verhit is geweest	82

HOOFDSTUK V.

Verschuivingen van het evenwicht, welke het gevolg zijn van verschillende invloeden . .	85
A. Invloed van het Zonlicht	85
B. Invloed van ultraviolette stralen	89
C. Invloed van radiumstralen	93
TERUGBLIK	97

HOOFDRESULTATEN VAN HET ONDERZOEK.

TABEL VAN DE VOORGESCHIEDENIS DER GE- BRUIKTE PRAEPARATEN.

ERRATA.

Bldz. 12, regel 10 v. o., staat: heeft het
eerst MATTHIESSEN; lees: hebben het eerst
A. MATTHIESEN en M. VON BOSE.

Bldz. 12, onderaan (litt. opgave), staat: Pogg.
Ann. 115, 385 (1862); lees: Pogg. Ann. 115,
353 (1862).

INLEIDING.

In het jaar 1782 werd het tellurium door MÜLLER VON REICHENSTEIN ontdekt.

Hij vond n.l., dat het door andere Chemici en Mineralogen „Aurum paradoxum” of ook „Metallum problematicum” genoemde mineraal, een typisch element bevatte, dat geheel in eigenschappen verschilde van Bismuth en Antimoon, hoewel het daarmee uiterlijk wel overeenkomst kan vertoonen.

Nog niet geheel overtuigd, verzocht hij BERGMAN en KLAPROTH zijne onderzoekingen te herhalen; deze nu bevestigden zijne vondst volkomen en in 1798 werd het nieuwe element door KLAPROTH in zijne publicaties¹⁾ „Tellurium” genoemd.

Het element komt slechts weinig in de natuur voor; men vindt het alléén in enkele ertsgebergten als in het Zevengebergte, in den Altaï, in Japan, Noord-Amerika, Chili en Brazilië.

Van dit oogenblik af werd het tellurium het troetelkind van vele natuuronderzoekers.

¹⁾ Crell's Ann. 1, 98 (1798).

BERZELIUS¹⁾ was de eerste, die het tellurium en zijne verbindingen en wel speciaal de anorganische aan een uitvoerig en zorgvuldig onderzoek onderwierp.

WÖHLER, CAHOIRS²⁾ en BECKER³⁾ onderzochten de organische verbindingen.

Langen tijd is men in twijfel geweest, of tellurium onder de metalen, dan wel onder de niet-metalen gerangschikt moest worden.

Terwijl het eenerzijds physische eigenschappen heeft, welke in 't algemeen metalen karakteriseeren en ook groote overeenkomst vertoont met antimoon, heeft het anderzijds eigenschappen, door welke ook zwavel en selenium worden gekenmerkt.

Op grond hiervan wordt tellurium op het oogenblik onder de niet-metalen gerangschikt.

Over het atoomgewicht van dit element en zijne plaatsing in het periodiek systeem is een lange en hevige wetenschappelijke strijd gevoerd. Verschillende onderzoekers als BRAUNER⁴⁾, A. GRÜNWALD⁵⁾, L. STAUDENMAIER⁶⁾, NORRIS, FAY en EDGERLY⁷⁾,

¹⁾ Pogg. Ann. 8, 411 (1826); 28, 392 (1833); 32, 1 en 577 (1834).

²⁾ C. R. 60, 620 (1865).

³⁾ Lieb. Ann. 180, 262 (1875).

⁴⁾ Wiener Monatsh. 10, 448 (1889).

⁵⁾ Wiener Monatsh. 10, 829 (1889).

⁶⁾ Z. Anorg. Chem. 10, 189 (1895).

⁷⁾ Am. Chem. J. 23, 105 (1900).

METZNER ¹⁾ en CHIKASHIGE ²⁾, KÖTHNER ³⁾ en ook A. GUTBIER ⁴⁾ e. a. hebben zich korteren of langeren tijd bezig gehouden met de bepaling van het atoomgewicht van tellurium.

Deze laatste merkt op:

„Diese Resultate zeigen, dass das Tellur auch durch einen solchen energischen Reinigungsprozess, wie ich ihn angewandt habe, nicht verändert worden ist; dem Elemente ist also auch fernerhin das Atomgewicht 127.6 zuzuerkennen.”

Door PH. E. BROWNING en WILLIAM FLINT ⁵⁾ zijn tegen dit atoomgewicht bedenkingen te berde gebracht. Zij beweerden, dat, indien tellurium-tetrachloride werd opgelost in zoutzuur en men daarna met een groote overmaat van warm water telluriumdioxyd neerslaat, het element kan worden gesplitst.

Deze onderzoeken werden daarna door FLINT ⁶⁾ alleen voortgezet. Een groote hoeveelheid tellurium werd gezuiverd door het met SO₂ neer te slaan, en het met cyaankalium in een waterstofstroom te smelten; daarna werd de massa met water uitgetrokken, het element door een luchtstroom uit de oplossing neergeslagen en in een waterstofstroom

¹⁾ C. R. 126, 1716 (1898).

²⁾ Chem. News. 75, 175 (1898); Z. Anorg. Chem. 16, 322 (1898).

³⁾ Lieb. Ann. 319, 1 (1901).

⁴⁾ Sitz-Ber. d. Physik.-Mediz. Soc. in Erlangen, 37, 270 (1905).

⁵⁾ Z. Anorg. Chem. 64, 112 (1909); Amer. Journ. Sci, 28, 347 (1909).

⁶⁾ Z. Anorg. Chem. 68, 251 (1910); Amer. Journ. Sci, 30, 209 (1910).

gedistilleerd. Vervolgens werd het nog eens uit een zoutzure oplossing met SO_2 neergeslagen, in een waterstofstroom gesmolten, en ten slotte in een waterstofstroom uit porceleinen schuitjes in een porceleinen buis gedistilleerd.

Ongeveer 1000 gram van dit materiaal werden omgezet in telluurdioxyd en daarna opgelost in zoo weinig mogelijk zoutzuur.

Deze oplossing werd behandeld met een groote overmaat van kokend water en ten slotte liet men haar aan zich zelf over. Het dioxyd, dat zich afzette, werd wederom in zoutzuur opgelost en neergeslagen met kokend water. Nadat dit proces viermaal was herhaald, werden er atoomgewichtsbepalingen uitgevoerd met dit materiaal. Als gemiddelde waarde werd gevonden:

126.59.

Na acht herhalingen van ditzelfde proces werd voor het atoomgewicht gevonden:

125.37.

Na tien herhalingen werd hiervoor gevonden:

124.32.

Daar deze methode van fractioneeren reeds vroeger door BAKER en BENNETT¹⁾ zonder succes werd uitgevoerd, achtten VERNON HARCOURT en BRERETON BAKER²⁾ het niet ondienstig deze proeven te herhalen;

¹⁾ Trans. Chem. Soc. 91, 1849 (1907).

²⁾ Trans. Chem. Soc. 100, 1311 (1911).

200 gram tellurigzuur, dat reeds verschillende malen omgekristalliseerd was, gebruikten zij voor hunne proeven. Dit werd nu met zoutzuur gekookt, totdat er geen reuk naar chloor meer viel waar te nemen. De oplossing van telluriumtetrachlorid werd ingedampt en in eene zoo klein mogelijke hoeveelheid zoutzuur opgelost, terwijl het volume van de oplossing 150 c.M³. bedroeg.

Deze werd bij gedeelten bij 3650 c.M³. kokend water gevoegd, terwijl de verhouding van telluriumtetrachloride tot de hoeveelheid water dezelfde was, als bij de proeven van FLINT.

Het neergeslagen oxyd werd opgelost in zoo weinig mogelijk zoutzuur en wederom gedeeltelijk neergeslagen met kokend water. Dit proces werd vier maal herhaald. Nu moest volgens FLINT het atoomgewicht van dit tellurium een geheele eenheid minder bedragen, dan het tot nu toe aangenomen atoomgewicht. Voor de bepaling gebruikten zij eene methode, welke vroeger reeds door een van hen beiden met succes was gevolgd; het element werd n.l. in het tetrabromide omgezet en dit werd met een groote overmaat water behandeld.

Om het element te bereiden¹⁾ werd het dioxyde in zoutzuur opgelost en daarna de kokende oplossing verzadigd met SO₂. Nadat zij één nacht had gestaan, was het tellurium volkomen neerge-

¹⁾ l. c.

slagen. Het praecipitaat werd nu met kokend gedistilleerd water uitgewasschen, totdat het wasch-water geene opaliseering meer gaf met baryum-chloride. Nadat het tellurium gedroogd was, werd het in een zuiveren waterstofstroom gesmolten; deze waterstof werd verkregen door electrolyse van eene oplossing van zuiver baryumhydroxyde.

Het atoomgewicht werd nu op de vroeger door BAKER en BENNETT gevolgde wijze, bepaald.

Het resultaat dezer bepalingen was:

Gewicht v. Te in grammen	Gevormd TeBr_4 in grammen	Atoomgewicht
1. 0.87822	2.20103	127.55
2. 0.59706	1.49640	127.55
3. 0.69189	1.73442	127.53
4. 0.62732	1.57254	127.53
5. 0.58307	1.46162	127.53
		gemiddeld 127.54

Atoomgewichtsbepalingen van tellurium, dat op gelijke wijze gezuiverd, maar *niet* daarna „zoogenaamd” gefractioneerd was, gaven als gemiddelde: 127.53.

Daar nu ná vier gedeeltelijke praecipitaties geen vermindering van het atoomgewicht gevonden werd, beschouwden zij een verder onderzoek overbodig, temeer daar FLINT na vier praecipitaties reeds eene verlaging van een geheele eenheid in het atoomgewicht had gevonden.

Toen HARCOURT en BAKER later het gebruikte materiaal opwerkten, werden nog twee praecipitaties uitgevoerd. Bij de laatste bemerkten zij, dat een gedeelte van het praecipitaat een oranje-kleur had.

Bij nader onderzoek bleek dit telluriumtrioxyd te zijn.

Om na te gaan, of dit trioxyd de oorzaak kon zijn van het lagere atoomgewicht, dat door FLINT was gevonden, werd eenig gezuiverd telluriumtrioxyd behandeld met salpeterzuur en liet men de oplossing daarna uitkristalliseeren. De kristallen werden gedroogd bij 140° en na ontleding gaven deze een verlies van 17.35 %, terwijl het verlies volgens de berekening uit de formule $2 \text{ TeO}_2, \text{ HNO}_3$ ($\text{Te} = 127.54$) zijn moet 16.49 %. Het blijkt dus, dat er iets van het hoogere nitraat wordt gevormd, en dit kan heel goed de oorzaak zijn, dat FLINT het lage atoomgewicht heeft gekregen.

Het atoomgewicht van het element, in de onderstelling dat er alleen $2 \text{ TeO}_2, \text{ HNO}_3$ aanwezig was, zou volgens dit laatste onderzoek zijn:

118.31.

Ook BRUNI¹⁾ kwam, na zijne onderzoekingen, tot dezelfde conclusie als HARCOURT en BAKER.

Daar nu de bedenkingen door PH. E. BROWNING en WILLIAM R. FLINT te berde gebracht tegen de

¹⁾ Rend. Accad. Linc. [5], 21, 218 (1912).

„Einheitlichkeit” van het tellurium en dus ook tegen het atoomgewicht 127.6, zooals A. GUTBIER dit vaststelde, volkomen teniet zijn gedaan door de recente onderzoekingen van HARCOURT en BAKER¹⁾ en BRUNI,²⁾ zal ik in het vervolg ook 127.6 als het atoomgewicht van het tellurium aannemen.

Haalde ik zoo juist eenige zeer betrouwbare onderzoekingen omtrent het atoomgewicht van tellurium aan, de onderzoekingen, omtrent de allotropie daarvan, kunnen ons helaas niet zoo tevreden stemmen.

Zooals uit het kritisch-historisch overzicht zal blijken, hebben verschillende onderzoekers zich reeds, zij het dan ook heel vaag, erover uitgelaten, dat de verschillende waarden, welke zij voor het soortelijk gewicht of geleidingsvermogen van dit element vonden, het gevolg zouden kunnen zijn van verschillende toestanden, waarin het tellurium zich bevindt. Gelijk ik reeds opmerkte, zijn hunne uitslatingen hieromtrent zeer vaag; een groot euvel bovendien, waaraan alle vroegere onderzoekingen, de eene meer dan de andere, mank gaan, is, dat de inrichting der proeven en de voorgeschiedenis van het materiaal niet voldoende scherp zijn gedefinieerd.

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

In deze duisternis eenig licht te brengen was derhalve mijn doel.

Aan het werken met tellurium zijn twee groote bezwaren verbonden; allereerst de hoogst onaangename physiologische eigenschappen van dit element, waarmee ik reeds, voordat ik met mijn arbeid begon, uit de litteratuur bekend was geworden.

Door CZAPEK en WEILL¹⁾ wordt het tellurium, wegens de snelle reductie der telluriumverbindingen en de daardoor veroorzaakte localisatie in 't organisme, als vrij onschuldig gekwalificeerd.

F. M. JAEGER²⁾ oordeelt hierover anders en merkt op: „dat het tellurium ongetwijfeld vergiftig is; de individueele gevoeligheid voor kleine sporen varieert bij verschillende personen binnen zéér wijde grenzen. Vooral het TeH_2 is een hevig, hoofdpijnen en braken opwekkend vergif; andere telluurverbindingen, zooals b.v. TeCl_2 , schijnen meer hinderlijk te zijn door haren overgang in kwalijk riekende stoffen, hoewel ook dáár de giftwerking buiten allen twijfel is.”

Tijdens mijn onderzoek heb ook ik met zekerheid kunnen constateeren, dat het tellurium en vele zijner verbindingen onaangename physiologische eigenschappen bezitten; zelfs het zuivere tellurium

¹⁾ Chem. C. Bl. 2, 1098 (1893).

²⁾ Verh. K. Akad. Wet. Amst. 18 (2), 606 (1910).

heeft, zij het dan ook in geringe mate, braakwekkende eigenschappen.

Ook de adem krijgt, wanneer men met tellurium werkt, een eigenaardigen, knoflookachtigen reuk; deze herinnert aan dien van acetylene-gas.

Het tweede bezwaar is, dat het tellurium zich gemakkelijk oxydeert, zoodat de bereiding, alsmede de verdere proefnemingen allen gedaan moeten worden in een „inert” medium, waarvoor ik stikstof heb gekozen.

Mijn geheele arbeid en de proefnemingen, die na het Historisch-Kritisch Overzicht zullen worden besproken, zijn verder een volkomen bevestiging van de door BERZELIUS uitgesproken woorden:

„Je n'ai jamais travaillé de substance, où il soit plus difficile d'obtenir des résultats constants.”

HOOFDSTUK I.

HISTORISCH-KRITISCH OVERZICHT.

RAMMELSBERG ¹⁾ heeft het eerst over verschillende „modificaties” van het tellurium gesproken. Hij bepaalde in de eerste plaats het soortelijk gewicht van zuiver tellurium, dat uit oplossingen door SO₂ neergeslagen, in een waterstofstroom gesmolten en daarna gepoederd werd. Voor het soortelijk gewicht van dit tellurium vond hij bij 20° C.:

6.382

6.395

6.418

gemiddeld 6.398.

Niemand had echter deze grootheid bepaald van het door SO₂ neergeslagen, zwarte poederachtige tellurium. Hiervoor vond hij bij 16°—20°:

5.875

5.943

5.966

gemiddeld 5.928.

¹⁾ Monatsber. d. Akad. d. Wiss. z. Berlin. 1875 (bldz. 381).

Aan het slot zijner publicatie zegt hij: „Jedenfalls hat dieses Tellur (met SO_2 neergeslagen) ein viel geringeres Volumgewicht als das geschmolzene und kristallisierte und darf wohl als *amorphes Tellur* bezeichnet werden”.

De eerste na RAMMELSBERG, die zich met dit onderwerp heeft bezig gehouden, was F. EXNER ¹⁾. Hij onderzocht den invloed van de temperatuur op het electrisch geleidingsvermogen van tellurium.

Tellurium en Selenium vertoonen het merkwaardige verschijnsel, dat hun weerstand voor den electrischen stroom met stijgende temperatuur afneemt en dus het geleidingsvermogen toeneemt, zooals in 't algemeen alleen bij niet-metalen het geval is.

Op dit merkwaardig verschijnsel bij tellurium, heeft het eerst MATTHIESEN ²⁾ gewezen.

Drie onderzochte staafjes gedroegen zich „im grossen und ganzen” gelijk; de weerstand nam bij de eerste verwarming tot ongeveer 80° toe; dan was er een *keerpunt* en de weerstand nam met stijgende temperatuur tamelijk snel af.

De ligging van dit keerpunt was echter niet constant; als de staafjes meerdere malen werden verwarmd, werd dit *keerpunt* steeds lager gevonden. De schijnbaar, onregelmatig afwisselende weer-

¹⁾ Sitz. Ber. d. Math.-naturw. Klasse d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien (2) 73, 285 (1876).

²⁾ Pogg. Ann. 115, 385 (1862).

standen, welke tellurium, na meermalen verwarmd te zijn, vertoont, hangen geheel af van den duur der afkoeling, een feit, dat EXNER¹⁾ aan de kristallijne structuur van het tellurium bij lage temperatuur wil toeschrijven.

EXNER onderzocht drie staven tellurium.

Daar men bij deze proeven niet met nauwkeurige temperatuurmetingen te maken heeft, nam hij ook niet bij constante temperatuur waar, maar werd gedurende eene langzame verwarming of afkoeling van het geheele luchtbad, waarin de staven zich bevinden, in geschikte intervallen de weerstand van de staaf bepaald.

Hier volgt een reeks van proeven met staaf I, welke een inzicht in den gang van zaken geven, dat bij alle telluurstaven werd bevestigd.

Nadat staaf I van de smelt- tot de kamertemperatuur was afgekoeld, werd zij in een luchtbad aan eene langzame verwarming tot op 200° C. blootgesteld.

Het verloop van de temperatuur en de gelijktijdig waargenomen weerstand is in de volgende tabel te zien (weerstanden in SIEMENS eenheden uitgedrukt).

De duur van een proef bedraagt ongeveer 1—1½ uur; men ziet uit deze tabel eerst eene toeneming

¹⁾ l. c.

van den weerstand tot $\pm 80^\circ$, dan een continue afneming tot 200° . Hoogst merkwaardig is echter het gedrag bij afkoeling; de kromme der weerstanden bij het afkoelen, is geheel niet conform met die bij verwarming; er ligt geen keerpunt in de nabijheid van 90° ; maar de weerstanden nemen van 200° tot aan de kamertemperatuur continue toe en wel zóó sterk, dat in het hier beschouwde geval de weerstand

TABEL I.

Staaf I.

<i>t</i>	<i>w</i>	<i>t</i>	<i>w</i>	<i>t</i>	<i>w</i> .
22	7.07	167	5.81	132	9.11
40	7.54	175	5.38	125	10.06
50	7.86	180	5.25	119	10.97
58	7.96	185	5.04	114	11.78
68	8.13	190	4.81	109	12.85
75	8.18	195	4.63	104	13.68
80	8.18	200	4.40	100	14.75
86	8.18	199	4.63	95	16.00
90	8.18	194	4.77	87	17.85
95	8.15	187	4.95	78	20.50
101	8.10	182	5.21	72	22.43
107	8.05	175	5.43	65	25.71
113	7.94	171	5.75	58	28.00
136	7.39	167	6.09	51	31.1
144	7.24	161	6.45	45	33.1
150	6.95	158	6.81	38	35.1
154	6.65	152	7.29	32	37.4
159	6.33	145	7.75	25	38.4
164	6.02	143	8.13	22	40.0

aan het einde van de proef negen maal zoo groot was als bij 200° en $\pm$ zes maal zoo groot als bij gelijke temperatuur bij den aanvang der proef.

De vraag lag nu voor de hand, of bij eene herhaalde verwarming en afkoeling van dezelfde staaf weer een keerpunt in de stijgende kromme, daarentegen geen in de dalende kromme gevonden wordt; de volgende proef toont, dat dit niet het geval is.

Bij een temperatuur van 200° was de weerstand van staaf I 40; deze was sedert de vorige proef constant gebleven. Van een keerpunt was niets meer te bemerken; de weerstand neemt van de laagste tot aan de hoogste temperatuur continue af en omgekeerd, van de hoogste tot de laagste continue toe (zie tabel II).

TABEL II.

<i>t</i>	<i>w</i>	<i>t</i>	<i>w</i>	<i>t</i>	<i>w</i>
22	40.0	140	9.13	148	8.18
25	38.2	145	8.45	140	8.99
33	37.0	151	7.91	132	10.04
40	34.2	155	7.49	123	11.35
45	32.0	162	6.93	114	13.00
50	30.0	167	6.55	105	14.69
56	27.97	174	6.22	93	17.25
62	25.92	180	5.96	84	19.70
68	24.28	186	5.73	78	21.58
74	21.91	192	5.42	72	23.40
81	20.0	198	5.19	66	25.20
88	18.43	202	4.91	60	27.50
94	16.90	197	5.16	54	29.21
99	15.86	192	5.31	48	31.1
104	15.00	186	5.46	39	33.1
109	14.19	180	5.80	33	34.5
114	13.25	174	6.12	28	35.4
120	12.22	167	6.60	24	36.2
125	11.27	161	7.07	22	36.4
136	9.80	155	7.50		

EXNER nam nog verschillende proeven, welke principieel hetzelfde resultaat hadden. Nu liggen er twee vragen voor de hand:

1°. waardoor komt het, dat tellurium, een metaal, bij hogere temperatuur een geringeren weerstand heeft dan bij lagere temperatuur?

2°. waarom heeft deze weerstand niet bij elke temperatuur een constante waarde?

Tabel I. Hier bedroeg de weerstand bij 22° bij den aanvang der proef 7.07, bij het einde 40.

Tabel II. Hier bedroeg de weerstand bij 22° bij den aanvang der proef 40, bij het einde 36.4.

Het viel EXNER op, dat de snelheid van verwarming noch op de waarde van den weerstand bij 200°, noch op dien na afkoeling invloed had, dat daarentegen de snelheid van *afkoeling* van 200° op kamertemperatuur wèl invloed oefende en wel in dien zin, dat de eindweerstand des te kleiner is, naarmate de afkoeling sneller plaats heeft.

In de volgende tabellen III en IV is de toe- of afneming van den weerstand bij kamertemperatuur gedurende een proef met plus of min aangeduid.

Uit deze tabellen ziet men zeer duidelijk, dat de eindweerstand van een telluurstaaf, na afkoeling op kamertemperatuur, altijd is afgenomen, wanneer de afkoelingstijd kleiner was, dan die van de voorafgaande proef en toegenomen in het tegenovergestelde geval.

TABEL III.

(Staaf I.)

Duur der afkoeling.	Verandering van w.
0 uur 50 min.	— 2.86
1 uur 15 min.	+ 7.96
0 uur 45 min.	— 8.80
eenige minuten	— 5.80
1 uur 15 min.	+ 6.77

TABEL IV.

(Staaf II.)

Duur der afkoeling.	Verandering van w.
2 uur 20 min.	+ 2.51
0 uur 30 min.	— 6.79
0 uur 25 min.	— 1.50
1 uur 40 min.	+ 6.70
0 uur 30 min.	— 6.05

Hieruit kan men besluiten, dat de waarde van den weerstand na afkoeling op kamertemperatuur afhangt van den duur dezer afkoeling.

„Es muss wundern (zegt hij), dass bei anderen gleichfallskrystallinen Metallen, wie z.B. Wismuth und Antimon, sich nicht ähnliche Erscheinungen

zeigen, wie bei Tellur und man muss annehmen, dass ihre Uebereinstimmung mit den übrigen Metalen dadurch begründet sei, dass bei ihnen die Ueberführung der kristallinischen Teilchen in einen weniger of gar nicht krystallinischen Zustand bei den herrschenden Versuchstemperaturen noch nicht stattfindet of doch nicht in dem Masse wie bei Tellur."

Daar in deze publicatie van EXNER totaal niet gerept wordt of de wijze van reiniging van het door hem gebruikte materiaal, ligt het voor de hand de onderstelling te maken, dat de metingen niet op *zuiver* tellurium betrekking hebben.

Waar nu verontreinigingen, zooals bekend is, grooten invloed op het electrisch geleidingsvermogen hebben, mag aan zijne metingen geen absolute, maar alléén relatieve waarde worden gehecht.

Waarschijnlijk zal hier wel de algemeene gang der verschijnselen worden weergegeven.

M. BERTHELOT en FABRE¹⁾ onderzochten het thermochemisch gedrag van tellurium praeparaten, die zij langs verschillende wegen hadden bereid.

Zij bepaalden de oplossingswarmte van de verschillende praeparaten in broomwater en ook de soortelijke warmte dier praeparaten. Ik zal deze, ten einde ze ook met die der proefnemingen van

¹⁾ Bl. Soc. Chim. de Paris, Nouv. Série 48, 692 (1887). Ann. Chim. physique (6) 14, 92 (1888).

andere onderzoekers in overzichtelijk verband te kunnen brengen met de letters A, B, C, D enz. aanduiden.

Tellurium A. Deze „kristallijne” modificatie werd verkregen door het element in een waterstofstroom te vervluchtigen; over de wijze van afkoeling wordt niets medegedeeld. De proefnemingen omtrent de oplossingswarmte van dit praeparaat in broomwater, uitgevoerd bij $\pm 13^\circ$, gaven het volgende resultaat:

TABEL V.

Gewicht v. h. tellurium.	Oplossingswarmte in cal. (per 64 gram tellurium).
I 1.202 gr.	+ 33.08
II 1.2956 „	+ 33.40
III 3.0472 „	+ 33.51
	gem. + 33.33 cal.

Tellurium B. Deze vorm is volgens BERTHELOT en FABRE amorph. Hij ontstaat b.v. door de oxydeerende werking der lucht op alkalische oplossingen van telluriden. Het resultaat van hun onderzoek omtrent dit praeparaat bij $\pm 12^\circ$ ziet men in de volgende tabel:

TABEL VI.

Gewicht v. h. tellurium.	Oplossingswarmte in cal. (per 64 gram tellurium).
I 2.3430 gr.	+ 33.36
II 2.0576 „	+ 33.05
III 1.7636 „	+ 33.76
	gem. + 33.39 cal.

Tellurium C. Deze, volgens BERTHELOT en FABRE eveneens amorphe modificatie, werd verkregen door inwerking van oxydantia op telluurwaterstofzuur. Hier was het resultaat bij $\pm 11^{\circ}$:

TABEL VII.

Gewicht v. h. tellurium.	Oplossingswarmte in cal. (per 64 gram tellurium).
I 0.5595 gr.	+ 33.49
II 3.0055 „	+ 33.52
	gem. + 33.50 cal.

Tellurium D. Dit praeparaat werd bereid door reductie van zure oplossingen van een telluur-oxydverbinding met behulp van zwaveldioxyd.

De gevonden waarden waren bij 15°:

TABEL VIII.

Gewicht v. h. tellurium.	Oplossingswarmte in cal. (per 64 gram tellurium).
I 0.7903 gr.	+ 21.42
II 0.5169 „	+ 21.07
III 2.1179 „	+ 21.38
	gem. + 21.29 cal.

Dit getal verschilt vrij belangrijk van de overige gevonden waarden.

Tellurium E. Wordt tellurium, dat in een waterstofstroom is vervluchtigd, in een kroes gesmolten en daarna plotseling in water afgekoeld („abgeschreckt”) dan ontstaat er een praeparaat E, waarvoor de gevonden waarden in de volgende tabel zijn weergegeven:

TABEL IX.

Gew. v. h. tellurium.	Oplossingswarmte per 64 gram tellurium.	Gemiddelde temperatuur.
I 0.7607 gr.	+ 21.20 cal.	12°.5
II 0.5169 „	+ 22.31 „	id.
III 1.2265 „	+ 26.14 „	15°.0
IV 2.3430 „	+ 27.97 „	14°.0
V 3.1231 „	+ 29.09 „	id.

Dit tellurium E wijkt dus in zijn calorisch gedrag af van A, B, C en D. Volgens BERTHELOT en FABRE zou E bestaan uit wisselende hoeveelheden van A en D en zou de snelheid van afkoeling op die hoeveelheden van invloed zijn.

Deze verschillende bepalingen nu leidden hen tot de conclusies, dat A, B en C identiek zijn, zoodat men ten slotte alleen overhoudt: 1. de *kristallijne* modificatie (A); 2. de *amorphe* modificatie (D); 3. den „abgeschreckten” vorm (E), die een mengsel van A en D in wisselende hoeveelheden zou zijn.

In deze publicatie¹⁾ merken zij op blz. 95, waar zij over kristallijn tellurium spreken, op: „Les cristaux obtenus ont été soigneusement choisis.” Het behoeft geen betoog, dat aan een dergelijke bepaling geen waarde mag worden gehecht.

Ook bepaalden zij de soortelijke warmte van het tellurium; hiertoe namen zij drie verschillende praeparaten. Allereerst het praeparaat D.

Verder het praeparaat D, dat in een zwaveldioxydstroom werd vervluchtigd; dit tellurium had niet hetzelfde uiterlijk, als het tellurium, dat in een waterstofstroom was gedistilleerd; ik zal dit praeparaat A₁ noemen.

Ten slotte gebruikten zij een praeparaat, dat bereid was uit een alkalische oplossing van een telluride; dit werd daarna in een waterstofstroom

¹⁾ l. c.

gedistilleerd en gesmolten en daarna langzaam afgekoeld; dit praeparaat zal ik B₁ noemen.

De volgende tabel geeft een overzicht der resultaten.

TABEL X.

Naam v. h. praeparaat.	Soort. warmte.
D	0.05243
B ₁	0.04826
A ₁	0.05177

De getallen geven aan de gemiddelden. Waar zij nu vonden, dat de verschillende praeparaten tenminste bij temperaturen in de buurt van 100° ongeveer dezelfde soortelijke warmte hadden, zeggen zij op bldz. 103: „Mais il est possible que la différence s'accroît à des températures plus élevées et, en particulier, dans le voisinage du point de transformation du tellure amorphe en tellure cristallisé.”

Hieruit blijkt dus, dat zij een overgangspunt vermoeden van amorph in kristallijn tellurium, terwijl het praeparaat, dat zij amorph noemen, waarschijnlijk, zooals later blijken zal, niet amorph is, maar kristallijn.

Hoewel de bepalingen van BERTHELOT en FABRE ook in menig opzicht wel vertrouwen schijnen te

verdieneu, geveu zij oue niet voldoende uitsluitel omtrent de betrekkinge, die er tusschen de verscilleude allotrope vorme bestaan, doordien de nauwkeurigheid van thermochemische bepalinge hier niet voldoende is.

Nieuwe complicaties bracht het onderzoek van TOEPLER.¹⁾ Hij verhitte kristallijn tellurium ver boven zijn smeltpunt (b.v. in een dilatometer).

Bij de eerste proef nam hij 9.84 gram tellurium. De meniscus in de stijgbuis stond eerst bij 2.55 c.M., bij afkoeling *daalde* deze langzaam tot 2.42 c.M., om dan snel tot 2.80 c.M. te *stijgen*, waar hij schijnbaar weer bleef staan; bij het uitkristalliseeren der massa ($\pm 420^\circ$ volgens TOEPLER) *daalde* hij tot 1.35 c.M. Verdere proeven bevestigden dit bijzonder gedrag van gesmolten tellurium geheel.

TOEPLER meent deze verschijnselen te moeten toeschrijven aan den overgang van het vloeibaar tellurium in een allotropen, vloeibaren vorm, die analoog zou zijn met dien van de plastische zwavel: „es ist darum wahrscheinlich, dass auch das geschmolzene Tellur bei Temperaturen weit über dem Schmelzpunkte wesentlich andere physikalische Eigenschaften besitzt als in dessen Nähe. Zuerartigen Annahmen ist man um so mehr berechtigt, da eine amorphe Modification des Tellurs (ebenso wie bei

¹⁾ Wied. Ann. N. F. 53, 343 (1894).

Schwefel) bei Zimmertemperatur ohnehin schon bekannt ist."

Het behoeft wel geen nader betoog, dat deze uiteenzettingen niet als eene verklaring der verschijnselen kunnen worden beschouwd. Verder bevat TOEPLER's publicatie geen mededeelingen omtrent de zuiverheid van het gebruikte materiaal en geeft zijn onderzoek tot tal van vraagpunten aanleiding, doordien hij het smeltpunt van het gebruikte tellurium bij 420° vond, terwijl dit volgens andere waarnemers bij $\pm 450^{\circ}$ ligt.

Door de welwillendheid van den heer K. BLOKHUIS, Directeur des gasfabriek te Middelharnis, die op verzoek van Prof. COHEN, zoo vriendelijk is geweest eene Russische verhandeling van DM. BELJANKIN¹⁾ „over de allotropie van tellurium" voor mij te vertalen (waarvoor ik hier aan beiden mijnen hartelijken dank betuig), ben ik in de gelegenheid ook dit onderzoek hier te vermelden.²⁾ BELJANKIN trachtte een inzicht in de verschijnselen te verkrijgen, door het bepalen der soortelijke gewichten van de verschillende modificaties. (De temperatuur schommelde tusschen 18° — 22° .) Hem bleek, dat de dichtheid van het tellurium (amorph volgens BERTHELOT) gepraecipiteerd uit een alkalische oplossing, grooter

¹⁾ J. Soc. Physic. Chem. St. Pet. 33, 670 (1901).

²⁾ De referaten van deze verhandeling, die in de litteratuur voorkomen, geven slechts zeer onvolledig den inhoud van het origineel weer.

was dan die van amorph tellurium, dat gepraecipiteerd was door middel van SO_2 uit een zure oplossing. Bovendien verschilden de twee modificaties ook in uitwendig voorkomen.

Tellurium, gepraecipiteerd door SO_2 uit eene zure oplossing, is een zeer fraai zwart, amorph poeder, dat onder de microscoop geen spoor van kristallijne deeltjes vertoont. Aan den anderen kant vormt het tellurium, gepraecipiteerd uit een warme, zeer geconcentreerde alkalische oplossing door afkoeling en verdunning met water een donker poeder, terwijl in de hoofdmassa verschillende kleine zilverachtige schilfertjes gezien worden, welke onder de microscoop kleine rhomboëders bleken te zijn. BELJANKIN geeft de volgende waarden voor het soortelijk gewicht van verschillende praeparaten naast die, welke door BERTHELOT en FABRE gevonden zijn voor de spec. warmte en de opl. warmte. In de laatste kolom der volgende tabel staan de letters, welke door mij voor de verschillende praeparaten werden ingevoerd.

TABEL XI.

	Soort. gew.	Spec. warmte	Opl. warmte	
amorph Te	6.015	0.05243	21.29	D
krist. Te I	6.338	0.05177	33.33	A
krist. Te II.	6.156	0.04826	33.39	B

Als ik de hiernevens ingevoerde benamingen der langs verschillende wegen bereide praeparaten blijf gebruiken, dan moet men volgens BELJANKIN onderscheiden:

1. Tellurium A: spec.gew. 6.338, kristallijn.
2. Tellurium B: spec.gew. 6.156, kristallijn, (volgens BERTHELOT en FABRE amorph).
3. Tellurium D: spec.gew. 6.015, amorph.
4. Tellurium F: spec.gew. 6.064, kristallijn, verkregen door verwarmingen van B of D op 430° .

Verder meent hij de door TOEPLER waargenomen verschijnselen te kunnen verklaren door aan te nemen, dat tellurium D een „polymeer amorphe” vorm zou zijn, welks kristallen wellicht een deel van het snel afgekoelde tellurium vormen en welke dan die onbekende modificatie met groot spec. volume schijnt te zijn, die TOEPLER waarnam tusschen 420° en 450° bij langzame afkoeling van gesmolten tellurium.”

Of BELJANKIN nog het bestaan van een vijfde modificatie aanneemt, is mij uit zijne publicatie niet duidelijk geworden.

Ook in deze verhandeling worden geen mededeelingen gedaan omtrent de zuiverheid van het gebruikte tellurium. Daarbij komt nog, dat hij als *vulvloeistof* zijner pycnometers water gebruikte, terwijl reeds RAMMELSBERG erop gewezen heeft, dat amorph tellurium door water niet voldoende

wordt bevochtigd. Trouwens BELJANKIN zelf merkt in zijne verhandeling op: „De moeilijkheid met tellurium te werken, dat uit eene oplossing is neergeslagen en gedroogd, is deze, dat het niet gemakkelijk door water wordt bevochtigd en dat er derhalve in de pycnometers, zelfs na lang koken, kleine luchtbelletjes verschijnen, wanneer de druk is verminderd.”

Mag men deze mededeeling zóó opvatten, dat het onderzochte materiaal in den pycnometer tot aan het kookpunt van water bij *gewonen* druk werd verwarmd, dan rijzen ook hier, gelijk later zal blijken, ernstige bezwaren tegen de gevolgmethode van onderzoek.

Aan het einde zijner verhandeling, merkt hij zeer terecht op:

„Onze kennis omtrent de allotropie van tellurium is nog ver van voldoende, om zonder eenigen twijfel de verschillende allotrope modificaties van dit element te kunnen onderscheiden en elke daarvan de plaats aan te wijzen, die haar toekomt.”

Ten slotte zij hier nog gememoreerd eene verhandeling van WERNER HAKEN ¹⁾ getiteld: „Ueber die thermo-electrischen Eigenschaften der Metallegierungen.”

Sinds de ontdekking der thermo-electriciteit zijn

¹⁾ Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5, 229 (1910); Inaug. Diss. Berlin 1910.

er talrijke onderzoeken uitgevoerd omtrent de thermo-electrische eigenschappen der metaallegeringen. WERNER HAKEN onderzocht nu, of men niet bepaalde betrekkingen tusschen constitutie en thermokracht kon vinden, terwijl hij ook eenige bepalingen omtrent het geleidingsvermogen uitvoerde.

Hij nam voor zijn onderzoek hoeveelheden van 0.5 gram, smolt deze in een waterstofstroom, zoog dit tellurium in capillairbuisjes uit hard glas, die tevoren gecalibreerd waren, (om ook het electrisch geleidingsvermogen te kunnen bepalen) met de waterstraalluchtpomp tot 3 c.M. op. In de staafjes werden draden van electrolytisch zuiver koper ingesmolten. De eene soldeerplaats werd voortdurend op de temperatuur van smeltend ijs gehouden; de temperatuur van de andere lag tusschen 18° en 40° .

Onder de thermokracht verstaat hij nu de E. M. K. in microvolt, die de stof in het interval van 18° — 19° tegen koper vertoont.

Voor de thermokracht van tellurium worden in de litteratuur zeer verschillende waarden aangegeven.

WERNER HAKEN kreeg eerst zeer verschillende waarden, die n.l. tusschen 500 en 180 microvolt lagen; ten slotte bleek de oorzaak hiervan te liggen in de verschillende afkoelingsvoorwaarden, waaronder de staafjes werden gemaakt.

Hij vond b.v., dat de elementen, die eerst een hooge waarde hadden gegeven, na verwarming op 400° , gevolgd door langzame afkoeling gedurende verscheiden uren, nog slechts een thermokracht van 160 microvolt vertoonden. Om nu te onderzoeken, of deze verandering aan het overschrijden van een bepaalde temperatuur was verbonden, verwarmde hij verschillende telluurstaafjes na elkaar, van lagere temperaturen af beginnend, tot hogere temperaturen toe, liet dan langzaam afkoelen en bepaalde dan weer de thermokracht.

Daarbij bleek, dat bij verwarming tot 351° geen verandering der thermokracht optrad; wel echter bij overschrijding van deze temperatuur bij 354° .

Hieruit meent hij te mogen besluiten, dat tellurium bij 354° eene omzetting ondergaat.

Boven deze temperatuur zou de β -modificatie stabiel zijn, beneden deze de α -modificatie. Door snelle afkoeling is volledige omzetting niet mogelijk; men verkrijgt dan de hooge waarden der thermokracht, terwijl de bij kamertemperatuur stabiele modificatie 160 microvolt geeft.

Zooals uit de boven aangehaalde verhandeling van F. EXNER blijkt, is het electrisch geleidingsvermogen van tellurium afhankelijk van de wijze van afkoeling.

WERNER HAKEN merkt hieromtrent op: „Diesen Einfluss der Vorgeschichte auf die Leitfähigkeit

konnte ich ebenfalls bei beiden Modificationen beobachten; das Leitvermögen sank durch langsame Abkühlung auf den 10ten bis 12ten Teil des ursprünglichen Wertes, so dass man von einem „spezifischen Leitvermögen“ hier nicht reden kann; nur die in den extremsten Fällen erhaltenen Werte können als ungefähren Anhalt dienen“.

Ook WERNER HAKEN laat zich verder niet over de allotropie van tellurium uit.

Werpt men ten slotte een blik over het geheele vraagstuk, zooals het thans voor ons ligt, dan blijkt, dat een nieuw, nauwkeurig onderzoek alleszins noodzakelijk is, waardoor meer gegevens zouden worden verkregen en waardoor misschien alles onder een algemeen gezichtspunt kon worden samengevat.

ONDERZOEKINGEN.

HOOFDSTUK II.

HET GEBRUIKTE MATERIAAL.

A. BEREIDING VAN ZUIVER TELLURIUM.

In de inleiding wees ik er reeds op, dat de waarborg ontbreekt, dat de tot dusverre gepubliceerde onderzoekingen over de allotropie van tellurium inderdaad met zuiver tellurium werden uitgevoerd.

De eerste taak was dus de bereiding van zuiver materiaal, waarvoor ik gebruik gemaakt heb van de methode, die door STAUDENMAIER ¹⁾ beschreven, door GUTBIER ²⁾ is gecontrôleerd en uitgebreid. Het tellurium, dat ik als handelsproduct van de Firma C. A. F. KAHLBAUM te Berlijn ontvangen had, werd eerst heel fijn gewreven in een agaten mortier en daarna in kleine hoeveelheden in koningswater opgelost; in verdund salpeterzuur, zooals GUTBIER opgeeft, ging het n.l. ook bij verwarming uiterst langzaam in oplossing.

Nadat al het tellurium was opgelost, werd de

¹⁾ Z. Anorg. Chem. 10, 192—194 (1895).

²⁾ Habilitationsschrift A. GUTBIER, Erlangen, bldz. 11, (1901).

oplossing in een groote porceleinen schaal gebracht, en op een waterbad tot droog toe ingedampt, totdat de reuk naar chloor was verdwenen. Daarna werd de massa, die meestal iets groen is gekleurd, in verdund zoutzuur (1 op 2) in de warmte opgelost en gefiltreerd; het filtraat wordt met water verdund.

In deze verdunde oplossing wordt nu, tot verzaaging toe, zwaveligzuur geleid, waarbij de temperatuur vanzelf op 30° — 40° steeg. Het neerslag zet zich goed af en kan gemakkelijk worden gedecanteerd. Na decantatie met verdund zoutzuur, werd de massa op een zuigtrechter met een hard filter gefiltreerd.

Daarna werd het tellurium eerst met verdund zoutzuur uitgewasschen, vervolgens met een waterige oplossing van zwaveligzuur en verder met gedistilleerd water.

Ten slotte werd het nog eens in een stopflesch met water gedurende eenigen tijd geschud; het water werd ververscht, totdat het niet meer zuur reageerde.

Nu werd het tellurium bij kleine hoeveelheden in warm, sterk salpeterzuur gebracht en met chroomzuur (iets meer dan volgens de vergelijking



berekend), dat in weinig water was opgelost, geoxydeerd.

De oplossing werd zoo lang op het vrije vuur verhit, en chroomzuur toegevoegd, totdat de roode kleur, ook na een half uur heftig koken, niet meer verdween. Nadat men dus zeker wist, dat er volledige oxydatie had plaats gehad, werd de vloeistof in een groote porceleinen schaal gebracht en op het waterbad ingedampt om het overtollige salpeterzuur te verdrijven.

Is de oplossing voldoende geconcentreerd, dan kristalliseert het telluurzuur spoedig uit; men giet de vloeistof van de kristallen af en dampt opnieuw in, totdat geen afscheiding meer plaats heeft. Daarna wordt de massa gefiltreerd door een wattenprop, waarbij men de kristal massa zoo lang mogelijk geheel in de schaal laat; men overgiet haar telkens met geconcentreerd salpeterzuur, giet dit weer af en herhaalt dit zoo dikwijls, totdat de vloeistof kleurloos door de wattenprop loopt; dan wordt de kristal massa op de wattenprop gebracht en het geheel nogmaals met geconcentreerd salpeterzuur uitgewasschen.

Nu wordt het aldus verkregen telluurzuur in zoo weinig mogelijk warm water gebracht. Om het nog aanwezige, overtollige chroomzuur te reduceeren, voegt men eenige druppels alcohol toe en daarna wordt het telluurzuur door een groote overmaat zuiver, geconcentreerd salpeterzuur weer neergeslagen.

Deze laatste bewerking werd zonder toevoeging van alcohol vijf maal herhaald en ten slotte werd de massa uit water omgekristalliseerd.

Daarna werd het telluurzuur, om al het salpeterzuur eruit te verwijderen, op een waterbad gedroogd, en vervolgens nog eens uit water omgekristalliseerd, waarna ten slotte de kristal massa in een vacuum-exsiccator boven phosphorpentoxyd werd gedroogd.

Het spreekt vanzelf, dat de zuiverheid van het aldus verkregen telluurzuur nader diende te worden gecontrôleerd. Voor mijn onderzoek was dit bovendien van groot belang, daar ik de zekerheid wilde hebben, dat het tellurium, uit telluurzuur bereid, aan hooge eischen van zuiverheid voldeed.

Derhalve heb ik getracht een methode uit te werken om de zuiverheid van het telluurzuur vast te stellen en tegelijk ook zuiver tellurium uit telluurzuur te bereiden, waarin ik, zooals uit het volgende hoofdstuk blijken zal, ten slotte ben geslaagd.

B. QUANTITATIEVE BEPALING VAN TELLURIUM.

GUTBIER ¹⁾ heeft eene analysemethode van telluurzuur en tegelijk een methode voor de bereiding van het tellurium daaruit beschreven, die hij

¹⁾ Lieb. Ann. 320, 52 (1901) en Sitz. Ber. der Phys. Mediz. Soc. in Erlangen 37, 270 (1905).

ook voor atoomgewichtsbepalingen van dit element heeft gebruikt.

Zij komt in beginsel hierop neer, dat telluurzuur in waterige oplossing met een waterige oplossing van hydrazinhydraat (resp. van het zoutzuur hydrazine) wordt gereduceerd.

Hij voerde dit aldus uit:

Een afgewogen hoeveelheid telluurzuur werd in een platinaschaal, die van een tuitje en van een goedsluitend deksel voorzien was, gebracht en daarna in gedistilleerd warm water opgelost.

Dan werd met een pipet een ruim-voldoende hoeveelheid zuiver hydrazinhydraat toegevoegd; er slaat tellurium neer, dat zich na eenigen tijd goed op den bodem afzet. Dit wordt nu in een kroes volgens NEUBAUER gefiltreerd.

Het filtraat werd daarna nog eens met zuiver hydrazinhydraat opgekookt; vervolgens gefiltreerd en ten slotte werd het tellurium onder zorgvuldig vermijden van oxydatie in een sterken waterstofstroom bij 105° tot constant gewicht gedroogd. Bij het filtreren doen zich eenige bezwaren voor, die volgens GUTBIER door zeer zorgvuldig manipuleeren kunnen worden overwonnen.

Uit GUTBIER's mededeeling blijkt echter duidelijk, dat geringe afwijkingen van de door hem beschreven methode reeds aanstonds tot fouten aanleiding geven.

Ik heb daarom getracht een methode uit te werken, bij welke het overbrengen van het tellurium uit het vat, waarin het wordt neergeslagen, in dat, waarin men het weegt, vermeden wordt.

Natuurlijk moet men ervoor zorgen, dat het vat, waarin deze manipulaties worden uitgevoerd, voortdurend met een inert gas, waarvoor ik stikstof gekozen heb, is gevuld.

Allereerst zij hier medegedeeld, hoe ik hiervoor zorg droeg.¹⁾ (Zie fig 1 aan het einde dezer dissertatie.)

De kolf A, die op een waterbad met constant niveau kan worden verwarmd, bevat een mengsel van NaNO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en K_2CrO_4 , waaruit door zachte verwarming stikstof wordt ontwikkeld.

100 gram $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 100 gram NaNO_2 en 50 gram K_2CrO_4 , elk opgelost in 250 c.M³. heet water, werden door den scheitrechter in de kolf A gebracht. Om bovengenoemde oplossingen in kolf A te doen vloeien, werd de kraan D geopend en tegelijkertijd de kolf A door middel van de driewegkraan C met de buitenlucht in verbinding gesteld. Zoodra de vloeistof in kolf A was gevloeid, werd de kraan D gesloten en tegelijkertijd kolf A door middel van de driewegkraan C in verbinding gesteld met de gaswaschbuis U₁.

Bij matige verwarming had er eene flinke gas-

¹⁾ Zie Dissertatie TH. STRENGERS, Utrecht, bldz. 92, (1907).

ontwikkeling plaats. Het gas was echter voornamelijk verontreinigd met een weinig NH_3 ; het ontwikkelde gas passeerde eerst den koeler E, opdat de waterdamp gecondenseerd werd, en kwam vervolgens in de waschbuis U_1 , waarin door verdund zwavelzuur het NH_3 werd tegengehouden; stukken tegel zorgden hierbij voor voldoende aanraking van het gas met de vloeistof. Daarna kwam het gas in den gashouder G, welke als buffer werkte; werd n.l. door een of andere oorzaak, het verbruik van gas achter den gashouder sterk verminderd, dan werd het gas in den gashouder G verzameld, om, wanneer het verbruik grooter was, dan de ontwikkeling in kolf A, het tekort te dekken.

Daar in het laatste geval het gas in den gashouder onder voldoende druk moet staan, werd de buis H in verbinding gebracht met een slang, welke met een veel hooger staande flesch F_1 is verbonden; door een tweede flesch F_2 wordt het water in de eerste op constant niveau gehouden, zooals uit de figuren duidelijk blijkt.

Op deze wijze kan men eenen voldoende, regelmatig stikstofstroom krijgen.

Achter den gashouder werden zes spiraalflesschen J_1 tot J_6 ingeschakeld, waarvan twee met kaliumhydroxyd-oplossing, twee met eene oplossing van ferrosulfaat en twee met sterk zwavelzuur waren gevuld.

Nadat het gas in deze waschflesschen was gewaschen en gedroogd, werd het door een buis KK geleid; deze was gevuld met twee kopergaasrollen (waarvan de eene geoxydeerd, de andere gereduceerd), die in een gasoven sterk werden verhit. Mochten zuurstof of stikstofoxyden aanwezig zijn, dan worden deze hier vastgelegd.

De twee U-buizen U_2 en U_3 , gevuld met puinsteen, dat met zwavelzuur was bevochtigd, dienden om het gas te drogen.

De apparaten waren allen aan elkaar verbonden met dikwandige gummislangen, die wegens den hoogen druk, waaraan zij weerstand moesten bieden, met koperdraad-ligaturen waren vastgebonden; bovendien werden deze gummislangen nog gegomd, om elk spoor van zuurstof van buiten af te sluiten. Na de buizen U_1 en U_2 passeerde het gas een looden spiraalbuis L, welke zich in een waterbad bevond met constant niveau, opdat het gas warm door het analyse-apparaat M werd gevoerd.

Dit (fig. 2) bestond uit een kleine kolf volgens ERLÉNMEYER (inhoud $\pm 50 \text{ c.M}^3$).

Het gas kwam door het buisje BB in het toestel en verliet het door het buisje CC. Hoewel alle voorzorgen genomen waren om zuivere, zuurstofvrije

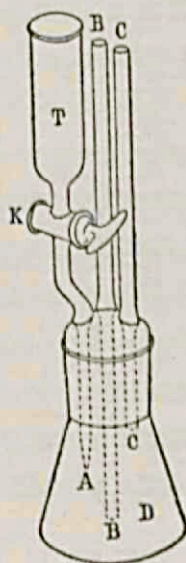


Fig. 2.

stikstof te krijgen, wilde ik toch de volkomen zekerheid hebben, dat het gas, dat uit het analyse apparaat M (fig. 1) stroomde, geheel zuurstofvrij was. Hiervoor werd het gas, dat het buisje CC (fig. 2) verliet, geleid door een indigotoestel.

Dit toestel bestond uit twee waschfleschjes W_1 en W_2 , (fig. 1), welke met een geheel heldere, lichtgele indigowit-oplossing, die als indicator dienst deed, waren gevuld. Deze oplossing werd verkregen op de wijze, zooals door BINZ¹⁾ is aangegeven.

Ik loste daartoe 13 gram natriumbisulfiet in 100 c.M³. water op en voegde bij de afgekoelde oplossing 5 gram zinkstof en 3 gram, met weinig water aangewreven, ongebluschte kalk.

De massa werd goed geroerd en de heldere vloeistof afgezogen. Deze werd in P samengebracht met 1 gram indigotine, die met water was aangewreven.

De lucht werd uit het toestel door waterstof verdreven; de massa werd daarna $\pm$ 5 minuten gekookt, waarbij zich het kristallijne indigowit vormde.

Door de kolf P te kantelen²⁾ kon door de waterstof, die door de middelste buis intrad, de bovenstaande vloeistof uit de rechtsche buis bijna geheel worden weggeperst en vervolgens door de linksche, heet, uitgekookt water worden toegelaten.

¹⁾ Z. Angew. Chem. **14**, 416 (1900).

²⁾ P is nog niet met Q verbonden.

Dit decanteeren en wasschen werd 5 à 10 malen herhaald en daarna, in plaats van water, sterke kali-oplossing ingegoten.

Het indigowit lost dan op en het onaangetaste blauw blijft achter. Vervolgens werd P aan de filterbuis Q bevestigd, waarin een laag asbest op een propje watten was vastgelegd; de laag asbest en het propje watten waren tevoren een weinig met dezelfde sterke kali-oplossing als boven bevochtigd.

Nu werd tegelijk onder in Q stikstof en boven in, door P heen, waterstof doorgeblazen. Van te voren had ik bovendien gezorgd, dat de lucht uit de waschflesschen W_1 en W_2 door stikstof was vervangen.

Wanneer de stroom lang genoeg was doorgegaan om ook uit Q alle lucht verdreven te hebben, werd P gekanteld en stroomde de indigowit-oplossing onder den druk van de waterstof door het filterbuisje in W_1 en W_2 . Wanneer men er voor zorgt, dat de lucht geheel uit het toestel tevoren verdrongen en in Q asbest en watten matig sterk aangedrukt zijn (de watten om de asbestvezels tegen te houden), dan krijgt men de oplossing in W_1 en W_2 prachtig helder en geel van kleur. Nadat de waschflesschen W_1 en W_2 tot de helft waren gevuld, werden de gummi-slangen, die Q met W_1 en W_2 verbinden, achtereenvolgens toegeknepen met een klemkraan.

In W_1 en W_2 bleek dus in het vervolg, of werkelijk

het gas, dat het analyse-apparaat verliet, geheel zuurstofvrij was.

De analyse van telluurzuur werd dan als volgt uitgevoerd. Ik gebruikte eene kleine kolf volgens ERLENMEYER met zorgvuldig ingeslepen stop, zooals fig. 2 aangeeft, de inhoud daarvan bedroeg 50 c.M³.; de inhoud van het trechttertje 8 c.M³.

Men brengt in het kolfje een afgewogen hoeveelheid telluurzuur en lost deze in zoo weinig mogelijk water op; laat dan gedurende ± 2 à 3 uur bovengenoemden stikstofstroom door A intreden, opdat alle lucht door stikstof wordt vervangen.

Hierna verbindt men buisje C met het indigo-apparaat, waarbij steeds bleek, dat na genoemden tijd alle lucht uit het toestel was verdreven.

Laat nu door het trechttertje B een weinig hydrazinhydraat (20 % oplossing in water) toevloeien; men ziet direct eene reactie intreden, doordien het tellurium als eene zwarte massa wordt neergeslagen; verwarm voorzichtig, totdat het tellurium zich heeft afgezet; laat afkoelen en voeg weer eene kleine hoeveelheid hydrazinhydraat toe, waarbij telkens gezorgd dient te worden, dat er in het trechttertje B steeds een weinig van de oplossing achterblijft.

Indien men hiervoor niet zorg droeg, zou immers op het moment, dat de kraan K nog niet gesloten is, lucht kunnen toetreden.

Ga hiermee voort, totdat bij herhaling een opbruising niet meer plaats heeft en men volkomen zeker is, dat de reductie is afgelopen.

Breng daarna het kolfje op het waterbad en laat, terwijl de stikstofstroom blijft doorgaan, het water en het overtollige hydrazinhydraat afdampen.

Hiermee mag niet eerder begonnen worden, voordat het tellurium zich *volkomen* op den bodem en tegen den wand heeft afgezet, daar het anders opkruipt en hierdoor fouten in de analyse worden veroorzaakt.

Wanneer het tellurium volkomen droog is, laat men het kolfje in een stikstofstroom afkoelen, zuigt daarna koude, droge lucht erdoor en weegt ten slotte.

Voor de verschillende wegingen werd gebruik gemaakt van eene balans van BECKER'S SONS te Rotterdam, welke bij eene belasting van 0.2 mgr. 1 schaaldeel uitsloeg.

Het gewicht geeft ons, na aftrek van het gewicht van het kolfje, direct de hoeveelheid gereduceerd tellurium. Natuurlijk wordt gedroogd tot constant gewicht.

Voordat ik deze proeven nam, heb ik twee blinde proeven uitgevoerd, waaruit bleek, dat het gebruikte, zuivere hydrazinhydraat bij verdamping een rest niet achterliet.

Het groote voordeel van deze methode is daarin gelegen, dat men niet behoeft te filtreeren en dat de fouten, die bij andere methoden, door de gemakkelijke oxydatie van het tellurium, schier onvermijdelijk, hier buitengesloten zijn. De volgende getallen geven een bewijs van de nauwkeurigheid dezer methode; ik vond n.l. voor het percentage tellurium in het, op bovengenoemde wijze gezuiverde telluurzuur:

TABEL XII.

Telluurzuur in grammen.	Gereduceerd tellurium in grammen.	Gevonden % tellurium.
I 0.9826	0.5460	55.56
II 1.0186	0.5674	55.70
III 0.9914	0.5508	55.56
IV 1.0009	0.5570	55.64
		gem. 55.61 %

Als men voor het atoomgewicht van tellurium 127,6 aanneemt, is de theoretische waarde voor het percentage van tellurium in telluurzuur 55.56 %.

Wij vinden dus een verschil van 0.05 % terwijl de meest uiteenlopende waarden (55.56 en 55.70) slechts 0.14 % van elkaar verschillen.

Nu de analyses hadden aangetoond, dat het

bereide telluurzuur en het daaruit met hydrazinhydraat neergeslagen tellurium voldoende zuiver was, kon tot het onderzoek naar de betrekkingen, die tusschen de verschillende modificaties van tellurium bestaan, worden overgegaan.

HOOFDSTUK III.

BEPALING VAN HET SOORTELIJK GEWICHT.

Waar ik, zooals uit het volgende hoofdstuk zal blijken, mijn onderzoek over de verschillende modificaties van tellurium wilde uitvoeren door bepaling van het soortelijk gewicht der verschillende praeparaten, zal ik hier in een voorafgaand hoofdstuk de methode, die ik hierbij steeds heb gevolgd, in 't kort bespreken.

Het soortelijk gewicht werd bepaald door middel van den pycnometer A, welke in fig. 3 is afgebeeld.

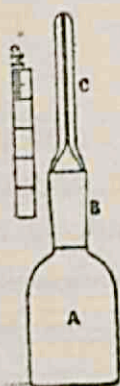


Fig. 3.

De stop van den pycnometer was zeer zorgvuldig geslepen en liep uit in een fijne capillair (wijdte 0.7 m.M.), waarop een merkteeken was geëtst; de inhoud van het fleschje bedroeg ± 25 c.M³.; de lengte van het ingeslepen gedeelte B van den stop 2.5 c.M.; de lengte van de capillair C 5 c.M. Ook maakte ik een enkele maal gebruik van een kleineren pycnometer, welks inhoud ± 7 c.M³. bedroeg. Als vultvloeistof gebruikte ik toluol, daar deze

vloeistof, in tegenstelling met water, tellurium goed bevochtigt.

De bepalingen werden als volgt uitgevoerd:

In den pycnometer werd 3 à 4 gram scherp gedroogd tellurium afgewogen. Dan werd de pycnometer zoover met toluol aangevuld, dat het tellurium geheel was ondergedompeld. Daarna bracht ik den pycnometer met de waterstraalluchtpomp in verbinding en liet de toluol ± 5 minuten bij gewone temperatuur onder verminderden druk koken. Ten slotte werd de pycnometer geheel gevuld met toluol en in een op $25^{\circ},0$ gehouden thermostaat gebracht.

Wanneer de toluol niet meer uit het bovineinde der capillair uitvloeide, werd zij met behulp van een capillaire pipet tot aan de merkstreep op de capillair verwijderd; na zorgvuldig afvegen van den pycnometer, kon nu tot weging worden overgegaan. De spec. gewichten ($d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}$) zijn op het luchtledig gereduceerd.

Ten einde een indruk te krijgen van de op deze wijze bereikte nauwkeurigheid der bepalingen, voerde ik eenige metingen uit met zeer verschillende hoeveelheden materiaal in verschillende pycnometers. Het soortelijk gewicht werd berekend volgens de vergelijking:

$$S = \frac{m}{w} (Q - \lambda) + \lambda.$$

Alle bepalingen werden steeds bij 25°,0 uitgevoerd.

Hierin is:

Q = dichtheid van de gebruikte toluol (bij 25°,0).

λ = dichtheid v. d. lucht t. o. v. water (de gem. waarde 0.0012 wordt hiervoor genomen).

m = schijnbaar gewicht v. h. tellurium (op de balans afgewogen).

w = schijnbaar gewicht v. d. toluol, die door het tellurium is verdrongen.

1e Bepaling met 10.8822 gram:

gew. pycnometer A = 22.0186 gr.

gew. pycnometer A + toluol = 44.0010 gr.

gew. pycnometer A + tellurium = 32.9008 gr.

gew. pycnometer A + tellurium + toluol = 53.3624 gr.

$$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right) = \frac{10.8822}{21.9824 - 20.4616} (0.86318 - 0.0012) + 0.0012 = 6.1562.$$

2e Bepaling met 1.9794 gram:

gew. pycnometer B = 12.8856 gr.

gew. pycnometer B + toluol = 18.0116 gr.

gew. pycnometer B + tellurium = 14.8650 gr.

gew. pycnometer B + tellurium + toluol = 19.7142 gr.

$$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right) = \frac{1.9794}{5.1260 - 4.8492} (0.86138 - 0.0012) + 0.0012 = 6.1523.$$

Hieruit blijkt tevens, dat we de tweede decimaal als zeker kunnen aannemen. De gebruikte thermometer was gecontrôleerd met een normaal-thermometer, welke in tiende graden verdeeld en in de Physikalische Technische Reichsanstalt te Charlottenburg was onderzocht.

Er werden steeds in denzelfden pycnometer dubbelbepalingen uitgevoerd, welke onderling ten hoogste vier eenheden in de derde decimaal verschilden.

HOOFDSTUK IV.

OMZETTINGEN VAN TELLURIUM DOOR VERHITTING OP VERSCHILLENDE TEMPERATUREN.

Zoowel de onderzoekingen van EXNER ¹⁾ als ook die van BERTHELOT en FABRE ²⁾ en BELJANKIN ³⁾ wijzen erop, dat de eigenschappen van tellurium in hooge mate van zijn voorgeschiedenis afhangen.

Geen dezer onderzoekers heeft zijn bijzondere aandacht aan dit punt gewijd; dit is geenszins te verwonderen, daar eerst in de laatste jaren de groote rol bekend is geworden, die de voorgeschiedenis van een stof op hare eigenschappen kan uitoefenen, tengevolge van omzettingen, die zich daarin afspelen.

In den laatsten tijd is uit de onderzoekingen van KRUYT ⁴⁾ over zwavel en selenium en uit die van ERNST COHEN en J. OLIE ⁵⁾ over den phosphor gebleken, dat in deze verschillende gevallen de

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

³⁾ l. c.

⁴⁾ Z. physik. Chem. 64, 513 (1908) en Z. Anorg. Chem. 64, 305 (1908).

⁵⁾ Z. physik. Chem. 71, 1 (1910).

schijnbaar chaotische verwarring van waarnemingen, die de oudere litteratuur biedt, verdwijnt, indien men het begrip der dynamische allotropie bij de verklaring dier verschijnsels ten grondslag legt.

Door de verschillende onderzoekingen, waarmee ik in de oudere litteratuur bekend was geworden en die ik in hoofdstuk I heb gememoreerd, leek het mij niet onmogelijk, dat ook voor tellurium de verschillende verschijnselen op deze wijze onder een algemeen gezichtspunt konden worden samengevat.

Het ligt dus voor de hand in de eerste plaats na te gaan, hoe de eigenschappen van een onderscherp-gedefinieerde, uitwendige omstandigheden (temperatuur, duur van verwarming, lichtwerking enz.) bereid praeparaat met verandering van deze factoren samenhangen. Waar in de oudere litteratuur melding wordt gemaakt van onderzoekingen met tellurium, dat bij „kamertemperatuur” was verkregen, werd in de eerste plaats tellurium langs verschillende wegen bij temperaturen, die niet ver boven de temperatuur der omgeving liggen, bereid en daarna het soortelijk gewicht van deze verschillende praeparaten bepaald, opdat ik aldus kon nagaan, of deze ook verschil in eigenschappen vertoonden.

A. Bereiding van tellurium bij „kamertemperatuur”.

Allereerst bereidde ik tellurium door dit uit een waterige oplossing van telluurzuur met een verdunde, waterige oplossing van hydrazinhydraat (10 à 20 %) neer te slaan.

Door de reactie-warmte steeg de temperatuur aanvankelijk bij de reductie op 40 à 45°; zij daalde echter onmiddellijk tot $\pm 32^\circ$. Ik ging zoolang voort met het toevoegen van hydrazinhydraat, totdat bij verdere toevoeging een opbruising niet meer plaats had en niet op nieuw neerslag werd gevormd. Ik wachtte, totdat het tellurium geheel was bezonken en filtreerde het daarna op een hard filter door een zuigtrechter; het tellurium werd eerst met water, daarna met alcohol en aether uitgewassen en ten slotte in een vacuum-exsiccator boven zwavelzuur gedroogd.

Als soortelijk gewicht van dit praeparaat (P_1) vond ik:

$$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right) 3.508 (\pm 4 \text{ gr.})^1).$$

De bepaling van het spec. gew. van een nieuwe hoeveelheid van hetzelfde praeparaat (P_1) gaf:

¹⁾ Wij zullen steeds achter de cijfers, die het S. G. vermelden, opgeven, hoeveel grammen stof ongeveer bij de bepaling werden gebruikt.

$$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right) 3.507 (\pm 4 \text{ gr.}).$$

Daar ik door een voorloopige bepaling wist, dat een praeparaat (P_0), dat met hydrazinhydraat bij 100° was bereid, een soortelijk gewicht $\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right) 6.154$ had gegeven, moest allereerst aan de mogelijkheid worden gedacht, dat tusschen de temperaturen, bij welke (P_0) en (P_1) bereid waren, een modificatie-verandering was ingetreden.

Om dit nader te onderzoeken, werd een dilatometer met de grootste voorzorg met tellurium (P_1) gevuld en in een oliebad geplaatst; als vulvloeistof gebruikte ik alcohol.

Bij verwarming van het oliebad ontwikkelden zich voortdurend gasbelletjes in den dilatometer; dit moest zijn oorzaak hebben in het tellurium zelf.

Een nieuwe hoeveelheid tellurium werd op dezelfde wijze bereid als (P_1); voor het soortelijk gewicht van dit praeparaat (P_2) vond ik:

$$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right) 3.242 (\pm 3.4 \text{ gr.}).$$

Indien ingesloten gas de oorzaak van het kleine soortelijk gewicht was, bestond de mogelijkheid, dat het tellurium, bij verwarming, dit gas zou verliezen.

De pycnometer met het laatstgenoemde praeparaat (P_2) werd in een oliebad verwarmd, waar-

bij de toluol nu en dan werd bijgevuld, opdat het praeparaat niet met de lucht in aanraking zou komen.

Bij tusschenpoozen werd het soortelijk gewicht bepaald; de volgende tabel geeft een overzicht van deze proeven:

TABEL XIII.

$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ vóór de verwarming.	Tijdsduur der verwarm. in uren.	Temp.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ ná de verwarming.
3.242	13	77	3.272
3.272	60	86	3.316
3.316	10	97	3.325
3.325	20	98	3.344
3.344	70	105	3.403
3.403	336	100	3.547

Uit deze tabel blijkt, dat het soortelijk gewicht door verwarming voortdurend toeneemt.

Na deze verwarming werd het volume van den pycnometer op nieuw bepaald; het bleek niet veranderd te zijn.

Het praeparaat (P_1) met een soortelijk gewicht van 3.508 (± 1.5 gr.) werd aan een dergelijk onderzoek onderworpen, waarvan het resultaat geheel overeenkomstig de vorige proeven was, zooals uit tabel XIV blijkt:

TABEL XIV.

$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ vóór de verwarming.	Tijdsduur der verwarm. in uren.	Temp.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ ná de verwarming.
3.508	89	84°	3.814
3.814	90	70° en	
	daarna 71	90°	3.995

Deze proeven geven dus een aanwijzing, dat het tellurium bij de bereiding gas heeft geabsorbeerd of daarmee een z.g. „vaste oplossing” heeft gevormd, welk gas, bij verwarming, weer geheel of gedeeltelijk vrij komt.

Om hiervan een doorslaand bewijs te leveren, werd het tellurium tot zijn smelttemperatuur verhit; in gesmolten toestand zal immers al het gas moeten ontwijken.

Hiertoe werden verschillende praeparaten in buisjes van moeilijk smeltbaar „Jena”-glas gebracht en door middel van het boven beschreven stikstof-apparaat verdrong men de lucht door stikstof. Na eenigen tijd schakelde ik achter het buisje het boven (bldz. 40) beschreven indigoapparaat in; daar de indigowitoplossing geheel helder bleef, had ik een afdoend bewijs, dat alle lucht uit het buisje door zuurstof-vrije stikstof was vervangen.

Hierna werd het buisje met een fijn uitgetrokken punt dichtgesmolten. Dit werd nu door middel van een stukje dikke zuigslang aan een gasmeetbuis verbonden, waarna in het slangetje de punt van het buisje werd afgebroken.

Daarna verhitte men het tellurium tot zijn smelttemperatuur en ving het ontwijkende gas in een meetbuis op.

Voor dit doel gebruikte ik drie praeparaten (P_0), (P_1), en (P_3). Het praeparaat (P_3) was bij 65° met hydrazinhydraat bereid en in vacuo gedroogd. Het resultaat dezer proeven wordt in de volgende tabel weergegeven:

TABEL XV.

Nummer v. h. praeparaat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ vóór het smelten.	Volume van het uitgedreven gas in c.M ³ .
(P_0)	6.154	2.0 (± 3.5 gr.)
(P_1)	3.508	112.5 (± 3 gr.)
(P_3)	6.093	0.8 (± 3 gr.)

Uit deze slechts *benaderende* bepalingen blijkt ondubbelzinnig, dat het praeparaat met het lage soortelijk gewicht van 3.508 een groote hoeveelheid gas inhoudt, waaraan het kleine soortelijk gewicht moet worden toegeschreven, zooals ook uit verdere

proeven blijkt. Dit gas is zeer waarschijnlijk stikstof, die bij de bereiding van tellurium met behulp van hydrazinhydraat vrijkomt.

Nu dit praeparaat, dat bij $\pm 32^\circ$ was verkregen, gas inhield, moest ik een andere methode volgen om het tellurium bij deze temperatuur te bereiden.

Bekend was, dat men uit een zure oplossing tellurium met zwaveldioxyd kon neerslaan; de mogelijkheid bestond, dat dit gas door tellurium niet werd geabsorbeerd.

Het door reductie met hydrazinhydraat bereide tellurium loste ik in koningswater op; deze oplossing werd verdund, totdat juist de gele kleur der oplossing verdween; daarna werd in deze verdunde oplossing gedurende $\pm \frac{1}{2}$ uur bij gewone temperatuur zwaveldioxyd geleid; hiervoor gebruikte ik zwaveldioxyd uit een bom, dat eerst door een buis met zuivere watten werd geleid. Door de reactie steeg de temperatuur op $\pm 35^\circ$. Men laat het aldus neergeslagen tellurium gedurende een nacht aan zich zelf over; de oplossing is dan geheel vrij van tellurium en dit ligt als een zwart neerslag op den bodem. Het tellurium werd nu door een zuigtrechter met hard filter afgezogen, eerst met water, daarna met alcohol en aether uitgewassen en ten slotte in een vacuum-exsiccator boven zwavelzuur gedroogd.

Verschillende praeparaten (P_4), (P_5) en (P_6) werden

op deze wijze bereid; voor het soortelijk gewicht ($d \frac{25^\circ}{4^\circ}$) hiervan vond ik:

TABEL XVI.

(P ₄)	6.150 (gem. v. 6.152 en 6.148) (± 4.5 gr.)
(P ₅)	6.077 (gem. v. 6.076 en 6.078) (± 3.4 gr.)
(P ₆)	6.086 (gem. v. 6.084 en 6.088) (± 3 gr.)

(P₄) werd op de boven reeds beschreven wijze op gas onderzocht, en bleek gasvrij te zijn.

Daar ik tijdens het onderzoek had bemerkt, dat licht een invloed op tellurium uitoefende, heb ik ook eenige praeparaten op dezelfde wijze als (P₄), (P₅) en (P₆) bereid, met dit verschil, dat gedurende de bereiding licht werd buitengesloten.

Voor hetsoortelijk gewicht ($d \frac{25^\circ}{4^\circ}$) van deze praeparaten (P₇) en (P₈) werd gevonden:

TABEL XVII.

(P ₇)	6.086 (gem. v. 6.088 en 6.083) (± 3 gr.)
(P ₈)	6.038 (gem. v. 6.040 en 6.036) (± 3.5 gr.)

Waar bovendien door de reactiewarmte de temperatuur steeds tot $\pm 35^\circ$ steeg, heb ik ook nog een praeparaat op dezelfde wijze bereid, met dit verschil, dat het bekerglas gedurende de bereiding in ijs stond; de temperatuur van het reactiemengsel

was nu 25° . Voor het soortelijk gewicht van dit praeparaat (P_9) werd gevonden:

$$\left(d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}\right) 6.022 \text{ (gem. v. } 6.023 \text{ en } 6.021) (\pm 3 \text{ gr.)}$$

Een andere methode ter bereiding van tellurium bij kamertemperatuur wordt nog aangegeven door BERTHELOT en FABRE ¹⁾. Zij losten tellurium op in een sterke kaliumhydroxyde-oplossing en lieten het tellurium daarna door de zuurstof van de lucht uit deze oplossing neerslaan.

Zij zeggen verder niets omtrent de sterkte hunner oplossing. Ik gebruikte hiervoor een oplossing van 1 gram KOH in 1 gram water. Het aldus verkregen tellurium gaf mij de volgende waarden voor het soortelijk gewicht ($d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}$) van de drie praeparaten (P_{10}), (P_{11}) en (P_{12}):

TABEL XVIII.

(P_{10})	6.063 (gem. v. 6.065 en 6.062) (± 5 gr.)
(P_{11})	5.949 (gem. v. 5.947 en 5.951) (± 3.5 gr.)
(P_{12})	6.022 (gem. v. 6.021 en 6.023) (± 4 gr.)

De gevonden waarden loopen ook hier weer vrij sterk uiteen. Gaan we nu eens het resultaat van deze proeven omtrent de telluriumpraeparaten, die op verschillende manieren bij lage temperatuur zijn bereid, na, dan zien we, dat het praeparaat,

¹⁾ l. c.

hetwelk bij kamertemperatuur met hydrazinhydraat was neergeslagen, een sterk afwijkend gedrag vertoonde van de andere praeparaten; dit werd echter reeds opgehelderd, doordien bleek, dat het aldus bereid tellurium gas (waarschijnlijk stikstof) had geabsorbeerd.

Voor de praeparaten, die uit een alkalische oplossing door de lucht werden neergeslagen, kan ik geen temperatuur opgeven, daar de oplossing langzaam afkoelde.

De getallen, die ik voor het soortelijk gewicht der andere praeparaten, die bij verschillende temperaturen zijn bereid, achtereenvolgens vond, worden in tabel XIX weergegeven.

TABEL XIX.

	$\left(d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$	Bereid bij:
(P ₀)	6.154	100°
(P ₁)	6.093	65°
(P ₄)	6.150	35°
(P ₅)	6.077	35°
(P ₆)	6.086	35°
(P ₇)	6.086	35° (i. h. donker)
(P ₈)	6.038	35° („ „)
(P ₉)	6.022	25° („ „)

Behalve het praeparaat (P_4) geven de andere praeparaten, die bij lagere temperatuur zijn bereid, een soortelijk gewicht, dat lager is dan dat van het praeparaat, hetwelk gedurende de bereiding bij 100° verhit is geweest.

Verder geeft het praeparaat (P_9), hetwelk bij 25° in het donker is bereid, het laagste soortelijk gewicht.

Uitwendige omstandigheden als temperatuur, lichtwerking en wellicht nog andere factoren, hebben zooals later nog duidelijker zal blijken, merkbaren invloed op de eigenschappen van tellurium.

In de oudere litteratuur wordt door BELJANKIN ¹⁾ gewezen op een verschil, dat volgens hem zou bestaan, tusschen een praeparaat, dat met zwaveldioxyd is neergeslagen en een, dat hij uit een alkalische oplossing door de lucht liet neerslaan.

Hij wijst hier op een verschillend gedrag, dat genoemde praeparaten zouden vertoonen bij verhooging van de temperatuur, hetgeen, zooals ik later zal aantoonen, niet juist is.

Waar ik verder wilde bevestigen, dat verhooging van de temperatuur een invloed kan uitoefenen op de eigenschappen van tellurium, wilde ik eenige praeparaten gedurende eenigen tijd op een veel hoogere temperatuur brengen en besloot ik praepa-

¹⁾ l. c.

raten te smelten en te vervluchtigen; deze proeven zal ik hier onder B bespreken.

B. Proeven, waarbij telluriumpraeparaten op-, of boven het smeltpunt werden verhit.

Zooals ik reeds mededeelde, heeft BELJANKIN verschillende praeparaten gesmolten, waarbij zooals hij opmerkte, het zwarte poeder steeds samenbakte, een staal-grauwe kleur aannam en kristalliseerde; deze verandering werd vergezeld door een duidelijke rijzing van het soortelijk gewicht. Hij zegt verder, dat tellurium, geprecipiteerd uit een sterke alkalische oplossing, eveneens samenbakte tot een grijze massa; zijn dichtheid neemt echter *niet* toe bij verwarming.

Hij nam een telluriumpraeparaat, uit een alkalische oplossing neergeslagen, met een soortelijk gewicht van:

$$6.151 (\pm 0.0473)^1).$$

Als waarde voor het soortelijk gewicht van dit tellurium, nadat het op $\pm 430^\circ$ was verhit, geeft hij op:

$$6.098 (\pm 0.042).$$

¹⁾ BELJANKIN werkte steeds met zeer geringe hoeveelheden materiaal (1 à 2 gram). Zijne temperaturen schommelden tusschen 18° en 22° .

Ter herhaling van deze proeven nam ik twee verschillende hoeveelheden van het praeparaat (P_0) en een praeparaat (P_{12}), dat uit een alkalische oplossing is neergeslagen. Deze praeparaten werden in glazen buisjes gebracht; de lucht werd op de reeds besproken wijze door stikstof vervangen en het buisje dicht gesmolten; de praeparaten werden gedurende eenige minuten gesmolten gehouden. Daar BELJANKIN niets opmerkt, omtrent de wijze van afkoeling, heb ik deze praeparaten, na de verhitte, aan zich zelf overgelaten. Het tellurium werd daarna gepoederd, waarna voor het soortelijk gewicht werd gevonden:

TABEL XX.

Num- mer v. h. praepa- raat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ vóór de ver- bitting.	Num- mer v. h. praepa- raat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ ná de verhitte.
(P_0)	6.150	(P_{13})	6.222 (gem. v. 6.220 en 6.224) (± 3 gr.)
(P_0)	6.150	(P_{14})	6.237 (gem. v. 6.238 en 6.236) (± 3 gr.)
(P_{12})	6.022	(P_{15})	6.235 (gem. v. 6.235 en 6.235) (± 2.5 gr.)

Hieruit blijkt dus, dat het praeparaat, dat uit een alkalische oplossing is neergeslagen, zich overeenkomstig gedroeg als de andere praeparaten en

dat het verhitten op hooge temperatuur van tellurium steeds vergezeld ging met een toeneming van het soortelijk gewicht. De mogelijkheid bestond, dat de uiteenlopende waarden van (P_{13}) vergeleken met (P_{14}) en (P_{15}), hare verklaring vinden in een verschil in afkoelingssnelheid, daar door langzame afkoeling, in geval van een evenwichtsinstelling, het evenwicht zich kan verplaatsen naar den kant van de modificatie met het lage soortelijk gewicht.

Ik trachtte nu een buisje met gesmolten tellurium in raapolie plotseling af te koelen. Het geheele buisje vloog echter in splinters uit elkaar.

Derhalve besloot ik een „kwartsapparaat” te gebruiken, daar men dit materiaal zelfs in water, zonder eenig gevaar, kan „abschrecken”.

In een kwartsbuis werd nu (± 3 gram) tellurium (P_{16}) met een soortelijk gewicht ($d \frac{25^\circ}{4^\circ}$) 5,930 gebracht; daarna werd het in den stikstofstroom gesmolten en nadat ik dit eenige minuten gesmolten had gehouden, werd de kwartsbuis plotseling in koud water afgekoeld. Na de proef werd voor het soortelijk gewicht ($d \frac{25^\circ}{4^\circ}$) gevonden:

(P_{17}) 6.272 (gem. v. 6.271 en 6.274).

Bij vergelijking van dit resultaat, met dat der voorafgaande proeven, ziet men duidelijk, dat de snelheid der afkoeling grooten invloed heeft op de

eigenschappen van tellurium. Het feit, dat ik bij de vorige proeven, waar ik niet snel had afgekoeld, een kleiner soortelijk gewicht vond, wijst op een omzetting in een modificatie, die bij lagere temperatuur bestendig is.

Voor het soortelijk gewicht van tellurium, dat na smelting plotseling wordt afgekoeld, kan men waarschijnlijk aannemen:

(d $\frac{25^\circ}{4^\circ}$) 6,272 of een waarde, die grooter is.

Verschillende onderzoekers, zooals BERTHELOT en FABRE ¹⁾ en ook BELJANKIN ²⁾ hadden tellurium in eenen waterstofstroom gesmolten en vervluchtigd. Waar thans is gebleken, dat de temperatuur grooten invloed had op de eigenschappen van tellurium, besloot ik ook in deze richting de verhittingsproeven voort te zetten.

Uit de zoo juist besproken proeven bleek duidelijk, dat het soortelijk gewicht van tellurium, na verhitting boven de smelttemperatuur toenam; doordien tellurium door vervluchtiging nog sterker wordt verhit, mocht ik na vervluchtiging een soortelijk gewicht verwachten, dat grooter is dan het soortelijk gewicht van tellurium, dat gesmolten is geweest.

BERTHELOT en FABRE brachten tellurium in een

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

porceleinen schuitje, dat in het midden van een lange, glazen buis, in een drogen en zuiveren waterstofstroom flink werd verhit; het tellurium werd hierin dan vervluchtigd.

Ter herhaling van deze proeven nam ik twee verschillende hoeveelheden (± 3 gr.) van een praeparaat (P_0) met een soortelijk gewicht van 6.154. De waterstof werd door electrolyse van een 25 % natronloogoplossing ontwikkeld¹⁾. Daarna werd het soortelijk gewicht ($d \frac{25^\circ}{4^\circ}$) bepaald van deze twee praeparaten; het resultaat was:

TABEL XXI.

(P_{18})	6.224 (gem. v. 6.224 en 6.224)
(P_{19})	6.213 (gem. v. 6.211 en 6.215)

Dat ik het soortelijk gewicht niet hoger vond, vindt zijn verklaring, doordien het tellurium op deze wijze langzaam wordt afgekoeld; de buis was op de plek, waar het tellurium condenseerde, nog warm.

Derhalve trachtte ik tellurium op een andere wijze te vervluchtigen, waarbij de afkoeling vlugger kon plaats grijpen.

Ik bracht het tellurium in een knievormig

¹⁾ Dissertatie J. M. M. DORMAAR, Utrecht bldz. 94, (1906).

apparaat (zie fig. 4) van moeilijk smeltbaar glas; de

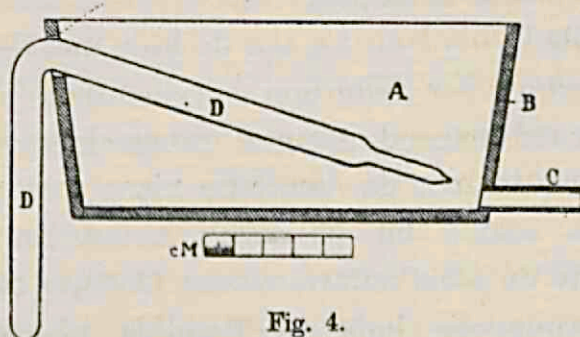


Fig. 4.

buis D werd tot de helft van het gedeelte vóór de knie (dat in de figuur buiten het bakje A zich bevindt) gevuld. Daarop werd de buis vier maal achter elkaar beurtelings, door middel van een T-stuk, geëvacueerd en gevuld met zuivere, droge waterstof, opdat ik zeker ervan kon zijn, dat na de laatste evacuatie geen spoor lucht meer aanwezig was.

De waterstof werd verkregen uit een bom en werd daarna in een waschfleschje met sterk zwavelzuur gedroogd.

Voor het evacueeren werd gebruik gemaakt van een GAEDE-luchtpomp.

Het gedeelte achter de knie, (dat in de fig. zich in het bakje A bevindt) dat van een uitgetrokken, vernauwd gedeelte was voorzien, werd daarna dicht gesmolten. Terwijl het tellurium werd overgedistilleerd, koelde ik het gedeelte, dat als ontvanger dienst deed, in een zinken bakje (A), dat van buiten met asbest (B) was bekleed, door een koud-makend

mengsel van ijs en zout sterk af; door den tubus C kon het water afvloeien.

De buis D werd nu tot aan de knie met de blaasvlam verhit; het tellurium vervluchtigde en werd in het koud-makend mengsel „abgeschreckt”.

Voordat ik met de distillatie klaar was, sprong het glas echter bij de knie; bovendien spatte gedurende de proef tellurium over. Ook den tweeden keer sprong de buis op dezelfde plaats. Het tellurium, dat in hoofdzaak gesmolten is geweest, gaf hierna als soortelijk gewicht:

TABEL XXII.

Num- mer v. h. praepa- raat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ vóór de ver- hitting.	Num- mer v. h. praepa- raat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ ná de verhitting.
(P ₀)	6.154	(P ₂₀)	6.227 (gem. v. 6.226 en 6.228) (± 3 gr.)
(P ₄)	6.150	(P ₂₁)	6.239 (gem. v. 6.238 en 6.241) (± 4.5 gr.)

Daar het glas tegen die temperatuurswisseling niet bestand was, besloot ik in plaats van een glazen toestel een kwartsapparaat te gebruiken, waarbij het gedeelte vóór de knie, tevens iets langer genomen werd, om het overspatten te voorkomen; tevens werd dit slechts tot $\pm \frac{1}{3}$ met tellurium gevuld. Voor het dicht smelten van het uitgetrokken, vernauwd

gedeelte van D werd nu gebruik gemaakt van de knalgasvlam. Dezen keer gebruikte ik een praeparaat (P_{11}) met een soortelijk gewicht ($d \frac{25^\circ}{4^\circ}$): 5.949 (± 2.5 gr). Na de distillatie vond ik voor het soortelijk gewicht ($d \frac{25^\circ}{4^\circ}$):

(P_{22}) 6.259 (gem. v. 6.257 en 6.261).

Weliswaar wordt hier een grooter soortelijk gewicht gevonden, dan bij de vorige proeven, maar toch kleiner, dan voor tellurium, dat in een kwartsbuisje gesmolten en in koud water plotseling werd afgekoeld en dat na die bewerking een spec. gew. van 6.272 vertoonde (bldz. 64).

Ook bij deze proeven vindt men echter een toeneming van het soortelijk gewicht met verhooging van de temperatuur en naarmate de afkoeling vlugger geschiedt.

Waar het niet mogelijk bleek te zijn, op deze wijze tellurium vlug genoeg af te koelen, besloot ik deze proeven niet voort te zetten.

Indien wij werkelijk bij de omzettingen van tellurium te doen hebben met een dynamische allotropie, dan was te verwachten, dat de soortelijke gewichten van praeparaten, die gedurende eenigen tijd op de smelttemperatuur verhit zijn geweest en die van praeparaten, welke ongeveer bij de temperatuur van de omgeving zijn bereid, bij een daar-

tusschenliggende temperatuur elkaar zouden naderen.

Daar echter de omzettingssnelheid met temperatuursverlaging sterk afneemt, wilde ik niet te ver onder 450° gaan en koos nu als verhittingstemperatuur $\pm 350^{\circ}$. Onder C zal ik deze proeven bespreken.

C. Proeven, waarbij tellurium praeparaten op 350° werden verhit.

Als verwarmingsbad gebruikte ik het toestel, dat in fig. 5 is afgebeeld. Een groote, ijzeren cylinder

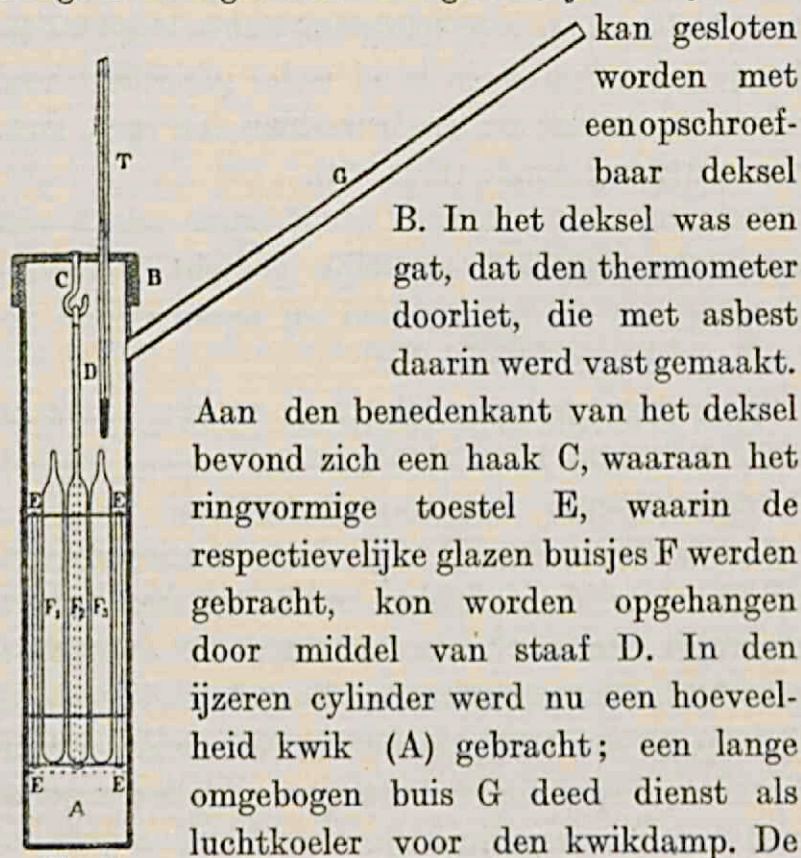


Fig. 5.

verschillende praeparaten bracht ik in glazen buisjes; deze werden met stikstof gevuld, dicht gesmolten en in het ringvormige toestel opgehangen. Nadat het deksel was opgeschroefd, werd het kwik door middel van een driebrander aan den kook gebracht; de temperatuur van het vat was $\pm 350^\circ$. Ik had vier buisjes in dit toestel gebracht met verschillende praeparaten, welke resp. als soortelijk gewicht ($d \frac{25^\circ}{4^\circ}$) hadden:

TABEL XXIII ¹⁾.

(P ₁₄)	6.237 (gem. v. 6.236 en 6.238) (± 4 gr.)
(P ₁₃)	6.222 (gem. v. 6.220 en 6.224) (± 4 gr.)
(P ₄)	6.150 (gem. v. 6.152 en 6.148) (± 3.5 gr.)
(P _{IV})	6.150 (gem. v. 6.152 en 6.148) (± 7 gr.)

Na drie dagen werd de ijzeren cylinder geopend en de verschillende praeparaten in raapolie „abgeschreckt”.

Voor het soortelijk gewicht werd gevonden:

TABEL XXIV ²⁾.

Nummer v. h. praepa- raat.	$(d \frac{25^\circ}{4^\circ})$ vóór de verhitting.	Nummer v. h. praepa- raat.	$(d \frac{25^\circ}{4^\circ})$ ná de verhitting.
(P ₁₄)	6.237	(P ₁₄) ₁	6.231 (gem. v. 6.232 en 6.230)
(P ₄)	6.150	(P ₄) ₂	6.180 (gem. v. 6.182 en 6.177)

¹⁾ (P₄) en (P_{IV}) werden zoo genoemd, opdat ze later van elkaar onderscheiden kunnen worden.

²⁾ (P₄) zal ná de eerste verhitting (P₄)₁, ná de tweede verhitting (P₄)₂ enz. genoemd worden; op overeenkomstige wijze zullen de andere praeparaten worden aangeduid.

Het spec. gewicht van (P_{14}) is slechts zes in de derde decimaal gedaald, terwijl het spec. gewicht van het praeparaat (P_4) drie in de tweede decimaal is gestegen; dit komt overeen met het feit, dat het praeparaat (P_4) , hetwelk bij $\pm 35^\circ$ is bereid, verder van den evenwichtstoestand van 350° is verwijderd dan het praeparaat, hetwelk op ± 450 verhit is geweest.

De buisjes met de praeparaten (P_{13}) en (P_{IV}) werden niet geopend, daar de waarden van $(P_{14})_1$ en $(P_4)_1$ een aanwijzing gaven, dat het evenwicht bij die temperatuur zich nog niet had ingesteld. Nadat de vier praeparaten (P_{13}) , (P_{IV}) , $(P_{14})_1$ en $(P_4)_1$ opnieuw gedurende twee weken verhit waren geworden, werd de ijzeren cylinder weer geopend en werden de verschillende praeparaten in raapolie „abgeschreckt”.

Daarna bepaalde ik opnieuw het soortelijk gewicht; de volgende tabel geeft het resultaat:

TABEL XXV.

Nummer v. h. praeparaat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ vóór de verhitting.	Nummer v. h. praeparaat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ ná de verhitting.
$(P_{14})_1$	6.231	$(P_{14})_2$	6.223 (gem. v. 6.222 en 6.224)
(P_{13})	6.222	$(P_{13})_2$	6.225 (gem. v. 6.225 en 6.226)
$(P_4)_1$	6.180	$(P_4)_2$	6.200 (gem. v. 6.198 en 6.202)
(P_{IV})	6.150	$(P_{IV})_2$	6.854 (gem. v. 6.855 en 6.853)

Gelijk te wachten was, indien hier inderdaad dynamische allotropie optreedt, waren de soortelijke gewichten der drie eerste praeparaten elkaar genaderd; het vierde praeparaat gaf echter, geheel onverklaarbaar, een veel hogere waarde.

De praeparaten $(P_{13})_2$, $(P_{14})_2$ en $(P_4)_2$ werden wederom op de bekende wijze in glazen buisjes ingesmolten en gedurende vier weken op $\pm 350^\circ$ verhit.

Daarna werd de cylinder weer geopend, en werden de praeparaten in raapolie „abgeschreckt”; ik vond voor het soortelijk gewicht:

TABEL XXVI.

Nummer v. h. praeparaat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ vóór de verhitting.	Nummer v. h. praeparaat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ ná de verhitting.
$(P_{14})_2$	6.223	$(P_{14})_3$	6.203 (gem. v. 6.200 en 6.205)
$(P_{13})_2$	6.225	$(P_{13})_3$	6.203 (gem. v. 6.202 en 6.204)
$(P_4)_2$	6.200	$(P_4)_3$	————— ¹⁾

De gevonden waarden worden in tabel xxvii samengevat.

¹⁾ Ook $(P_4)_2$ werd ná verhitting gedurende twee weken verder verhit; dit buisje sprong echter na dien tijd.

TABEL XXVII.

Nummer v. h. praeparaat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ vóór de verhitting.	Nummer v. h. praeparaat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ ná de verhitting, gedurende 3 dagen.	Nummer v. h. praeparaat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ ná de verhitting, gedurende 2 weken.	Nummer v. h. praeparaat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ ná de verhitting, gedurende 4 weken.
(P ₁₄)	6.237	(P ₁₄) ₁	6.231	(P ₁₁) ₂	6.223	(P ₁₄) ₃	6.203
(P ₁₃)	6.222		—	(P ₁₃) ₂	6.225	(P ₁₃) ₃	6.203
(P ₄)	6.150	(P ₄) ₁	6.180	(P ₄) ₂	6.200		—
(P _{IV})	6.150		—	(P _{IV}) ₂	6.854		—

Wij zien uit deze tabel duidelijk, dat de soortelijke gewichten èn van (P₁₄) èn van (P₁₃) beiden kleiner zijn geworden, terwijl daarentegen dat van (P₄) is toegenomen; zij zijn elkaar genaderd.

Waar ik bij een dezer proeven een soortelijk gewicht had gevonden van 6.854, was het nu mijn eerste doel, te trachten, een dergelijk praeparaat opnieuw te verkrijgen; hiertoe heb ik verschillende proeven uitgevoerd, die achtereenvolgens onder D zullen worden besproken.

D. Proeven, welke zijn uitgevoerd ten einde het praeparaat (P_{IV})₂ opnieuw te verkrijgen.

Allereerst trachtte ik dit praeparaat te verkrijgen door verhitting van een willekeurig praeparaat, dat

met het praeparaat $(P_{IV})_2$ was geënt. Hiertoe werden de volgende mengsels genomen;

1°. Een mengsel van 3.47 gram van (P_4) met 0.69 gram van $(P_{IV})_2$; we zullen dit praeparaat noemen (P_{23}) .

2°. Een mengsel van 3.47 gram van (P_4) met 0.49 gram van $(P_{IV})_2$; we zullen dit praeparaat noemen (P_{24}) .

Het soortelijk gewicht van deze beide mengsels kan men aldus berekenen:

$$(P_{23}) \quad \frac{3.47}{6.15} + \frac{0.69}{6.85} = 6.265.$$

$$(P_{24}) \quad \frac{3.47}{6.15} + \frac{0.49}{6.85} = 6.236.$$

Deze praeparaten werden in glazen buisjes gebracht; hierin werd de lucht door stikstof vervangen, waarna de buisjes werden dichtgesmolten. Nadat deze nu weer vier weken in den ijzeren cylinder (fig. 5) op $\pm 350^\circ$ waren verhit, opende men den cylinder en koelde de praeparaten wederom in raapolie plotseling af.

Voor het soortelijk gewicht werd nu gevonden:

TABEL XXVIII.

Nummer v. h. praepa- raat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ vóór de verhitting.	Nummer v. h. praepa- raat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ ná de verhitting.
(P ₂₃)	6.265	(P ₂₅)	6.270 (gem. v. 6.271 en 6.269)
(P ₂₄)	6.236	(P ₂₆)	6.219 (gem. v. 6.218 en 6.220)

Beide proeven hadden mij niet het minste resultaat opgeleverd. De verschillende praeparaten, die ik oorspronkelijk voor de proeven bij 350° had gebruikt, waren allen op dezelfde manier in buisjes van „Jena”-glas ingesmolten, waarin de lucht was vervangen door stikstof.

De mogelijkheid bestaat echter, dat er in het ééne geval een katalysator aanwezig is geweest. Nu hebben b.v. de onderzoekingen van SMITH en HOLMES ¹⁾ alsmede die van KRUYT ²⁾ over de zwavel geleerd, dat bij de instelling van het evenwicht, ammoniakgas als positieve, zwaveldioxyd als negatieve katalysator kan fungeeren.

Deze waarnemingen gaven mij aanleiding tot de volgende overwegingen.

Bij de bereiding van stikstof in het op bldz. 37 beschreven apparaat, ontstaan altijd sporen am-

¹⁾ Z. physik. Chem. 52, 602 (1905).

²⁾ Z. physik. Chem. 64, 513 (1908).

moniak, die in de waschflesch U_1 (fig. 1) door het verdunde zwavelzuur moeten worden geabsorbeerd. Wellicht was er een spoor ammoniak in dat buisje met praeparaat (P_{IV}) gekomen en had als katalysator gewerkt.

Ik nam derhalve twee verschillende hoeveelheden van het praeparaat (P_6), dat een soortelijk gewicht had van 6.077; deze beide praeparaten smolt ik in glazen buisjes in; in het eene buisje had ik de lucht vervangen door stikstof, in het andere door ammoniak; dit gas verkreeg ik uit een bom en droogde het met behulp van ongebluschte kalk.

Beide buisjes werden in een ijzeren buis gelegd; deze buis werd, opdat het glas niet met den wand in aanraking zou komen, opgevuld met een mengsel van kaoline en magnesia usta. De ijzeren buis verhitte ik in een verbrandingsoven; de temperatuur ($\pm 480^\circ$) bepaalde ik met een thermo-element.

Na 45 uur verhit te zijn, werd de buis in water „abgeschreckt”. Ik zal het praeparaat, dat in het buisje met stikstof was ingesmolten (P_{27}), het praeparaat in het buisje met ammoniak (P_{28}) noemen; voor het soortelijk gewicht werd gevonden:

TABEL XXIX.

Num- mer v. h. praepa- raat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ vóór de ver- hitting.	Num- mer v. h. praepa- raat.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ ná de verhitting.
(P ₂₇)	6.077	(P ₂₉)	6.243 (gem. v. 6.246 en 6.241) (± 3.5 gr.)
(P ₂₈)	6.077	(P ₃₀)	6.235 (gem. v. 6.234 en 6.236) (± 3.5 gr.)

Uit deze proeven blijkt, dat ammoniak dus geen merkbaaren invloed op de omzettingssnelheid van het tellurium heeft uitgeoefend. Wellicht zou zwaveldioxyd invloed kunnen hebben geoeffend op de snelheid van omzetting van ons praeparaat (P_{IV}).

De praeparaten waren n.l. bereid door tellurium uit een zure oplossing met zwaveldioxyd neer te slaan; het tellurium werd daarna met water en vervolgens met alcohol en aether uitgewasschen; de mogelijkheid was niet buitengesloten, dat een spoor zwaveldioxyd door het tellurium was vast gehouden en dit als katalysator had gewerkt. Om dit nader te onderzoeken, gebruikte ik twee praeparaten, één met een soortelijk gewicht van 6.024 (P₃₁) en één praeparaat met een soortelijk gewicht van 6.086 (P₃₂). Het praeparaat (P₃₁) werd in een buisje met stikstof, het praeparaat (P₃₂) in een buisje met

zwaveldioxyd ingesmolten. Daarna werden beide op 365° — 370° verhit.

Als verwarmingsbad gebruikte ik een mengsel van gesmolten kalium- en natriumnitraat, waarbij de temperatuurschommeling $\pm 5^{\circ}$ bedroeg; de buisjes werden gedurende elf dagen en nachten in dit bad verhit.

Nadat de praeparaten in raapolie waren „abgeschreckt”, vond ik voor het soortelijk gewicht:

TABEL XXX.

Num- mer v. h. praepa- raat.	$\left(d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$ vóór de ver- hitting.	Num- mer v. h. praepa- raat.	$\left(d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$ ná de verhitting.
(P ₃₁)	6.024	(P ₃₃)	6.230 (gem. v. 6.228 en 6.230) (± 4 gr.)
(P ₃₂)	6.086	(P ₃₄)	6.233 (gem. v. 6.234 en 6.231) (± 4 gr.)

Hieruit blijkt dus duidelijk, dat ook zwaveldioxyd niet als katalysator heeft gewerkt, daar de waarden voor (P₃₃) en (P₃₄) volkomen met elkaar overeenstemmen. Daar ik geen aanwijzing had voor de aanwezigheid van een anderen katalysator, besloot ik de proeven in deze richting niet voort te zetten. Een andere mogelijkheid was echter nog, dat de praeparaten in raapolie niet snel genoeg worden afgekoeld.

Derhalve besloot ik praeparaten in een koud-

makend mengsel van vast koolzuur en alcohol af te koelen; deze proeven werden nu in kwarts-apparaten uitgevoerd, daar glazen buizen tegen deze plotselinge temperatuurswisseling natuurlijk niet bestand waren. Daar ik als verwarmingsbad weer een mengsel van kalium- en natriumnitraat wilde gebruiken, moest ik hier bijzondere voorzorgen nemen. Het kalium- en natriumnitraat n.l. ontleden zich beide bij verhitting onder ontwikkeling van zuurstof. Daar kwarts bij hoge temperatuur gas doorlaat, werden de kwartsapparaten in buizen van „Jena”-glas ingesmolten. Twee praeparaten werden geënt met het praeparaat $(P_{IV})_2$; voor het soortelijk gewicht ($d \frac{25^\circ}{4^\circ}$) van deze mengsels (P_{35}) en (P_{36}) werd gevonden:

TABEL XXXI.

(P_{35})	6.233 (gem. v. 6.234 en 6.232) (± 4 gr.)
(P_{36})	6.283 (gem. v. 6.284 en 6.281) (± 4.5 gr.)

Het praeparaat (P_{35}) werd in een kwartsbuisje met stikstof, het praeparaat (P_{36}) in een dergelijk buisje met zwaveldioxyd ingesmolten.

De buisjes werden op 28 December in het bovengenoemde verwarmingsbad opgehangen; de temperatuur was vrij constant $\pm 369^\circ$.

10 Januari d.a.v. werden de buisjes in vast koolzuur en alcohol „abgeschreckt”; voor het soortelijk gewicht van (P_{35}) werd nu gevonden:

$$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right) (P_{37}) \text{ 6.271 (gem. v. 6.270 en 6.273).}$$

Daar ik hier nog niet het gewenschte resultaat had verkregen, wilde ik nog eens door verhitting op een hogere temperatuur beproeven het praeparaat (P_{IV})₂ opnieuw te verkrijgen. Het tweede kwartsbuisje werd daarom niet geopend, maar in een electrischen oven gedurende $6\frac{1}{2}$ uur op $\pm 610^\circ$ verhit; de temperatuur werd bepaald met een thermo-element.

Nadat het buisje in vast koolzuur en alcohol was „abgeschreckt”, werd voor het soortelijk gewicht $\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ van dit praeparaat gevonden:

$$(P_{38}) \text{ 6.285 (gem. v. 6.284 en 6.286).}$$

Waar ik nu ook door verhitting op 610° niet het gewenschte resultaat had verkregen, besloot ik deze proeven niet voort te zetten.

Reeds bij de proeven van 350° , welke in dit hoofdstuk onder C zijn besproken, is een bewijs geleverd, dat bij verhitting niet alleen uit een modificatie A (met een laag soortelijk gewicht) een modificatie B (met een hoog soortelijk gewicht) kan worden verkregen, maar dat ook een

omgekeerde omzetting kan plaats grijpen, volgens het symbool:



Het lag nu voor de hand te trachten, nog een tweede bewijs voor een evenwichtsverschuiving in deze richting, te geven.

De proeven, welke hiertoe zijn uitgevoerd, zal ik onder E bespreken.

E. Proeven, waarbij tellurium werd verhit op een temperatuur, welke lager ligt dan de temperatuur, waarop het te voren reeds verhit is geweest.

Hiertoe nam ik twee praeparaten (P_{39}) en (P_{40}), welke eenigen tijd op $\pm 370^\circ$ verhit waren geweest. Deze praeparaten werden in buisjes van „Jena”-glas ingesmolten, nadat de lucht door zuivere stikstof was vervangen.

De buisjes werden op 31 Juli in een droogstoof gebracht, welke van buiten met asbest was bekleed; de temperatuur was $\pm 170^\circ$. Op 31 Augustus werden de praeparaten in raapolie „abgeschreckt”, waarna voor het soortelijk gewicht werd gevonden:

TABEL XXXII.

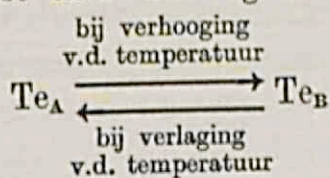
	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ vóór de ver- hitting.		$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ ná de verhitting.
(P ₃₉)	6.207	(P ₄₁)	6.194 (gem. v. 6.195 en 6.193) (± 6 gr.)
(P ₄₀)	6.280	(P ₄₂)	6.250 (gem. v. 6.248 en 6.251) (± 3.5 gr.)

Het soortelijk gewicht van beide praeparaten is aanmerkelijk gedaald; er heeft dus ook hier een omzetting plaats gehad volgens het symbool:



Uit de onderzoekingen, die in dit hoofdstuk IV zijn besproken, blijkt dus ondubbelzinnig, dat de verschijnsels, die zich bij tellurium voordoen, op eenvoudige wijze hare verklaring vinden, door ook hier het begrip der dynamische allotropie in te voeren.

Wij zullen later (Terugblik) onderzoeken, of ook de verschijnsels, die in de oudere litteratuur zijn beschreven, op deze wijze hare verklaring vinden. De omzettingen, die in tellurium plaats vinden, kunnen het best door het algemeene symbool:



worden weergegeven.

Tot dusverre werd alleen de invloed der warmte op de verschuiving van het dynamische evenwicht besproken. Wij zullen thans trachten de vraag te beantwoorden, of ook andere agentia invloed kunnen uitoefenen.

HOOFDSTUK V.

VERSCHUIVINGEN VAN HET EVENWICHT, WELKE HET GEVOLG ZIJN VAN VERSCHILLENDE INVLOEDEN.

A. Invloed van het zonlicht.

Zoowel in de organische als in de anorganische chemie kent men tal van voorbeelden, waarbij het licht grooten invloed heeft op allerlei chemische processen. Derhalve besloot ik te onderzoeken, of het licht ook bij tellurium invloed op het boven besproken evenwicht uitoefent.

Een dergelijk onderzoek ligt hier zeer voor de hand, daar de onderzoekingen van W. SMITH en MAY, SPERLING, RIES, KRUYT e.a. over het seleen een duidelijk uitgesproken invloed op de eigenschappen van dit element hebben doen kennen.

Aan het v. 'T HOFF-laboratorium grenst het hygiënisch laboratorium, dat voorzien is van een plat dak, hetwelk Prof. EYKMAN bereidwillig te mijner beschikking stelde. Er werd een kist geplaatst, waarop een glazen klok door middel van houten klemmen op een glazen plaat werd vastgeschroefd.

Onder de klok legde ik verschillende tellurium-praeparaten, met bekend soortelijk gewicht, die in platte buisjes werden ingesmolten.

Na verschillende tijdsintervallen werd het soortelijk gewicht ($d \frac{25^\circ}{4^\circ}$) opnieuw bepaald; deze proeven leverden mij het volgende resultaat:

TABEL XXXIII.

	(P ₄₃) met ± 3 gram tellurium.
3 Februari	6.038 (gem. v. 6.036 en 6.040)
22 Maart	6.092 (gem. v. 6.091 en 6.094)
26 April	6.001 (gem. v. 6.003 en 5.999)
15 Mei	6.029 (gem. v. 6.030 en 6.028)
20 Juni	6.061 (gem. v. 6.060 en 6.063)

TABEL XXXIV.

	(P ₄₄) met ± 3.5 gram tellurium.
3 Februari	6.038 (gem. v. 6.036 en 6.040)
22 Maart	6.094 (gem. v. 6.095 en 6.093)
26 April	6.015 (gem. v. 6.014 en 6.016) (Van 26 April tot 19 Mei stond dit praeparat in het donker).
19 Mei	6.016 (gem. v. 6.017 en 6.015)
21 Juni	6.045 (gem. v. 6.046 en 6.044)

TABEL XXXV.

	(P ₄₅) met $\pm$ 1.3 gram tellurium.
3 Februari	6.642 (gem. v. 6.645 en 6.639)
26 April	6.612 (gem. v. 6.615 en 6.609)
19 Mei	6.620 (gem. v. 6.624 en 6.616)

TABEL XXXVI.

	(P ₄₆) met $\pm$ 1.7 gram tellurium.
3 Februari	5.858 (gem. v. 5.856 en 5.860)
26 April	5.771 (gem. v. 5.769 en 5.774)
19 Mei	5.793 (gem. v. 5.791 en 5.795)
21 Juni	5.804 (gem. v. 5.802 en 5.807)

TABEL XXXVII.

	(P ₄₇) met $\pm$ 3.5 gram tellurium.
29 Mei	5.985 (gem. v. 5.983 en 5.987)
21 Juni	6.032 (gem. v. 6.031 en 6.033)

Hieruit blijkt dus, dat door invloed van het licht steeds de modificatie met hooger soortelijk gewicht ontstaat; alleen de bepalingen op 26 April maken hierop een uitzondering. Alle andere bepalingen wijzen erop, dat door invloed van het licht een evenwichtsverschuiving plaats heeft, volgens het symbool:



Deze proeven zullen nog worden voortgezet.

Tijdens het onderzoek van tellurium, had ik reeds eenige malen bemerkt, dat het soortelijk gewicht van een praeparaat kleiner werd, wanneer het eenigen tijd in het donker had gestaan. Om dit nader te onderzoeken, werden verschillende praeparaten, met een bekend soortelijk gewicht, langen tijd in een vacuum-exsiccator boven zwavelzuur in een donkere kast geplaatst.

Het resultaat dezer proeven wordt in tabel XXXVIII weergegeven:

TABEL XXXVIII.

Nummer v. h. praeparaat eer het in het donker werd ge- plaatst.	Datum, waarop het praeparaat in het donker werd geplaatst.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ v. h. praeparaat eer het in het donker werd ge- plaatst.	Nummer v. h. praeparaat, nadat het in het donker had gestaan.	Datum, waarop het praeparaat opnieuw werd onderzocht.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ van het praeparaat, nadat het in het donker had gestaan.
(P ₄₈)	31 Maart	6.243	(P ₄₉)	3 Juni	6.230 (gem. v. 6.231 en 6.229) (± 3 gr.)
(P ₅₀)	10 Jan.	6.854	(P ₅₁)	5 April	6.838 (gem. v. 6.836 en 6.839) (± 3 gr.)
(P ₅₂)	7 Juli	6.161	(P ₅₃)	25 Aug.	6.152 (gem. v. 6.152 en 6.152) (± 3.3 gr.)
(P ₅₄)	29 Aug. '11	6.250	(P ₅₅)	4 Jan. '12	6.223 (gem. v. 6.225 en 6.222) (± 3 gr.)
(P ₅₆)	10 Juli '11	6.681	(P ₅₇)	17 Jan. '12	6.642 (gem. v. 6.645 en 6.639) (± 1.6 gr.)
(P ₅₈)	7 Febr.	6.285	(P ₅₉)	5 Juli	6.268 (gem. v. 6.267 en 6.269) (± 4 gr.)

Wanneer men op de voorgeschiedenis der hier gebruikte praeparaten let, (zie tabel XLIII aan het einde dezer dissertatie) zal men aanstonds inzien, dat de hier waargenomen verschijnsels, niet zonder meer als *photochemische* mogen worden beschouwd, maar dat een deel ervan op rekening van de lage temperatuur, bij welke de praeparaten werden bewaard, behoort te worden gesteld.

Daar reeds een bewijs is geleverd, dat het zonlicht invloed uitoefent op de verschuiving van het evenwicht, besloot ik ook de inwerking van ultraviolette stralen te onderzoeken; de proeven, welke in deze richting werden gedaan, zullen onder B worden besproken.

B. Invloed van ultraviolette stralen.

Voor dit onderzoek maakte ik gebruik van een kwikbooglamp vankwarts uit de fabriek van HERAEUS. Bij het werken met deze stralen moet men zeer voorzichtig zijn, daar zij sterk inwerken op de huid en ernstige ontstekingen ten gevolge kunnen hebben; vooral de oogen dienen goed beschermd te zijn.

De lamp werd opgesteld in een geheel donker vertrek, opdat het daglicht, waarvan de invloed reeds werd gememoreerd, werd buitengesloten.

De praeparaten werden op papier, op een eenigszins gebogen tafeltje van blik gelegd; om veront-

reiniging van het tellurium te voorkomen, overdekte ik het geheel met een kartonnen doos.

De volgende tabel geeft een overzicht van het verkregen resultaat:

TABEL XXXIX.

Nummer v.h. prae- paraat vóór de bestra- ling.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ vóór de bestra- ling.	Tijdsduur der bestraling.	Nummer v. h. praepa- raat ná de be- straling.	$\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ ná de bestraling.
(P ₆₀)	6.173	18 uur	(P ₆₁)	6.161 (gem. v. 6.160 en 6.162) (± 3 gr.)
(P ₆₂)	6.772	24 uur	(P ₆₃)	6.755 (gem. v. 6.754 en 6.757) (± 3 gr.)
(P ₆₃)	6.755	89 uur	(P ₆₄)	6.681 (gem. v. 6.679 en 6.683) (± 3 gr.)
(P ₆₅)	6.272	28 Juli—15 Aug.	(P ₆₆)	6.255 (gem. v. 6.256 en 6.254) (± 3 gr.)

Uit deze tabel blijkt dus ondubbelzinnig, dat door bestraling met ultraviolette stralen de modificatie ontstaat met een kleiner soortelijk gewicht, m.a.w., dat de verschuiving van het evenwicht plaats heeft volgens het symbool:



Daar ik bij (P₆₅) den tijdsduur zooveel langer had genomen, had ik een grooter verschil in het soortelijk gewicht vóór en ná de bestraling verwacht.

Wellicht vond het verkregen resultaat zijn verklaring in het feit, dat het praeparaat (P₆₅), dat gesmolten is geweest, in vrij groote stukjes aan de

inwerking der bestraling was blootgesteld geweest; de grootte van het oppervlak, dat werd bestraald, was hierdoor betrekkelijk klein.

Om de juistheid van deze veronderstelling te toetsen, heb ik dit praeparaat in een agaten mortier gepoederd; het soortelijk gewicht ($d \frac{25^\circ}{4^\circ}$), hetwelk ik, na het poederen, nog eens bepaalde, was hierdoor niet veranderd; ik vond n.l. (P_{66}) 6,258 (gem. v. 6,257 en 6,260).

Daarna heb ik dit praeparaat opnieuw, gedurende denzelfden tijdsduur van 21 Aug. tot 8 Sept. bestraald. Het resultaat van de bestraling der praeparaten (P_{65}) en P_{66}) wordt in tabel XL weergegeven:

TABEL XL.

Nummer v. h. praeparaat vóór de bestraling.	$(d \frac{25^\circ}{4^\circ})$ vóór de bestraling.	Tijdsduur der bestraling.	Nummer v. h. praeparaat ná de bestraling.	$(d \frac{25^\circ}{4^\circ})$ ná de bestraling.
(P_{65})	6.272	28 Juli—15 Aug.	(P_{66})	6.255 (gem. v. 6.256 en 6.254) (± 3 gr.)
P_{66}	6.255	21 Aug.—8 Sept.	(P_{67})	6.208 (gem. v. 6.206 en 6.209) (± 3 gr.)

Hieruit blijkt dus duidelijk, dat de inwerking sterk toeneemt met de grootte van het oppervlak. Om zeker ervan te zijn, dat bij deze bestraling, mogelijk gevormd ozon het tellurium niet had

geoxydeerd, heb ik de verschillende praeparaten, na de bestraling onderzocht.

Indien van tellurium slechts een spoor is geoxydeerd, geeft het met sterk zoutzuur onmiddellijk een gele verkleuring, terwijl zuiver tellurium dit niet doet. Toen ik echter bovengenoemde, bestraalde praeparaten op deze wijze onderzocht, kon ik geen verkleuring constateeren; voegde ik een spoor geoxydeerd tellurium aan mijn materiaal toe, dan had er direct geelkleuring plaats, zoodat er hier van oxydatie geen sprake is geweest.

Uit bovenstaande proeven blijkt dus duidelijk, dat de stralen, die door een kwikbooglamp van kwarts worden uitgezonden, in tellurium een verschuiving van het evenwicht naar den kant van de modificatie met het kleiner soortelijk gewicht kunnen doen plaats grijpen.

Daar zoowel het zonlicht, als het licht van een kwartslamp, uit stralen van verschillende golflengten bestaat, ligt het in mijne bedoeling deze proeven nogmaals gewijzigd, te herhalen; ik zal trachten, door van lichtfilters gebruik te maken, nauwkeurig na te gaan, welke stralen bij de omzettingen van tellurium den grootsten invloed uitoefenen. RIES merkt, wat het seleen betreft, in zijn werkje: „Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selens für die Elektrotechnik” ¹⁾ op bldz. 45 op:

„Die Farbenempfindlichkeit des Selens ist nicht einfacher Natur; sie ist wesentlich verschieden je nach der Konstruktion der Zelle, der Art der Lichtquelle und der Temperatur. Es darf daher nicht wundernehmen, wenn die Angaben der Forscher über die Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit von der Farbe des Lichtes weit von einander abweichen.”

Ook deze proeven dienen nu uitgevoerd te worden onder scherp gedefinieerde omstandigheden.

Later hoop ik dan op dit vraagstuk terug te komen.

Waar ook radiumstralen dikwijls invloed uitoefenen op chemische omzettingen, besloot ik mijn onderzoek ook in deze richting uit te breiden; de proeven, welke hiertoe zijn uitgevoerd, zullen onder C worden besproken.

C. Invloed van radiumstralen.

Het was mij bekend, dat Dr. A. BRESTER te Scheveningen eenige radiumpraeparaten in zijn bezit had; deze werden mij, op mijn verzoek, voor een experiment toevertrouwd; het is mij een behoefte hem op deze plaats mijnen hartelijken dank te betuigen voor de bereidwilligheid in dezen mij betoond.

¹⁾ Berlijn, (1908).

Een der praeparaten, dat met baryumbromide was vermengd, gebruikte ik voor mijn onderzoek; 0,0598 gram van dit radiumpraeparaat werd in weinig gedistilleerd water opgelost; een telluriumpraeparaat (P_{68}) met soortelijk gewicht ($d \frac{25^\circ}{4^\circ}$) 6,064

(± 4 gram) werd in een kristalliseerschaaftje met de bovengenoemde oplossing van het radiumpraeparaat innig vermengd, en daarna op 5 Mei in een vacuum-exsiccator boven zwavelzuur, ten einde de vloeistof bij lage temperatuur te verdampen en op deze wijze een omzetting door temperatuursverhooging te vermijden, in het donker gezet.

Op 9 Juni d.a.v. werd het praeparaat eerst met lauw water gedecanteerd, ten einde het radiumpraeparaat op te lossen; de oplossing werd daarna met de grootste voorzorg, op een zuigtrechter gefiltreerd. Dit decanteeren werd nog drie malen herhaald; ten slotte werd het tellurium op het filter gebracht en zoo lang met lauw water uitgewasschen, tot het filtraat met een oplossing van zilvernitraat geen opaliseering teweegbracht. Het filtraat, d.w.z. de oplossing van het radiumpraeparaat in water, werd langzaam ingedampt, waarna ik het radiumpraeparaat zonder eenig verlies terug kreeg.

Het tellurium werd daarna nog met alcohol en aether uitgewasschen en ten slotte weer in een vacuum-exsiccator boven zwavelzuur gedroogd.

Daarna werd voor het soortelijk gewicht ($d \frac{25^\circ}{4^\circ}$) van dit tellurium gevonden:

$$(d \frac{25^\circ}{4^\circ}) (P_{69}) 5,930 \text{ (gem. v. 5,931 en 5,929).}$$

Gedurende de twee dagen, die tusschen de beide spec. gew. bepalingen verliepen, bleef het materiaal in het donker boven zwavelzuur in vacuo bewaard.

Waar hieruit duidelijk blijkt, dat er een verschuiving van het evenwicht heeft plaats gehad, heb ik deze proef nog eens herhaald.

Voor het soortelijk gewicht van een telluriumpraeparaat (P_{70}) werd op 19 Juli gevonden ($d \frac{25^\circ}{4^\circ}$) 6,216 (± 3 gr.); 0,1832 gram van hetzelfde radiumpraeparaat werd wederom in weinig gedistilleerd water opgelost en evenals den vorigen keer met het tellurium in een kristalliseerschaaltje vermengd; dit werd wederom in een vacuum-exsiccator boven zwavelzuur in een donkere kast geplaatst.

Op 25 Augustus d.a.v. werd het tellurium op de beschreven wijze met de grootste voorzorg van het radiumpraeparaat gescheiden; voor het soortelijk gewicht ($d \frac{25^\circ}{4^\circ}$) werd nu gevonden:

$$(d \frac{25^\circ}{4^\circ}) (P_{71}) 6,190 \text{ (gem. v. 6,188 en 6,192).}$$

Ook hieruit blijkt dus duidelijk, dat het evenwicht is verschoven naar den kant van de modificatie met het geringste soortelijk gewicht.

In vergelijking met de proeven, waarbij praeparaten in het donker werden bewaard, blijkt direct duidelijk, dat bovengenoemde omzettingen niet uitsluitend van het verblijf der praeparaten in het donker het gevolg kunnen zijn. Uit het volgende tabelletje, waarin men enkele der proeven in het donker (verg. bldz. 88) met die over de radiumstraling vereenigd vindt, blijkt nog eens duidelijk de invloed der laatste.

TABEL XLI.

Nummer v. h. praeparaat.	Proeven in het donker.	Tijds- duur in dagen.	Nummer v. h. praeparaat.	Radium- proeven.	Tijds- duur in dagen.
(P ₄₈)	6.243→6.230	63	(P ₇₀)	6.216→6.190	37
(P ₅₂)	6.161→6.152	49	(P ₆₈)	6.064→5.930	35

Door invloed van het radiumpraeparaat heeft hier dus een verschuiving van het evenwicht plaats gehad volgens het symbool:



TERUGBLIK.

Nu in het voorafgaande is aangetoond, dat tellurium evenals phosphor, zwavel en seleen onder de dynamisch-allotrope systemen behoort te worden gerangschikt, ligt het voor de hand, de oudere litteratuur over dit element de revue te doen passeeren en na te gaan, of de daarin vermelde, onderling vaak schijnbaar tegenstrijdige waarnemingen zich onder het nieuw verworven gezichtspunt laten brengen. Zulks is reeds aanstonds het geval, waar het de zeer uiteenlopende waarden van het soortelijk gewicht betreft van praeparaten, tot welker voorgeschiedenis vaak nadere toelichting ontbreekt.

Onze tabel XLII bevat die waarden, voor zoover het onderzoekingen geldt, welke boven nog niet werden genoemd.

TABEL XLII.

Soortelijk gewicht van tellurium volgens oudere onderzoeken.		
Waarnemers. ¹⁾	Soortelijk gewicht.	Opmerkingen.
BERZELIUS ²⁾	6.2578	
SPRING ³⁾	6.2194	Gesmolten geweest; bij 20° bepaald.
KLEIN en MOREL ⁴⁾	6.204; 6.215	Gesmolten geweest; temp.?
LENHER en MORGAN ⁵⁾	6.194; 6.200; 6.204; 6.1993	2 maal gedistilleerd in H ₂ ; bij 20° bepaald.
FAY en GILLSON ⁶⁾	6.243	
KAHLBAUM, ROTH en SIEDLER ⁷⁾	6.23538	Gedistilleerd in vacuo; bij 20° bepaald.

Richten wij thans den blik op het electrisch geleidingsvermogen van het tellurium, dan wijzen zoowel de waarnemingen van MATTHIESSEN als die van EXNER en de latere van WERNER HAKEN op dynamische allotropie; maar het is helaas niet mogelijk hunne onderzoeken kwalitatief-quantitatief te analyseeren, daar de noodige gegevens (b.v. het soortelijk gewicht bij elk der onderzochte praeparaten) ontbreken.

¹⁾ Een vaak geciteerde mededeeling van PRIWOZNIK, kon tengevolge van verkeerde opgave niet worden teruggevonden.

²⁾ Lehrb. der Chemie, 5. Aufl. Bd. 2, 1856, bldz. 235.

³⁾ Bl. Acad. Belg. (3) 2, 88 (1881).

⁴⁾ Ann. Chim. Physique (6) 5, 59 (1885).

⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. 22, 28 (1900).

⁶⁾ Am. Chem. J. 27, 81 (1902).

⁷⁾ Z. Anorg. Chem. 29, 177 (1902).

Uitbreiding van het onderzoek in die richting is dan ook gewenscht en wel in dien zin, dat men het electrisch geleidingsvermogen (resp. den temperatuurcoëfficiënt van die grootheid) meet van praeparaten, welker vóórgeschiedenis en soortelijk gewicht met nauwkeurigheid bekend is.

Dergelijke onderzoeken zullen binnenkort worden uitgevoerd. Hetzelfde kan *mutatis mutandis* omtrent de thermokracht worden gezegd; ook in deze richting zijn WERNER HAKEN's waarnemingen niet scherp genoeg gedefinieerd om eene discussie mogelijk te maken.

Na hetgeen op bldz. 18 v.v. omtrent de onderzoeken van BERTHELOT en FABRE is medegedeeld, kunnen wij er hier mede volstaan erop te wijzen, dat hunne resultaten zonder meer begrijpelijk zijn geworden, nu wij weten, dat er bij tellurium dynamische allotropie bestaat. Aan de waarden, welke zij voor de soortelijke warmte hunner praeparaten vinden (Tabel x bldz. 23), kan natuurlijk beteekenis niet worden toegekend¹⁾; zij hebben betrekking op vaste oplossingen van Te_A en Te_B in onbekende concentraties. Hetzelfde geldt voor alle andere z.g. „constanten” van het tellurium.

Van een „overgangspunt”, door BERTHELOT en FABRE vermoed, is hier natuurlijk niet sprake.

¹⁾ Hetzelfde geldt voor de door REGNAULT [Ann. Chim. Physique 46, 280 (1856)] en door KAHLBAUM, ROTH en SIEDLER [Z. Anorg. Chem. 29, 177 (1902)] gevonden waarden der spec. warmte.

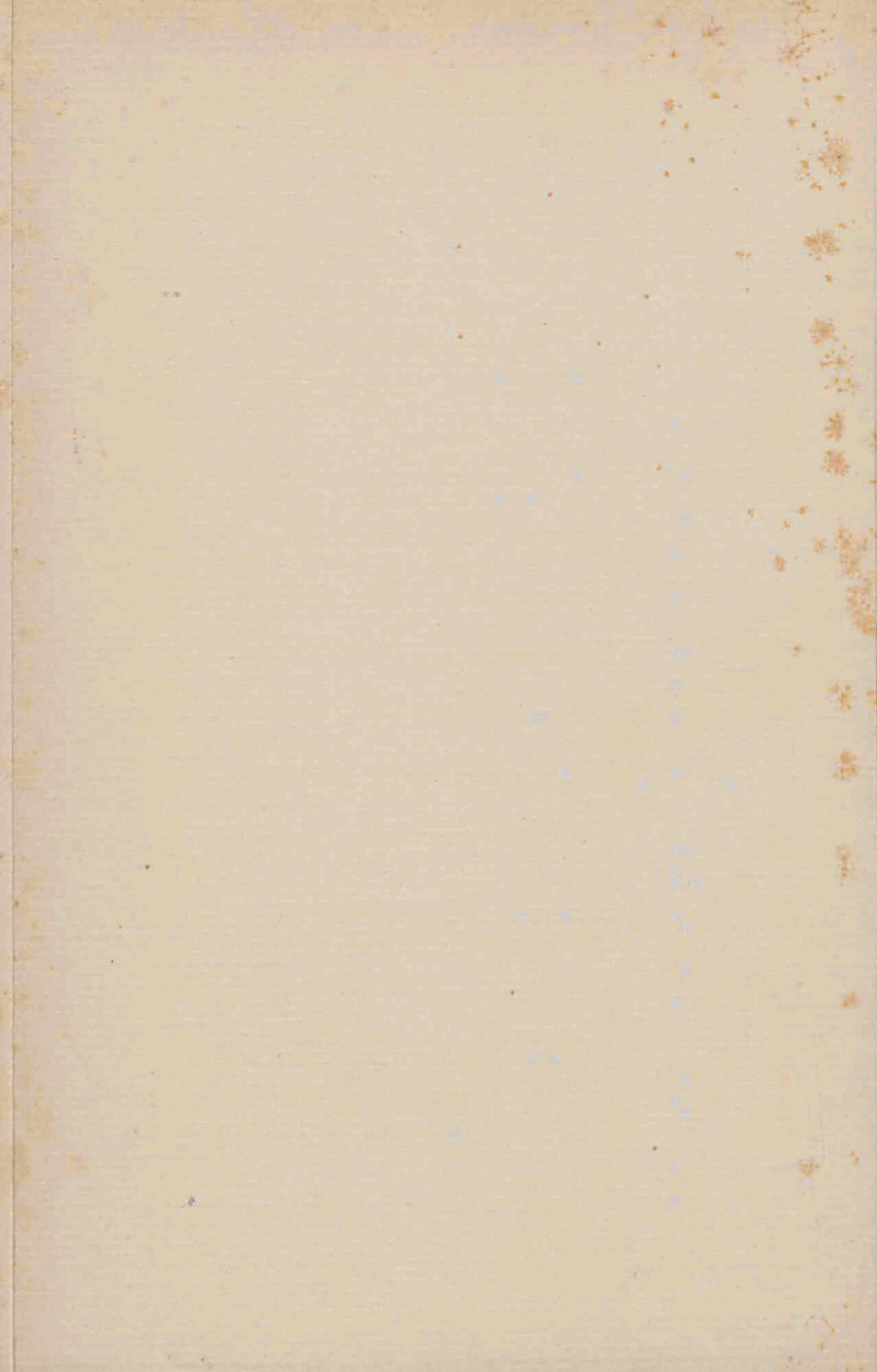
SAMENVATTING DER HOOFDRESULTATEN.

1. Er werd een quantitative methode uitgewerkt, welke het mogelijk maakt tellurium nauwkeurig te bepalen.
 2. Er werd aangetoond, dat Tellurium (evenals phosphor, zwavel en seleen) onder de dynamisch-allotrope systemen behoort te worden gerangschikt.
 3. Er werd aangetoond, dat de verschuiving van het boven bedoeld evenwicht, behalve door warmte, ook door verschillende stralingen (zonlicht, ultraviolet licht, radiumstralen) kan worden teweeggebracht. De verschillende stralingen verschuiven het evenwicht niet alle in denzelfden zin.
 4. Voor zoover de voorhanden, onderling schijnbaar-tegenstrijdige gegevens in de oudere litteratuur voldoende maatstaf ter beoordeeling der verschijnsels leverden, konden deze van het nieuw verworven standpunt worden verklaard.
-

TABEL XLIII.

Nummer v. h. praeparaat.	Voorgeschiedenis der gebruikte praeparaten. ¹⁾	Nummer v. h. praeparaat.	Voorgeschiedenis der gebruikte praeparaten.	Nummer v. h. praeparaat.	Voorgeschiedenis der gebruikte praeparaten.
(P ₀)	met hydrazinhydraat uit een oplossing van telluurzuur bij $\pm 100^\circ$ neergeslagen.	(P ₂₃) en (P ₂₄)	mengsels van (P _{IV}) ₂ en (P ₄).	(P ₅₄)	idem (P ₄₂).
(P ₁) en (P ₂)	evenals (P ₀) bij $\pm 32^\circ$ neergeslagen.	(P ₂₅) en (P ₂₆)	gedurende 4 weken op $\pm 350^\circ$ verhit geweest.	(P ₅₅)	idem (P ₅₄), hetwelk daarna 128 dagen in het donker stond.
(P ₃)	evenals (P ₀) bij $\pm 65^\circ$ neergeslagen.	(P ₂₇) en (P ₂₈)	idem (P ₆).	(P ₅₆)	idem (P ₆₄).
(P ₄), (P ₅) en (P ₆)	met zwaveldioxyd uit een zure oplossing bij $\pm 35^\circ$ neergeslagen.	(P ₂₉) en (P ₃₀)	(P ₂₇) en (P ₂₈), gedurende 45 uur op $\pm 480^\circ$ verhit geweest.	(P ₅₇)	idem (P ₅₆), hetwelk daarna 191 dagen in het donker stond.
(P _{IV})	idem (P ₄).	(P ₃₁)	gedurende 3 uur op $\pm 400^\circ$ verhit geweest en daarna gedurende 3 uur langzaam afgekoeld.	(P ₅₈)	idem (P ₃₈).
(P ₄) ₁ en (P ₄) ₂	(P ₄), hetwelk gedurende resp. 3 dagen en 14 dagen op $\pm 350^\circ$ verhit is geweest.	(P ₃₂)	idem (P ₆).	(P ₅₉)	idem (P ₅₈), hetwelk daarna 147 dagen in het donker stond.
(P _{IV}) ₂	(P _{IV}), hetwelk gedurende 17 dagen op $\pm 350^\circ$ verhit is geweest.	(P ₃₅)	mengsel van (P ₄₁) en (P ₆₄).	(P ₆₀)	idem (P ₁₃) ₃ , hetwelk daarna 133 dagen in het donker stond.
(P ₇) en (P ₈)	evenals (P ₆) bij $\pm 35^\circ$ in het donker neer- geslagen.	(P ₃₆)	mengsel van (P ₃₃) en (P ₆₄).	(P ₆₁)	idem (P ₆₀), hetwelk daarna 18 uur met ultra- violette stralen werd bestraald.
(P ₉)	evenals (P ₆) bij $\pm 25^\circ$ in het donker neer- geslagen.	(P ₃₇)	(P ₃₅) gedurende 13 dagen op $\pm 369^\circ$ verhit geweest.	(P ₆₂)	een mengsel van (P ₅₁) en (P ₆₉).
(P ₁₀), (P ₁₁) en (P ₁₂)	door de lucht uit een alkalische oplossing neergeslagen.	(P ₃₈)	(P ₃₆) gedurende 6½ uur op 610° verhit geweest.	(P ₆₃)	idem (P ₆₂), hetwelk daarna 24 uur met ultraviolette stralen werd bestraald.
(P ₁₃), (P ₁₄) en (P ₁₅)	gedurende eenige minuten gesmolten ge- weest.	(P ₃₉) en (P ₄₀)	gedurende 30 dagen op $\pm 370^\circ$ verhit geweest.	(P ₆₄)	idem (P ₆₃), hetwelk daarna nog 89 uur met ultraviolette stralen werd bestraald.
(P ₁₃) ₁ , (P ₁₃) ₂ en (P ₁₃) ₃	(P ₁₃), hetwelk achtereenvolgens gedurende 3, 14 en 28 dagen op $\pm 350^\circ$ verhit is geweest.	(P ₄₁) en (P ₄₂)	(P ₃₉) en (P ₄₀) gedurende 30 dagen op $\pm 170^\circ$ verhit geweest.	(P ₆₅)	idem (P ₁₇).
(P ₁₄) ₁ , (P ₁₄) ₂ en (P ₁₄) ₃	(P ₁₄), hetwelk achtereenvolgens gedurende 3, 14 en 28 dagen op $\pm 350^\circ$ verhit is geweest.	(P ₄₃) en (P ₄₄)	met zwaveldioxyd uit een zure oplossing bij $\pm 35^\circ$ neergeslagen.	(P ₆₆)	idem (P ₆₅), hetwelk daarna 18 dagen met ultraviolette stralen werd bestraald.
(P ₁₆)	idem (P ₆₉).	(P ₄₅)	idem (P ₅₇).	(P ₆₇)	idem (P ₆₆), hetwelk daarna 18 dagen met ultraviolette stralen werd bestraald.
(P ₁₇)	(P ₆₉) gedurende eenige minuten gesmolten geweest en daarna in water afgekoeld.	(P ₄₆)	voorgeschiedenis onbekend.	(P ₆₈)	door de lucht uit een alkalische oplossing neergeslagen.
(P ₁₈) en (P ₁₉)	in een waterstofstroom gesmolten.	(P ₄₇)	met zwaveldioxyd uit een zure oplossing bij $\pm 35^\circ$ in het donker neergeslagen.	(P ₆₉)	idem (P ₆₈) dat van 5 Mei—9 Juni met een radiumpraeparaat vermengd is geweest.
(P ₂₀), (P ₂₁) en (P ₂₂)	in het luchtledig gedistilleerd.	(P ₄₈)	idem (P ₂₉).	(P ₇₀)	gedurende 45 uur op $\pm 480^\circ$ verhit geweest.
		(P ₄₉)	idem (P ₄₈), hetwelk daarna 33 dagen in het donker stond.	(P ₇₁)	idem (P ₇₀) ₁ hetwelk van 19 Juli—25 Aug. met een radiumpraeparaat vermengd is geweest.
		(P ₅₀)	idem (P _{IV}) ₂ .		
		(P ₅₁)	idem (P ₅₀), hetwelk daarna 85 dagen in het donker stond.		
		(P ₅₂)	idem (P ₆₁).		
		(P ₅₃)	idem (P ₅₂), hetwelk daarna 49 dagen in het donker stond.		

¹⁾ Wordt niets bijzonders medegedeeld, dan werden praeparaten gebruikt,
welke bij „Kamertemperatuur“ zijn bereid.



STELLINGEN.

I.

De quantitatieve bepaling van tellurium, volgens de methode op bladz. 35 van dit proefschrift aangegeven, verdient de voorkeur boven die van GUTBIER.

[Lieb. Ann. 342, 266 (1905).]

II.

De bewering van WILLIAM FLINT [Z. Anorg. Chem. 68, 251 (1910)], dat tellurium met een atoomgewicht van 127.6 niet „einheitlich” zoude zijn, is onjuist. [HARCOURT en BAKER, Trans. Chem. Soc. 100, 1311 (1911).]

III.

De proeven van WERNER HAKEN, op grond waarvan hij bij 354° een overgangspunt van tellurium aanneemt, zijn hiertoe niet bewijskrachtig. [Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5, 229 (1910).]

—
IV.

Het door BENARY genoemde tetramzuur moet als imidotetronzuur worden opgevat.

[R. ANSCHÜTZ. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45, 2374 (1912).]

V.

De verklaring, welke F. D. CHATTAWAY omtrent de omzetting van ammoniumcyanaat in ureum geeft, verdient de voorkeur boven de oudere opvatting.

[Trans. Chem. Soc. 101, 170 (1912).]

VI.

Aan een additieproces gaat steeds een dissociatieproces vooraf.

VII.

De proeven van HEINRICH WIELAND maken het waarschijnlijk, dat het zwavelzuur-contactproces *niet* een oxydatie-, maar een dehydreeeringsproces is. [Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45, 685 (1912).]

VIII.

De proeven van KOHLSCHÜTTER geven voor zijne opvatting omtrent de kathodeverstuiving geen bewijs.

[Z. Electroch. 18, 837 (1912).]

—

IX.

De onderzoeken van R. W. GRAY en W. RAMSAY maken een nieuwe atoomgewichtsbepaling van lood gewenscht.

[Jahrb. d. Radioactivität u. Elektronik 9, 489 (1912).]

X.

De veelal gevolgde methode, om de waarde van een radiumpraeparaat te bepalen met den goudbladelectroscop, is vooral met het oog op medische doeleinden onvoldoende.

XI.

Ten onrechte beweert KURT H. MEYER, dat de bewijzen van O. ASCHAN voor het mechanisme der reactie van HELL-VOLHARD niet steekhoudend zijn.

[Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45, 2864 (1912).]

XII.

Het verdient aanbeveling om bij de beoordeeling van de condities, waaronder sommige gesteenten en mineralen kunnen zijn ontstaan, de geologische thermometerschaal van DAY in aanmerking te nemen.

[Bl. of the Geological Society of America 21, 141 (1910).]

—

XIII.

Physica en Chemie behoorden een belangrijk onderdeel te worden van het onderwijs op gymnasia, speciaal voor de afdeeling B.

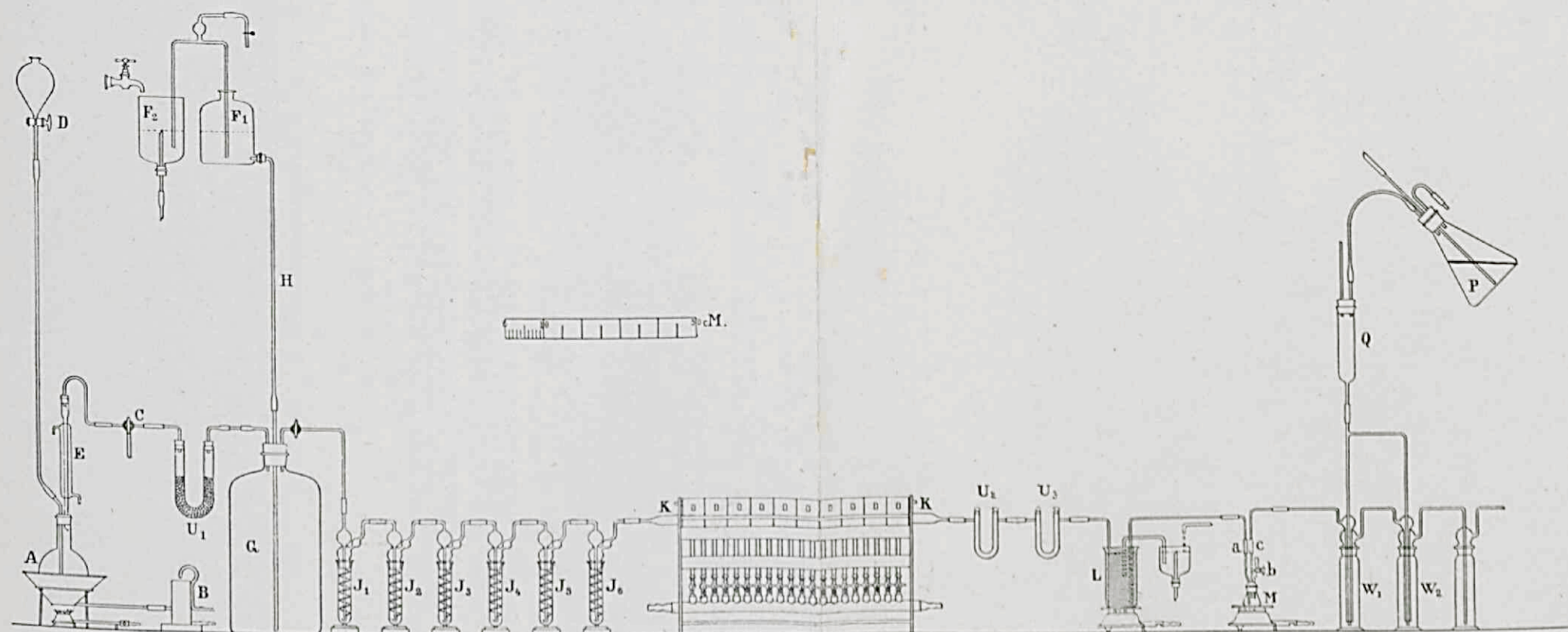


Fig. 1.

