Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Gasdilatometrisch onderzoek van chemisch en physisch zuivere stoffen

https://hdl.handle.net/1874/289698

A. qu. 192, 1928.

GASDILATOMETRISCH ONDERZOEK VAN CHEMISCH EN PHYSISCH ZUIVERE STOFFEN

H. L. BREDÉE

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

GASDILATOMETRISCH ONDERZOEK VAN CHEMISCH EN PHYSISCH ZUIVERE STOFFEN

RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT
1408 7138

Diss Utrecht 1928

GASDILATOMETRISCH ONDERZOEK VAN CHEMISCH EN PHYSISCH ZUIVERE STOFFEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS DR. H. TH. OBBINK, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 19 NOVEMBER 1928, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

HENDRIK LEENDERT BREDÉE

GEBOREN TE AMBOINA (NED. OOST-INDIË)

DRUKKERIJ J. VAN BOEKHOVEN - UTRECHT - 1928

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJN VADER
AAN MIJN MOEDER
AAN MIJN AANSTAANDE VROUW

Nu ik de Universiteit ga verlaten, is het mij een behoefte, U, Oud-Hoogleeraren, Hoogleeraren, Lektoren en Privaat-Docenten der Philosophische Fakulteit, mijn oprechten dank te betuigen voor het van U genoten onderwijs.

Allereerst, Hooggeleerde COHEN, *Hooggeachte Promotor, denk ik daarbij aan U. Reeds eer ik in het* VAN 'T HOFF-*Laboratorium mijn proefschrift ging bewerken, mocht ik de bereidwilligheid ondervinden, waarmee Gij Uw leerlingen bij hun werk terzijde staat. Toen ik aan mijn dissertatie begon, kon ik eerst recht met de werkelijk zeldzame wijze kennis maken, waarop Gij met Uw promovendi meeleeft. Het dag aan dag bespreken der verkregen resultaten, Uw belangstelling en steun bij het ontwerpen van nieuwe plannen, alles maakt de studie onder Uw leiding niet slechts tot een wetenschappelijk genoegen, maar ook de geest in het* VAN 'T HOFF-*Laboratorium, waarop Gij Uw stempel hebt gedrukt, doet het een voorrecht zijn daar te kunnen werken.*

De laatste tijd, gedurende welken ik tevens Uw assistent was, is zoodoende het aangenaamste deel van mijn studiejaren geworden.

Vooral ook door Uw belangstelling in mijn persoon, waarvan Gij mij meer dan eens de bewijzen hebt geschonken, zult Gij steeds op mijn erkentelijkheid kunnen rekenen.

Hooggeleerde KRUYT, *met de meeste belangstelling heb ik steeds Uw kolleges gevolgd. Door U ben ik vele physisch-chemische vraagstukken in een geheel ander, ongetwijfeld*

juister, licht gaan zien. Daardoor hebt Gij op zeer belangrijke wijze tot mijn theoretische vorming bijgedragen. Wil daarvoor mijn oprechten dank aanvaarden.

Hooggeleerde VAN ROMBURGH, *voor het van U op Uw kolleges en praktika geleerde, dank ik U zeer. Gij hebt mij behoed voor te vroeg specialiseeren en voor overschatting van de gekozen eigen studierichting.*

Zeergeleerde STRENGERS, *de bijna twee jaar, gedurende welke ik Uw assistent ben geweest op Uw druk en afwisselend praktikum, hebben voor mij groote waarde gehad voor de ontwikkeling van mijn zelfvertrouwen. Dat heb ik reeds in de praktijk kunnen ondervinden. Voor menigen praktischen wenk, toen van U ontvangen, blijf ik U zeer dankbaar.*

Zeergeleerde MOESVELD, *Uw kollege over Theoretische Chemie heb ik steeds met bewondering gevolgd. Ook bij de bewerking van mijn proefschrift hebt Gij vaak met een enkel woord nieuwe gezichtspunten voor mij geopend en mij zoodoende zeer aan U verplicht. Wil daarvoor mijn hartelijken dank aanvaarden.*

INHOUD

HOOFDSTUK I Blz.

Doel van het Onderzoek 1

HOOFDSTUK II

Oudere Volumenometers 6

HOOFDSTUK III

De differentiaal-Gasdilatometer van C. J. Smith.

A. Inleiding 17
B. Beschrijving en Theorie van het Toestel 18
C. De Toepassingen van het Apparaat bij allotrope Omzettingen 22
D. Praktische Gegevens en Opmerkingen 24
E. Diskussie der Fouten 29
F. Het IJken van den Dilatometer 33

HOOFDSTUK IV

Onderzoek naar de Reproduceerbaarheid en Nauwkeurigheid van de Metingen met den Gasdilatometer.

Gang eener Proef 41

HOOFDSTUK V

Blz.

HET OVERGANGSPUNT EN DE DICHTHEDEN VAN KALIUMNITRAAT.

A. Oudere Bepalingen 48

B. Eigen Metingen 55

a. Bepaling langs pyknometrischen Weg van de Dichtheid van chemisch en physisch zuiver rhombisch KNO_3 bij 30°.00 C. 55

b. Bepaling met den Gasdilatometer van het Overgangspunt van KNO_3 bij 1 Atm. 58

c. Bepaling met den Gasdilatometer van de Dichtheden van chemisch en physisch zuiver rhombisch en rhomboëdrisch KNO_3 beneden en boven het Overgangspunt 64

d. Berekening van Δv bij het Overgangspunt . . . 68

e. Een monotrope Vorm van KNO_3 72

HOOFDSTUK VI

DE INVLOED DER GASADSORPTIE OP DE METINGEN MET DEN GASDILATOMETER 80

HOOFDSTUK VII

HET OVERGANGSPUNT EN DE DICHTHEDEN VAN ZILVERJODIDE.

A. Inleiding 88

B. Bepaling van de Dichtheid van chemisch en physisch zuiver AgJ bij 30°.00 C. langs pyknometrischen Weg . 89

C. Bepaling van het Overgangspunt van AgJ bij 1 Atm. met den Gasdilatometer 91

D. Bepaling met den Gasdilatometer van de Dichtheden van chemisch en physisch zuiver α- en β-AgJ bij Temperaturen beneden en boven het Overgangspunt . . . 93

E. Berekening van Δv bij het Overgangspunt. 95

HOOFDSTUK VIII

Blz.

ONDERZOEK VAN AMMONIUMNITRAAT.

A. Inleiding 97
B. Bereiding van chemisch en physisch zuiver NH_4NO_3 IV 98
C. Onderzoek met den Gasdilatometer 100

HOOFDSTUK IX

HET OVERGANGSPUNT EN DE DICHTHEDEN VAN MERKURIJODIDE.

A. Inleiding 105
B. Gegevens uit de Literatuur 108
C. Eigen metingen. 117
a. Bepaling van de chemische Zuiverheid van het gebruikte HgJ_2. 117
b. Bepaling van de Dichtheid van chemisch en physisch zuiver α-HgJ_2 bij 18°.00 C. langs pyknometrischen Weg. Een monotrope Vorm van HgJ_2 120
c. Bepaling met den Gasdilatometer van het Overgangspunt van HgJ_2 onder gewonen Druk en van de Dichtheid van chemisch en physisch zuiver α- en β-HgJ_2 beneden en boven het Overgangspunt. . . 128
d. Berekening van Δv bij het Overgangspunt 130

HOOFDSTUK X

DE STABILISATIESNELHEID VAN METASTABIELE MODIFIKATIES.

A. Algemeene beschouwingen. 133
B. De proeven met Tin 136
a. De Snelheidsmetingen bij 60° C. 136
b. De Snelheidsmetingen bij 30°.00 C. 140
c. De Snelheidsmetingen bij 25°.00 C. 143

HOOFDSTUK XI

Blz.

De Dichtheden van Zwavel.

A. Gegevens uit de Literatuur 147

B. Eigen Metingen. 151

a. Bepaling van de Dichtheid van chemisch en physisch zuivere rhombische Zwavel bij 30°.00 C. langs pyknometrischen Weg 151

b. Bepaling van de Dichtheden van chemisch en physisch zuivere rhombische en monokline Zwavel beneden en boven het Overgangspunt met den Gasdilatometer 153

c. Berekening van Δv bij het Overgangspunt. 157

SAMENVATTING 160

HOOFDSTUK I.

Doel van het Onderzoek.

Met de verhandeling van Ernst Cohen en C. van Eijk [1]) „Physikalisch-chemische Studien am Zinn I" werd in 1899 een reeks revolutionnaire publikaties ingeleid.

De schrijvers konden vaststellen, dat polymorphie de oorzaak was van het vaak waargenomen uiteenvallen van tinnen voorwerpen bij lage temperaturen. Een systematisch onderzoek leverde in de volgende jaren het bewijs, dat allotropie een zeer algemeene eigenschap van elementen en verbindingen is.

Tevens brachten Ernst Cohen en zijn medewerkers in een groot aantal gevallen aan het licht, dat zonder bijzondere voorzorgen afgescheiden stoffen bijna steeds metastabiele mengsels van onbekende samenstelling zijn van meerdere modifikaties dier stoffen.

De beteekenis dezer onderzoekingen is duidelijk: vele, zoo niet alle, tot nu toe bepaalde physische en physisch-chemische konstanten hebben betrekking niet op homogene stoffen, maar op mengsels van ongedefinieerde samenstelling.

Als resultaat dier onderzoekingen treedt thans de noodzakelijkheid op den voorgrond, van alle vaste stoffen

[1]) Z. physik. Chem. **30**, 601 (1899); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **8**, 36 (I) en 102 (II) (1899).

niet slechts de chemische, maar ook de physische zuiverheid te kontroleeren, onder welke uitdrukking het voorhanden zijn van slechts een modifikatie verstaan wordt.

Aan een herbepaling van vele konstanten dient dus eerst een onderzoek vooraf te gaan naar kriteria voor deze physische zuiverheid. Daaraan is theoretisch geen gebrek. Immers, de bepaling van een karakteristieke konstante kan ons van het mengsel de verhouding der daarin aanwezige allotrope modifikaties leveren, zoo de waarden voor de physisch zuivere vormen opgespoord zijn.

Intusschen is het praktisch vrijwel steeds zeer moeilijk uit te maken, of men een physisch zuivere stof in handen heeft. Onze kennis omtrent de faktoren, die de stabilisatie van een metastabiel mengsel versnellen, is nog zeer fragmentarisch en de verschillen in het individueel gedrag der stoffen zijn zeer uitgesproken.

Tot dusverre zijn als kriteria voor de physische zuiverheid de dichtheid en de oploswarmte gekozen, benevens de bepaling der röntgenographische konstanten.

Vooral de dichtheid leent zich vaak zeer goed tot een kontrole der physische homogeniteit, zoo de waarden der specifieke volumina van de modifikaties onderling voldoende verschillen. Maakt men evenwel bij het bepalen der densiteit of van densiteitsveranderingen gebruik van de gewone vloeistofpyknometers resp. vloeistof-dilatometers, dan loopt men gevaar, dat gedurende de meting metastabiele evenwichten door de aanwezigheid van de vloeistof verschoven worden. We bezitten hiervan een typisch voorbeeld in de stabiliseerende werking van

toluol als afsluitvloeistof op een metastabiel mengsel van α- en β-cadmiumjodide. [1])

Verder blijft men in zijn onderzoek beperkt tot de lagere temperaturen, zoowel in verband met de grenzen, die de kooktemperaturen der vloeistoffen en de vermeerderde oplosbaarheid der onderzochte objekten bij temperatuurverhooging stellen, als door het feit, dat de meeste stoffen bij hoogere temperaturen chemisch inwerken op de gebruikte vulvloeistoffen.

Een volumenometer of een gasdilatometer, waarin men de dichtheid, resp. dichtheidsveranderingen, meet door gasverdringing, verdient daarom in principe de voorkeur boven toestellen, waarin een vloeistof gebruikt wordt.

In de literatuur vindt men enkele volumenometers beschreven. Deze geven echter in het gebruik, naar onzen maatstaf onbevredigende, vrij onnauwkeurige resultaten, terwijl de meeste door hun konstruktie ook niet bij hooge temperaturen gebruikt kunnen worden.

Doel van dit onderzoek was dan ook, een gasdilatometer te beproeven, die veroorloofde de allotrope omzettingen der stof, vooral ook bij hoogere temperaturen, kwantitatief te onderzoeken. In verband met de groote gevoeligheid van gassen voor temperatuurverschillen moest de dilatometer van het differentiaal-type zijn.

Eenige maanden voor den aanvang van ons werk heeft C. J. Smith [2]) zulk een dilatometer beschreven, dien hij

[1]) Ernst Cohen en A. L. Th. Moesveld, Z. physik. Chem. **94**, 471 (1920); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **28**, 602 (1919).

[2]) Proc. Roy. Soc. London, A. **115**, 554 (1927).

gebruikte om de volumeveranderingen bij het stollen van metalen en alliages te bepalen. Met enkele kleine veranderingen leek zijn toestel ons uitnemend voor ons doel geschikt.

De volgende bladzijden bevatten allereerst een kort overzicht van de tot dusverre in de literatuur beschreven volumenometers, vervolgens een bespreking van het door ons gebruikte toestel, benevens een onderzoek naar de bruikbaarheid en de nauwkeurigheid van dezen differentiaal-gasdilatometer. Daarna wordt zijn groote waarde voor de oplossing van problemen op het gebied der physisch-chemische metamorphose bij hoogere temperaturen aan een aantal voorbeelden in het licht gesteld.

Het is ons doel geweest met het genoemde toestel nauwkeurige gegevens te verkrijgen betreffende de volumeveranderingen, die optreden bij de enantiotrope omzettingen van kaliumnitraat, zilverjodide, kwikjodide en zwavel. Deze stoffen zijn elk gekarakteriseerd door haar voorkomen in verschillende enantiotrope modifikaties, die bij overgangspunten zoowel bij lagere als bij hoogere temperatuur gelegen, met elkander in evenwicht zijn onder den druk van 1 atmosfeer.

De densiteiten van de genoemde stoffen, bij de uitgangstemperatuur, in chemisch en physisch zuiveren toestand, alsmede haar overgangstemperaturen, moesten eerst nauwkeurig vastgelegd worden. De keuze der stoffen was eensdeels gegrond op het feit, dat nauwkeurige, overeenstemmende bepalingen van de genoemde grootheden daarvoor niet bestaan ; aan den anderen kant is voor een harer, het zilverjodide, kortgeleden zeer nauwkeurig de

densiteit der verschillende modifikaties bij verschillende temperaturen langs anderen weg bepaald, waardoor dus een vergelijking van de nieuwe methode met de oude verkregen kon worden.

Ook ammoniumnitraat hebben wij in den kring onzer onderzoekingen betrokken, omdat dit zout door het bezit van vijf enantiotrope vormen, onder gewonen druk bestaanbaar, een dankbaar objekt scheen te zullen vormen. Hierbij traden evenwel eenige komplikaties op, op zichzelf interessant, waardoor het beoogde doel niet kon worden bereikt.

Tenslotte scheen het ons van belang, vergelijkende proeven uit te voeren betreffende de stabilisatiesnelheid van een metastabiele modifikatie, die in drogen toestand of in aanraking met enkele vloeistoffen werd gehouden, omdat systematische onderzoekingen op dit gebied te eenenmale ontbreken. Wij voerden die uit met grauw en wit tin.

HOOFDSTUK II.

Oudere Volumenometers.

Apparaten, waarmede men de specifieke gewichten van vaste stoffen door middel van gasverdringing, met uitsluiting dus van een vulvloeistof, kan bepalen, noemt men *volumenometers*.

Sommige auteurs geven dezen naam ook aan de door hen beschreven toestellen voor volumebepaling door middel van vloeistofverdringing. In veel technisch-chemische verhandelingen, betrekking hebbend op de cement-, erts-, kurk- of leerindustrie, vindt men dergelijke „kwikvolumenometers" beschreven. Wij zullen ons in het volgend overzicht echter uitsluitend bezighouden met de eerst bedoelde instrumenten.

De soms ook gebruikte benaming *volumeter* lijkt ons niet gelukkig gekozen, daar ze licht verwarring kan stichten met de vaak zoo genoemde apparaten voor maatanalytische doeleinden.

De volumenometers berusten alle op de volgende toepassing van de wet van Boyle: een afgesloten hoeveelheid gas (lucht), die aanvankelijk onder een druk p_o staat, wordt over een grooter volume uitgebreid en de daardoor optredende, kleinere druk p gemeten.

Nadat men het gas weer op het oorspronkelijk volume teruggebracht heeft, brengt men een afgewogen hoeveelheid van de te onderzoeken stof met onbekend volume

x, in den volumenometer en vergroot het volume weer tot hetzelfde bedrag als den eersten keer. Dan bepaalt men wederom den thans kleiner geworden druk p^1. Is a het bijkomende bekende volume, waarmee het oorspronkelijk volume gas vergroot wordt, dan vindt men het onbekende volume x uit de vergelijking:

$$x = a \frac{p_o (p - p^1)}{(p_o - p)(p_o - p^1)}.$$

De Fransche physikus H. SAY [1]) heeft het eerst voorgesteld om den inhoud van een lichaam te bepalen door meting van het door dat lichaam verdrongen volume lucht. De door SAY naar aanleiding van zijn beginsel gekonstrueerde *stereometer* is nog zeer primitief en van nauwkeurigheid kan geen sprake geweest zijn. In het voorbeeld, dat hij geeft, wordt slechts de eerste decimaal van het cijfer der densiteit opgegeven.

SAY gebruikte zijn toestel direkt voor een frappant geval, waar de methode der vloeistofverdringing ongeschikt is: het bepalen van het soortelijk gewicht van kruit.

Door LESLIE [2]) en door HERMANN KOPP [3]) zijn na SAY apparaten ontworpen, die alle op hetzelfde principe berusten. KOPP gebruikt het eerst den naam volumenometer voor zijn instrument.

Een bruikbaarder vorm heeft V. REGNAULT [4]) aan zijn volumenometer gegeven. Als type der latere soortgenoo-

---

[1]) Ann. chim. phys. **23**, 1 (1797).

[2]) Waarschijnlijk beschreven in: "A short account of experiments and instruments depending on the relation of air to heat and moisture". Edinburgh 1813.

[3]) Ann. (2) **35**, 17 (1840).

[4]) Ann. chim. phys. (3) **14**, 207 (1845).

ten moge zijn toestel aan de hand van Fig. 1 in het kort beschreven worden.

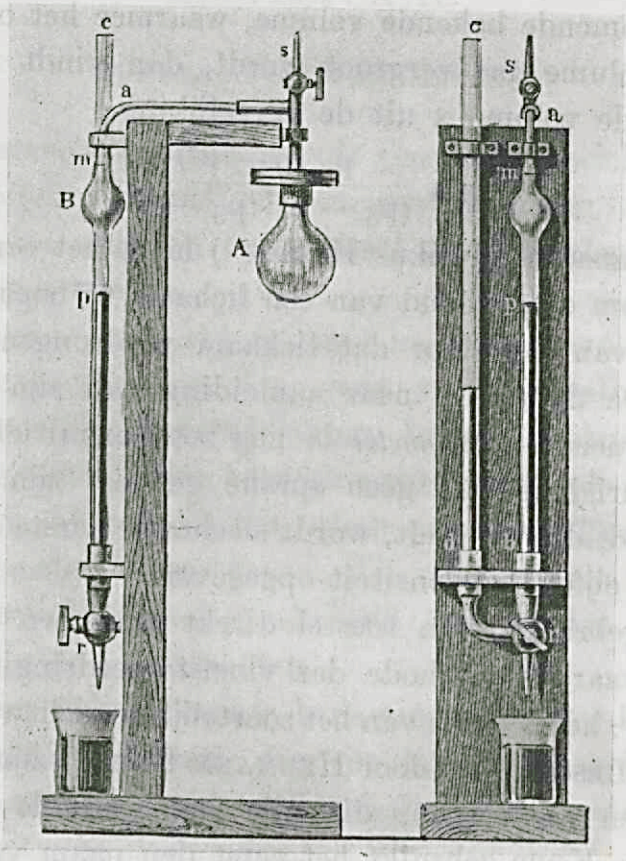

Fig. 1.

Het bestaat uit twee glazen bollen, A van ± 300 cc., B kleiner van inhoud, die met elkander en met een open kwikmanometer in verbinding staan. (Diameter buis = 14 m.M.). Het volume van A, tot streep m, noemen we V; dat van B tusschen de strepen m en p zij v. Door bijvullen van kwik in het open manometerbeen vult men eerst bol B geheel tot aan streep m met deze vloeistof

(kraan S open). Daarna wordt kraan S gesloten en bol B door de driewegkraan geheel tot aan streep p geledigd.

Is H de luchtdruk en h de lengte, waarover de kwikmeniskus in het open linkerbeen van den manometer lager dan streep p ligt, dan geldt:

$$VH = (V + v)(H - h) \ldots\ldots \quad (1).$$

Gaat men omgekeerd uit van een ledigen bol B (kraan S open), en perst men, na sluiten van S, door bijvullen van kwik in het linkerbeen de kwikmassa in B tot streep m op, dan geldt

$$(V + v)\,H = V\,(H + h_1) \ldots\ldots \quad (2),$$

waarin h_1 de overdruk in het linkerbeen is.

Uit (1) en (2) vallen V en v te berekenen.

Vervolgens wordt A van het toestel geschroefd en gedeeltelijk met de stof van onbekend volume x gevuld. De vergelijkingen, die thans na de vermelde respektievelijke manipulaties gelden, krijgen nu de gedaante:

$$(V - x)\,H = (V + v - x)\,(H - h^1) \ldots\ldots \quad (I)$$
$$(V + v - x)\,H = (V - x)\,(H + h^1{}_1) \ldots\ldots \quad (II)$$

h^1 en $h^1{}_1$ zijn de thans opgetreden drukverschillen. Hieruit resulteeren dus voor x twee waarden.

De nauwkeurigheid der aanwijzingen van Regnault's toestel wordt door talrijke faktoren ongunstig beïnvloed. Voor de latere modellen van volumenometers gelden deze bezwaren vrijwel onveranderd.

In de eerste plaats is het uiterst moeilijk de kwikkolommen volkomen luchtvrij te maken.

Gedurende de metingen ontsnappende luchtbellen maken de nauwkeurigheid natuurlijk tot een fiktie. Daar

verder bij de uitbreiding van het volume lucht over de beide bollen A en B slechts drukverschillen van 10 m.M. kwik of daaromtrent optreden, veroorzaken afleesfouten van 0.1 m.M. al groote verschillen in de waarde van het onbekende volume der stof.

Daar hier absolute drukmetingen noodig zijn, is de juiste bepaling van de lengte der kwikkolommen vereischt, wat zeer moeilijk is. Bij een nauwkeurige bepaling is daarbij het gebruik van een kathetometer onontbeerlijk. Geringe storingen in de stabiliteit van toestel of kathetometer doen evenwel de kwikmenisci in het veld van den kijker heftige schommelingen ondergaan.

Verder is de temperatuur der omgeving van grooten invloed op het eindresultaat. Een juiste kennis dier temperatuur en het nauwkeurig konstant houden ervan is vereischt. Eenige kompensatie van de daarbij optredende fouten, voortvloeiende uit den bouw van het toestel, ontbreekt hier geheel.

Geadsorbeerde waterdamp (of gassen) aan de poeders, die bij vergrooting van het volume vrijkomt (komen), heeft (hebben) natuurlijk ook een storenden invloed. REGNAULT schrijft daarover: „Un certain nombre de substances poreuses jouissent de la propriété de condenser de l'air quand la pression augmente et d'en laisser dégager quand la pression diminue. Il est évident que la méthode de SAY, appliquée à ces matières, donnerait des résultats inexacts. Mais ces substances sont beaucoup moins nombreuses qu'on pourrait le croire. On reconnaîtra d'ailleurs infailliblement dans ma manière d'opérer que cette circonstance se présente; les équations (I) et (II)

ne donneront pas pour x la même valeur, et la pression dans l'appareil changera avec le temps."

Fouten, voortvloeiende uit een onvoldoende sluiting op de bevestigingsplaat van bol A, zijn ook niet zeldzaam.

F. Rüdorff [1]) heeft den vorm van Regnault's apparaat eenigszins gewijzigd. Echter ook hier ontbreekt een nauwkeurige instellingsmethode van het kwik op de strepen m en p. Voor den inhoud van een onderzochten glascylinder vindt hij b.v. de volgende waarden: 6.455 — 6.449 — 6.470 — 6.466 — 6.446 — 6.439 cc., dus een grootste verschil van 0.5 %.

A. Paalzow [2]) wijst op de bezwaren van Rüdorff's methode, speciaal op het insluiten van lucht door het bijgieten van kwik in het open manometerbeen. Daarom verbindt hij beide beenen met een gummislang. Door optrekken of doen zakken van het open been met een mikrometer-schroef kan de kwikmeniskus in het vaste been nu beter op de strepen ingesteld worden.

E. H. von Baumhauer [3]) had deze verandering trouwens al eerder aangebracht. Zijn apparaten zijn verder van niet zeer afwijkende konstruktie. De slijpstukken sluit hij met kwik luchtdicht af.

Door G. J. W. Bremer [4]) is eveneens aan het allen volumenometers ten grondslag liggende principe een andere uitvoering gegeven. Hij zelf beschouwt zijn toestel als vrij nauwkeurig:

---

[1]) Wied. Ann. **6**, 288 (1879).
[2]) Wied. Ann. **13**, 332 (1881); **14**, 176 (1881).
[3]) Arch. néerland. **3**, 385 (1868).
[4]) Rec. trav. chim. **17**, 263 en 405 (1898).

„. . . . .de sorte que la mesure se fait assez exactement. Et sous ce rapport je crois que mon appareil surpasse tous les autres."

Het s.g. van Ag_2O_2 werd er door hem mede bepaald. Hij vond: 7.481 — 7.545 — 7.489 — 7.496.

Naar onzen maatstaf dus een overeenstemming, die alles te wenschen laat.

Ernst Cohen en A. L. Th. Moesveld [1]) konden met dezen volumenometer ook geen bevredigende uitkomsten verkrijgen, zelfs niet na het aanbrengen van een luchtvanger. Zij toetsten de aanwijzingen van het apparaat aan de densiteit van kwik bij 13° C. en vonden daarvoor 13.50, in plaats van 13.56. Zij merken echter op: „Im Vorbeigehen möchten wir die Aufmerksamkeit darauf lenken, dass falls die Genauigkeit des Volumenometers sich im allgemeinen verbessern liesse (was nicht ausgeschlossen scheint), dieses Instrument bei dem Studium der polymorphen Umwandlungen der Stoffe vorzügliche Dienste leisten könnte."

Het toestel van A. Oberbeck [2]) wil een verbetering van Paalzow's apparaat zijn. Het bestaat uit horizontale buizen, waarin het kwik staat. Daardoor wordt evenwel nog een foutenbron ingevoerd: het blijven kleven van den kwikmeniskus aan den glaswand. Zijn toestel lijkt daarom juist niet op nauwkeurigheid berekend. De grootte van het luchtvat A, een der voornaamste konstanten van zijn instrument, werd bepaald door middel van een bekend volume kwarts (20 gram). Hij vond daarvoor: 20.6 —

[1]) Z. physik. Chem. **94**, 471 (1920).
[2]) Wied. Ann. **67**, 209 (1899).

20.3 — 20.8 — 20.6 — 20.9 — 20.9 cc., dus met een grootste verschil van 3 %! De voorbeelden, waaraan hij de bruikbaarheid van zijn toestel demonstreert, zijn allerongelukkigst gekozen uit een oogpunt van reproduceerbaarheid: kurk, kleefwas en $CuSO_4$ — kristallen.

Bij zijn onderzoekingen over de specifieke warmte en het specifiek gewicht van elementen heeft A. WIGAND [1]) op de vele tekortkomingen van den volumenometer van OBERBECK gewezen en eenige verbeteringen erin aangebracht. Een reductie der gevonden volumina op dezelfde temperatuur werd evenwel door hem nagelaten, omdat deze korrektie in verband met de geringe nauwkeurigheid geen zin had.

Even gememoreerd moge ook worden het apparaat van F. W. JONES [2]), welks nauwkeurigheid echter ook niet verder reikt dan eenige eenheden der tweede decimaal.

In twee publikaties heeft L. ZEHNDER [3]) een vorm van volumenometer beschreven, die bevredigende resultaten moet geven. Hij bestaat in hoofdzaak uit een kwikbarometer, in welks luchtledige ruimte de stof, met een bepaalde hoeveelheid lucht, gebracht wordt. De foutenbronnen zijn evenwel zoo talrijk, waardoor zooveel voorzorgen bij het gebruik van het toestel genomen dienen te worden, dat een uitvoeriger beschrijving achterwege moge blijven.

Volgens ZEHNDER is zijn apparaat bruikbaar tusschen het vriespunt en kookpunt van kwik. Een korrektie voor

---

[1]) Ann. Physik (IV) **22**, 64 (1907).
[2]) Chem. News **83**, 100 (1901).
[3]) Ann. Physik (IV) **10**, 40 (1903) en (IV) **15**, 328 (1904).

den dampdruk van het kwik bij de hooge temperatuur wordt echter niet aangetroffen, terwijl de inwerking van den kwikdamp op de onderzochte stoffen natuurlijk storend moet werken.

Na veel ervaring schijnt deze volumenometer goede resultaten te leveren. Een voorbeeld moge de nauwkeurigheid ervan illustreeren. Voor de densiteit van rhombische zwavel bij 21.4° C. vindt ZEHNDER: 2.090 — 2.096 — 2.087 — 2.089 — 2.100 — 2.087. Het s.g. van monokline zwavel is volgens hem bij 103° C. 1.915 — 1.910 — 1.915 — 1.921 — 1.915 — 1.912.

A. LO SURDO [1]) heeft een differentiaal-volumenometer ontworpen, welks aanwijzingen minder dan die der andere apparaten afhankelijk moeten zijn van temperatuurveranderingen gedurende de metingen en waarbij absolute drukken of niveauverschillen niet bepaald behoeven te worden. Volgens hem kan de nauwkeurigheid 0.1 % bedragen. De ervaringen van J. JOHNSTON en L. H. ADAMS[2]) met dit toestel zijn evenwel minder gunstig, dan men zou verwachten.

Het nieuwste type volumenometer is afkomstig van F. A. HENGLEIN en R. ROTH [3]). Zij hebben dat gekonstrueerd teneinde het specifiek gewicht te bepalen der aardalkaliseleniden, welke stoffen geen vloeistoffen verdragen en aan de lucht zeer onbestendig zijn, weshalve als gas waterstof gekozen moest worden. Het principe van hun toestel is gelijk aan dat der reeds beschreven instrumenten.

---

[1]) Il Nuovo Cimento (5) **12**, 41 (1906).
[2]) Z. anorg. allgem. Chem. **76**, 274 (1912).
[3]) Z. anorg. allgem. Chem. **126**, 227 (1922).

Aangezien HENGLEIN en ROTH met zeer kleine volumina stof werken (0.5 cc. gemiddeld), wordt de relatieve fout vrij groot, zooals uit het volgende staatje voor de dichtheid $d_{4^\circ}^{13^\circ}$ van NaCl en KJ blijkt:

NaCl: 2.15 — 2.17 — 2.14 — 2.15 — 2.17.
KJ: 3.14 — 3.08 — 3.14 — 3.09.

De absolute fout in de aflezing der volumina bedraagt $\pm$ 0.004 cc., vrijwel evenveel als bij den door ons gebruikten gasdilatometer van SMITH, zooals later blijken zal. Doordat wij evenwel 10 à 20 cc. stof konden nemen, was de relatieve onzekerheid bij ons dus 20 à 40 maal kleiner.

In een tweede publikatie voert HENGLEIN [1]) de nauwkeurigheid van zijn toestel tot 0.1 % op. Het apparaat is nu ook voor metingen bij verschillende temperaturen geschikt gemaakt. In de berekening doet nu de formule van BOYLE—GAY-LUSSAC in plaats van de eenvoudige wet van BOYLE haar intrede. Temperatuur en druk moeten evenwel zeer nauwkeurig bekend zijn, omdat ze expliciet in de formule voorkomen, en niet als een kleine korrektiefaktor, zooals bij SMITH's toestel.

De gasdilatometer van P. N. DEGENS [2]) geeft slechts kwalitatieve resultaten en is voor nauwkeurig werk ongeschikt.

Het overzicht der volumenometrie moest in mineur klinken: een geheel voldoenden vorm van volumenometer bezaten wij nog niet. Aan dit gebrek komt de differentiaal-gasdilatometer van SMITH te gemoet.

---

[1]) Z. physik. Chem. **115**, 91 (1925).
[2]) Z. anorg. allgem. Chem. **63**, 207 (1909).

Zooals blijken zal, bezit dit toestel geen der opgesomde nadeelen van de oudere instrumenten.

Het is evenwel geen volumenometer in den strengen zin des woords; onafhankelijk van andere methoden kan het specifiek gewicht er niet mee bepaald worden. Men kan er volume*veranderingen* mee meten, onverschillig of die veroorzaakt worden door uitzetting als gevolg van temperatuurverhooging, door verandering van aggregatietoestand of door polymorphe omzettingen.

Bij het gebruik van SMITH's toestel dient dus een bepaling van de begindichtheid langs anderen weg aan de metingen vooraf te gaan of er op te volgen, om absolutewaarden voor het volume te verkrijgen. [1])

[1]) Een overzicht van den ontwikkelingsgang van de methode der dichtheidsbepaling door middel van vloeistofverdringing kan men vinden in de dissertatie van H. A. NABER: „De Stereometer" (Amsterdam, zonder jaartal).

HOOFDSTUK III.

De differentiaal-Gasdilatometer van C. J. Smith.

A. *Inleiding.*

In zijn Amerikaansche voordrachten heeft Ernst Cohen [1]) de wenschelijkheid uitgesproken een volumenometer te konstrueeren, die ook bij hooge temperaturen een nauwkeurige bepaling van het specifiek volume van vaste stoffen veroorloofde.

Proeven over de metastabiliteit van cadmiumjodide [2]) beschrijvende, zegt hij: "We have actually employed such a method in the case of CdJ_2, making use of the Regnault volumenometer, which is described in most textbooks on physics. Unfortunately the various forms of this apparatus yield rather unsatisfactory results. Since a volumenometer which would allow the accurate determination of densities even at high temperatures, is to be considered an important desideratum in this field of research, I have called this point to your attention."

Het toestel, dat C. J. Smith [3]) in zijn kort daarop verschenen beknopte verhandeling "A new differential dilatometer for the determination of volume changes during

[1]) Physico-chemical Metamorphosis and some Problems in Piezo-Chemistry, New-York 1926; Physikalisch-chemische Metamorphose und einige piezochemische Probleme, Leipzig 1927.

[2]) Z. physik. Chem. **94**, 471 (1920).

[3]) Proc. Roy. Soc. London. A. **115**, 554 (1927).

solidification" beschreven heeft, scheen juist aan dezen wensch te voldoen.

Immers, ook hier waren de onderzochte stoffen (alliages en zuivere metalen) slechts in aanraking met een gas (stikstof), waardoor alvast de onzekere faktor van den invloed van vloeistoffen op de omzettingssnelheid van metastabiele modifikaties uitgeschakeld werd.

Bovendien leken de temperatuurgrenzen, waarbinnen het toestel gebruikt kon worden, in principe onbeperkt, zoodat ook de studie der allotropie bij hooge temperaturen kwantitatief kon worden aangepakt, wat bij het gebruik van vloeistoffen vaak op onoverkomelijke bezwaren stuit.

Niet alleen stellen de kooktemperaturen der vloeistoffen daarbij een grens, maar de meeste vloeistoffen met een hoog kookpunt vertoonen een variatie in haar dichtheid bij gegeven temperatuur, die een onbekende funktie is van den tijd, gedurende welken die temperatuur is gehandhaafd, dus afhankelijk van de thermische voorgeschiedenis dier vloeistoffen is.

Het is hier de plaats mijn dank uit te spreken aan Dr. SMITH voor de bereidwilligheid, waarmede hij mij nog eenige nadere inlichtingen over zijn toestel heeft willen verstrekken.

B. *Beschrijving en Theorie van het Toestel.*

De grondgedachte, waarop de bouw van het apparaat berust, treft men reeds eerder aan bij den "compensated constant-pressure air thermometer" van H. L. CALLENDAR[1]).

[1]) Proc. Roy. Soc. London, A. **50**, 247 (1891).

N. EUMORFOPOULOS [1]) heeft met dat instrument het kookpunt van zwavel bepaald, kon evenwel niet tot bevredigende resultaten geraken in verband met onzekerheden in de uitzetting van het gebruikte glas.

De differentiaal-gasdilatometer van SMITH is van veel eenvoudiger konstruktie, dan het toestel, welks principe [2]) den stoot tot zijn bouw gegeven heeft.

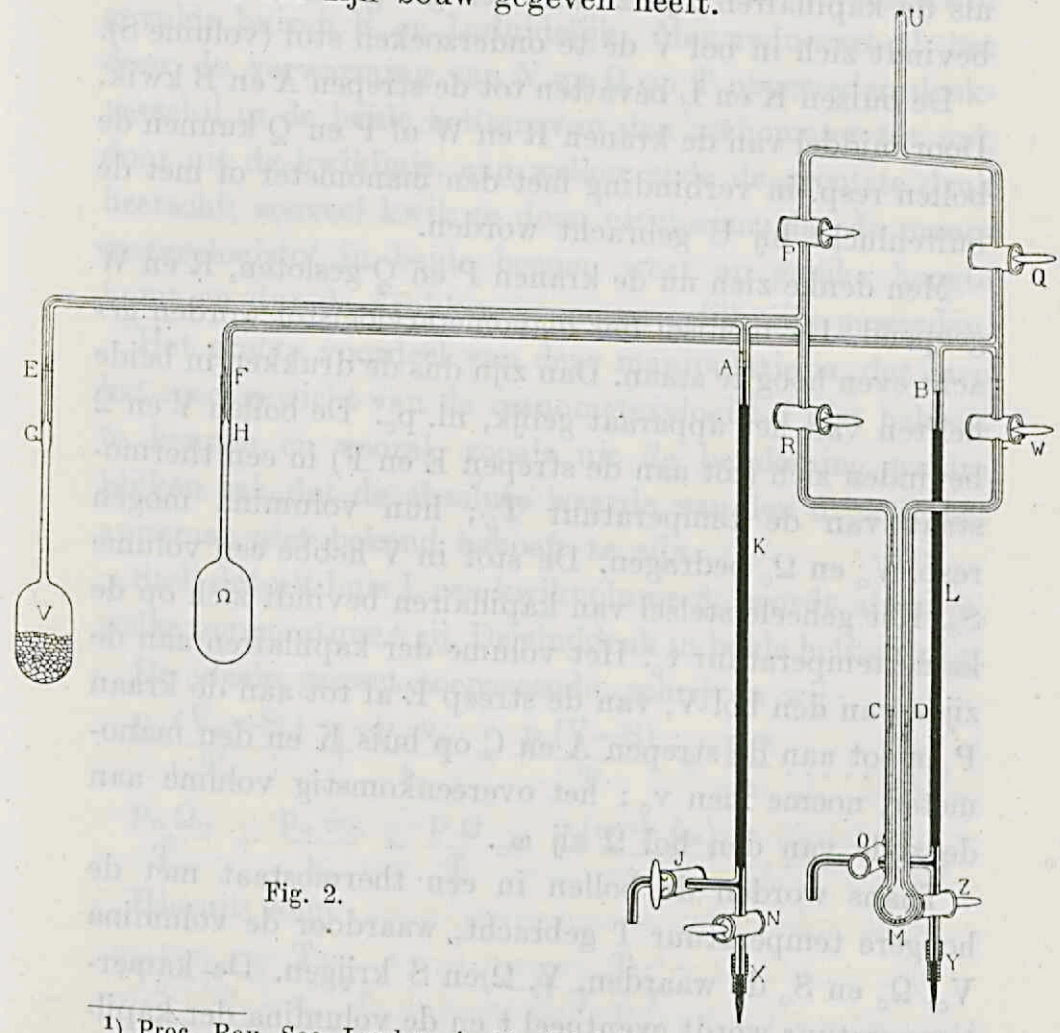

Fig. 2.

[1]) Proc. Roy. Soc. London, A. **81**, 339 (1908).
[2]) Volgens partikuliere mededeeling van DR. SMITH.

In zijn definitieven vorm (zie Fig. 2) bestaat de gasdilatometer allereerst uit twee glazen bollen V en Ω. Door middel van een stelsel van kapillairen staan deze bollen in verbinding met een differentiaal-manometer M. Beide bollen kunnen op elke gewenschte temperatuur gebracht worden, door ze in een geschikten thermostaat te dompelen. Evenals de kapillairen zijn ze met een gas gevuld. Bovendien bevindt zich in bol V de te onderzoeken stof (volume S).

De buizen K en L bevatten tot de strepen A en B kwik. Door middel van de kranen R en W of P en Q kunnen de bollen resp. in verbinding met den manometer of met de buitenlucht bij U gebracht worden.

Men denke zich nu de kranen P en Q gesloten, R en W geopend. De menisci der manometervloeistof worden geacht even hoog te staan. Dan zijn dus de drukken in beide helften van het apparaat gelijk, nl. p_o. De bollen V en Ω bevinden zich (tot aan de strepen E en F) in een thermostaat van de temperatuur T_o; hun volumina mogen resp. V_o en Ω_o bedragen. De stof in V hebbe een volume S_o. Het geheele stelsel van kapillairen bevindt zich op de kamertemperatuur t_o. Het volume der kapillairen aan de zijde van den bol V, van de streep E af tot aan de kraan P en tot aan de strepen A en C op buis K en den manometer, noeme men v_o; het overeenkomstig volume aan de zijde van den bol Ω zij ω_o.

Thans worden de bollen in een thermostaat met de hoogere temperatuur T gebracht, waardoor de volumina V_o, Ω_o en S_o de waarden, V, Ω en S krijgen. De kamertemperatuur wordt eventueel t en de volumina der kapillairen worden v en ω.

De druk p_o verandert natuurlijk ook en wel verschillend in de beide helften van het toestel : hij zij thans p_v aan de zijde van bol V, p_ω aan den anderen kant. Er is dus een drukverschil ontstaan en dit manifesteert zich in een hoogteverschil der vloeistofoppervlakken in den manometer.

De eenvoudigheid van het apparaat treedt nu voor den dag en tevens wordt de bestaansreden van de met kwik gevulde buizen K en L duidelijk. Men reduceert nl. het door de verwarming van V en Ω op T opgetreden drukverschil in de beide helften van den manometer tot nul, door uit de kwikbuis, aan welker zijde de grootste druk heerscht, zooveel kwik te doen uitvloeien, dat de manometervloeistof in beide beenen weer op gelijke hoogte komt en dus de drukken eveneens gelijk zijn geworden.

Het groote voordeel van deze manipulatie is, dat men het spec. gewicht van de manometervloeistof niet behoeft te kennen en vooral, zooals uit de berekening weldra blijken zal, dat de absolute waarde van den druk in het apparaat niet bekend behoeft te zijn.

Stel, dat uit buis L een kwikvolume δ_ω wordt afgetapt, welks temperatuur t zij. De einddruk in beide helften zij p.

De ideale gaswet toepassende, schrijven wij :

$$\frac{p_o (V_o - S_o)}{T_o} + \frac{p_o v_o}{t_o} = \frac{p (V - S)}{T} + \frac{p v}{t} \quad \ldots\ldots (1)$$

$$\frac{p_o \Omega_o}{T_o} + \frac{p_o \omega_o}{t_o} = \frac{p \Omega}{T} + \frac{p (\omega + \delta_\omega)}{t} \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

Hieruit volgt :

$$\frac{V_o - S_o + \frac{T_o}{t_o} v_o}{\Omega_o + \frac{T_o}{t_o} \omega_o} = \frac{V - S + \frac{T}{t} v}{\Omega + \frac{T}{t} (\omega + \delta_\omega)} \quad \ldots\ldots\ldots (3)$$

Behalve S, het gezochte volume der stof bij T°, komen in deze laatste vergelijking slechts bekende grootheden voor: de volumina der bollen en kapillairen bij de absolute temperaturen T_o en T en die temperaturen zelf. Het beginvolume S_o van de stof, bij de uitgangs-temperatuur T_o, moet dus reeds bekend zijn, b.v. pyknometrisch worden bepaald. Kent men dit, dan kan dus het volume S bij elke andere temperatuur direkt bepaald worden door de bollen V en Ω in een thermostaat van die temperatuur te dompelen en de uitgevloeide hoeveelheid kwik te wegen, die noodig was om de vloeistof in beide beenen van den manometer weder op gelijke hoogte te brengen.

In principe kunnen op deze wijze dichtheidsbepalingen bij alle temperaturen snel uitgevoerd worden.

C. *De Toepassingen van het Apparaat bij allotrope Omzettingen.*

Over de toepassingen van den dilatometer valt het volgende op te merken:

Volumeveranderingen bij konstante temperatuur van het objekt in bol V, b.v. enantiotrope omzettingen boven of beneden een overgangspunt, weerspiegelen zich direkt in een beweging van de manometervloeistof en kunnen kwantitatief bepaald worden. Daartoe maakt men door aftappen van kwik uit het been, liggende aan die zijde, waar de hoogste druk heerscht, de niveaus van den vloeistofmanometer weder gelijk.

Ook monotrope volumeveranderingen kunnen nauwkeurig met ons toestel gemeten worden.

Men zal wellicht aanvoeren, dat wij juist in het eerste

hoofdstuk gewezen hebben op een eventueele verschuiving van een metastabiel evenwicht door een vloeistof bij gebruik van een pyknometer, terwijl we om de aanvangsdichtheid der te onderzoeken stof te kunnen bepalen, juist zulk een apparaat noodig hebben.

Intusschen is dit een denkbeeldig bezwaar, want wij kunnen het metastabiele mengsel (eventueel de zuivere metastabiele phase) direkt in den gasdilatometer brengen, de volumeverandering bij overgang in de stabiele modifikatie meten en daarna zonder eenig gevaar de dichtheid van den laatstgenoemden vorm pyknometrisch vaststellen. De densiteit van den metastabielen vorm kan dan dus ook in absolute maat verkregen worden.

De geschetste methode lijkt in haar toepassing slechts begrensd door het vinden van geschikte thermostaatvloeistoffen en van materiaal, waaruit de bollen V en Ω vervaardigd kunnen zijn.

Het is hier tevens de plaats op verschillende andere voordeelen van dezen dilatometer te wijzen.

In 't algemeen zijn de resultaten, met het toestel verkregen, veel minder afhankelijk van een juiste kennis der temperatuur van bollen en kapillairen dan die der oudere apparaten, hetgeen aan zijn zelf-kompenseerend karakter te danken is.

De volumenometer van HENGLEIN b.v., om den besten te noemen, vereischt een veel juister kennis der temperatuur en een veel nauwkeuriger konstant houden daarvan dan ons toestel.

Bij alle oudere volumenometers moet men steeds een nauwkeurige meting van de juiste lengte eener lange

kwikkolom uitvoeren, wat tot de moeilijkste experimenteele eischen behoort.

Voegt men hierbij nog het blijven kleven van het kwik aan den wand, dus van den grooten invloed van geringe verontreinigingen van den glaswand op den stand van den kwikmeniskus, dan springt wel direkt het tweede voordeel van ons toestel in het oog, waar absolute drukmetingen niet noodig zijn.

Aangezien de stoffen in den volumenometer zich in volkomen drogen toestand moeten bevinden, was de vrees gerechtvaardigd, dat in de polymorphe omzettingen aanzienlijke vertragingen zouden optreden. Zelfs bij aanwezigheid van vloeistoffen, die volgens de ervaring vaak versnellend op het bereiken van het evenwicht werken, kunnen deze vertragingen soms zeer hardnekkig zijn.

In vrijwel alle gevallen is echter gebleken, dat de hooge temperatuur de omzettingssnelheden dusdanig vergroot, dat de overgangspunten toch nog vrij nauwkeurig bepaald kunnen worden. Daardoor is het dan mogelijk gebleken, de meeste overgangstemperaturen binnen een paar graden in te sluiten, hoewel het niet in de eerste plaats om de nauwkeurige vastlegging dezer punten te doen was, maar van de daarbij optredende dichtheidsveranderingen.

D. *Praktische Gegevens en Opmerkingen.*

Het toestel werd uit „Jenaer Geräteglas" vervaardigd en op een geschikt houten statief gemonteerd. De bollen V en Ω hadden een inhoud van ± 50 cc. De lengte der buizen K en L bedroeg 30 c.M., die van de manometerbuizen 20 c.M. Het door de kapillairen gevormde raam mat

15 c.M. in het vierkant, terwijl de lengte der horizontale kapillairen, die de bollen met het glazen raam verbonden, ruim 60 c.M. bedroeg.

Het aanvangsvolume S_o der stof werd, naar gelang van de te verwachten dichtheidsverandering bij temperatuurverhooging of omzetting, gevarieerd tusschen $\pm$ 5 cc. en $\pm$ 30 cc.

De diameter van de kapillairen bedroeg 1 m.M., die van de kwikbuizen K en L 3 m.M. Daardoor kon in totaal uit elke buis $\pm$ 1.5 cc. kwik worden afgetapt, wat dus ongeveer met een even zoo groote volumeverandering van S_o overeenkomt. Zie vergelijking (3) van blz. 21.

De manometerbuis had een diameter van 2 m.M. De volumina v en ω der verbindingskapillairen waren $\pm$ 1.5 cc. Hoe kleiner deze volumina gemaakt kunnen worden, des te nauwkeuriger wordt de uitkomst voor S, omdat het in aanmerking nemen van de temperatuur bij zeer kleine waarden van v en ω meer en meer het karakter van een kleinen korrektiefaktor krijgt, zooals uit vergelijking (3) blijkt. Op de bepaling dezer volumina komen wij spoedig terug.

Het is van belang stil te staan bij de nauwkeurigheid, waarmee de „kamertemperatuur" t bekend moet zijn en bij de vraag, waar de grenzen E en F te trekken zijn tusschen V en v, Ω en ω, m. a. w. op welke punten van den toestel mag men aannemen, dat de temperatuur T van den thermostaat, die zeer hoog kan zijn, plaats maakt voor die van de kamer.

Deze temperatuur t der kapillairen dient vrij nauwkeurig bekend te zijn. In het voorbeeld, dat SMITH op pag.

566 van zijn verhandeling geeft, heeft een verkeerde schatting van 1° C. een invloed van 0.008 cc. op het eindresultaat voor S. Bij ons was de verhouding steeds gunstiger, b.v. slechts 0.002 cc.

Aangezien er een temperatuurverval is van den thermostaat, die b.v. op 200° C. ingesteld is, naar den manometertoe, zou men feitelijk in de vergelijkingen (1) en (2) in plaats van $\frac{p\,v}{t}$ en $\frac{p\,\omega}{t}$ moeten schrijven $p\int\frac{dv}{t}$ en $p\int\frac{d\omega}{t}$. Praktisch is het intusschen voldoende drie thermometers langs de kapillairen te plaatsen en het gemiddelde van de door deze aangegeven temperaturen als t uit vergelijking (3) aan te nemen. Zelden wezen deze thermometers meer dan eenige graden onderling verschil aan. De temperatuur van het afgetapte kwik werd ook als t aangenomen. Wel is het eisch, dat beide kapillairen zich op *dezelfde* temperatuur bevinden. Teneinde uitwendige stralingsinvloeden te vermijden, werd om het heele stelsel van kapillairen een kastje van triplex hout gebouwd, van binnen met watten bekleed. Zoo was het ook mogelijk de temperatuur t lang konstant te houden gedurende een meting, b.v. twee uur. Tusschen thermostaat en kastje plaatsten wij een dikke eternietplaat.

De grens tusschen V en v, Ω en ω kan op de kapillairen ietwat willekeurig aangenomen worden. Wij kozen het scheidingsvlak, de strepen E en F dus, ongeveer 2 c.M. boven het vloeistofniveau van den thermostaat. De invloed van een andere grenskeuze blijft ver beneden de proeffouten, wat aan de volgende redenen te danken is:

a) de absolute verandering daarbij is gering;
b) het verschil komt aan beide zijden van het toestel voor en is zonder invloed op het eindresultaat.

Eenige moeilijkheid gaf in het begin het vullen van den bol V met de gewenschte stof. Het volume V toch moet bekend zijn; daarna moet het zout door de nauwe kapillair worden gebracht, waarna de bol aan het toestel geblazen wordt. SMITH giet zijn gesmolten metalen door de 1 m.M. wijde kapillair in den bol V. Met zouten, welker smeltpunt meestal hoog ligt, is deze handelwijze moeilijk uitvoerbaar. De eenige oplossing is de zouten fijn te poederen en den kapillairen hals der bollen iets wijder te nemen (3 m.M.).

Brengt men de zouten als oplossing in V en dampt deze daarna in vakuo in, dan weet men niet, welke modifikaties zullen uitkristalliseeren, dus men kent S_o dan niet. En dit beginvolume moet juist bekend zijn. HENGLEIN kon wel oplossingen in zijn toestel brengen, daar dit een volumenometer was, dus ook het beginvolume ermee bepaald kan worden; ons instrument is een dilatometer, geeft dus volume*veranderingen* aan.

De fout in de volumina, gemaakt door het aanblazen van V en Ω aan de 1 m.M. wijde kapillairen bij G en H, kan om de boven reeds aangegeven redenen *a*) en *b*) verwaarloosd worden. Zelfs een enorme fout van b.v. 0.1 cc. aan de zijde van bol V, zooals die bij het aanblazen van V aan den toestel wel nooit voorkomt, geeft een waarde voor S, die slechts 0.002 cc. verschilt van de ware, zooals een getallenvoorbeeld van vergelijking (3) leert. Aan den kant van Ω is dit verschil slechts 0.001 cc. Deze af-

wijkingen vallen binnen de proeffouten, die eenige duizendste cc. bedragen.

De uitzetting van het kwik in de buizen K en L, alsmede die van de manometervloeistof door temperatuurstijging, vermindert de volumina v en ω. De zelfkompensatie van het toestel maakt, dat ook deze afwijkingen verwaarloosd mogen worden. Verder is het geoorloofd voor de waarden v en ω bij de temperatuur t in verg. (3) de beginwaarden v_o en ω_o te zetten, daar dit verschil ook weer te klein is om invloed te kunnen hebben.

Als manometervloeistof werd in plaats van paraffineolie (SMITH), die zeer dikvloeibaar is, dekaline gekozen. Deze bezit ook een dampdruk, dien men verwaarloozen kan en is bovendien veel beweeglijker, geeft dus minder last met naloopen langs den wand van den manometer. De dekaline was van P_2O_5 gedestilleerd; het kookpunt was 192° C.

Hoewel de druk in den dilatometer niet bekend behoeft te zijn, mag hij toch nooit kleiner dan 1 atm. wezen, omdat men anders kwik uit de buizen K en L niet kan doen uitvloeien.

Daar goed sluiten der kranen hoofdvereischte is, werd Ramsayvet als smeermiddel gebruikt. Ofschoon dit een zeer kleverige taaie massa is, blijven de kranen toch goed beweeglijk. Bovendien werden de kraanlichamen met dun touw stevig vastgebonden. Stalen veertjes zijn overbodig.

Onder aan de buizen K en L werden bij X en Y met een slangetje (glas tegen glas) fijne kapillairtjes bevestigd, om de kwikdruppels zoo klein mogelijk te maken. De gemid-

delde grootte der druppels bedroeg ± 0.003 cc. Het kwik werd in de buizen opgezogen door de kranen J en O.

E. *Diskussie der Fouten.*

Omtrent de faktoren, die invloed oefenen op de nauwkeurigheid van den gasdilatometer, kunnen wij het volgende opmerken:

Tot de systematische fouten kan men alle oorzaken rekenen (buiten de temperatuur), die de spanning in bol V beïnvloeden, zonder dat zij aan een verandering van volume van het onderzochte objekt kunnen worden toegeschreven.

In de eerste plaats moet hiertoe de adsorptie van waterdamp en gassen aan de onderzochte stof gerekend worden. Bij al onze proeven hebben we inderdaad den grooten invloed van geadsorbeerd water ondervonden. Bij verhooging van temperatuur nl. wordt de bij lager temperatuur geadsorbeerde damp afgegeven en dus de spanning in bol V verhoogd, waardoor het zoutvolume schijnbaar toegenomen is en dus de dichtheid te laag gevonden wordt. Steeds moeten dus bizondere voorzorgen worden genomen om deze ernstige fout te vermijden.

Wat betreft de adsorptie der gassen, waarmee men den toestel vult (lucht of stikstof), aan de fijn verdeelde zouten of metalen, inderdaad is aangetoond, dat deze bestaat en dat het volume gas, dat door verhitting vrij kan komen, aanzienlijk is. Echter is dit slechts het geval bij uiterst lage drukken en groote temperatuurverschillen, zooals in de proeven van I. LANGMUIR [1]) over gasadsorptie aan glas en glimmer, waarbij met drukken kleiner dan 0.01

[1]) J. Am. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918).

c.M. kwik gewerkt werd, dus in het hooge vakuum. Bij ons drukgebied (1—2 atmosfeeren), kan die gasafgifte evenwel volkomen verwaarloosd worden. De juistheid van de temperatuur, afgeleid uit metingen met den standaard-gasthermometer, zou immers ook volkomen fiktief zijn, als de genoemde adsorptie ook maar eenigszins een rol speelde.

IWASE [1]) heeft experimenteel bewezen, dat de adsorptie van stikstof aan tin, welk metaal wij ook onderzocht hebben, uiterst gering is.

Intusschen leek het ons noodzakelijk, in verband met den grooten invloed van een merkbare gasadsorptie op de juistheid van de aanwijzingen van den gasdilatometer, zelf ook een onderzoek in te stellen naar de grootte dier adsorptie.

De daartoe uitgevoerde proeven vindt men in Hoofdstuk VI beschreven, waar tevens een uitvoeriger theoretische uiteenzetting van de kwestie gegeven is.

Tot een bron van systematische fouten behoort verder de omstandigheid, dat verschillende zouten (wij noemen b.v. het merkurijodide) reeds merkbare dampspanningen hebben in het door ons onderzochte temperatuurtrajekt.

Verder kunnen de dissociatie- of ontledingsspanningen van enkele zouten tot geheel verkeerde konklusies omtrent het volume S leiden, indien men er niet op verdacht is. Tenslotte is het duidelijk, dat ook afwijkingen, die ontstaan door het reageeren van het in den gasdilatometer aanwezige gas met de onderzochte stof tot deze kategorie van fouten gerekend moet worden.

Heeft men eenmaal door de ervaring deze systema-

[1]) Science Repts. Tôhoku Imp. Univ. **15**, 531 (1926).

tische fouten leeren kennen, dan is het niet moeilijk ze in het vervolg te vermijden. Men behoedt zich daardoor tegen het trekken van geheel verkeerde konklusies, want deze fouten kunnen enorm zijn.

De methoden, volgens welke deze storingen zich geheel laten opheffen, zullen wij bij de speciale voorbeelden bespreken, omdat zich daar tevens logisch de gedachtengang laat aangeven, volgens welken tot het bestaan dier storingen besloten moest worden.

Vergelijking (3) van pag. 21, waaruit het volume S der vaste stof bij een bepaalde temperatuur berekend wordt, is afgeleid uit de wetten voor de ideale gassen. SMITH gebruikt voor het vullen van zijn toestel stikstof, omdat de door hem onderzochte metalen bij hooge temperaturen anders oxydeerden. Voor ons is echter, voor de meeste anorganische zouten althans, het gebruik van lucht geen bezwaar, bovendien een groot gemak. Gaat men uit van een begindruk van 1 atmosfeer, dan zal de maximaal optredende druk in het toestel twee atmosfeeren bedragen (als de temperatuur van 0° C. tot 273° C. opgevoerd wordt). Nu vertoont lucht van atmosferischen druk reeds een afwijking van de wet van BOYLE. De vraag is dus, of de grootte dezer afwijkingen een afzonderlijke korrektie noodzakelijk maakt, of dat ze binnen de grenzen der proeffouten valt en dus verwaarloosd mag worden.

Volgens de nauwkeurige metingen met den gasthermometer van CHAPPUIS [1]), HOLBORN en SCHULZE [2]) heeft de

[1]) Naar metingen in de jaren 1887—1914.
[2]) Ann. Physik (4) **47**, 1089 (1915).

spanningskoëfficiënt $\beta_{0,t}$ d. i. de waarde van breuk $\frac{p-p_o}{p_o t}$ bij konstant volume v_o tusschen o° en t°, voor een aanvangsdruk p_o van 1 M. kwik, voor lucht de waarde:

$\beta_{0,100}$	0.0036744	CHAPPUIS (1914).
$\beta_{0,50}$	0.003675	HOLBORN en SCHULZE (1915).
$\beta_{0,100}$	0.003675	
$\beta_{0,150}$	0.003674	
$\beta_{0,200}$	0.003674	

In een gewone breuk geschreven is $\beta = \frac{1}{272.15}$. Voor lucht als normaalgas gerekend, ligt het absolute nulpunt in ons drukgebied dus bij —272°.15, in plaats van bij —273°.10. Een eenvoudige berekening leert, dat deze korrektie voor de absolute temperaturen T_o, t_o, T en t uit vergelijking (3) een zoo geringe waarde krijgt, dat zij mag worden verwaarloosd.

Toevallige fouten kunnen gemaakt worden in de aflezing van den manometerstand. Een afleesfout van 0.1 m.M. heeft hier ongeveer een volumeverschil van 0.001 cc. in S tengevolge.

Ook door een verkeerde schatting van de temperatuur t der kapillairen kunnen fouten optreden (zie pag. 26 voor de grootte daarvan).

Indien men er echter in slaagt het volume lucht in de bollen V en Ω ten naastebij even groot te maken, vervalt de invloed van deze laatste fouten geheel, gelijk uit verg. (3) van pag. 21 blijkt. Men zou dit kunnen bereiken door een geschikte keuze van de grootte der bollen, of door Ω

gedeeltelijk te vullen met glazen staafjes, vervaardigd van dezelfde glassoort als deze.

In de ijking der volumina treden ook onzekerheden van eenige duizendsten cc. op. De korrekties, tot welke het aansmelten der bollen aanleiding geeft (zij mogen verwaarloosd worden), alsmede die, welke theoretisch zouden moeten worden aangebracht in verband met de volumeverandering van het kwik en de dekaline ten gevolge van kleine temperatuurveranderingen, zijn reeds onder D behandeld. Alles tezamen genomen, kunnen we voorspellen, en bij onze metingen is het steeds gebleken, dat de reproduceerbaarheid van de waarde voor het volume S niet buiten 0.005 cc. zal vallen. Op een gemiddeld volume van 10 cc. is dit 0.05 %.

Daar echter voor het vaststellen van S_o, het aanvangsvolume, een pyknometrische bepaling noodig is, waarbij ten hoogste een nauwkeurigheid van 0.1 % bereikt wordt, kan de nauwkeurigheid, waarmee ons toestel de densiteiten bij andere temperaturen levert, daar dus niet boven uit gaan.

F. *Het IJken van den Dilatometer.*

Behalve de beginvolumina V_o, Ω_o, v_o en ω_o, is voor de berekening van S ook kennis van de waarden V en Ω, de inhouden der glazen bollen bij de temperatuur T, vereischt. Derhalve is het noodzakelijk den uitzettingskoëfficiënt van de gebruikte glassoort vast te leggen.

Al deze bepalingen geschiedden door uitwegen met kwik, dat twee maal in vakuo gedestilleerd was. De inhouden van V en Ω werden bepaald door weging op een groote

balans, die bij een belasting van 1 K.G. op 5—10 mgr. nauwkeurig aanwees. Aangezien de gewogen massa's kwik ongeveer 700 gr. bedroegen, is deze nauwkeurigheid meer dan voldoende. Voor alle andere wegingen werd een balans van BUNGE gebruikt (nauwkeurigheid 0.1 mgr.).

Onze gewichten waren geijkt volgens de methode van KOHLRAUSCH [1]).

Als uitgangstemperatuur werd 30°.00 C. gekozen. De temperatuur werd eerst nauwkeurig bepaald met een normaalthermometer, gekontroleerd door de Physikalisch Technische Reichsanstalt te Charlottenburg—Berlin. Zij werd daarna verder afgelezen met behulp van een in 0°.01 verdeelden BECKMANN-thermometer, waarvan de stand met den normaalthermometer vergeleken was. Het nulpunt van dezen laatste werd door ons gekontroleerd; het bleek eenigszins verschoven te zijn.

Voor de temperaturen beneden 90° C. gebruikten wij een waterthermostaat, die met een wollen deken omkleed was. De temperatuur werd geregeld door middel van een tetrachlooraethaan-regulator van ± 400 cc. inhoud. Het was ons mogelijk de temperatuurschommelingen binnen 0°.01 C. te beperken.

Voor de temperaturen boven 90° C. maakten wij gebruik van een koperen oliethermostaat met twee wanden (afstand 3 c.M.) waartusschen zich lucht bevond. De buitenste wand was met dik asbestpapier omkleed. Een met kwik gevulde regulator, waarvan de konstruktie uit Fig. 3 blijkt, en welks reservoir een inhoud van ± 200 cc. had, stelde

[1]) Lehrbuch der prakt. Physik. 11te Aufl. Leipzig 1910, pag. 62.

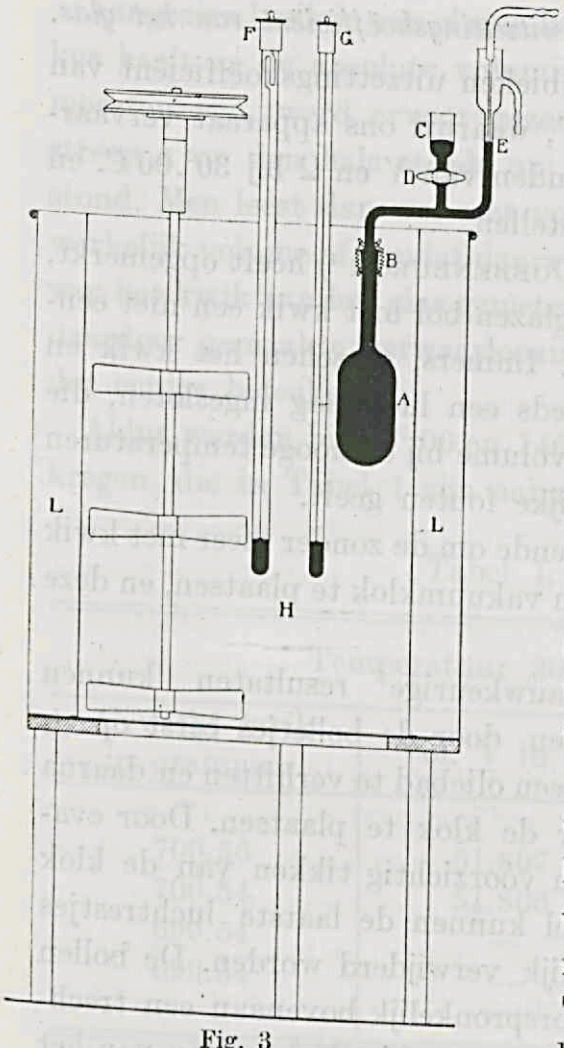

Fig. 3

ons in staat de temperatuur van dezen toestel binnen 0°.10 C. konstant te houden.

De temperatuurschommelingen gedurende den duur van een meting met den dilatometer, die ongeveer twee uur in beslag neemt, waren veel geringer, maar over geruimen tijd vergeleken, waren de afwijkingen van de gemiddelde temperatuur nooit grooter dan 0°.05 C.

Ten einde de hooge temperaturen te handhaven, werd onder den thermostaat een permanente vlam van een Teclu-brander ontstoken, terwijl een Argandbrander voor de fijnere temperatuurregeling zorgde in kombinatie met den kwikregulator.

Alle gewichtsbepalingen werden op het luchtledig herleid.

Van te voren waren het toestel en de bollen met warm sterk salpeterzuur gereinigd en daarna met alkohol en aether gedroogd.

a) Bepaling van den uitzettingskoëfficiënt van het glas.

We bepaalden den kubieken uitzettingskoëfficiënt van het „Jenaer Geräteglas", waaruit ons apparaat vervaardigd was, door de inhouden van V en Ω bij 30°.00 C. en bij 146°.00 C. vast te stellen.

Reeds W. J. D. VAN DOBBENBURGH [1]) heeft opgemerkt, dat het vullen van een glazen bol met kwik een niet eenvoudige manipulatie is. Immers, tusschen het kwik en den glaswand blijft steeds een luchtlaag ingesloten, die bij de bepaling van het volume bij de hooge temperaturen aanleiding tot aanzienlijke fouten geeft.

Zelfs is het niet voldoende om de zonder meer met kwik gevulde bollen onder een vakuumklok te plaatsen, en deze luchtledig te pompen.

Reproduceerbare, nauwkeurige resultaten kunnen slechts worden verkregen, door de bolletjes eerst op ± 150° C. in een oliebad te verhitten en daarna snel onder de klok te plaatsen. Door evakueeren en voorzichtig tikken van de klok op de tafel kunnen de laatste luchtrestjes voortreffelijk verwijderd worden. De bollen droegen oorspronkelijk bovenaan een trechtertje (zie Fig. 4). Na de bepaling van het volume van V en Ω tot aan de streep a en het vullen met de gewenschte stof, werden deze trechtertjes bij a afgesneden en konden de bolletjes aan de kapillairen van den dilatometer bij G en H van Fig. 2 gesmolten worden.

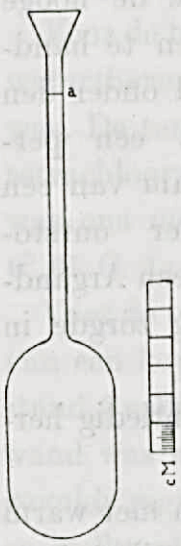

Fig. 4

[1]) Diss. Utrecht, 1928, pag. 51 e.v.

Aangezien kwik in een glazen kapillair een bollen meniskus heeft en de absolute volumina van V en Ω bekend moesten zijn, werd ervoor gezorgd, dat de rondgaande streep a op den hals steeds op 2/3 der meniskushoogte stond. Men leest dan wel niet volkomen nauwkeurig het werkelijk volume af, omdat daarvoor feitelijk de randhoek van het kwik aan het glas gemeten moet worden, maar de daardoor gemaakte verwaarloozingen zijn volstrekt zonder eenige beteekenis.

Aldus werden bij 30°.00 en 146°.00 C. de waarden verkregen, die in Tabel 1 zijn aangegeven.

Tabel 1.

Temperatuur 30°.00 C.

Gewicht kwik in grammen.	Vol. V in cc.	Vol. Ω in cc.
700.56	51.807	—
700.54	51.806	—
699.54	—	51.732
699.54	—	51.732

Temperatuur 146°.00 C.

Gewicht kwik in grammen.	Vol. V in cc.	Vol. Ω in cc.
687.14	51.889	—
686.11	—	51.812

Uit de formule $V_t = V_o (1 + \alpha t)$ berekent men zoo voor $\alpha_{30°.00,\ 146°.00}$:

uit de waarden voor V: 0.0000137

uit de waarden voor Ω: 0.0000134.

De afwijking ligt binnen de proeffouten. In de literatuur vindt men voor den kubieken uitzettingskoëfficiënt van „Jenaer Geräteglas" vermeld 0.0000135. De door ons gevonden waarde stemt daarmede dus geheel overeen.

b) Bepaling van v_o en ω_o.

Voor de bepaling van deze volumina werd eerst kwik in de kapillairen opgezogen tot aan de betreffende kranen en strepen, waarna men dit weer uit het toestel deed loopen, woog en de temperatuur ervan bepaalde. Dit laatste kan betrekkelijk ruw geschieden, één graad C. verschil is geheel zonder invloed.

In het begin was het uiterst moeilijk konstante waarden te verkrijgen. Bij de kraanlichamen blijven nl. gemakkelijk luchtbellen ingesloten. De grootste fouten echter worden teweeggebracht door het blijven hangen van kleine kwikdruppels aan den wand der lange en vertakte kapillairen. Welke onderlinge afwijkingen men daardoor krijgt, bewijzen de volgende cijfers voor het gewicht in grammen van den inhoud aan kwik van een zelfde komplex van kapillairen bij 19° C.:

55.705; 55.535; 55.580; 55.630; 55.620; 55.670.

De grootste variatie bedraagt 0.17 gr. kwik = 0.015 cc.

Slechts door de kapillairen uiterst langzaam te ledigen en de kwikkolom daarbij heen en weer te verschuiven, is het mogelijk het kwik kwantitatief te doen uitvloeien en

overeenstemmende waarden voor den inhoud van hetzelfde buizenstelsel te verkrijgen.

In Tabel 2 vindt men de waarden der volumina v_o en ω_o bij 15° C.

Tabel 2.

Temperatuur 15° C.

Gewicht kwik in grammen.	Vol. v_o in cc.	Vol. ω_o in cc.
22.625	1.669	
22.645		
22.625		
22.645		
22.635		
25.325		1.870
25.345		
25.330		
25.330		

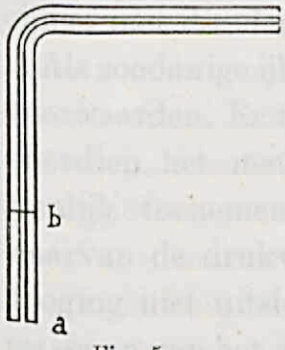

Fig. 5.

Van de gevonden waarden moet evenwel een gedeelte tot V_o resp. Ω_o gerekend worden. Dit is nl. het stuk ab (zie Fig. 5), dat ook nog in den thermostaat gedompeld blijft en zich dus op dezelfde temperatuur als V en Ω bevindt (b is ± 2 c.M. boven het vloeistofniveau aangebracht; zie pag. 26).

De inhoud van $(ab)_v$ bedroeg 0.087 cc. (1.18 gram Hg), van $(ab)_\omega$ 0.114 cc. (1.55 gram Hg), zoodat de waarden van v_o en ω_o zooals die in verg. (3) van pag. 21 ingevuld moeten worden, resp. bedragen:

$$v_o = 1.669 - 0.087 = 1.582 \text{ cc.}$$
$$\omega_o = 1.870 - 0.114 = 1.756 \text{ cc.}$$

HOOFDSTUK IV.

Onderzoek naar de Reproduceerbaarheid en Nauwkeurigheid van de Metingen met den Gasdilatometer.

Gang eener Proef.

Alvorens den gasdilatometer voor zijn eigenlijk doel, het bepalen van volumeveranderingen bij physisch-chemische omzettingen te gebruiken, wilden wij een indruk krijgen van de nauwkeurigheid en de reproduceerbaarheid der waarden, die het apparaat ons voor volumeveranderingen in het *algemeen* levert.

Dit konden wij bereiken door van een stof, welker dichtheid en uitzettingskoëfficiënt nauwkeurig bekend zijn, door middel van ons toestel de volumeverandering bij bekende temperatuurverhooging te meten en de verkregen cijfers met die der literatuur te vergelijken.

Als zoodanige ijkstof voldoet kwik geheel aan de gestelde voorwaarden. Er treedt hier evenwel een komplikatie op, doordien het metaal bij hoogere temperaturen een aanzienlijk toenemende dampspanning bezit, ten gevolge waarvan de drukvergrooting in V door temperatuurverhooging niet uitsluitend aan de uitzetting van de kwikmassa en van het gebruikte gas kan worden toegeschreven.

De druk van den verzadigden kwikdamp bedraagt bij 0° slechts 0.000207 m.M. kwik, bij 60° reeds 0.02648 m.M. en bij 100° is hij 0.2793 m.M. kwik, d. i. ± 4 m.M. dekaline.

Wij konden dit bezwaar evenwel volledig opheffen, door den dampdruk van het kwik in den bol V te kompenseeren door in Ω ook een weinig kwik te brengen.

Bij deze proeven zullen we tevens den gang eener meting uitvoerig beschrijven, zoodat later, bij de proeven met de verschillende stoffen, voor de berekening der resultaten naar dit voorbeeld verwezen kan worden.

In V brachten wij 351.604 gram kwik, in Ω 14.245 gram. Daarna werden de bollen voorzichtig aan de kapillairen gesmolten, waarbij men door een buis met P_2O_5 blies, om te beletten, dat het toestel van binnen vochtig zou worden.

Nu hadden wij bij voorloopige proeven met ammoniumnitraat gekonstateerd, dat de aanwijzingen van den manometer in hooge mate afhankelijk zijn van waterdamp, die aan de stoffen in V geadsorbeerd was en die bij hooger temperatuur weer vrijkomt.

Op pag. 29 hadden wij dezen invloed reeds voorzien. Om dezen storenden faktor geheel uit te schakelen, werden de bollen bij de hoogste temperatuur, die bij de proeven bereikt zou worden (in casu ± 100° C.) geheel ledig gepompt. Dit geschiedde met een elektrisch gedreven Hyvacpomp, waarbij een zonder Mc. LEOD-inrichting niet meer meetbare druk werd bereikt.

Gedurende de aansluiting van deze pomp bij U (Fig. 2 blz. 19) was de manometer door de gesloten kranen R en

W van de rest van het toestel gescheiden. Na een kwartier pompen werd door een buis, met P_2O_5 gevuld, langzaam droge lucht in den dilatometer toegelaten en de geheele bewerking nog eenige malen herhaald.

De ervaring heeft ons geleerd, dat dan het effekt van vrijkomenden waterdamp geheel verdwenen is en volkomen juiste cijfers worden verkregen.

Men plaatste de bollen nu in een thermostaat van 59°.80 C., welke temperatuur dus de uitgangswaarde T_o voorstelt. De kranen P en Q liet men nog een uur openstaan, waarbij de lucht in het toestel door de P_2O_5-buis in verbinding met de buitenlucht stond. Daarna werden P en Q gesloten, terwijl de kranen, die verbinding met den manometer gaven, openstonden.

De dekaline-niveau's in de beide beenen van den manometer waren thans even hoog.

Twee uur later was de stand der menisci nog onveranderd, 21 uur later eveneens. In 't algemeen bleek steeds na 1—1½ uur het temperatuurevenwicht volledig te zijn bereikt, hetgeen zich uitte in het feit, dat de manometerstand geen verandering meer onderging. Bij evenwichtsinstellingen, die langer duren, kan men veilig het bestaan van een storing voorspellen. Wij hebben hiervan bij de proeven met ammoniumnitraat, tin en kwikjodide, waarover later, de bewijzen ondervonden.

De inhoud van V en Ω, de kapillaire stukken ab inkluis, bedroeg:

$V_{30°.00}$ = 53.470 cc. $\Omega_{30°.00}$ = 51.155 cc.

v en ω hadden de in het vorige hoofdstuk (blz. 40) bepaalde waarden.

Aangezien als uitgangstemperatuur T_o van den thermostaat 59°.80 C. genomen was, worden dus de waarden uit het eerste lid der vergelijking (3) op blz. 21:

$V_o = V_{59°.80} = 53.470\,(1 + 29.80 \times 0.0000135) = 53.491$ cc.
$Q_o = Q_{59°.80} = 51.155\,(1 + 29.80 \times 0.0000135) = 51.175$ cc.
$v_o = v_{20°.5} = 1.696$ cc. } (er was reeds wat kwik afgetapt bij voorloopige proeven).
$\omega_o = \omega_{20°.5} = 1.830$ cc. }
$T_o = 273° + 59°.80 = 332°.80.$
$t_o = 273° + 20°.5 = 293°.5.$

De temperatuur t_o was vastgesteld als het gemiddelde der drie temperaturen 21°.0 — 20°.5 — 19°.5 C.

Als grondslag werd aangenomen de dichtheid van kwik bij 59°.80 C.: 13.4503. Deze waarde berekenden wij uit de densiteit bij 0° C., 13.59545, zooals die door THIESEN en SCHEEL [1]) is bepaald, en den door HOFFMANN en MEISSNER [2]) vastgelegden uitzettingskoëfficiënt van kwik.

Deze onderzoekers vinden voor den gemiddelden uitzettingskoëfficiënt A_t tusschen 100° C. en 300° C.:

$A_t = 181.81 \times 10^{-6} + 3.47 \times 10^{-9} \times t + 3.93 \times 10^{-11} \times t^2 - 0.2 \times 10^{-15} \times t^3$.

Het linkerlid der vergelijking (3) van pag. 21 wordt dus:

$$\frac{53.491 - \frac{351.604}{13.4503} + \frac{332.80}{293.5}\,1.696}{51.175 - \frac{14.245}{13.4503} + \frac{332.80}{293.5}\,1.830} = 0.56087.$$

[1]) Tätigkeitsber. der P. T. R. 1 Febr. 1897—31 Jan. 1898; Z. Instrumentenk. **18**, 138 (1898).

[2]) Z. Instrumentenk. **39**, 212 (1919).

We brachten vervolgens de temperatuur van den thermostaat met geklopt ijs op 0°.00 C. Nu moest, doordat er een overdruk in Ω was ontstaan, uit de buis aan de zijde van bol Ω 3.40 gram kwik van 17° C. worden afgetapt om de niveau's gelijk te maken.

Na $1\frac{1}{2}$ uur was de nulstand van den manometer nog onveranderd.

Thans geldt:

$V_{0°.00} = 53.470\,(1 - 30 \times 0.0000135) = 53.450$ cc.
$\Omega_{0°.00} = 51.155\,(1 - 30 \times 0.0000135) = 51.135$ cc.
$v_{17°} = 1.696$ cc.
$\omega_{17°} = 1.830$ cc. $\quad \delta\omega = 0.252$ cc.
$T = 273°$. $\quad t = 273° + 17° = 290°$.

Dus:

$$0.56087 = \frac{53.450 - \dfrac{351.604}{d_{4°.0}^{0°.00}} + \dfrac{273}{290}\,1.696}{51.135 - \dfrac{14.245}{d_{4°.0}^{0°.00}} + \dfrac{273}{290}\,(1.830 + 0.252)}$$

waaruit volgt:

$d_{4°.0}^{0°.00} = 13.599$.

Volgens de literatuur is $d_{4°.0}^{0°.00} = 13.5955$. De overeenstemming is buitengemeen fraai op 0.02 %.

Als hoogste temperatuur van den thermostaat kozen wij 103°.70 C. Aangezien nu in V een overdruk ontstaan was, moesten wij uit de buis K aan de zijde van den bol V 2.83 gram kwik van 20° C. doen vloeien om den nulstand van den manometer te herstellen.

Daar bij het aftappen van deze hoeveelheid kwik de nulstand overschreden was, deden wij uit de buis L aan

de zijde van den bol Ω 0.28 gram kwik van 20° C. uitvloeien. Na één uur was de nulstand nog steeds onveranderd.

Thans is:

$V_{103°.70} = 53.470\,(1 + 73.70 \times 0.0000135) = 53.522$ cc.

$\Omega_{103°.70} = 51.155\,(1 + 73.70 \times 0.0000135) = 51.206$ cc.

$v = 1.696$ cc. $\quad \delta_v = 0.209$ cc.

$\omega = 2.082$ cc. $\quad \delta_\omega = 0.021$ cc.

$T = 273° + 103°.70 = 376°.70.$

$t = 273° + 20° = 293°.$

t was het gemiddelde van de drie temperaturen 22° — 20° — 19° C.

De waarde voor $d^{103°.70}_{4°.0}$ van kwik, die uit deze cijfers volgt, is 13.350.

Uit de op pag. 44 vermelde gegevens uit de literatuur berekent men: $d^{103°.70}_{4°.0} = 13.343$.

Het verschil bedraagt 0.05 %. De overeenstemming is zeer bevredigend.

De nauwkeurigheid van onze cijfers blijkt ook, als men met behulp van onze metingen den uitzettingskoëfficiënt van kwik berekent.

Voor α vinden wij:

$$\alpha_{0°.00,\ 59°.80} = 0.000183$$

$$\alpha_{0°.00,103°.70} = 0.000180.$$

De standaardvergelijking van pag. 44 levert ons voor deze grootheid de waarde: $\alpha_{0°.00,\ 100°.00} = 0.000183$.

Hiermede was ons gebleken, dat de dilatometer in staat is op snelle wijze betrouwbare uitkomsten te leveren. Men dient zich echter steeds rekenschap ervan te geven of een der op pag. 29—31 genoemde, systematische storingen

aanwezig kan zijn, daar de gevoeligheid van het instrument voor nevenreakties, waarbij gassen een rol spelen, zulks eischt.

In Hoofdstuk VII zullen bovendien een reeks proeven beschreven worden, welker uitkomsten een tweeden waarborg beteekenen voor de juistheid der cijfers, die de gasdilatometer ons voor volumeveranderingen verschaffen kan.

HOOFDSTUK V.

Het Overgangspunt en de Dichtheden van Kaliumnitraat.

A. *Oudere Bepalingen.*

M. L. Frankenheim, die onze kennis omtrent het aantal polymorphe stoffen zeer heeft uitgebreid, konstateerde reeds in 1837 [1]), dat ook salpeter dimorphie vertoont. Een bepaling van een overgangstemperatuur vindt men ook in zijn volgende publikaties [2]) niet, daar dit begrip zich eerst in later tijd heeft ontwikkeld.

Talrijke onderzoekers hebben zich na hem bezig gehouden met de allotropie van kaliumnitraat. Daarbij is gebleken, dat dit zout bij ongeveer 127° C. een overgangspunt bezit. Beneden die temperatuur is de rhombische modifikatie stabiel, daar boven ligt het stabiliteitsgebied van den rhomboëdrischen vorm. Wij zullen deze modifikaties resp. met α en β aanduiden.

Een aanwijzing betreffende de overgangstemperatuur, zij het ook een misleidende, is door E. Mallard [3]) gegeven. Hij nam waar, dat een rhombisch kristal plotseling in de trigonale modifikatie overging bij een temperatuur van bijna 300° C., dus dicht onder het smeltpunt, dat bij $\pm$ 340° C. ligt.

---

[1]) Pogg. Ann. **40**, 447 (1837).
[2]) J. prakt. Chem. **16**, 1 (1839); Pogg. Ann. **92**, 354 (1854).
[3]) Bull. Soc. franç. mineral. **5**, 214 (1882); J. phys. (2) **2**, 201 (1883).

G. Foussereau [1]) konstateerde, dat het elektrisch geleidingsvermogen van KNO_3 bij afkoeling der smelt op 130° C. regelmatig afneemt, terwijl het tusschen 130 en 106° C. plotseling zeer sterk daalt. Dit gebeurt hoofdzakelijk beneden 120° C. Daarbeneden volgt de afneming van het E. G. V. weer op regelmatige wijze.

Een doelbewuste bepaling van het overgangspunt van kaliumnitraat vinden wij het eerst vermeld door M. Bellati en R. Romanese [2]). Door middel van thermische analyse sluiten zij het in tusschen 129 en 122° C., welke temperaturen zij bij opwarmen en afkoelen vinden.

Eenige jaren later weten M. Bellati en Lussana [3]), door de warmteuitwisseling tusschen het zout en den thermometer door toevoeging van een kwikdruppel te verbeteren, een behoorlijken temperatuurstilstand te verkrijgen bij 127°.76 C. gemiddeld.

W. Schwarz [4]) heeft in het antwoord op een Prijsvraag „Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper", waarop wij later nog eenige malen terug moeten komen, door waarneming der verandering in dubbele breking het overgangspunt bij 129°.5 C. gevonden. Door bepaling der verwarmings- en afkoelingskurven sluit hij het in tusschen 129.5 en 121°.5 C.

C. van Eijk [5]) vindt met de kwikdruppelmethode als grenzen 125 en 127°.8 C., terwijl D. J. Hissink [6]) bij op-

[1]) Ann. chim. phys. (6) **5**, 370 (1885).
[2]) Atti ist. Veneto (6) **3**, 653 (1884—1885).
[3]) Atti ist. Veneto (7) **2**, 995 (1890—1891).
[4]) Preisschrift Göttingen, 1892, pag. 29.
[5]) Z. physik. Chem. **30**, 430 (1899).
[6]) Z. physik. Chem. **32**, 537 (1900).

warmen 127°.9 C. als overgangstemperatuur waarnam. Een onderste grens heeft hij niet bepaald.

Bij zijn zorgvuldige experimenteele onderzoekingen over de juistheid van de formule van CLAPEYRON-CLAUSIUS voor evenwichten bij vaste phasen, heeft P. W. BRIDGMAN [1]) ook het thermodynamisch gedrag der eenwaardige nitraten onderzocht. Voor kaliumnitraat heeft hij het bestaan van twee nieuwe vormen, die alleen bij hooge drukken stabiel zijn, ontdekt. Ook het evenwicht onder atmosferischen druk heeft hij bestudeerd. Als men uit zijn waarden, die voor de overgangspunten verkregen zijn bij de hoogere drukken, waar ze door de snellere evenwichtsinstelling veel nauwkeuriger dan bij atmosferischen druk bepaald kunnen worden, door extrapolatie het overgangspunt bij gewonen druk berekent, vindt men daarvoor 125°.8 C.

Als meest waarschijnlijke waarde voor de overgangstemperatuur der twee vormen van KNO_3, die bij den druk van 1 atmosfeer bestaanbaar zijn, zou men dus 127° C. kunnen aannemen.

Uit den aard der zaak verschillen de opgegeven temperaturen onderling niet veel, omdat bij haar bepaling de eventueele aanwezigheid van metastabiele mengsels niet storend, integendeel voor een nauwkeurige vastlegging van een overgangspunt zelfs bevorderlijk is.

Geheel anders staat het met de waarden, die men voor de dichtheid van het bij gewone temperatuur stabiele KNO_3 vermeld vindt.

In het „Handbuch der krystallographisch-physikali-

[1]) Proc. Am. Acad. Arts sci. **51**, 579 (1916).

schen Chemie" van C. F. RAMMELSBERG [1]) vindt men het volgende lijstje van dichtheden genoteerd, die waarschijnlijk voor kamertemperatuur gelden:

2.143	GRASSI
2.096—2.108	JOULE en PLAYFAIR
2.086	SCHRÖDER
2.100	SCHIFF
2.126	BUIGNET
2.11	KOPP
2.07	PAGE

Het grootste verschil bedraagt 0.073.

F. W. CLARKE [2]) citeert verder een groot aantal bepalingen, die zeer verschillende uitkomsten voor de densiteit opleveren.

Het baart verwondering, dat van een zout, dat schijnbaar zoo gemakkelijk in chemisch zuiveren toestand kan worden verkregen, zulk uiteenloopende waarden voor de densiteit gevonden worden. Intusschen is dit geen geval, waar deze groote afwijkingen aan physische onzuiverheid kunnen worden toegeschreven. Het verschil in densiteit van de twee allotrope modifikaties van KNO_3 is daarvoor te klein, zooals onze eigen bepalingen met den gas-dilatometer aangetoond hebben.

J. W. RETGERS [3]) heeft bewezen, dat deze afwijkingen door de inhomogeniteit der kristallen veroorzaakt worden.

---

[1]) Leipzig 1881, pag. 347.

[2]) Constants of Nature I, pag. 109. 2° druk 1888.

[3]) Z. physik. Chem. **3**, 289 (1889).

Insluitsels van moederloog en luchtbelletjes bij kristallisatie uit een oplossing, alsmede de gebrekkige methoden der specifiek gewichtsbepaling zijn debet aan de groote verschillen. Bij KNO_3 bestaan de kristallen soms uit meer dan 50 % moederloog.

De moeilijkheid om homogene kristallen te krijgen, is zeer groot. Volgens de zweefmethode, waarbij slechts op de laatst bovenkomende (dus zwaarste) kristallen acht geslagen werd, kon RETGERS de waarde $d_{4°}^{16°} = 2.109$ vastleggen.

J. L. ANDREAE [1]) vindt volgens zijn betrouwbare methode, waarbij geen luchtbellen ingesloten kunnen worden en de hoeveelheid aanwezige moederloog volkomen bekend is:

$$d_{4°.0}^{0°.0} = 2.1130 — 2.1126$$
$$d_{4°.0}^{30°.8} = 2.1006 — 2.1004.$$

In den COHEN-Festband van de Zeitschrift für physikalische Chemie heeft W. A. ROTH [2]) een bijdrage tot de allotropie van het KNO_3 geleverd. Wij komen daarop in het eind van dit hoofdstuk uitvoeriger terug. Wat de dichtheden van het zout aangaat, merkt ROTH op, dat bepalingen betreffende *beide* modifikaties naar zijn weten niet uitgevoerd zijn. Deze opmerking is niet juist, want er bestaat een mededeeling van M. BELLATI en L. FINAZZI [3]) waarin zij een formule voor de uitzetting der beide vormen van het KNO_3 afleiden.

---

[1]) Z. physik. Chem. **82**, 109 (1913).
[2]) Z. phyisk. Chem. **130**, 539 (1927).
[3]) Atti ist. Veneto **69**, 1151 (1910).

Tusschen 6.80 en 121°.9 C. geldt de volgende formule (afgeleid met de methode der kleinste kwadraten uit tien waarnemingen):

$$v_t = v_0 (1 + 0.000181\ t + 0.000000256\ t^2)$$

Hierin is v_0 het volume bij 0° C.

Tusschen 130.5 en 154°.4 C. zet de trigonale vorm uit volgens: $v_t = v_0 (1.00142 + 0.000281\ t)$.

Als uitgangswaarde bepaalden zij: $d_{4°.0}^{10°.6} = 2.1062$.

Bellati en Finazzi hebben de methode gebruikt, die zij reeds vroeger [1]) beschreven hadden. Het is een hydrostatische kompensatiemethode: aan de twee armen van een balans hangen twee buisjes, een gevuld met KNO_3, het andere met de stof, die ter vergelijking dient (kwik). De beide buisjes zijn in paraffineolie ondergedompeld, die op elke gewenschte temperatuur gebracht kan worden. Door equilibreeren der balans met gewichten kan men uit den bekenden uitzettingskoëfficiënt van het kwik en van de olie, dien van het KNO_3 berekenen. De methode maakt den indruk betrouwbaar en ook zorgvuldig doordacht te zijn.

Uit de cijfers van Bellati en Finazzi berekent men voor de volumeverandering, als bij het overgangspunt 127°.8 C., de rhombische vorm in den trigonalen overgaat: $\Delta v = 1.0373\ v_0 - 1.0273\ v_0 = 0.0100\ v_0 = 0.0047$ cc./gram.

Ook Bridgman [2]) schijnt het boven geciteerde artikel niet gekend te hebben. Voor het evenwicht der beide beschouwde vormen van kaliumnitraat heeft hij de waarden

[1]) Atti ist. Veneto **68**, 917 (1908—1909).

[2]) Proc. Am. Acad. Arts Sci. **51**, 579 (1916).

der grootheden Δv en $\frac{dT}{dp}$, die in de vergelijking van CLAPEYRON-CLAUSIUS voorkomen, experimenteel bepaald. De waarde van Δv, het verschil der spec. volumina der beide modifikaties, legt hij vast, door bij het overgangspunt de verschuiving te meten, die de zuiger van zijn kompressie-apparaat ondergaat, als de allotrope omzetting zich voltrokken heeft. De zouten bevinden zich bij hem nl. in een stalen drukcylinder, afgesloten door een beweegbaren zuiger. De druk wordt door kerosine overgebracht.

Als resultaat vindt hij voor de volumeverandering bij 127° C.:

$\Delta v = 0.0060$ cc./gram.

Hijzelf stelt weinig vertrouwen in de absolute juistheid ervan. Bij de omzettingen traden groote vertragingen op en in grooten getale ontstonden, bij het stollen der KNO_3-smelt in den cylinder, scheuren in het zoutblok, die vele deelen isoleerden en deze dus eventueel verhinderden om te zetten. Door beide redenen zou men bijgevolg een te kleine volumeverandering moeten vinden.

"No absolute value can be attached to these figures, because of the disturbing effect of fissures.... The figures pretend only to give roughly a comparative estimate."

Resumeerende, zien we, dat er twee bepalingen van Δv bestaan: die van BELLATI en FINAZZI en die van BRIDGMAN, aan de eerste waarvan slechts beteekenis kan worden gehecht.

Wij vestigen er de aandacht op, dat ook bij KNO_3 het optreden van metastabiele mengsels voorkomt, gelijk bij

de onderzoekingen over de oploswarmte van dit zout door ROTH en door KOOY (zie beneden, pag. 69 e.v.) gebleken is.

B. *Eigen Metingen.*

a. *Bepaling langs pyknometrischen Weg van de Dichtheid van chemisch en physisch zuiver rhombisch KNO_3 bij* 30°.00 *C.*

Het kaliumnitraat, dat wij voor onze proeven gebruikten, was verkregen door een reeds zuiver handelspreparaat eenige malen uit gedestilleerd water om te kristalliseeren. Chemische verontreinigingen konden er toen niet meer in worden aangetoond.

Het zout was vervolgens bij 150° C. gedroogd en had daarna nog een jaar bij kamertemperatuur gestaan. Daardoor was dus de waarschijnlijkheid groot, dat het in de stabiele, rhombische modifikatie overgegaan was, welke onderstelling bevestigd werd, doordat bij de bepaling der oploswarmte van het zout deze de normale waarde bleek te hebben. [1])

Wil onze dilatometer waarden geven voor de dichtheid van kaliumnitraat bij hooge temperaturen, dan is kennis van de densiteit van het zout bij de aanvangstemperatuur, waarvoor wij 30°.00 C. kozen, vereischt.

Deze waarde voor $d_{4°.0}^{30°.00}$ moet langs een anderen weg verkregen worden. Tevens is het noodig na te gaan, of zich een konstante, reproduceerbare waarde voor die grootheid laat bepalen, wil het zout aan de kwalifikatie „physisch zuiver" voldoen.

De beginwaarde van de dichtheid bepaalden wij langs

[1]) J. KOOY, Diss. Utrecht 1928, pag. 46 e.v.

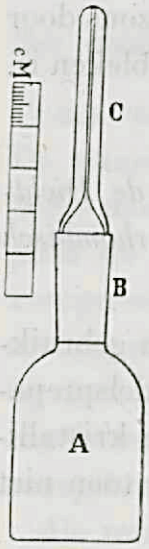

Fig. 6

pyknometrischen weg. Onze pyknometers (Fig. 6) hadden een inhoud van ruim 30 cc. De lengte van het slijpstuk was ongeveer 3 c.M., die van de kapillair bedroeg ± 5 c.M. en de doorsnede daarvan 1 m.M. Een goed passend slijpstuk en een lange kapillair zijn vereischten voor nauwkeurige bepalingen met dit instrument.

Daar de pyknometers, in een gesloten balanskast staande, door verdamping van de vloeistof, waarmede zij gevuld zijn, alsmede door lekken van het slijpstuk, steeds niet onbelangrijk aan gewicht verliezen gedurende den tijd, die voor het bereiken van het temperatuurevenwicht noodig is (½ uur), plaatsten wij de gevulde pyknometers, nadat de stand der vloeistof in de kapillair gedurende ½ uur in den thermostaat niet meer veranderd was, in een groote weegflesch, die van een ingeslepen deksel was voorzien. Uiterst konstante waarden kon men zoodoende voor het gewicht der gevulde apparaatjes verkrijgen; uren lang bleef het gewicht op 0.1 mgr. hetzelfde.

De pyknometers werden geijkt met uitgekookt, gedestilleerd water bij 30°.00 C. De gewichten der gevulde toestelletjes waren reproduceerbaar op enkele 0.1 mgr. Als vloeistof ter vulling kozen wij xylol. Deze was gedroogd boven P_2O_5 en daarna langzaam van dit droogmiddel afgedestilleerd. Ze werd in een bruine voorraadsflesch bewaard.

Voor de densiteit der xylol werd met twee afzonderlijke pyknometers gevonden:

$$d^{30°.00}_{4°.0} = 0.85361$$
$$= 0.85363$$

Hieruit blijkt tevens de nauwkeurigheid van de ijking der pyknometers.

Allereerst werd de dichtheid van het op de boven omschreven wijze bereide KNO_3 bepaald. In twee bepalingen vonden wij:

$$d^{30°.00}_{4°.0} = 2.093$$
$$= 2.093.$$

Hierbij was telkens ongeveer 20 gram KNO_3 ingewogen.

Gezien de ervaringen van RETGERS[1]) (blz. 51) was de vrees gerechtvaardigd, dat het zout nog steeds eenig water ingesloten hield, niettegenstaande de urenlange droging op 150° C. Niet alleen zou daardoor de aanvangsdichtheid onjuist gevonden worden, maar de bij hooger temperatuur eventueel vrijkomende waterdamp zou de precisie der metingen met den gasdilatometer geheel fiktief maken.

Om het zout volkomen watervrij te maken, is smelten der kristallen de eenige weg. Van te voren werd vastgesteld, dat bij voorzichtige smelting het KNO_3 geen ontleding in nitriet ondergaat. Daartoe werd ongeveer 7 gram zout gedurende 1 uur in een platinakroes op een ringbrander gesmolten gehouden. Het gewichtsverlies daarbij bedroeg 0.2 mgr., welke afwijking binnen de weegfouten valt.

Vervolgens werd nagegaan, of kaliumnitraat van $d^{30°.00}_{4°.0}$ = 2.093 bij het smelten nog water verloor; 8 gram zout bleken bij smelting een gewichtsverlies te ondergaan van 0.0038 gram. Het watergehalte van het op 150° C. gedroogde nitraat bedroeg dus nog 0.05%.

[1]) Z. physik. Chem. **3**, 289 (1889).

Een groote zoutvoorraad werd nu gedurende 15 minuten voorzichtig gesmolten in een platinakroes op een ringbrander. Daarna liet men de smelt langzaam in een exsikkator afkoelen, waardoor men bij kamertemperatuur de stabiele rhombische modifikatie kan verwachten.

Het zout werd vervolgens fijn gepoederd en boven P_2O_5 bewaard.

De dichtheid van het zoo behandelde nitraat bleek nu te zijn:

$$d^{30°.00}_{4°.0} = 2.100^2$$
$$= 2.100^3$$

Deze waarde liet zich na herhaalde smelting weer terugvinden. Overweegt men, dat volgens de methode van ANDREAE [1]) eveneens $d^{30°.00}_{4°.0} = 2.100^2$ gevonden wordt, en dat KOOY [2]) en ook ROTH [3]) voor het gesmolten en langzaam afgekoelde kaliumnitraat steeds de normale oploswarmte vinden, dan mag men de waarde 2.100^2 als de densiteit van het stabiele, rhombische zout bij 30°.00 C. beschouwen.

b. *Bepaling met den Gasdilatometer van het Overgangspunt van KNO_3 bij 1 Atm.*

We konden nu overgaan tot onze metingen met den gasdilatometer van SMITH. In bol V werd 31.0503 gram vast KNO_3 gebracht, dat te voren gesmolten was geweest, waarna V en Ω aan de kapillairen gesmolten en vervolgens in den thermostaat van 30°.00 C. gedompeld werden.

[1]) Z. physik. Chem. **82,** 109 (1913).
[2]) Diss. Utrecht 1928, pag. 46 e.v.
[3]) Z. physik. Chem. **130,** 539 (1927).

Aangezien wij nog geen ervaring hadden betreffende het werken met fijn gepoederde zouten in het toestel, beproefden wij of het voldoende zou zijn het apparaat bij de aanvangstemperatuur eenige malen met een pomp voor hoog vakuum (Hyvacpomp) gedurende $\frac{1}{4}$ uur ledig te zuigen en daarna droge lucht in de bollen en kapillairen toe te laten door een P_2O_5-buis.

Na 1 uur werden de kranen P en Q (Fig. 2) gesloten, waarbij de dekaline in beide beenen van M even hoog stond. Zestien uur later was de stand nog onveranderd.

De aanvangswaarden der grootheden uit vergelijking (3) van pag. 21 zijn:

$$V_{30°.00} = 52.535 \text{ cc.} \qquad v = 1.582 \text{ cc.}$$

$$\Omega_{30°.00} = 51.242 \text{ cc.} \qquad \omega = 1.756 \text{ cc.}$$

$$S_{30°.00} = \frac{31.0503}{2.1002} = 14.784 \text{ cc.}$$

$$T = 273° + 30°.00 = 303°.00.$$

$$t = 273° + 18°.75 = 291°.75.$$

Het linkerlid der vergelijking verkrijgt daardoor de waarde 0.74236.

De bollen werden nu overgebracht in een olie-thermostaat van 103°.30 C.

Nadat de vereischte hoeveelheid kwik uit de buis K aan de zijde van den bol V was afgetapt, vonden wij, na substitutie der resp. waarden van V, Ω, v, ω, δ_v, T en t in het rechterlid der vergelijking (3), voor het volume S van het zout bij 103°.30 C.:

$$S_{103°.30} = 15.191 \text{ cc.},$$

dus voor de dichtheid:

$$d^{103°.30}_{4°.0} = 2.044.$$

Hierna verhoogden wij de temperatuur van den thermostaat tot 125°.90 C., welke temperatuur zooals later blijken zal, nog beneden het overgangspunt ligt. De waarde voor het volume van het KNO_3, dat zich, nadat de niveau's in den manometer weder gelijk gemaakt waren, liet berekenen, was:

$$S_{125°.90} = 15.289 \text{ cc.}$$

De densiteit wordt dus:

$$d^{125°.90}_{4°.0} = 2.031.$$

Uit de aangegeven volumina bij de verschillende temperaturen is het mogelijk de volgende gemiddelde kubieke uitzettingskoëfficiënten van het onderzochte objekt te berekenen:

$$\alpha_{30°.00,\ 103°.30} = 0.000375.$$
$$\alpha_{103°.30,125°.90} = 0.000283.$$
$$\alpha_{30°.00,\ 125°.90} = 0.000354.$$

Wij vermelden daarom deze waarnemingen in extenso, omdat zij een leerzaam voorbeeld geven van een geval, waarin men (zooals bij de interpretatie van de α-waarden blijken zal) ten onrechte tot het aannemen van een tot dusverre niet bekend overgangspunt van kaliumnitraat zou kunnen besluiten, en tevens omdat wij hier met de aanwezigheid en de orde van grootte van een systematische fout bekend gemaakt worden.

Er blijkt nl., dat de uitzettingskoëfficiënt van het zout tusschen 30°.00 C. en 103°.30 C. veel grooter is dan tusschen 103°.30 C. en 125°.90 C. Deze waarneming zou men logisch aan een der volgende oorzaken kunnen toeschrijven:

1o. Het is mogelijk, dat KNO_3 tusschen 30°.00 C. en 103°.30 C. een nog onbekend overgangspunt bezit, bij

welks overschrijding een omzetting optreedt, die met een volumevergrooting gepaard gaat.

2°. De α—t lijn (of $\frac{dS}{dt}$ — t lijn) bezit klaarblijkelijk tusschen 30°.00 C. en het overgangspunt een maximum, wat dus zeggen wil, dat er een buigpunt zou kunnen liggen in de S—t lijn. Waarom zoo'n buigpunt zou kunnen optreden, is voorloopig niet in te zien. Veel ongedwongener lijkt daarom de eerste verklaring, waar een diskontinuiteit in de S—t lijn aangenomen wordt.

3°. Tenslotte kan de mogelijkheid bestaan, dat het KNO_3 nog een hoeveelheid geadsorbeerd water bevat, dat bij de temperatuurverhooging vrijkomt en een volumevergrooting van het zout voorspiegelt. De druktoeneming in het zoutbolletje zou dan dus mede toe te schrijven zijn aan een vermeerdering van de hoeveelheid gas, niet uitsluitend aan een volumevergrooting van het zout.

Hoe onwaarschijnlijk de laatst geopperde verklaring in het begin ook leek, het gelukte ons aan te toonen, dat zij de juiste is. Wij pompten ons apparaat daartoe bij 125°.90 C. twee malen ¼ uur met de Hyvacpomp uit en vulden het met droge lucht. Na het bereiken van het temperatuurevenwicht werden de kranen P en Q gesloten en de bollen geplaatst in den thermostaat van 30°.00 C. Na nivelleering der dekaline en berekening der volumina (waarbij nu dus 125°.90 C. de uitgangstemperatuur was), vonden wij voor den uitzettingskoëfficiënt tusschen 30°.00 C. en 125°.90 C.:

$$\alpha_{30°.00,\ 125°.90} = 0.000232.$$

Een herhaling der beschreven manipulatie leverde een onveranderde waarde voor α. De storende invloed van het

geadsorbeerde water was dus na de eerste maal uitpompen bij 125°.90 C. reeds verdwenen.

Als regel dient dus het toestel, met zout gevuld, bij een zoo hoog mogelijke temperatuur ± 1 uur leeggepompt te worden. Ten einde te kunnen vaststellen of de gevonden waarden der volumina reproduceerbaar zijn, is herhaling van het leegpompen vereischt. *Uitpompen bij kamertemperatuur is dus geheel onvoldoende.*

Ten overvloede pompten wij later bij de hoogste temperatuur der proef, ± 150° C., de bollen nog eens ledig. Een verschil in de waarden voor de volumina viel daardoor niet meer te konstateeren.

Daar de bepaling van Δv bij het overgangspunt ons hoofddoel was, moest voor alles de overgangstemperatuur van het kaliumnitraat onder normalen druk zoo nauwkeurig mogelijk bepaald worden. Daarbij zouden wij tevens kunnen ervaren, tusschen welke grenzen met onzen dilatometer overgangspunten ingesloten kunnen worden. De op pag. 24 genoemde overwegingen lieten van te voren een schatting daarvan niet toe.

Weer werd uitgegaan van 30°.00 C., met de physisch zuivere rhombische modifikatie. Bij het brengen der temperatuur op 126°.15 C. en na bereiken van het temperatuurevenwicht en het daarop volgend gelijkmaken van de niveaus in den manometer, bleek diens stand na 3 uren nog geheel konstant te zijn gebleven. Evenmin viel bij 127°.15 C. en daarna bij 128°.50 C. na 3 uur een beweging in de menisci te bespeuren. Na verhooging der temperatuur tot 128°.75 C. echter bleek de omzetting waarneembaar te worden, want na 2 uur viel er reeds een hoogte-

verschil tusschen de dekaline-oppervlakken waar te nemen van 4.0 m.M. Aan de zijde van den bol V daalde de vloeistof; bij de omzetting van het zout vindt dus volumevergrooting plaats.

Door een ruwe proef was ons gebleken, dat bij totale omzetting van α-KNO_3 in β-KNO_3 een verschil van $\pm$ 25 m.M. tusschen de beide menisci optrad.

Wij bereidden nu een mengsel van ongeveer gelijke hoeveelheden der beide phasen, door bij 129°.60 C., waar de omzettingssnelheid $1\frac{3}{4}$ maal zoo groot bleek te zijn als bij 128°.75 C., het hoogteverschil tot $\pm$ 12 m.M. te doen aangroeien.

Bij deze cijfers moest steeds rekening gehouden worden met de temperatuur t in het kastje, dat den gasdilatometer omgaf, daar een verandering van 3° C. daarin overeenkwam met een verandering in het hoogteverschil der menisci van 1 m.M.

Hierna wilden we de overgangstemperatuur naar beneden benaderen. Bij 128°.00 C. evenmin als bij 127°.50 C. en 126°.50 C. vertoonden de menisci na telkenmale 6 uur waarneming, eenige verandering in stand. Echter bleek bij 126°.00 C. na 8 uur het hoogteverschil met 1 m.M. afgenomen te zijn, terwijl bij 125°.60 C. de afnemingssnelheid 1 m.M. in 5 uur bedroeg (15 uur waargenomen).

Het overgangspunt ligt dus tusschen 126°.00 C. en 128°.75 C.

Een iets nauwkeuriger fixeering ervan zou eventueel verkregen kunnen worden door een zeer groote verlenging der waarnemingstijden. Het is evenwel de vraag, of de daardoor verkregen verkleining van het doode gebied

van 2°.75 C. tot b.v. 1°.5 C., den daaraan besteden tijd waard zou zijn. Een fout in de juiste schatting van de overgangstemperatuur heeft bovendien slechts in zooverre invloed op de juiste waarde van Δv, als door het geringe verschil van de uitzettingskoëfficiënten der beide vormen van het zout bedongen wordt.

Men gaat dus vrij zeker, als men voor de overgangstemperatuur van KNO_3 onder gewonen druk 127°.0 ± 1°.0 C. aanneemt.

c. *Bepaling met den Gasdilatometer van de Dichtheden van chemisch en physisch zuiver rhombisch en rhomboëdrisch KNO_3 beneden en boven het Overgangspunt.*

Op de geschetste wijze bepaalden wij met ons toestel de volumina van het KNO_3 bij verschillende temperaturen, waarvan enkele dicht onder of boven het overgangspunt gelegen waren.

Steeds overtuigden wij ons, door waarneming gedurende langen tijd, b.v. 12 of 16 uur, dat bij de overschrijding van de overgangstemperatuur, hetzij naar boven of naar beneden, de omzetting inderdaad volledig verloopen was.

De volgorde, waarin de temperaturen gekozen werden, is in Tabel 3 voor de densiteiten en specifieke volumina van KNO_3, in de eerste kolom aangeduid.

Ingewogen was in bol V 30.0503 gram α-KNO_3.

Tabel 3.

Volgorde der Temperaturen	Temp. T in C°.	Vol. S_T in cc.	Dichtheid $d_{4^\circ}^{T^\circ}$	Spec. vol. bij T°.
1	30.00	14.784	2.1002	0.47614
9	30.00	14.778	2.1011	0.47593
2	125.50	15.110	2.0550	0.48663
5	125.50	15.115	2.0543	0.48679
8	125.50	15.111	2.0548	0.48667
7	128.80	15.275	2.0327	0.49195
4	128.90	15.275	2.0327	0.49195
3	149.60	15.364	2.0210	0.49481
6	149.80	15.363	2.0211	0.49478

De reproduceerbaarheid der volumina blijkt uit de proeven 1 en 9, beide bij 30°.00 C. genomen, waaruit men ziet, dat het toestel, na de geheele reeks bepalingen doorloopen te hebben, praktisch weer hetzelfde beginvolume levert.

Wij zijn er ons intusschen wel van bewust, dat men feitelijk nooit zekerheid heeft, dat bij overschrijding van een overgangspunt naar lager temperatuur inderdaad de omzetting volledig is verloopen. Het feit, dat men bij het passeeren van de overgangstemperatuur in beide richtingen eenzelfde waarde voor de volumeverandering verkrijgt, vergroot slechts de waarschijnlijkheid van de juistheid der gevonden waarden voor Δv. De mogelijkheid blijft steeds bestaan, dat in beide gevallen eenzelfde gedeelte van de stof de omzettingen niet ondergaan heeft.

In dit verband zijn de waarnemingen van CH. SAINTE CLAIRE DEVILLE [1]) leerzaam, waaruit de groote vertraging duidelijk blijkt, aan welke de omzetting van een metastabiele phase beneden een overgangspunt vaak onderworpen is.

De stabilisatie van monokline zwavel bij kamertemperatuur besprekende, schrijft hij:

„Voilà quel est le mouvement observé dans les densités ($d_{4°}^{t°}$) pendant cette transformation:

26 avril 1845	1.9578 aussitôt après la fusion
26 avril	2.0022 trois heures après
27 avril	2.0055
28 avril	2.0131
29 avril	2.0192
1 mai	2.0307
3 mai	2.0348
3 mai 1846	2.0453
9 juin	2.0440
4 décembre 1847	2.0498

On voit que depuis dix-huit mois, l'acroissement de densité s'il a lieu, se fait bien lentement. Un soufre cristallisé à chaud en 1839, et qui m'a été remis par M. M. FAVRE et SILBERMANN, ne présentait, en janvier 1847, qu'une densité de 2.0508."

Uit de in Tabel 3 vermelde waarden van het specifiek volume berekent men voor de gemiddelde kubieke uitzettingskoëfficiënten van α- en β-KNO_3:

$\alpha_{30°.00,\ 125°.50} = 0.000232$ (α-KNO_3).

$\alpha_{128°.80,149°.80} = 0.000277$ (β-KNO_3).

[1]) Compt. rend. **25**, 857 (1847).

BELLATI en FINAZZI [1]) vinden uit hun cijfers :

$\alpha_{0°,\ 125°.5} = 0.000213$ (α-KNO_3).

$\alpha_{128°.8,\ 149°.8} = 0.000280$ (β-KNO_3).

Het verschil in de α's voor den α-vorm valt buiten de proeffouten ; de α-waarden voor de β-modifikatie zijn praktisch identisch.

Het was ons nog mogelijk de verschillende densiteiten nauwkeuriger te bepalen, doordien wij onze proeven, in verband met weldra te vermelden beschouwingen, met de dubbele hoeveelheid zout van de vorige reeks metingen (Serie I) herhaalden.

Daartoe wogen wij in bol V 60.2262 gram chemisch en physisch zuiver rhombisch KNO_3 in. Na het aansmelten werden beide bollen geheel volgens de beschreven wijze bij $\pm$ 140° C. gedurende $\pm$ 1 uur lediggepompt, ten einde het effekt van geadsorbeerd water te vermijden.

Wij vonden thans de waarden, in Tabel 4 vermeld, (Serie II):

Tabel 4.

Volgorde der Temperaturen	Temp. T in C°.	Vol. S_T in cc.	Dichtheid $d_{4°}^{T°}$	Spec. vol. bij T°.
1	30.00	28.676	2.1002	0.47614
9	30.00	28.676	2.1002	0.47614
8	123.30	29.303	2.0553	0.48655
2	125.40	29.312	2.0547	0.48670
5	125.60	29.309	2.0549	0.48666
4	127.80	29.619	2.0333	0.49180
7	128.20	29.623	2.0331	0.49186
3	136.30	29.686	2.0288	0.49290
6	136.30	29.690	2.0285	0.49297

[1]) Atti ist. Veneto **69**, 1151 (1910).

Voor den gemiddelden kubieken uitzettingskoëfficiënt van KNO_3 krijgen we nu:

$$\alpha_{30°.00,\ 125°.50} = 0.000233 \qquad (\alpha\text{-}KNO_3).$$
$$\alpha_{128°.20,\ 136°.30} = 0.000278 \qquad (\beta\text{-}KNO_3).$$

De overeenstemming met de waarden uit Serie I laat niets te wenschen.

d. *Berekening van Δv bij het Overgangspunt.*

Met behulp der gevonden uitzettingskoëfficiënten kan men de kleine extrapolatie naar het overgangspunt bij 127° C. uitvoeren voor de densiteiten en de specifieke volumina v der beide vormen van kaliumnitraat. Wij vinden dan:

$$\text{Serie I} \begin{cases} (d^{127°.00}_{4°.0})_\alpha = 2.054^2; & (v_{127°.00})_\alpha = 0.48682 \pm 0.00010. \\ (d^{127°.00}_{4°.0})_\beta = 2.033^7; & (v_{127°.00})_\beta = 0.49172 \pm 0.00010. \end{cases}$$

$$\text{Serie II} \begin{cases} (d^{127°.00}_{4°.0})_\alpha = 2.053^9; & (v_{127°.00})_\alpha = 0.48689 \pm 0.00005. \\ (d^{127°.00}_{4°.0})_\beta = 2.033^7; & (v_{127°.00})_\beta = 0.49172 \pm 0.00005. \end{cases}$$

Ten slotte krijgen we dus voor Δv bij het overgangspunt uit Serie I de waarde:

$$\Delta v = (v_\beta - v_\alpha)_{127°.00} = 0.00490 \pm 0.00010 \text{ cc./gram.}$$

Uit Serie II volgt de nauwkeurige waarde:

$$\Delta v = 0.00483 \pm 0.00005 \text{ cc./gram.}$$

Het volumeverschil tusschen beide modifikaties is dus vrij gering.

Vergelijken we onze waarden met die van BELLATI en FINAZZI [1]), 0.0047 cc./gram, dan valt op te merken, dat gezien de geheel verschillende methoden van bepaling, de overeenstemming goed te noemen is.

Aan het einde van dit Hoofdstuk komen wij nader op BRIDGMAN's cijfer, 0.0060 cc./gram, terug.

[1]) Atti ist. Veneto **69**, 1151 (1910).

Wij hebben eenige malen getracht den rhomboëdrischen vorm bij kamertemperatuur in handen te krijgen. Daartoe brachten wij den op 150° C. verhitten bol V met het zout plotseling in ijswater. Steeds evenwel resulteerde daarbij een volumeverandering, die er op wees, dat de stabiele rhombische modifikatie zich gevormd had.

Dat inderdaad KNO_3, wanneer het boven zijn overgangstemperatuur verhit is geweest, bij snel afkoelen metastabiele mengsels van α- en β-KNO_3 leveren kan, blijkt wel voldoende uit de studies van Kooy [1]) over de oplos-warmte van dit zout.

Opgemerkt dient echter te worden, dat zelfs al ware 10% der metastabiele modifikatie aanwezig, het daardoor veroorzaakte volumeverschil in ons geval bij 30° C. nog binnen de proeffouten zou vallen. Het verschil in dichtheid der beide vormen is hier blijkbaar te gering, slechts 0.020^5 bij het overgangspunt, dan dat men in de densiteit een fijn onderscheidingsmiddel tusschen de beide modifikaties zou bezitten.

Hier biedt zich tevens de gelegenheid om aan de kritiek van Kooy [1]) op de mededeeling van Roth [2]) over de oplos-warmten van KNO_3 nog eenige woorden toe te voegen.

Voor de oploswarmte van 1 mol zout in 350 mol water vindt Roth, voor omgekristalliseerd en bij 160°—180° C. gedroogd KNO_3, dat daarna langzaam op kamertemperatuur afgekoeld was, gemiddeld —8.518 $\pm$ 0.002 KG. kalorieën.

Terecht beschouwt hij deze waarde als de oploswarmte van het stabiele, rhombische KNO_3.

---

[1]) Diss. Utrecht 1928, pag. 46 e.v.

[2]) Z. phys. Chem. **130,** 539 (1927).

Bij een preparaat, dat van 160 op 0° C. „abgeschreckt" was, wordt de oploswarmte —8.496 KG. kal., dus kleiner (in volstrekte waarde).

In den loop van acht dagen was deze waarde echter weer gestegen tot —8.520 KG. kal., dus had het gevormde metastabiele mengsel van α- en β-KNO_3 zich gestabiliseerd.

De kleinste waarde der oploswarmte nu, die toevallig eens gevonden werd, —8.367 KG. kal., en welke waarde konstant bleef met den tijd, kent ROTH op grond van deze laatste omstandigheid toe aan de physisch zuivere metastabiele β-modifikatie.

De overgangswarmte Q der twee vormen van KNO_3 volgt uit de beide oploswarmten als het verschil:

$Q = -8.518 + 8.367 = -0.15$ KG. kal./mol.

Voor de juistheid der genoemde willekeurige onderstelling en de daaruit volgende waarde der overgangswarmte heeft ROTH niet het minste bewijs. Zoowel uit theoretische overwegingen als met praktische gegevens laat zich aantoonen, dat zij foutief is.

Voor het evenwicht tusschen de twee vormen van het KNO_3, die onder normalen druk stabiel zijn, heeft BRIDGMAN [1]) de waarden T, Δv en $\frac{dp}{dT}$ bepaald, die in de vergelijking van CLAPEYRON-CLAUSIUS voorkomen:

$$T \left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{Q}{\Delta v}$$

Hij vindt:

$$T = 127°.70 \text{ C.}; \quad \Delta v = 0.0060 \text{ cc./gram};$$
$$\frac{dT}{dp} = 0.00486 \text{ graad/atm.}$$

[1]) Proc. Am. Acad. Arts Sci. **51**, 579 (1916).

Berekent men hieruit met behulp van de vergelijking de waarde van de overgangswarmte Q, dan vindt men daarvoor:

$$Q = 1.16 \text{ KG. kal./mol.}$$

Ook al neemt men in aanmerking, dat BRIDGMAN's cijfer voor Δv onjuist is en 0.0049 cc./gram moet zijn, inplaats van 0.0060 cc./gram, de theoretische waarde van Q bij het overgangspunt blijft nog zevenmaal zoo groot als ROTH haar bij 20°.5 C. aangeeft.

Men heeft geen reden aan de nauwkeurigheid van BRIDGMAN's bepaling van den drukkoëfficiënt der overgangstemperatuur te twijfelen. Daar verder gebleken is, dat CLAPEYRON's vergelijking in de gevallen, waarin zij nauwkeurig aan het experiment is getoetst, steeds de feiten goed beschrijft, kan aan de waarde 0.15 KG. kal. van ROTH voor de overgangswarmte geen andere beteekenis worden toegekend, dan aan een verschil van de oploswarmten van α-KNO_3 en een onbepaald mengsel van α- en β-KNO_3.

Ook een direkt experimenteel bewijs is voorhanden, dat ROTH's vermeende physisch zuivere metastabiele vorm slechts een mengsel met $\pm$ 1/7 gedeelte metastabiele modifikatie geweest zal zijn.

BELLATI en ROMANESE [1]) hebben nl. kalorische proeven beschreven, waarbij zij, door volgens de mengmethode de totale warmten van KNO_3 te meten door afkoeling van temperaturen onder of boven het overgangspunt tot de kamertemperatuur, de overgangswarmte van dit zout

[1]) Atti ist. Veneto (6) **3**, 653 (1884—1885); Atti ist. Veneto (6) **1**, 1043 (1883).

direkt hebben kunnen berekenen. Hun resultaat luidt:

Q = 11.89 gram kal./gram = 1.189 KG. kal./mol.

De overeenstemming met de thermodynamisch berekende waarde 1.16 is voldoende, om te bewijzen dat ROTH's onderstelling onhoudbaar is.

e. *Een monotrope Vorm van KNO_3.*

Bij gelegenheid van onze tweede serie metingen der dichtheden van KNO_3 (pag. 67) konstateerden wij een onregelmatigheid in de aanwijzingen van ons toestel, die geleid heeft tot het vaststellen van het bestaan van een monotropen vorm van KNO_3.

Wij kunnen hierin tevens een voorbeeld zien van het feit, hoe belangrijk vaak „niet kloppende" resultaten zijn bij het bestudeeren van een bepaald onderwerp.[1])

De omzetting van rhombisch α-KNO_3 in den β-vorm, welke met een volumevergrooting gepaard gaat, weerspiegelde zich in een daling van den dekaline-meniskus aan de zijde van den bol V van den manometer. Die daling bedroeg bij het overgangspunt van 127° C., bij kwantitatieve omzetting van het zout, ± 35 m.M. Omgekeerd kon men bij afkoeling beneden 127° C. een stijging der dekaline aan die zijde van den manometer waarnemen van ± 35 m.M.

Twee malen achtereen evenwel konstateerden wij bij afkoeling van den β-vorm op 120° C. een zeer afwijkende stijging, nl. van ongeveer 75 m.M. Eerst schreven we dit

---

[1]) Zie b.v. ERNST COHEN en MOESVELD: Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **34**, 143 (1925); Z. physik. Chem. **115**, 433 (1925).

verschijnsel toe aan een niet goed sluiten der kranen, hoe onwaarschijnlijk ons die onderstelling ook voorkwam. Toen zich echter deze afwijking voor de derde maal in ongeveer gelijke mate herhaalde, konden wij niet anders besluiten, dan tot het bestaan van een andere dan de stabiele, rhombische modifikatie beneden 127° C. Allereerst zochten wij in de literatuur naar aanwijzingen, die op het bestaan van dezen vorm duidden, die dus uit de β-modifikatie bij afkoeling tot eenige graden beneden het overgangspunt, in stede van den α-vorm ontstaat.

F. Wallerant [1]) heeft desbetreffende waarnemingen, welke volmaakt overeenstemmen met de onze, beschreven. Naar aanleiding van een kristallografisch onderzoek van KNO_3 merkt hij op:

„Cet azotate présente trois modifications cristallines: à la température ordinaire, il est d'apparence orthorhombique, mais il est, en réalité, monoclinique quasi-ternaire, car l'angle des faces du prisme m est de 118°51′, au lieu de 120°....."

„Chauffés à 126°, ces cristaux se transforment en cristaux uniaxes ternaires. Comme on le constate facilement en suivant la marche inverse, c'est à dire en fondant les cristaux monocliniques sur une lamelle porte-objet et en suivant l'effet du refroidissement, les cristaux résultant de la solidification sont uniaxes négatifs, très biréfringents et se maclent très facilement suivant les faces d'un rhomboèdre sous l'influence de la pression.

Par refroidissement, on franchit presque toujours la température de 126°, sans que la transformation se pro-

[1]) Bull. soc. franç. minéral. **28**, 311 (1905).

duise par suite de la surfusion cristalline. Mais, alors, à une température différent peu de 114°, il y a une augmentation brusque de biréfringence et les cristaux se transforment en une autre modification uniaxe orientée parallèlement à la première; les sections perpendiculaires à l'axe optique dans la première modification le sont également dans la seconde. Naturellement, cette modification, qui ne s'obtient que grâce à la surfusion, ne se produit pas quand on chauffe la modification monoclinique, qui passe directement à la première modification."

In dit verband proeven van MALLARD aanhalende, schrijft WALLERANT verder:

„Comme MALLARD l'a montré dequis longtemps, la modification stable au-dessus de 126° se produit par l'évaporation d'une dissolution: on obtient des rhomboèdres, dont l'angle plan des faces est à peu près de 102°30′, ce qui donne pour l'angle dièdre une valeur de 106°36′, et pour le paramètre le nombre 0.828. On a donc affaire à des cristaux du type calcite. La solution se refroidissant, on voit un voile passer sur les cristaux qui se trouvent transformés en la seconde modification uniaxe sans que les arêtes ni les faces perdent de leur netteté; la forme n'est pas modifiée. Puis un second voile passe et les cristaux sont transformés en la modification monoclinique".

Was het zoodoende niet meer aan twijfel onderhevig, dat wij den derden vorm van KNO_3 verkregen hadden, thans moest beslist worden of hij monotroop of enantiotroop was, terwijl tevens ernaar getracht kon worden, hem zoo mogelijk physisch zuiver in handen te krijgen, ten einde de dichtheid ervan te kunnen vastleggen.

A priori konden twee mogelijkheden ondersteld worden :

1° de nieuwe vorm is monotroop.

Deze onderstelling lijkt de meest waarschijnlijke. We konden nl. vaststellen (waarover direkt meer bijzonderheden volgen), dat deze derde modifikatie zich bij 120° C. na verloop van tijd weer tot α-KNO_3 stabiliseerde, terwijl deze evenwichtsinstelling kwantitatief verloopen was, als de bol met zout gedurende 1 uur bij 30° C. gehouden was (alles gekonkludeerd uit de volumina, door het toestel aangewezen). Bij het brengen van het toestel van boven 127 op 30° C. was van het optreden van een metastabielen vorm nooit iets te bespeuren, geheel in overeenstemming met onze ervaringen bij de proeven van Serie I.

Ook bij opwarmen van het zout van 30 tot 125° C. werd steeds de densiteit van het stabiele α-KNO_3 gevonden.

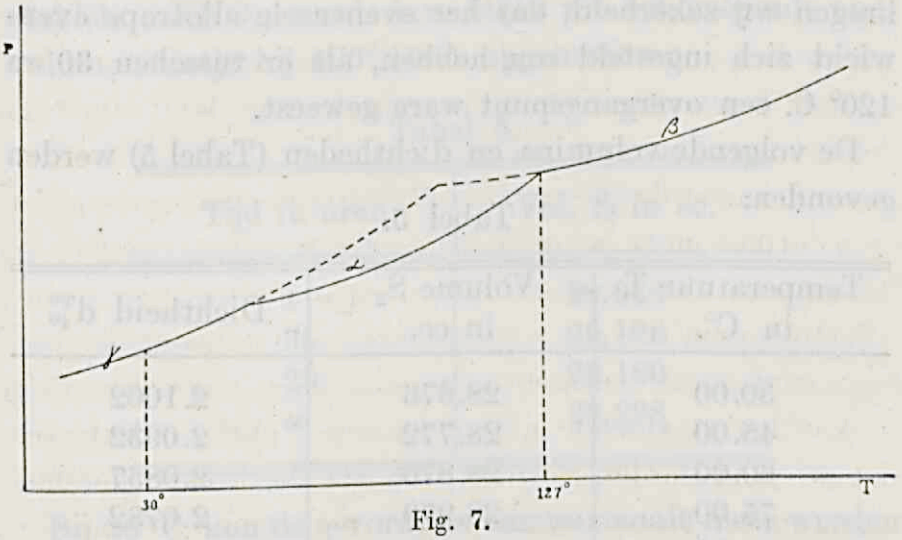

Fig. 7.

2°. De mogelijkheid is evenwel niet uitgesloten, dat de nieuwe vorm γ bij lager temperatuur (tusschen 30 en 120° C.), een bestaanbaarheidsgebied heeft. Het bovenstaande p—t diagram zou denkbaar zijn (Fig. 7).

De γ-modifikatie zou zich dan bij 120° C. in plaats van den bij die temperatuur stabielen α-vorm uit β gevormd hebben, om zich na verloop van tijd bij 120° C. weer tot α te stabiliseeren.

Dit gedrag van KNO_3 is niet ondenkbaar, daar bij het ontstaan van een nieuwe phase het aantal kernen toch in hoofdzaak bepalend is voor het optreden van een bepaalden vorm. Bij 30° C. zouden we dan dus den γ-vorm in bol V hebben, in plaats van α, terwijl tusschen 30 en 120° C. een diskontinuiteit in de S—T lijn gekonstateerd zou moeten worden.

Dit laatste valt eenvoudig te kontroleeren.

Daartoe werden de volumina van het zout in V bepaald tusschen 30 en 120° C., telkens met 15° C. opklimmende. Door lange expositietijden te nemen, tot 16 uur toe, verkregen wij zekerheid, dat het eventueele allotrope evenwicht zich ingesteld zou hebben, als er tusschen 30 en 120° C. een overgangspunt ware geweest.

De volgende volumina en dichtheden (Tabel 5) werden gevonden:

Tabel 5.

Temperatuur T in C°.	Volume S_T in cc.	Dichtheid $d_{4°}^{T°}$
30.00	28.676	2.1002
45.00	28.772	2.0932
60.00	28.876	2.0857
75.00	28.979	2.0782
90.30	29.075	2.0714
108.50	29.198	2.0627
120.10	29.298	2.0557

De S—T lijn tusschen de uiterste temperaturen is binnen de grenzen der proeffouten lineair; er treedt geen diskontinuiteit in op.

Hiermede is dus de monotropie van de derde modifikatie met zekerheid vastgesteld.

Bij onze pogingen om den nieuwen γ-vorm physisch zuiver te isoleeren, koelden wij het KNO_3 van boven het overgangspunt tot $\pm$ 120° C. af en hielden daar de temperatuur konstant.

Hoewel wij direkt na het bereiken van het temperatuurevenwicht, d.w.z. na een uur, in welken tijd de omzetting van β in γ zich ook geheel voltrokken had, onze volumebepaling uitvoerden, zijn wij er echter waarschijnlijk nooit in geslaagd, de densiteit van 100% γ-KNO_3 te bepalen.

De γ-vorm stabiliseerde zich nl. steeds meetbaar tot het stabiele α-KNO_3, zooals b.v. blijkt uit het volgende tijd-volume staatje bij 120°.10 C. opgenomen:

Tabel 6.

Tijd in uren	Vol. S in cc.
1	29.046
$3\frac{1}{2}$	29.126
20	29.180
∞	29.298

Bij 30° C. kon de γ-vorm na een uur nooit meer worden aangetoond. Daar is de stabilisatiesnelheid dus zeer groot. De kleinste stabilisatiesnelheid treft men eenige graden onder het overgangspunt aan. Wij konden daar eenige

waarden voor de densiteit van γ-KNO_3 vastleggen, die vrijwel overeenstemden, hoewel ze zeer waarschijnlijk nog niet op de volkomen zuivere modifikatie betrekking zullen hebben.

Ter vergelijking geven wij tevens in Tabel 7 de cijfers van physisch zuiver α- en β-KNO_3 bij 127° C. weer.

Tabel 7.

Temp. T in C°.	Modifikatie	Vol. S_T in cc.	Dichtheid $d_{4^\circ}^{T^\circ}$	Spec. vol. bij T°.
127.00	α	29.323	2.0539	0.48689
127.00	β	29.613	2.0337	0.49172
124.50	γ	28.938	2.0812	0.48049
124.50	γ	28.946	2.0807	0.48062

Van de drie modifikaties heeft de γ-vorm dus het hoogste soortelijk gewicht.

Wij kunnen misschien een verklaring vinden voor het optreden van γ-KNO_3 onmiddellijk beneden de overgangstemperatuur van α- en β-KNO_3 door beschouwing van BRIDGMAN's [1]) onderzoekingen over dit zout.

Zooals reeds op pag. 50 medegedeeld is, heeft hij het bestaan ontdekt van een vorm van KNO_3, die alleen bij hooge drukken stabiel is. Nu nadert het stabiliteitsgebied van dit KNO_3 III (volgens de notatie van BRIDGMAN) bij 127° C. zeer dicht den druk van 1 atmosfeer.

Het is zelfs de vraag, of gezien de moeilijkheid, waarmee de overgangspunten bij de lagere drukken volgens

[1]) Proc. Am. Acad. Arts Sci. **51**, 579 (1916).

BRIDGMAN bepaald kunnen worden, de vorm III niet over een zeer klein temperatuurinterval bij 1 atmosfeer stabiel kan zijn, b.v. van 126—127° C. Ten gevolge van de vertragingsverschijnselen kan dit bij gewonen druk niet experimenteel uitgemaakt worden, maar identiteit van KNO_3 III en γ-KNO_3 lijkt ons in ieder geval niet onmogelijk.

Hiervoor pleit ook het feit, dat γ-KNO_3 bij 30° C., waar het stabiliteitsgebied van KNO_3 III ook ver van de drukas verwijderd ligt, zich oogenblikkelijk stabiliseert tot α-KNO_3 (volgens de notatie van BRIDGMAN KNO_3 II).

Het ontstaan in eerste instantie van γ-KNO_3 in plaats van den stabielen α-vorm bij het afkoelen van β-KNO_3 beneden het overgangspunt, verklaart zeer waarschijnlijk ook de te hooge waarde, die BRIDGMAN voor Δv gevonden heeft (0.0060 cc./gram; zie pag. 54). Immers, de omzetting β-$KNO_3 \rightarrow \gamma$-KNO_3 gaat met een grooter volumevermindering gepaard dan die, waarbij stabiel α-KNO_3 ontstaat. Dat BRIDGMAN zeer wisselende waarden voor Δv vond ("The first values for Δv were 25% too low"), is een aanwijzing te meer, dat hij mengsels van den α- en γ-vorm, in stede van zuiver α-KNO_3 bij de omzetting der β-modifikatie verkregen heeft. Wederom een onderzoek dus, waarbij de verkregen waarde eener physische konstante betrekking heeft gehad op ongedefinieerde mengsels van meerdere modifikaties der onderzochte stof.

Dat daarentegen BELLATI en FINAZZI een cijfer voor Δv gevonden hebben, dat weinig met het onze verschilt, kan ons niet verwonderen, wanneer men overweegt, dat zij steeds van lager naar hooger temperatuur zijn gegaan: daarbij treedt de γ-vorm niet op.

HOOFDSTUK VI.

De invloed der Gasadsorptie op de Metingen met den Gasdilatometer.

Na op pag. 30 de groote beteekenis van de bepaling van dezen invloed voor de betrouwbaarheid van ons toestel duidelijk te hebben gemaakt, beschrijven wij thans eenige desbetreffende proeven.

In de eerste plaats is het belangrijk uitsluitsel te verkrijgen omtrent den invloed van den druk op de hoeveelheid gas, aan de poeders geadsorbeerd.

Daar men bij een vast adsorbens de werkzame oppervlakte niet kent, moet men bij het opstellen van den adsorptie-isotherm zich beperken tot het bepalen van de geadsorbeerde hoeveelheid gas per gram adsorbens.

Is x de totaal geadsorbeerde hoeveelheid gas in cc. en gereduceerd op 0° C. en 1 atmosfeer, m de gewichtshoeveelheid adsorbens, dan moet dus $a = \frac{x}{m}$ bepaald worden. De empirisch gevonden vergelijking van den adsorptie-isotherm heeft de bekende gedaante:

$$a = \alpha\, p^{1/n},$$

waarin p den druk, α en n konstanten voorstellen.

Gelogarithmeerd, levert dit:

$$l.\, a = l.\, \alpha + \frac{1}{n}\, l.\, p.$$

B. VON SZYSZKOWSKI [1]) heeft tusschen de oppervlaktespanning σ_L van een oplossing en die (σ_M) van het oplosmiddel de volgende empirische betrekking kunnen afleiden, die zeer bevredigend het verband tusschen oppervlaktespanning σ en de koncentratie c van een kapillair-aktieve stof beschrijft:

$$\Delta = \frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = b \; l. \; (\frac{c}{C} + 1),$$

waarin b en C konstanten zijn.

We kunnen met I. LANGMUIR [2]) de waarde van $\frac{d\sigma_L}{dc}$, die uit deze formule volgt:

$$- \frac{d\sigma_L}{dc} = b \; \sigma_M \frac{1}{c + C},$$

in de algemeene adsorptieformule van WILLARD GIBBS invoeren:

$$\mathfrak{a} = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}.$$

Toegepast op het vast-gas evenwicht, krijgt dit, daarbij in aanmerking genomen, dat de $\mathfrak{a}$ van GIBBS evenredig is met $a = \frac{x}{m}$ en eveneens p met c, de volgende gedaante:

$$a = \frac{x}{m} = a_s \frac{p}{p + C}.$$

Hierin is a_s een konstante.

Deze vergelijking is belangrijk voor ons, omdat zij uitsluitsel kan geven over de geadsorbeerde hoeveelheid a bij hoogere gasdrukken, tot welke de druk van 1 à 2 at-

[1]) Z. physik. Chem. **64**, 385 (1908).
[2]) J. Am. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).

mosfeeren, die in ons toestel heerscht, ook wel gerekend mag worden. Bij grootere waarden van p kunnen we nl. C tegenover p verwaarloozen en is de geadsorbeerde hoeveelheid gas dus konstant, onafhankelijk van den heerschenden druk. Men nadert dus een verzadigingstoestand, hoewel deze bij gassen nog nauwelijks goed bekend is. Natuurlijk is deze uitkomst zeer gunstig voor de praktijk van den gasdilatometer, omdat er uit blijkt, dat de keuze van den aanvangsdruk geen invloed op de adsorptie heeft.

Het tweede punt, dat de aandacht eischt, is de afhankelijkheid van de gasadsorptie van de temperatuur.

In 't algemeen neemt ze met stijgende temperatuur af, waarvan de proeven van Mej. HOMFRAY [1]) en A. TITOFF [2]) over gasadsorptie aan kool een goed voorbeeld geven.

De vorm van de isobaren is voor ons van belang. WI. OSTWALD [3]) noemde zoo de lijnen, die bij konstanten druk de geadsorbeerde hoeveelheden gas als funktie van de temperatuur aangeven.

Voor een druk p_1 geldt:

$$l.\ a_t = l.\ a_o - \zeta_1 t.$$

Voor een druk p_2 heeft men:

$$l.\ a_t = l.\ a_o - \zeta_2 t.$$

Hierin stellen ζ_1 en ζ_2 konstanten voor, die rechtlijnig stijgen met dalende log. $p : \zeta$ is dus een funktie van den druk. De l. a- l. p-rechten loopen hierdoor voor de verschillende temperaturen waaiervormig toe.

---

[1]) Z. physik. Chem. **74**, 129, 687 (1910).
[2]) Z. physik. Chem. **74**, 641 (1910).
[3]) Lehrbuch der allgem. Chemie II, **3**, pag. 226 (1906).

De algemeene vergelijking van de isobaren luidt dus:

$$l.\ a_t = l.\ a_o - (\zeta - \xi\ l.\ p)\ t.$$

of: $a_t = a_o\ e^{-(\zeta - \xi\ l.\ p)\ t}$.

In verband met den adsorptieïsotherm $a = \alpha p^{1/n}$ blijkt de beteekenis van ζ en ξ te zijn:

$$\zeta = -\frac{d\ l.\ a_t}{dt};\quad \xi = \frac{d\left(\frac{1}{n}\right)}{dt}.$$

De verandering van l. a met de temperatuur wordt dus door twee faktoren beheerscht. In de eerste plaats door de verschuiving met de tempertuur: $\frac{d\ l.\ a}{dt}$; in de tweede plaats door de waaiervormige draaiing der l.a-l. p-lijnen met de temperatuur: $l.\ p\ \frac{d\ (1/n)}{dt}$.

Deze beschouwingen gelden echter slechts voor niet te hooge temperaturen, dus in het gebied waarin de l. a-l. p-lijnen nog waaiervormig toeloopen. Bij hooger temperaturen, dus bij omstandigheden volkomen vergelijkbaar met het temperatuurtrajekt van ons toestel, treedt er een vereenvoudiging in, doordien $\frac{1}{n} = 1$ wordt en deze waarde bij nog hoogere temperaturen behoudt. Dan wordt dus $\xi = o$ en de vergelijking der isobaren is eenvoudig:

$$l.\ a_t = l.\ a_o - \zeta\ t.$$

De invloed der temperatuur op de geadsorbeerde hoeveelheid gas is bij ons dus onafhankelijk van den druk: de l.a- l.p-rechten voor verschillende temperaturen loopen evenwijdig. Dit geschiedt spoediger, naarmate de kritische temperatuur der gassen lager ligt.

De konstante ζ schijnt haar waarde bij hooger temperatuur niet te veranderen. Ook verschillen de ζ-waarden, dat zijn dus temperatuurkoëfficiënten, van gas tot gas betrekkelijk weinig voor eenzelfde adsorbens, tenminste volgens Mej. HOMFRAY's proeven over adsorptie aan kool.

Metingen betreffende de grootte van a_o en ζ zijn voor ons drukgebied uitsluitend aan kool verricht. Voor de door ons gebruikte kristalpoeders staan ons dus geen gegevens ten dienste om er konklusies uit te kunnen trekken betreffende den invloed der adsorptie. Voor kool lijkt er wel merkbaar verschil gekonstateerd te kunnen worden tusschen de adsorptie bij 30° C. en bv. 130° C., bij 1 atmosfeer druk; voor de kristalpoeders is het niet waarschijnlijk.

Voor onze metingen is het slechts van belang, in hoeverre er een merkbaar verschil bestaat in de adsorptie aan de zoutpoeders bij een verhooging der temperatuur van $\pm$ 30° C. tot ten hoogste $\pm$ 200° C., onder een druk van 1 à 2 atmosfeeren. Men kon verwachten, dat dit verschil gering zou zijn, aangezien de gebruikte gassen (N_2 en lucht) reeds ver boven hun kritische temperatuur waren bij de begintemperatuur en omdat weinig specifiek adsorbeerende media gebruikt werden.

Door een eenvoudige proef konden wij hierin tot een beslissing geraken. Daartoe was het voldoende den kubieken uitzettingskoëfficiënt van α-KNO_3 tusschen 30 en 125°.5 C., verkregen uit de metingen met $\pm$ 30 gram zout, te vergelijken met de waarde, volgende uit de serie met $\pm$ 60 gram KNO_3.

Speelde de temperatuurkoëfficiënt der adsorptie onder

den gebruikten druk een rol, dan zou in het laatste geval een schijnbaar grooter uitzettingskoëfficiënt moeten optreden dan in het eerste, aangezien dan bij de verhooging van temperatuur een dubbel volume gas vrij zou komen en het zoutvolume daardoor schijnbaar vergroot zou zijn.

Uit de reeds meegedeelde waarden (pag. 66 en 68):

$$\alpha_{30°.00,\ 125°.50} = 0.000232 \qquad \text{(Serie I)}$$
$$\alpha_{30°.00,\ 125°.50} = 0.000233 \qquad \text{(Serie II)}$$

blijkt, dat verschil niet te konstateeren valt, dus de methode vrij van de systematische fout der adsorptie is.

Het is interessant, eenige oudere onderzoekingen betreffende gasadsorptie aan kristalpoeders te toetsen aan deze uitkomst.

De onderzoekers, die zich bezig gehouden hebben met de bepaling van atoomgewichten, hebben reeds vroeg opgemerkt, dat bij de reduktie op het ledig van de gewichten der gebruikte standaardzouten de theoretische waarde van de gewichtstoeneming steeds grooter was dan de experimenteel bepaalde korrektie. De verklaring hiervan zocht DE MARIGNAC[1]) reeds in een adsorptie van dampen en gassen aan de fijn verdeelde zouten, want gesmolten zoutblokken vertoonden het verschijnsel niet: „....ce que l'on peut attribuer à ce que ces substances pulvérulentes condensent de l'air dans leurs pores".

J. S. STAS [2]) bevestigde DE MARIGNAC's meedeeling en hield rekening met het verschijnsel bij zijn atoomgewichtsbepalingen.

---

[1]) Oeuvr. compl. I, pag. 95 (uitgeg. door E. ADOR).
[2]) Oeuvr. compl. I, pag. 477 (uitgeg. door W. SPRING 1894).

PH. A GUYE en N. ZACHARIADES [1]) maken in een onderzoek, dat den indruk wekt, overijld te zijn uitgevoerd, gewag van zeer groote verschillen tusschen beide genoemde korrekties, de theoretische en de experimenteel bepaalde. Zij berekenen b.v. daaruit, dat 100 gram KNO_3 een luchtmassa van 33 mgr. geadsorbeerd houdt, waarschijnlijk bij kamertemperatuur. Eenige maanden later is in een tweede publikatie [2]) deze waarde reeds tot 7 mgr. gedaald, wat nog onbegrijpelijk veel zou zijn. Bij onze proeven met 60 gr. KNO_3, waarbij in bol V $\pm$ 20 cc. lucht aanwezig is, zou dit volume met 3.5 cc. vergroot worden, indien bij de verhitting van 30 tot 125° C. al het geadsorbeerde gas vrijkwam. Van zoodanigen invloed hebben wij niets bespeurd, zoodat die 7 mgr. grootendeels geadsorbeerde waterdamp zal zijn geweest, waar A. SCOTT [3]) ook op wijst.

TH. W. RICHARDS en G. P. BAXTER [4]) kunnen ook zulke groote adsorpties niet konstateeren; hun voor 100 gr. stof berekende en gevonden korrekties voor 't ledig stemmen op eenige tienden mgr. overeen. De door de oudere onderzoekers gevonden verschillen zullen dus wel op rekening van de wateradsorptie in plaats van op die der luchtverdichting komen.

In GUYE's [5]) laatste, uitvoerige, bijdrage tot deze kwestie (met E. MOLES) vindt hij eindelijk voor het gewicht der adhaereerende laag aan poedervormige

[1]) Compt. rend. **149**, 593 (1909)
[2]) Compt. rend. **149**, 1122 (1909).
[3]) Proc. Chem. Soc. **25**, 286 (1909).
[4]) J. Am. Chem. Soc. **32**, 507 (1910).
[5]) J. chim. phys. **15**, 360 (1917).

stoffen niet meer dan 0.2—0.4 mgr. per 100 gram stof, een honderd maal kleinere waarde dus, dan die hij eerst gemeend had gevonden te hebben.

Uit den allerjongsten tijd dateeren onderzoekingen van R. Ruer en J. Kuschmann [1]) op dit gebied. Behalve metaaloxyden en metalen onderzochten zij ook vijf zouten op hun adsorptievermogen voor lucht. In alle gevallen werd daarbij, behalve bij het cerosulfaat, een adsorptie van minder dan 1 mgr. lucht op 100 gram stof gevonden (meestal eenige 0.1 mgr.). Waar bij de metalen schijnbaar een grootere luchtverdichting waargenomen werd, kon dit teruggevoerd worden op een chemische binding der zuurstof.

Daar Ruer en Kuschmann bij hun proeven meest bij 300°—400° C. evakueerden ter bepaling van de adsorptie, terwijl onze hoogste temperatuur lager en de druk nog 1 atmosfeer was, speelt de gasadsorptie bij onze metingen in nog veel mindere mate een rol, zooals bij KNO_3 ook bewezen is.

---

[1]) Z. anorg. allgem. Chem. **154,** 69 (1926); **166,** 257 (1927); **173,** 233 (1928).

HOOFDSTUK VII.

HET OVERGANGSPUNT EN DE DICHTHEDEN VAN ZILVERJODIDE.

A. *Inleiding.*

De resultaten, met onzen differentiaal-gasdilatometer verkregen voor de volumeverandering van kwik bij verhooging van temperatuur, in Hoofdstuk IV beschreven, hadden de bruikbaarheid van het apparaat met zekerheid vastgesteld. Daarom was het interessant, met den gasdilatometer de allotrope omzettingen van een bepaalde stof kwantitatief te onderzoeken, welke ook langs anderen weg nauwkeurig bestudeerd waren.

Onze keus viel daarbij op zilverjodide, van welk zout langen tijd nauwkeurige gegevens, betreffende de dichtheden van haar verschillende modifikaties, ontbroken hebben.

Eerst kort geleden is door W. J. D. VAN DOBBENBURGH[1]) met zorg de waarde vastgelegd van de volumeverandering, die α-zilverjodide ondergaat, als het zich onder normalen druk bij het overgangspunt van 146° C. omzet in den β-vorm, die boven deze temperatuur stabiel is.

Daar VAN DOBBENBURGH zijn bepalingen van Δv langs de tot nu toe gebruikelijke wegen uitgevoerd heeft, nl. zoowel volgens de pyknometrische als volgens de (vloei-

[1]) Diss. Utrecht, 1928.

stof-) dilatometrische methode, in beide gevallen met paraffineolie als afsluitvloeistof, zou het bovendien mogelijk zijn ons een oordeel te vormen over de voordeelen, die het gebruik van het nieuwe apparaat boven het volgen van de oude methoden biedt.

Dat deze voordeelen inderdaad bestaan, is bij de in dit hoofdstuk beschreven proeven duidelijk gebleken. Wie de experimenteele moeilijkheden heeft meegemaakt, die VAN DOBBENBURGH overwinnen moest, zal inzien, dat de nauwkeurigheid zijner metingen eerder getuigenis aflegt van zijn experimenteele vaardigheid, dan van de eenvoudigheid der door hem gevolgde methode. Wij hebben met ons toestel tenminste dezelfde nauwkeurigheid kunnen bereiken, terwijl onze metingen in veel korteren tijd volbracht konden worden, dan dat volgens de „natte" methode mogelijk is gebleken.

Voor de literatuur betreffende de allotropie en de densiteiten van AgJ raadplege men de dissertatie van VAN DOBBENBURGH [1]).

B. *Bepaling van de Dichtheid van chemisch en physisch zuiver α-AgJ bij* 30°.00 *C. langs pyknometrischen Weg.*

Het zilverjodide was bereid door druppelen, onder omroeren, van een 1 % oplossing van KJ bij een aequivalente hoeveelheid eener één procentige $AgNO_3$-oplossing, totdat alles was neergeslagen. Daarna was het neerslag uitgewasschen tot het elektrolytvrij was, wat gekontroleerd kon worden door na te gaan, of men in het waschwater nog

[1]) Utrecht, 1928.

verontreinigingen kon aantoonen. Tenslotte was op deze bewerkingen droging bij 110—120° C. gevolgd.

Met het zoo gezuiverde preparaat kon, blijkens de ervaringen van VAN DOBBENBURGH, zonder gevaar voor ontleding in diffuus daglicht gewerkt worden.

Toen wij onze onderzoekingen over AgJ begonnen, had ons preparaat reeds enkele allotrope omzettingen ondergaan, zoodat de kans groot was, dat het uit een mengsel van modifikaties, met een ongedefinieerde dichtheid dus, bestond. Evenals bij kaliumnitraat bepaalden wij ook hier onze standaard-dichtheid bij 30°.00 C. langs pyknometrischen weg met xylol als afsluitvloeistof.

In twee bepalingen werd voor het AgJ gevonden:

$$d^{30°.00}_{4°.0} = 5.655$$
$$= 5.655$$

Het stabiele, physisch zuivere α-AgJ bezit volgens VAN DOBBENBURGH bij 30°.00 C. de densiteit:

$$d^{30°.00}_{4°.0} = 5.683$$

Ons preparaat had zich dus inderdaad niet volkomen gestabiliseerd. Teneinde dit te bereiken, smolten wij het in een porceleinen kroes en goten het vervolgens uit in een platinaschaal, waarin het langzaam afkoelde. Nadat het zout gepoederd was, werd de densiteit ervan opnieuw bepaald. Geheel in overeenstemming met VAN DOBBENBURGH's ervaring, bleek door deze behandeling het physisch zuivere α-AgJ zich gevormd te hebben, immers, de dichtheid bleek thans te zijn:

$$d^{30°.00}_{4°.0} = 5.680$$
$$= 5.680$$

Zoodoende hadden wij dus de juiste aanvangsdensiteit van ons zout verkregen en konden er de gas-dilatometrische proeven mede uitvoeren.

C. *Bepaling van het Overgangspunt van AgJ bij* 1 *Atm. met den Gasdilatometer.*

Aangezien weer de bepaling van de dichtheden van het zilverjodide bij temperaturen onder en boven het overgangspunt, en van de daaruit voortvloeiende waarde van Δv bij de overgangstemperatuur zelve, hoofddoel was, trachtten wij te voren deze temperatuur tusschen zoo nauw mogelijke grenzen in te sluiten.

In bol V werd 55.5643 gram chemisch en physisch zuiver α-AgJ ingewogen ; daarna smolten wij de beide bollen V en Ω aan de kapillairen. De verkregen ervaring toepassende, pompten we vervolgens den gasdilatometer tweemaal gedurende een kwartier bij $\pm$ 130° C. met een Hyvacpomp uit en vulden hem daarna met over P_2O_5 gedroogde lucht.

Onze begintemperatuur was wederom 30°.00 C. Bij opwarmen op 147°.10 C. begon de omzetting van het α-AgJ in het β-joodzilver met duidelijk meetbare snelheid. Het volgende staatje (Tabel 8) geeft zoowel een indruk van de afnemende stabilisatiesnelheid met het verminderen van de totale hoeveelheid metastabiele phase, als van den tijd, noodig om het evenwicht te bereiken bij 147°.10 C. Het heeft betrekking op de daling der dekaline in den manometer aan de zijde van den bol Ω van het toestel, als funktie van den tijd.

Tabel 8.

Tijd in uren.	Totale Daling in mM.	Daling in mM. per uur.
$2\frac{1}{2}$	15	6.0
$3\frac{1}{2}$	18	3.0
24	35	0.8
30	37	0.3
45	$38\frac{1}{2}$	0.1
69	$38\frac{1}{2}$	0

Blijkbaar was eerst na 45 uren de omzetting kwantitatief verloopen. Aangezien de vloeistof in den manometer aan de zijde van bol V steeg, heeft bij den overgang α-AgJ →β-AgJ een volumevermindering van het zout plaats.

De omzetting β-AgJ→α-AgJ bleek bij 144°.30 C. vrij snel te verloopen, zoodat het overgangspunt voorloopig tusschen 144°.30 C. en 147°.10 C. ingesloten was.

Teneinde het nauwkeuriger te fixeeren, bereidden wij wederom een mengsel van ongeveer gelijke hoeveelheden der beide vormen van het zout op de wijze, zooals dat bij het kaliumnitraat beschreven is (Zie blz. 63). Het was ons nu mogelijk het doode gebied, waarin geen verandering der menisci te bespeuren viel, bij een waarnemingstijd van b.v. 18 uur, in te perken tusschen de grenzen 144°.90 C. en 146°.40 C. Wij kunnen het overgangspunt dus stellen op 145°.7 C.

Voor een iets nauwkeuriger vastlegging zijn waarschijnlijk buitensporig lange waarnemingstijden vereischt.

VAN DOBBENBURGH heeft in zijn proefschrift de waarde 145°.80 C. als overgangstemperatuur waarschijnlijk gemaakt, welke opgave dus identiek is met de onze.

De afwijking met de waarde 146°.60 C., door ERNST COHEN en E. J. Joss [1]) langs elektromotorischen weg gevonden, kan wellicht verklaard worden uit verschillen in de thermometrie. Toevallig hebben VAN DOBBENBURGH en wij denzelfden thermometer gebruikt.

Interessant is nog mede te deelen, dat de omzetting bij 157°.50 C. binnen 25 minuten kwantitatief zich voltrokken had, terwijl de benoodigde tijd daarvoor bij 147°.10 C. bedroeg 45 uren.

D. *Bepaling met den Gasdilatometer van de Dichtheden van chemisch en physisch zuiver α- en β-AgJ bij Temperaturen beneden en boven het Overgangspunt.*

Nadat wij ons overtuigd hadden, dat herhaald uitpompen bij 130° C. geen invloed meer had op de te vinden waarden voor het volume van het zout, gingen wij over tot de definitieve bepaling der dichtheden bij verschillende temperaturen.

Onze resultaten zijn in Tabel 9 vereenigd.

[1]) J. Am. Chem. Soc. **50,** 727 (1928). Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **36,** 980 (1927).

Tabel 9.

Volgorde der Temperaturen	Temp. T in C°.	Vol. S_T in cc.	Dichtheid $d_{4°}^{T°}$	Spec. vol. bij T°.
1	30.00	9.782	5.680	0.17606
10	30.00	9.782	5.680	0.17606
9	83.90	9.772	5.686	0.17587
8	113.60	9.786	5.678	0.17612
7	135.25	9.786	5.678	0.17612
2	143.80	9.779	5.682	0.17600
4	144.30	9.785	5.679	0.17610
3	147.10	9.257	6.002	0.16660
6	147.70	9.260	6.001	0.16665
5	157.50	9.266	5.997	0.16676

De bepaling van de densiteit bij temperaturen, gelegen tusschen kamertemperatuur en het overgangspunt, leek interessant, daar VAN DOBBENBURGH gevonden had:

Temp. C°.	Dichtheid $d_{4°}^{T°}$.
0°.00	5.67^2
30°.00	5.68^3
145°.80	5.68^5

Uit de praktisch identieke waarden van het specifiek gewicht bij 30°.00 en 145°.80 C. en uit het feit, dat de densiteit bij 0°.00 C. 10 eenheden van de derde decimaal lager is dan bij 30°.00 C., zou men eventueel tot het voorkomen van een maximum dichtheid van α-AgJ tusschen 30°.00 en 145°.80 C. kunnen besluiten.

Inderdaad blijkt uit onze cijfers, dat bij 83°.90 C., zoo'n maximum optreedt: $d^{83°.90}_{4°.0} = 5.686$.

Het absolute verschil is evenwel te gering, om met zekerheid hiertoe te durven konkludeeren. Proeven, waarbij een veel grooter hoeveelheid AgJ dan onze 55 gram genomen wordt, zouden vereischt zijn om in deze kwestie tot een beslissing te kunnen voeren.

FIZEAU [1]) heeft gevonden, dat zilverjodide bij 40° C. een negatieven uitzettingskoëfficiënt bezit. Dit stemt dus overeen met onze waarneming.

E. *Berekening van Δv bij het Overgangspunt.*

Wij zijn nu in staat de volumeverandering te berekenen die 1 gram α-AgJ ondergaat, als het bij het overgangspunt zich omzet in den β-vorm.

Wij vinden:

$$(d^{145°.70}_{4°.0})_\alpha = 5.680; \quad (v_{145°.70})_\alpha = 0.17606.$$
$$(d^{145°.70}_{4°.0})_\beta = 6.003; \quad (v_{145°.70})_\beta = 0.16659.$$

Dus:

$$\Delta v = (v_\beta - v_\alpha)_{145°.70} = -\ 0.0094^7 \text{ cc./gram.}$$

De overeenstemming met de door VAN DOBBENBURGH gemiddeld gevonden waarde, 0.0094^5 cc./gram laat niets te wenschen.

Opgemerkt moge worden, dat bij de bepaling van Δv in tegenwoordigheid van afsluitvloeistoffen, in de fout van de verkregen uitkomst tevens de onzekerheid in de dichtheidsbepaling dier vloeistoffen vervat is.

---

[1]) Compt. rend. **64**, 314 (1867).

Bij onzen gasdilatometer heeft men dus met een foutenbron minder te maken. Over de grootte der overeenkomstige afwijkingen, die hier het niet geheel volgen van de ideale gaswetten door het in den gas-dilatometer aanwezige gas met zich brengt, is reeds op pag. 31 uitvoerig gehandeld.

Daarbij is toen gebleken, dat deze afwijkingen invloed niet hebben.

HOOFDSTUK VIII.

Onderzoek van Ammoniumnitraat.

A. *Inleiding.*

Van ammoniumnitraat zijn vijf enantiotrope vormen, onder normalen druk bestaanbaar, bekend. Het lijkt een moeilijk vraagstuk voor de elektrostatische valentietheorie [1]), om het gedrag van dergelijke verbindingen te verklaren. De NH_4-groep toch eischt volgens de opvatting dier theorie een molukuulmodel, waarin de vierzijdige pyramide karakteriseerend is, dat dus een tetragonale struktuur bezit. De uitwendige kristalvorm zal gedefinieerd worden door de symmetrieverhoudingen der samenstellende molekulen. Een blik op de kristalvormen der NH_4NO_3-modifikaties doet zien, dat deze tot de volgende symmetriestelsels behooren:

Tabel 10.

Modifikatie	Stabiliteitsgebied	Kristalstelsel
V	beneden—18° C.	tetragonaal
IV	van—18° tot + 32°.3 C.	α-rhombisch
III	van 32°.3 tot 84°.2 C.	β-rhombisch
II	van 84°.2 tot 125°.2 C.	hexagonaal of trigonaal
I	van 125°.2 tot 169°.6 C.	kubisch

[1]) W. Kossel, Ann. Physik (4) **49**, 229 (1916). e.a.

Hoewel tetragonale (en kubische) symmetrie inderdaad voorkomt, zijn drie der vormen representanten van een ander kristalstelsel.

Ook van het standpunt van de metastabiliteit van verbindingen als gevolg van polymorphie is de studie van het NH_4NO_3 interessant. Zonder bizondere maatregelen worden bij de afscheiding van dit zout, doordien de overgangspunten niet ver van de kamertemperatuur verwijderd en dus de stabilisatiesnelheden uit den aard der zaak niet groot zijn, steeds metastabiele mengsels verkregen.

Uitvoerige verhandelingen betreffende de ligging van het overgangspunt en de waarden der dichtheden, oplos-warmten en oplosbaarheden der modifikaties III en IV zijn verschenen van de hand van ERNST COHEN met J. KOOY [1]), W. D. HELDERMAN [2]) en H. L. BREDÉE [3]). Voor literatuuropgaven betreffende oudere bepalingen der genoemde grootheden raadplege men de genoemde publikaties.

Het lag op onzen weg met den gasdilatometer te trachten kwantitatieve uitkomsten te verkrijgen over de densiteiten van dit zout, bij verschillende temperaturen.

B. *Bereiding van chemisch en physisch zuiver NH_4NO_3 IV.*

Door omkristalliseeren van een reeds zuiver preparaat bereidden wij een groote hoeveelheid chemisch zuiver zout,

---

[1]) Z. physik. Chem. **109,** 81 (1924); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **32,** 943 (1923).

[2]) Z. physik. Chem. **113,** 145 (1924); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **33,** 559 (1924).

[3]) Z. physik. Chem. **117,** 143 (1925); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **34,** 377 (1925).

waarin geen verontreinigingen meer aan te toonen waren.

Reeds COHEN en HELDERMAN hebben gewezen op de groote moeilijkheid om physisch zuiver NH_4NO_3 IV te krijgen en hebben daartoe tevens den weg aangegeven. Ons zout had vrij langen tijd (eenige weken) vochtig bij kamertemperatuur gestaan, dus was de waarschijnlijkheid groot, dat het daarbij in de stabiele modifikatie IV overgegaan was, gezien de ervaringen van COHEN en HELDERMAN.

Het was thans dus zaak het zout te drogen, wat wij uitvoerden door het zeer fijn te poederen en vervolgens in een vakuum-exsikkator te plaatsen boven P_2O_5. Telkens na 2 à 3 dagen werd de massa grondig in een mortier fijngewreven, teneinde de vakuolen te openen.

De densiteit van het zout bepaalden wij bij 30°.00 C. met xylol als pyknometervloeistof.

Hoe hardnekkig NH_4NO_3 water vasthoudt, moge blijken uit het volgende (Tabel 11) lijstje van langzaam stijgende dichtheden. Aan stabilisatie van den vorm III tot den vorm IV kan dit niet toegeschreven worden. De densiteit van het chemisch en physisch zuivere NH_4NO_3 IV bij 32°.30 C. is door COHEN en KOOY bepaald op 1.716, door COHEN en HELDERMAN op 1.713—1.714.

Tabel 11.

Dagen boven P_2O_5 in vakuo.	Temperatuur C°.	$d^{30°.00}_{4°.0}$.
3	18	1.697
5	18	1.703
8	18	1.705
15	18	1.707[5]
18	28	1.709[5]
22	28	1.710
24	28	1.711—1.711

Tenslotte werd overgegaan tot de eigenlijke metingen met ons toestel, aangezien de densiteit binnen de grenzen der proeffouten konstant bleef.

C. *Onderzoek met den Gasdilatometer.*

In bol V werd 34.2965 gr. NH_4NO_3 van $d^{30°.00}_{4°.0}$ = 1.711 ingewogen. Daarna werden de aan het toestel gesmolten bollen V en Ω tweemaal een kwartier leeggepompt bij 30°.00 C. en droge lucht door de P_2O_5-buis toegelaten.

De beginwaarden waren:

$V_{30°.00}$ = 52.609 cc.; $\Omega_{30°.00}$ = 51.961 cc.

v = 1.582 cc.; ω = 1.756 cc.; $S_{30°.00}$ = 20.045 cc.

T = 303°; t = 283°.

Het linkerlid der hoofdvergelijking (3) van pag. 21 wordt hierdoor = 0.62513. De temperatuur van den thermostaat verhoogden wij nu tot 33°.00 C., dus tot 0°.7 C. boven het overgangspunt IV$\rightleftarrows$III. Zeer merkwaardig was, dat de

omzetting in NH_4NO_3 III direkt met meetbare snelheid begon te verloopen.

Uit de afgetapte hoeveelheden kwik op verschillende tijdstippen berekenden wij de dichtheden uit Tabel 12:

Tabel 12.

Tijd in uren	$d^{33°.00}_{4°.0}$
0	1.711
24	1.659
32	1.655
48	1.652
54	1.650
72	1.647

Wij merken op, dat de eindwaarde, waarop de densiteit zou moeten dalen, door COHEN en KOOY bepaald is op: $(d^{32°.3}_{4°.0})_{III} = 1.654$; COHEN en HELDERMAN vonden 1.651—1.653.

Ons zout in bol V ging evenwel voort met zijn volume te vergrooten. Zoo leek het tenminste, want de meniskus aan die zijde van den manometer bleef langzaam dalen. Spoedig bleek echter, dat deze toenemende druk in het zoutbolletje niet veroorzaakt werd door uitzetting van de zoutmassa, maar door vrijkomenden waterdamp, want in de koudere kapillair vertoonde zich een gering aanslag van water. Niettegenstaande de op de spits gedreven droging van het zout gaf het dus weer water af.

Alle volgende proeven waren een strijd tegen deze schijn-

baar hardnekkige wateradsorptie van het NH_4NO_3, in werkelijkheid tegen de langzame ontleding van dit zout, zooals zal blijken.

Eerst hielden wij het NH_4NO_3 in bol V gedurende $2\frac{1}{2}$ uur bij 75° C. in het vakuum van de Hyvacpomp. Na het terugbrengen van de bollen op 33°.00 C. nam de spanning in V nog weer sterk toe. Zelfs na 6 uur uitpompen bij 75° C. (wij wilden niet boven de overgangstemperatuur van NH_4NO_3 III in NH_4NO_3 II komen, welke bij 84°.2 C. ligt) bleef na het sluiten der kranen de druk in bol V langzaam toenemen gedurende langen tijd.

Na 84 uur daalde de meniskus aan de zijde van bol V nog 0.1 m.M. per uur. Ook nu viel na verloop van tijd weer een waterkondensaat in de kapillair waar te nemen.

Die lange tijd, noodig om het evenwicht te bereiken, moest wel op een storing wijzen. Dat deze niet kan bestaan in het langzame bereiken van den dampdruk van NH_4NO_3 bleek wel, toen wij ter eventueele kompensatie daarvan ook eenig zout in Ω brachten. Dit veroorzaakte geen stilstand van den meniskus.

Wij waren langzamerhand tot de konklusie gekomen, dat de storing gezocht moest worden in een ontleding van het NH_4NO_3 en niet in een bloote afgifte van geadsorbeerd water. De volgende proeven hebben ons in die meening versterkt.

Het bleek ons nl., dat door uitpompen zelfs bij 140° C. geen evenwichtsstand kon worden bereikt, weshalve wij besloten het zout eenigen tijd in vakuo dicht boven zijn smeltpunt (170° C.) te verhitten. Daartoe brachten wij bol V in een oliebad van ± 180° C.

Bij het uitpompen zag men de heele massa even opkoken, wat nog toegeschreven kan worden aan het ontwijken van vakuolenwater, maar daarna duurde het parelen der vloeistof steeds voort. Tegelijkertijd sublimeerde eenig zout tegen den bovenwand van den bol. Men kan dit parelen der vloeistof niet anders verklaren, dan als een ontleding van het zout in water en nog iets, waarschijnlijk N_2O.

Toen beide bollen hierna bij 134°.30 C. gehouden werden, nam de spanning in het zoutbolletje zoo sterk toe, dat de dekaline na eenige uren geheel uit den manometer weggedrukt dreigde te worden.

Ook konden wij konstateeren, dat er een soort evenwicht bereikt wordt tusschen het zout en zijn ontledingsprodukten. Het bleek nl., dat de druk in V, nadat na eenige dagen bij 103°.70 C. het evenwicht was bereikt, bij het verlagen der temperatuur tot 85°.30 C. bleef afnemen, dus de ontleding als 't ware terugliep. Met verandering van modifikatie kon dit niets te maken hebben, aangezien beide temperaturen in het stabiliteitsgebied van NH_4NO_3 II liggen.

Pompte men bij 85°.30 C. weer leeg, nam dus de dissociatie-produkten weg, dan ging de druk in V weer langzaam toenemen. Eerst na 75 uur, waarbij in bol V een overdruk van 10 c.M. dekaline was ontstaan, scheen het evenwicht weer bereikt. Herhaald uitpompen veroorzaakte nieuwe ontleding.

Hoewel wij voorloopig niet goed kunnen aannemen, dat de ontleding van NH_4NO_3 in H_2O en N_2O een evenwichtsreaktie is, kan het echter als vaststaand gelden, dat deze ontleding van het zout bij veel lager tempera-

tuur reeds merkbaar zich voltrekt, dan men tot dusverre aannam. De oudere opgaven daaromtrent, welke dus herzien dienen te worden, geven eerst merkbare ontleding op boven het smeltpunt. [1])

Het nut van den gasdilatometer voor het opsporen van langzaam en voor een gering bedrag verloopende reakties, waarbij gassen een rol spelen, en die anders aan de aandacht ontsnappen, is hiermede tevens gebleken.

---

[1]) M. Berthelot, Compt. rend. **82**, 932 (1876); S. Pickering, Chem. News, **38**, 267 (1878); V. H. Veley, J. Chem. Soc. **43**, 370 (1883).

HOOFDSTUK IX

Het overgangspunt en de Dichtheden van Merkurijodide.

A. *Inleiding.*

Er zijn weinig zouten, welker uiterlijk gedrag een duidelijker demonstratie geeft van het verschijnsel der enantiotropie dan merkurijodide.

Reeds Mitscherlich[1]) nam in 1833 waar, dat HgJ_2 in twee allotrope vormen kan voorkomen : een roode tetragonale modifikatie, die bij kamertemperatuur stabiel is, en een gelen rhombischen vorm, welks stabiliteitsgebied bij hooger temperatuur ligt. Door latere onderzoekingen, waarop straks uitvoerig teruggekomen wordt, is gebleken, dat beide phasen in de verhouding der enantiotropie tot elkander staan en dat zij onder gewonen druk bij $\pm$ 127°C. haar overgangspunt hebben.

Evenmin hebben wij veel overtuigender voorbeelden van de hardnekkigheid, waarmee metastabiele vormen zich kunnen handhaven, dan juist bij dit zout. Bij de verschillende methoden van zijn afscheiding, als daar zijn precipitatie uit oplossingen van merkurizouten en jodiden, kristallisatie uit oplosmiddelen bij hooger of lager temperatuur, sublimatie, afkoeling der smelt, steeds treedt in eerste instantie de gele vorm bij kamertemperatuur op, om

[1]) Pogg. Ann. **28**, 116 (1833).

zich na korter of langer tijd (eenige minuten, uren, dagen of jaren) tot de roode modifikatie te stabiliseeren.

Het is daarom dat Wi. OSTWALD[1]) schrijft: „Lässt man indessen festes Quecksilberjodid auf irgend eine Weise bei niedriger Temperatur entstehen, so tritt zuerst immer die gelbe Form auf. Es ist dies eines der auffallendsten Beispiele für die oft erwähnte Regel, dass die unbeständigsten Formen zuerst erscheinen."

Men kan zich verwonderd afvragen, hoe het mogelijk is, dat thans nog niet algemeen wordt ingezien, welken storenden invloed de metastabiliteit van elementen en verbindingen als gevolg van allotropie kan oefenen bij de bepaling van physisch-chemische konstanten. Waarom niet ingezien, dat ook bij andere stoffen, waar de komplexiteit van het object niet met het bloote oog is waar te nemen, dergelijke vertragingsverschijnselen even sterk kunnen optreden?

Van kwikjodide zijn betrouwbare metingen over de dichtheden en de waarde van Δv niet uitgevoerd. Eensdeels komt dit op rekening van het feit, dat geen der onderzoekers eenigen waarborg verlangd, althans vermeld heeft, dat hij inderdaad physisch zuivere praeparaten onderzocht, aan den anderen kant kan dit toegeschreven worden aan de merkwaardige eigenschappen van merkurijodide.

Men heeft nl. vrijwel geen organische vloeistof kunnen vinden, waarin HgJ_2 niet oplost. Bij hooge temperatuur is die oplosbaarheid meestal zelfs aanzienlijk. Bovendien gaat HgJ_2 met talrijke organische vloeistoffen molekulairverbindingen aan, waardoor het overgangspunt verscho-

[1]) Grundlinien der anorg. Chemie, 4. Aufl. Leipzig 1919, pag. 715.

ven wordt, zooals PEARCE en FRY[1]) bv. bij aniline aantoonden.

Aan alle bepalingen van dichtheden der beide modifikaties en van Δv met behulp van pyknometers en vloeistofdilatometers bij hooger temperatuur uitgevoerd, moet daarom ook uit dien hoofde alle waarde worden ontzegd. Zij kunnen slechts zeer globale uitkomsten geven, daar met de oplosbaarheid van het HgJ_2 nooit rekening is gehouden.

Was dus een nieuw onderzoek naar de kwantitatieve zijde van het verschijnsel der allotropie van kwikjodide gewenscht, tevens blijkt duidelijk, dat onze volumenometrische methode juist hier bij uitstek, ja uitsluitend, daarvoor geschikt is. Immers, daarbij worden slechts metingen verricht aan het droge zout.

Te voren kon voorspeld worden, dat daarbij ook de komplikatie te verwachten was, die reeds bij de proeven met kwik voorzien en overwonnen was (zie blz. 41). HgJ_2 bezit nl. bij hooger temperatuur een niet te verwaarloozen dampdruk. De oudste mededeelingen daaromtrent, die van A. DITTE[2]), zijn niet geheel in overeenstemming met de waarden van STELZNER en NIEDERSCHULTE[3]), F. M. G. JOHNSON[4]) en E. B. R. PRIDEAUX[5]).

De jongste bepaling van den dampdruk van HgJ_2 over een groot temperatuurinterval is door J. RINSE[6]) uitge-

[1]) J. Phys. Chem. **18**, 667 (1914).
[2]) Compt. rend. **140**, 1162 (1905).
[3]) Verhandl. deut. physik. Ges. **7**, 161 (1905).
[4]) J. Am. Chem. Soc. **33**, 777 (1911).
[5]) J. Chem. Soc. **97**, 2032 (1910).
[6]) Rec. trav. chim. **47**, 33 (1928).

voerd. Bij 142° C., ongeveer onze hoogste temperatuur, bedraagt deze dampdruk 0.4 mM. kwik. RINSE heeft tevens de dissociatie van HgJ_2 nagegaan en daarbij opgemerkt, dat bij 400° C. de waargenomen druk nog geheel korrespondeert met de formule HgJ_2. Boven ± 450° C. kan eerst dissociatie gekonstateerd worden. Daar bij onze metingen de temperatuur niet boven 150° C. gekozen behoefde te worden, bestond er dus geen gevaar, dat de aanwijzingen van den manometer door dissociatie van het HgJ_2 onjuist zouden worden.

De volledige vermijding van het storend effect van den dampdruk van HgJ_2 bestaat ook hier in het brengen van een kleine hoeveelheid zout in bol Ω, waardoor dus kompensatie van de dampspanning in bol V bereikt wordt.

B. *Gegevens uit de Literatuur.*

Door MITSCHERLICH[1]) werd in 1833 voor het eerst gekonstateerd, dat merkurijodide bij verwarming een enantiotrope omzetting kan ondergaan, welke zich door een kleursverandering van het zout manifesteert. Sindsdien heeft de studie van het kwikjodide vele onderzoekers aangetrokken.

Een bepaling van het overgangspunt onder normalen druk der roode, tetragonale (of pseudotetragonale) modifikatie in den gelen, rhombischen vorm is het eerst door A. OPPENHEIM[2]) verricht. Afhankelijk van den diameter der gebruikte kapillair, waarin het HgJ_2 opgewarmd werd, en van de hoeveelheid stof, voor de meting

[1]) Pogg. Ann. **28**, 116 (1833).
[2]) Ber. **2**, 571 (1869).

gebruikt, bleek deze temperatuur tusschen 148 en 154°C. te liggen.

Ook H. KÖHLER[1]) geeft op, dat de gele vorm in drogen toestand eerst bij 150° C. begint op te treden.

Eerst G. F. RODWELL[2]) is in staat dilatometrisch een juistere waarde voor het overgangspunt vast te leggen, nl. 126°C.

W. SCHWARZ[3]) geeft tevens de oorzaak van de foutieve uitkomsten: de trage overgang der beide vormen maakt de methode der thermische analyse hier allerminst geschikt voor het nagestreefde doel. Dit blijkt ook uit zijn eigen cijfers voor de grenzen: 124.5 en 130°.2 C. Optisch kon SCHWARZ het overgangspunt tusschen 126.3 en 129°.3 C. insluiten.

D. GERNEZ[4]) paste eveneens de optische methode toe en geeft als temperatuur 126°C. op.

Bij opwarmen van het jodide in een dilatometer met Delftsche olie vindt W. REINDERS[5]) het overgangspunt bij 127°.2 C., terwijl zijn thermische waarde 129°.5 C. weer te hoog is. Daarentegen kon A. STEGER[6]) langs thermometrischen weg reeds een omzetting bij 127°C. waarnemen.

Dat M. PADOA en C. TIBALDI[7]) eerst bij 131°.9 C. een overgang in den gelen vorm konstateeren en J. GUINCHANT[8])

[1]) Ber. **12,** 608 (1879).
[2]) Trans. Roy. Soc. London **173,** 1125 (1882).
[3]) Preisschrift, Göttingen 1892.
[4]) Compt. rend. **129,** 1234 (1899).
[5]) Z. physik. Chem. **32,** 494 (1900).
[6]) Z. physik. Chem. **43,** 595 (1903).
[7]) Gazz. chim. ital. **34**[1], 92 (1904).
[8]) Compt. rend. **145,** 68 (1907).

bij 130°C., zal wederom zijn oorzaak hebben in de hier ongeschikte thermische methode.

De dilatometrisch gevonden waarde 127—128° C. van J. S. VAN NEST [1]) benadert weer beter de meest waarschijnlijke ligging van het overgangspunt.

C. SANDONNINI [2]) bepaalde haar op 128° C.

Tenslotte vermelden A. SMITS en S. C. BOKHORST [3]), dat voor het overgangspunt uit hun bepalingen der oplosbaarheid van HgJ_2 in p-nitrotoluol 128°.0 C. volgt; in nitrobenzol als oplosmiddel lag het snijpunt der oplosbaarheidslijnen van beide modifikaties bij 128°.5 C.

Als meest waarschijnlijke waarde van de overgangstemperatuur moet men dus op grond van de cijfers uit de literatuur 127° C. aannemen, welke temperatuur ook door BRIDGMAN [4]) aanvaard wordt bij zijn kwantitatieve onderzoekingen.

Groote onderlinge verschillen bestaan er tusschen de waarden, door de verschillende auteurs gepubliceerd voor de densiteit van het roode en gele kwikjodide.

Hoewel physische onzuiverheid der preparaten voor een groot deel debet zal zijn aan het niet overeenstemmen der dichtheden, moeten de gekonstateerde verschillen in dit geval ongetwijfeld tevens op rekening geschoven worden van chemische verontreinigingen en van gebrekkige methodiek.

Daar de meeste onderzoekers ook niet de temperatuur vermeldden, bij welke de densiteit gemeten werd, terwijl

---

[1]) Z. Krist. **47**, 263 (1909).
[2]) Atti accad. Lincei (5) **21**[1], 210 (1912).
[3]) Z. physik. Chem. **89**, 365 (1915).
[4]) Proc. Am. Acad. Arts Sci. **51**, 55 (1915).

bizonderheden betreffende de voorgeschiedenis der praeparaten steeds ontbreken, kan aan niet een der in Tabel 13 vermelde cijfers vergelijkende waarde worden toegekend.

Tabel 13.

Auteur.	Temp. C°.	Dichtheid.
P. Boullay [1])	—	6.320 (rood)
C. J. B. Karsten [2])	—	6.201 ,,
E. Filhol [3])	—	6.250 ,,
H. Schiff [4])	—	5.91 ,,
G. Tschermak [5])	—	6.27 ,,
G. F. Rodwell [6])	0	6.297 ,,
	126	6.276 ,,
	126	6.225 geel
L. Mascarelli [7])	—	6.257 rood
	—	6.060 geel
J. S. van Nest [8])	20	6.293^7 rood
	20	6.282 geel

De bepalingen van van Nest, welke het meest geciteerd worden, zijn een goed voorbeeld van de nonchalante wijze, waarop men vaak tot de uitkomsten geraakte.

[1]) Ann. chim. phys. (2) **43,** 266 (1830).
[2]) Schweigger's Journ. **65,** 394 (1832).
[3]) Ann. chim. phys. (3) **22,** 415 (1848).
[4]) Ann. **108,** 21 (1858).
[5]) Sitzb. Akad. Wiss. Wien **45,** 603 (1862).
[6]) Trans. Roy. Soc. London **173,** 1125 (1882).
[7]) Gazz. chim. ital. **36^{11},** 880 (1906).
[8]) Z. Krist. **47,** 263 (1909).

Pyknometrisch met nitrobenzol als vulvloeistof vindt VAN NEST voor rood HgJ_2: $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 6.2937$. De densiteit van het gele jodide berekent hij nu volgens den mengregel van RETGERS uit die van kwikbromide-jodide kristallen op 6.303. Een tweede cijfer berust op de meting der volumeverandering bij de omzetting van rood in geel jodide. Uit de bekende dichtheid der roode modifikatie en de gemeten Δv wordt nu $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ van den gelen vorm berekend, waarbij klakkeloos wordt aangenomen, dat de uitzettingskoëfficiënten der beide modifikaties gelijk zijn. „Immerhin ist der so gefundene Wert 6.282 vertrauenswürdiger als der aus den Mischungen berechnete 6.303, und schliesst sich auch am besten den Messungen RODWELL's an". Die waarde is echter, naar wij konden vaststellen, met een fout van 200% behept.

Ook uit de afmetingen van de elementaircel van het roode HgJ_2, door enkele onderzoekers röntgenografisch bepaald, kan de dichtheid van het zout berekend worden.

J. M. BYVOET, A. CLAASSEN en A. KARSSEN [1]) komen op grond van meting van poeder- en draaikristal-opnamen tot een waarde 6.28 voor de densiteit. Later bepaalde A. CLAASSEN [2]) met den zeer nauwkeurigen ionisatie-spectrometer met draaidiagrammen de dichtheid van roode HgJ_2-kristallen op 6.39, met een nauwkeurigheid van 0.3%.

Deze waarde stemt tevens fraai overeen met de uitkomst van metingen van R. J. HAVIGHURST [3]), die het cijfer 6.405 opleveren.

---

[1]) Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **35**, 111 (1926).
[2]) Diss. Amsterdam 1926, pag. 5.
[3]) Am. J. Sci. (5) **10**, 556 (1925).

In verband met onze eigen proeven komen wij weldra uitvoerig hierop terug.

Omtrent de volumeverandering, welke bij het overgangspunt bij 1 atmosfeer optreedt bij omzetting van 1 gram rood HgJ_2 in geel jodide, ontmoeten wij in de literatuur drie waarden. Allereerst RODWELL's [1]) cijfer, 0.00130 cc./gram, waarmee de waarde van REINDERS [2]) 0.00135 cc./gram vrijwel overeenstemt. Het eerste was verkregen door meting van de uitzetting van een staaf kwikjodide, de tweede dilatometrisch met Delftsche olie als vulvloeistof. Men krijgt den indruk, dat de laatste waarde meer oriënteerend bedoeld is.

Het derde cijfer is afkomstig van BRIDGMAN [3]). In de reeks stoffen, welker polymorphe omzettingen onder druk hij bestudeerde, heeft BRIDGMAN ook het HgJ_2 een plaats doen vinden. Voor Δv onder 1 atmosfeer druk bij 127° C. geeft hij de waarde 0.00342 cc./gram. Omtrent de voorgeschiedenis van het zout vinden we vermeld: "The HgJ_2 was obtained from Eimer and Amend, "c.p.", and was used without further purification. For the first runs it was hammered cold into a thin steel shell, and pressure transmitted directly to it by kerosene.... For the later runs, the HgJ_2 was initially melted into the steel shell".

Behalve door de (geringe) oplosbaarheid van HgJ_2 in kerosine zal de nauwkeurigheid van de Δv-waarde ongunstig beïnvloed zijn door de volgende omstandigheid:

[1]) Trans. Roy. Soc. London **173**, 1125 (1882).
[2]) Z. physik. Chem. **32**, 494 (1900).
[3]) Proc. Am. Acad. Arts Sci. **51**, 55 (1915).

"After long use a slight amount of decomposition with setting free of minute globules of metallic mercury could be detected where the surface of the HgJ_2 comes in contact with the steel."

Op pag. 131 worden de oudere Δv-waarden kritisch met ons eigen cijfer vergeleken.

In verband met de resultaten onzer dichtheidsbepalingen van de beide enantiotrope vormen van HgJ_2 mag een verslag van publikaties, waarin nog andere modifikaties van dit zout beschreven zijn, hier niet ontbreken.

Verschillende auteurs hebben den invloed van lage temperaturen op de kleur van HgJ_2 nagegaan.

J. DEWAR [1]) nam daarbij waar, dat de roode kristallen bij het kookpunt van vloeibare lucht (—190° C.) een gele kleur aannemen, terwijl zij in vloeibare waterstof wit worden. Bij opwarmen op kamertemperatuur treedt de roode kleur weer op.

J. H. KASTLE [2]) bevestigt deze waarnemingen en deelt nog mede, dat de (metastabiele) gele kristallen bij —190° C. in zuiver witte of zeer lichtgele overgaan. In beide gevallen resulteert dus een andere kleur. Zeer waarschijnlijk heeft men hier niet te maken met allotrope verandering in de struktuur der molekulen, welke meening ook D. DOBROSSERDOFF [3]) is toegedaan. Door de lage temperatuur is het zeer onwaarschijnlijk, dat eventueele enantiotrope omzettingen zich steeds zoo vlot zouden voltrekken.

---

[1]) Proc. Roy. Inst. Grt. Brit. **14,** 393 (1894) en **17,** 223 (1902).
[2]) Am. chem. J. **23,** 500 (1900).
[3]) J. Russ. Phys. Chem. Soc. **33,** 394 (1901).

Daarentegen is de witte modifikatie van HgJ_2, door G. TAMMANN [1]) beschreven, waarschijnlijk wel een afzonderlijke vorm. Wordt van een lange glazen buis, waarin het zout op 300°—350° C. verhit wordt, het eene einde in een ontvanger geleid, waarin de druk plotseling van 1 atm. op 0.1 atmosfeer verlaagd kan worden, dan kondenseert de uitgezonden damp „als farbloser Schnee, der in wenigen Sekunden nach seiner Ablagerung auf der Glaswand der Vorlage eine rosa-rote Färbung annimmt, die nach wenigen Minuten sich in das Rot des roten HgJ_2 verwandelt." Bij sterker afkoeling van den ontvanger is de nieuwe vorm langer houdbaar.

Dat TAMMANN's witte vorm identisch is met dien, welke bij zeer lage temperatuur bestaat, lijkt niet waarschijnlijk.

Bij BRIDGMAN's piëzochemische studies (welke zich uitstrekken tot drukken van ruim 10000 atmosfeeren) is het bestaan van nieuwe vormen, die alleen onder hoogen druk stabiel zijn, niet gekonstateerd.

Ten slotte dient vermeld te worden, dat door A. SMITS [2]), ook in samenwerking met S. C. BOKHORST [3]), het kwikjodide onderzocht is, teneinde uit het gedrag dezer stof materiaal te verzamelen tot toetsing van de opvatting van SMITS over de konstitutie van polymorphe stoffen, bekend gemaakt als „de theorie der allotropie".

Hoewel de beschouwing van HgJ_2 als een pseudostelsel van twee met elkander in innerlijk evenwicht verkeerende

---

[1]) Z. anorg. allgem. Chem. **109**, 213 (1920).

[2]) Z. physik. Chem. **76**, 421 (1911). "The Theory of Allotropy", London 1922.

[3]) Z. physik. Chem. **89**, 365 (1915); **89**, 374 (1915).

komponenten „α"- en „β"-HgJ_2, in vele gevallen de waargenomen verschijnselen plausibel verklaart, zullen wij ons onthouden van een oordeel omtrent de juistheid van de genoemde opvatting over HgJ_2. Immers, zoolang niet op overtuigende wijze de samengesteldheid der enkelvoudige stof aangetoond is, waartoe langs röntgenografischen weg uitsluitsel kan worden gezocht, berust „de theorie der allotropie" op een willekeurige onderstelling. En juist dit röntgenografisch onderzoek heeft bij HgJ_2 bewijzen voor het bestaan van mengkristallen der twee pseudokomponenten niet kunnen brengen. Het onderzoek van A. CLAASSEN [1]) toch heeft als resultaat geleverd, dat de interferentielijnen der röntgenstralen bij kristallen van rood kwikjodide dwingen tot een interpretatie van de struktuur van dit zout als toekomende aan een enkelvoudige stof. Dit geldt ook voor de intensiteiten der reflekties, waardoor mengkristallen zich onderscheiden van enkelvoudige stoffen. Het bewijs voor de eventueele samengesteldheid van HgJ_2 moet dus wachten op fijnere meetmethoden.

Wij volstaan daarom nu met de bloote vermelding van de bedenkingen, door G. TAMMANN [2]), M. HASSELBLATT [3]) en later door A. DAMIENS [4]) en anderen geuit tegen de proeven van SMITS en BOKHORST en die aanleiding tot een scherpe polemiek gegeven hebben.

De resultaten onzer densiteitsbepalingen zullen later

---

[1]) Diss. Amsterdam 1926.
[2]) Z. physik. Chem. **83,** 728 (1913).
[3]) Z. physik. Chem. **86,** 61 (1914).
[4]) Compt. rend. **177,** 816 (1924); **178,** 326 (1924).

ook van het standpunt der dynamische allotropie besproken worden.

C. *Eigen Metingen.*

a. *Bepaling van de chemische Zuiverheid van het gebruikte HgJ_2.*

Wij beschikten over 500 gram HgJ_2 „Kahlbaum", waarschijnlijk door precipitatie uit een oplossing of door samenwrijven der elementen in aequivalente hoeveelheden bereid, alsmede over 200 gram van een zuiver gesublimeerd praeparaat.

Ten einde de chemische zuiverheid vast te stellen, werden kwikbepalingen van beide praeparaten uitgevoerd, nadat het zout in vakuo boven P_2O_5 gedroogd was. Wij losten het HgJ_2 op in een waterige oplossing van zuiver KJ en bepaalden het kwikgehalte door het metaal als HgS[1]) neer te slaan en dit precipitaat te wegen. In plaats van een Goochkroes werd daarbij gebruik gemaakt van de zeer goed voldoende „Glasfiltertiegel 1 G 3 /< 7", bestaande uit een glazen kroes met een bodem van samengesinterd Jenaglas, dat gemalen en op bepaalde korrelgrootte gezift is.

Theoretisch bevat kwikjodide 44.14% Hg. In twee bepalingen vonden wij: Hg = 46.60 — 46.35%.

Twee volgende bepalingen hadden als resultaat:

Hg = 45.02 — 45.02%.

Men kan deze te hooge en wisselende waarden aan twee oorzaken toeschrijven. In de eerste plaats is het mogelijk,

[1]) Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie II, pag. 138, 10. Aufl. Leipzig 1922.

dat het HgS nog varieerende hoeveelheden zwavel ingesloten houdt. Wij extraheerden daarom het neerslag gedurende twee uur volgens FRIEDHEIM en MICHAELIS[1]) met CS_2. De beide laatste bepalingen bleven daarbij echter op 45.02% staan, zoodat dus geen zwavel ingesloten was, althans niet met CS_2 uitgetrokken kon worden. Ook een 5e en 6e bepaling bleven, na uittrekken, op haar oorspronkelijke waarde, 46.26% en 46.20%, staan.

De tweede mogelijkheid won nu aan waarschijnlijkheid, dat nl. het HgJ_2 verontreinigd zou zijn met HgJ. Inderdaad is bekend, dat HgJ_2 onder invloed van het licht, bij tegenwoordigheid van organische stoffen, tot merkurojodide gereduceerd wordt[2]). Dan zou evenwel ons praeparaat niet helder in KJ moeten oplossen, daar HgJ door KJ-oplossing in K_2HgJ_4 en vrij kwik omgezet wordt. Wij verkregen echter steeds een heldere, lichtgele oplossing van K_2HgJ_4, zonder de minste troebeling door kwikafscheiding.

Wij konden ook direct bewijzen, dat aanwezigheid van HgJ niet de oorzaak van de te hooge waarden voor het kwikgehalte kon zijn, door het preparaat HgJ_2 met alkohol en overmaat jodium samen te wrijven en daarna nog eenigen tijd met een overmaat alkoholische jodiumoplossing te schudden. Hierdoor wordt eventueel gevormd HgJ kwantitatief tot HgJ_2 omgezet. Het reaktiemengsel werd met alkohol gewasschen, tot deze kleurloos afliep en daarna gedroogd bij 110°C. Een analyse via HgS lever-

[1]) Z. anal. Chem. **34**, 526 (1895).

[2]) M. BERTHELOT, Compt. rend. **127**, 143 (1898); Ann. chim. phys. (7) **4** 454 (1895).

de als resultaat: Hg = 45.57 — 45.42%, dus weer een te hooge waarde.

Hiermede was aangetoond, dat de kwikbepaling als HgS voor merkurijodide goede resultaten niet levert.

Wij gingen nu over tot de elektrolytische kwikbepaling met Pt-netelektroden.[1]) Een oplossing van HgJ_2 in overmaat KJ werd geëlektrolyseerd, waarbij evenwel groote hoeveelheden jodium vrijkwamen, die een nauwkeurige bepaling onmogelijk maakten. Door toepassing van de methode van G. VORTMANN[2]), waarbij aan de vloeistof overmaat NaOH wordt toegevoegd om de jodiumafscheiding te beletten, gelukte het ons tenslotte overeenstemmende, reproduceerbare waarden voor het Hg-gehalte van onze preparaten te verkrijgen.

Wij vonden nl.:

Hg = 43.90 — 44.04 — 44.10%, in plaats van de theoretische waarde 44.14%.

Ons merkurijodide was dus inderdaad chemisch zuiver. Ter kontrole electrolyseerden wij het van de eerste analyses (die een veel te hoog cijfer voor het Hg-gehalte geleverd hadden) afkomstige HgS, door dit volgens NEUMANN[3]) op te lossen in een sterke Na_2S-oplossing, onder toevoeging van NaOH.

Het neerslag bleek slechts 97.50% HgS te bevatten, zoodat inderdaad de te hooge uitkomst der eerste Hg-bepalingen (als HgS) aan de onzuiverheid van het ver-

[1]) TREADWELL, Lehrbuch der analyt. Chemie II, pag. 142, 10e Aufl. Leipzig 1922.

[2]) Ber. **24**, 2750 (1891).

[3]) Theorie und Praxis der Analytischen Elektrolyse der Metalle, pag. 143. Halle 1897.

kregen precipitaat te wijten was. Daar het HgS geheel vervluchtigde, kan het niet KJ ingesloten hebben, zoodat als eenige verontreiniging ervan omhulde zwavel waarschijnlijk is.

b. *Bepaling van de Dichtheid van chemisch en physisch zuiver α-HgJ_2 bij 18°.00 C. langs pyknometrischen Weg. Een monotrope Vorm van HgJ_2.*

Als begintemperatuur van onze gasdilatometrische proeven kozen wij 18°.00 C., weshalve wij $d^{18°.00}_{4°.0}$ van chemisch en physisch zuiver α-HgJ_2 van te voren langs pyknometrischen weg moesten bepalen.

De keuze van afsluitvloeistof was moeilijk, daar vrijwel alle organische vloeistoffen in meerdere of mindere mate oplossend op merkurijodide werken, terwijl water, waarin het zout praktisch onoplosbaar is, het niet goed bevochtigt en gedeeltelijk in een basisch jodide omzet.[1])

Tenslotte vonden wij in tetrachloorkoolstof een vloeistof, waarin HgJ_2 volgens de bepalingen van O. Šulc[2]) bij 18°C. vrijwel niet oplost[3]). Wij gebruikten niet een bij 18°.00 C. verzadigde oplossing van HgJ_2 in CCl_4 als pyknometervloeistof, aangezien het zout in zulke oplossingen vooral onder invloed van het licht, ontleding ondergaat in HgJ en vrij jodium. De geringe fout, gemaakt door het eventueel oplossen van eenige mgr. HgJ_2 gedurende het kortstondig verblijf in den pyknometer, is te verkiezen

---

[1]) H. Arctowsky, Z. anorg. allgem. Chem. **9**, 184 (1895).
[2]) Z. anorg. allgem. Chem. **25**, 399 (1900).
[3]) Oplosbaarheid bij 18°—20° C. = 0.006 gr. HgJ_2 per 100 gr. CCl_4.

boven de onzekerheid van een veranderlijke afsluitvloeistof.

Voor de densiteit bij 18°.00 C. van de CCl_4, die van P_2O_5 afgedestilleerd en in een bruine flesch bewaard werd, vonden wij:

$$d_{4°.0}^{18°.00} = 1.59680$$
$$= 1.59687$$

De gebruikte, van het HgJ_2 afgefiltreerde hoeveelheden CCl_4 bleken een dichtheid

$$d_{4°.0}^{18°.00} = 1.59692$$

te bezitten, dus geen merkbare gewichtshoeveelheid HgJ_2 opgelost te hebben.

Allereerst bepaalden wij de dichtheid van het oorspronkelijke HgJ_2 „Kahlbaum", welke bleek te zijn:

$$d_{4°.0}^{18°.00} = 6.344$$
$$= 6.344$$

Teneinde te kunnen beslissen of aan deze waarde eenige beteekenis kon worden gehecht, of dat zij slechts betrekking had op een willekeurig mengsel van verschillende modifikaties, besloten wij het zout te smelten en daarna langzaam af te koelen. Zoowel bij KNO_3 als bij AgJ was ons gebleken, dat op die wijze de bij kamertemperatuur stabiele vorm inderdaad volledig ontstond.

De roode koek, die zich na het uitgieten van de HgJ_2 smelt (Smp. 255°C.) in een Pt-schaal, uit de eerst verkregen gele massa langzaam vormde, werd bevrijd van het gele sublimaat, dat op de oppervlakte ervan teruggevallen was, daarna fijngepoederd en aan een densiteitsbepaling onderworpen.

Wij vonden:

$$d^{18°.00}_{4°.0} = 6.340$$
$$= 6.341$$

Na herhaalde smelting bleek de dichtheid wederom te zijn:

$$d^{18°.00}_{4°.0} = 6.341$$

Ook na 9 dagen staan bij kamertemperatuur was deze waarde onveranderd gebleven.

Het zeer zuivere gesublimeerde praeparaat, waarover wij ook beschikten, bevond zich reeds 27 jaar in de verzameling van het VAN 'T HOFF-Laboratorium, zoodat dus de mogelijkheid groot was, dat het zich volkomen gestabiliseerd had. Het bleek, dat de densiteit van dit praeparaat iets hooger was, dan wij in de bovenbeschreven proeven voor gesmolten en langzaam gekoeld HgJ_2 gevonden hebben, nl.

$$d^{18°.00}_{4°.0} = 6.349$$
$$= 6.352$$

Het lag dus voor de hand aan te nemen, dat zich in het versch gestolde zout nog eenig geel jodide bevond, dat een lagere dichtheid bezit dan de roode vorm en dat het 27-jarige praeparaat in een verder stadium van stabilisatie verkeerde en bijgevolg hoogere dichtheid vertoonde.

De door CLAASSEN[1]) röntgenografisch gevonden waarde 6.390 zou dan aan 100 %-ig rood jodide kunnen toekomen.

Deze konklusies bleken evenwel, op grond van de volgende proeven, niet houdbaar.

Wij besloten nl. het versch gestolde zout eenige dagen bij ± 105°C. te bewaren, verwachtende, dat daardoor de

[1]) Diss. Amsterdam 1926.

densiteit stijgen zou. Van te voren bepaalden wij van een groote hoeveelheid gesmolten zout wederom de densiteit bij 18°.00 C. en vonden

$$d_{4°.0}^{18°.00} = 6.340$$
$$= 6.339;$$

daarna plaatsten wij de rest bij de aangegeven temperatuur in een elektrische droogstoof.

Tot onze verrassing bleek na 48 uur de dichtheid van het HgJ_2 *gedaald* op:

$$d_{4°.0}^{18°.00} = 6.316$$
$$= 6.316$$

Nadat het zout 14 dagen langer bij 105°C. gestaan had, was deze waarde niet meer veranderd en ook na 4 weken (bij 105°) was nog steeds:

$$d_{4°.0}^{18°.00} = 6.316$$

Een analyse leverde ons het bewijs, dat niettegenstaande de herhaalde smelting en het langdurig verhitten op 105°C. de chemische samenstelling onveranderd was gebleven, dat aan ontleding van het zout deze lagere waarden dus niet toegeschreven konden worden.

In de eerste plaats rees de vraag naar de reproduceerbaarheid van de waargenomen verschijnselen.

Het jodide met de dichtheid 6.316 smolten wij weer op en vonden hierna, zooals steeds na smelten,

$$d_{4°.0}^{18°.00} = 6.343$$

Drie dagen verhitten op 105°—110° C. bracht ook nu de dichtheid terug op:

$$d_{4°.0}^{18°.00} = 6.318$$

Met deze uitkomsten voor oogen ligt de gevolgtrekking voor de hand, dat aan het stabiele roode HgJ_2 bij 18°.00 C.

de densiteit 6.316 toekomt en de volgende proeven hebben alle deze meening versterkt. Daar het gele jodide een lager s.g. bezit dan de roode vorm, moet in het HgJ_2 met $d^{18°.00}_{4°.0}$ = ± 6.340 een andere (monotrope) modifikatie aanwezig zijn, die een hoogere densiteit bezit dan het stabiele roode HgJ_2.

Allereerst steunen de proeven met den gasdilatometer deze opvatting. Na herhaalde malen de omzetting $\alpha \rightarrow \beta$ vice versa ondergaan te hebben, waarbij steeds dezelfde volumeverandering bij 127° C. resulteerde en de evenwichtsinstelling door de hooge temperatuur snel en volledig was, bleek het zout uit bol V na afloop der proeven de densiteit $d^{18°.00}_{4°.0}$ = 6.320—6.322 te bezitten. Deze waarde stemt praktisch overeen met de vroeger gevondene: 6.316—6.318.

Verder bleek een ander praeparaat van $d^{18°.00}_{4°.0}$ = 6.344 na een dag bij 105° C. gehouden te zijn, in s.g. gedaald op 6.321.

Nemen we voor de dichtheid van stabiel α-HgJ_2 bij 18°.00 C. de waarde 6.320 aan, dan zal, zooals reeds opgemerkt is, in het praeparaat van de densiteit 6.340 een monotrope modifikatie van hooger s.g. voorkomen. Men kan zich evenwel voorstellen, dat in het versch gestolde praeparaat spanningen heerschen, waardoor de densiteit verhoogd schijnt. Hoewel dit niet waarschijnlijk is [1]), vooral omdat de koek steeds voor de s.g. bepaling fijn gepoederd werd, moet men toch met de mogelijkheid rekening houden. In de derde plaats zullen we nagaan, in hoeverre het te hulp roepen van dynamische allotropie,

[1]) Zie J. Johnston en L. H. Adams, Z. anorg. allgem. Chem. **76**, 274 (1912).

volgens het door SMITS en BOKHORST [1]) opgestelde diagram, de waargenomen verschijnselen kan ophelderen.

Koelt men den gelen vorm plotseling sterk af, dan bestaat er kans, dat daardoor de zuivere monotrope vorm ontstaat, waardoor een „abgeschreckt" praeparaat dus eventueel een nog hooger s.g. dan 6.340 zoo kunnen bezitten.

Men zou zelfs de onderstelling kunnen uitspreken, dat CLAASSEN's zeer nauwkeurige waarde 6.39 betrekking heeft op de physisch zuivere monotrope modifikatie, daar de door hem toegepaste wijze van afscheiding (langzame kristallisatie bij kamertemperatuur uit methyljodide) zeer wel tot het ontstaan van een metastabielen vorm aanleiding kan geven.

Een in water „abgeschreckt" geel praeparaat bleek in densiteit echter niet te verschillen van langzaam afgekoelde smelten:

$$d_{4°.0}^{18°.00} = 6.340$$

Na twee dagen verblijf bij 105°—110° C. had dit zout een dichtheid:

$$d_{4°.0}^{18°.00} = 6.321.$$

Wij smolten nu 75 gram HgJ_2 in een kwartsreageerbuis en brachten de smelt plotseling in een mengsel van alkohol en vast koolzuur van —80°.5 C. Daarna liet men de buis eerst op kamertemperatuur komen, vóór het zout gepoederd werd, teneinde kondensatie van waterdamp te vermijden. De densiteit van het HgJ_2 was nu:

$$d_{4°.0}^{18°.00} = 6.338$$
$$= 6.336$$

[1]) Z. physik. Chem. **89**, 365 (1915); **89**, 374 (1915).

Er was dus wederom geen bizonder resultaat bereikt. Wel bleek ook deze dichtheid na twee dagen bij 105—110° C. te dalen op

$$d_{4°.0}^{18°.00} = 6.318$$

wat weder een steun was voor de aangenomen waarde van de densiteit van α-HgJ_2 bij 18°.00 C.

Een herhaald „abschrecken" op —80° C. leverde juist een produkt met een lager s.g. dan dat van chemisch en physisch zuiver α-HgJ_2, nl.:

$$d_{4°.0}^{18°.00} = 6.284$$
$$= 6.280$$

Natuurlijk valt deze lage waarde toe te schrijven aan de aanwezigheid van metastabiel, geel jodide, wat ook duidelijk aan de kleur van het zout waar te nemen viel. Dat de densiteit van dit produkt na 4 dagen verblijf bij 110° C. tot 6.312, na 10 dagen tot 6.315 steeg, bevestigde op fraaie wijze de opgegeven waarde van $d_{4°.0}^{18°.00}$ van chemisch en physisch zuiver α-HgJ_2.

Wij merken op, dat een beslissing tusschen monotropie of het bestaan van spanningen met de gewone hulpmiddelen niet kan worden verkregen, daar beide oorzaken hier in dezelfde richting werken: verhooging van densiteit. Slechts langs röntgenographischen weg kan dat geschieden, daar op de foto's breede banden in plaats van lijnen te verwachten zijn, indien enkele molekulen in een gedeformeerden toestand verkeeren.

Dynamische allotropie, volgens het door Smits en Bokhorst [1]), later door Smits [2]) verbeterde, opgestelde

[1]) Z. physik. Chem. **89**, 365 (1915); **89**, 374 (1915).
[2]) Z. physik. Chem. **92**, 345 (1918).

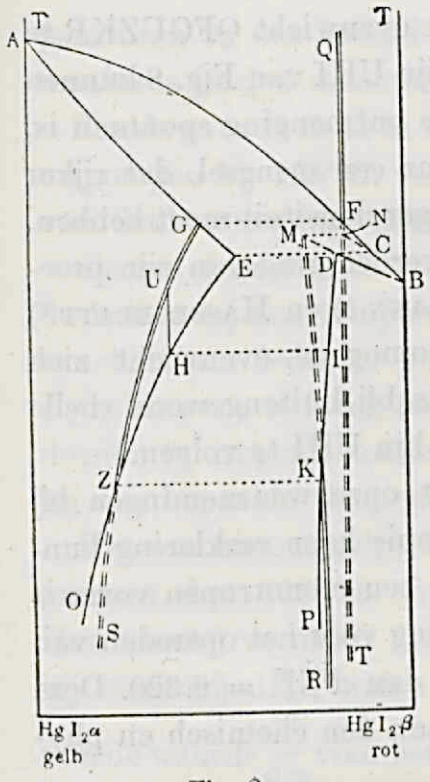

Fig. 8.

pseudo-binaire diagram, (Fig. 8) kan de waargenomen verschijnselen hier niet verklaren. Immers, de roode pseudovorm heeft de grootste dichtheid, dus zouden, als het evenwicht van een hooger temperatuur bij 18° C. bestendigd bleef door vertraging in de homogene evenwichtsinstelling en de ontmenging, daardoor slechts produkten kunnen resulteeren van een lagere dichtheid dan 6.320, terwijl in werkelijkheid zoowel door langzame als door snelle afkoeling der smelt praeparaten met een densiteit $d_{4°.0}^{18°.00} = 6.340$ verkregen worden.

Men zou $d_{4°.0}^{18°.00} = 6.320$ nog kunnen toekennen aan een vastgevroren evenwicht der beide pseudovormen bij 110° C. Maar dan zou $d_{4°.0}^{18°.00} = 6.340$ toekomen aan een evenwichtsmengsel van lager temperatuur dan 110° C. Daar de temperaturen tusschen 110° en 18° C. bij alle praeparaten echter op dezelfde wijze doorloopen worden, kan dit natuurlijk niet waar zijn, daar dan het evenwichtsmengsel van 6.320 zich weer zou hebben moeten omzetten in dat van 6.340.

Intusschen zou het nog denkbaar zijn, dat zelfs bij onze „langzame" afkoeling der smelt de koelsnelheid te groot

is om de lijn van het homogene evenwicht QFGUZKR te volgen. Men zou dan langs de lijn UHI van Fig. 8 kunnen gaan. Daardoor ontstaat, als de ontmenging spontaan is, inderdaad bij kamertemperatuur een mengsel, dat rijker aan rood jodide is, dus een hooger densiteit moet hebben. SMITS heeft echter zelf, bij de verdediging van zijn proeven tegen de kritiek van TAMMANN [1]) en HASSELBLATT [2]) moeten aannemen, dat het homogene evenwicht zich zeer snel instelt, zoodat slechts bij buitengewoon snelle koeling het mogelijk zou zijn de lijn UHI te volgen.

Hiermede is aangetoond, dat onze waarnemingen bij HgJ_2 niet in dynamische allotropie haar verklaring kunnen vinden. Het aannemen van een monotropen vorm is dus de meest plausibele verklaring voor het optreden van HgJ_2 met een densiteit grooter dan $d_{4°.0}^{18°.00} = 6.320$. Deze laatste waarde kennen wij toe aan den chemisch en physisch zuiveren α-vorm.

Dr. N. H. KOLKMEIJER is zoo vriendelijk geweest een nadere röntgenographische studie van ons praeparaat op zich te nemen.

c. *Bepaling met den Gasdilatometer van het Overgangspunt onder gewonen Druk en van de Dichtheden van chemisch en physisch zuiver α- en β-HgJ_2 beneden en boven het Overgangspunt.*

Het voor de vulling der bollen gebruikte HgJ_2 was eerst voor een dichtheidsbepaling gebruikt en daarna door langdurige droging bij 100° C. van CCl_4 (kpt. 76° C.) bevrijd. Het bleek evenwel onmogelijk bij de hoogere tem-

[1]) Z. physik. Chem. **83**, 728 (1913).
[2]) Z. physik. Chem. **86**, 61 (1914).

peraturen in ons toestel een konstanten stand van den meniskus in den manometer te bereiken.

Steeds nam de druk in het bolletje V sterk toe. Urenlang uitpompen bij 125° C. verminderde, wel is waar, de mate van druktoeneming, maar kon deze niet doen eindigen.

Slechts door van te voren gesmolten zout te nemen en de bollen bij een temperatuur van ± 150°C. vele malen een half uur ledig te pompen en droge lucht door een P_2O_5-buis toe te laten (een buis met $CaCl_2$ bleek niet afdoende te drogen), konden wij konstant blijvende menisci bij een bepaalde temperatuur verkrijgen.

Het was niet mogelijk het overgangspunt binnen engere grenzen dan 125°.10 en 128°.40 C. in te sluiten. Ook BRIDGMAN[1]) vermeldt deze groote "band of indifference" bij merkurijodide, welke o. a. een nauwkeurige bepaling van de waarde $\frac{dT}{dp}$ voor het overgangspunt zeer bemoeilijkt.

Ten naastebij kan men de ligging van de overgangstemperatuur dus op 127° C. stellen.

In bol V was 76.7308 gram HgJ_2 afgewogen, in bol Ω 0.5926 gram. Wij maakten 138°.40 C. tot onze uitgangstemperatuur. Het zoutvolume S_o is dus onbekend. Uit het verschil van S_o met de bekende waarde van S bij 18°.00 C., met welke temperatuur wij onze serie metingen afsloten, en welke waarde wij pyknometrisch na afloop der proeven vaststelden, kan S_o achteraf berekend worden.

De in Tabel 14 vermelde gegevens voor de volumina van het zout in bol V werden op de herhaaldelijk geschetste wijze verkregen.

[1]) Proc. Am. Acad. Arts Sci. **51**, 55 (1915).

Tabel 14.

Volgorde der Temperaturen	Temperatuur T in C°.	Vol. S_T van het Zout in bol V.	Dichtheid $d_{4°}^{T°}$	Spec. vol. bij T°.
9	18.00	12.139	6.321	0.15820
11	18.00	12.135	6.323	0.15815
3	114.00	12.294	6.241	0.16022
7	116.40	12.298	6.239	0.16028
10	125.10	12.321	6.228	0.16058
8	125.10	12.320	6.228	0.16056
4	125.20	12.322	6.227	0.16059
2	127.80	12.595	6.092	0.16415
6	128.20	12.593	6.093	0.16412
5	132.20	12.610	6.085	0.16434
1	138.40	12.625	6.078	0.16454

De waarden van de gemiddelde kubieke uitzettingskoëfficiënten van den α- en β-vorm, die uit deze cijfers volgen, zijn:

$\alpha_{18°.00,\ 125°.10} = 0.000140.$ (α-HgI_2).

$\alpha_{127°.80,138°.40} = 0.000235.$ (β-HgI_2).

Het zou interessant geweest zijn, den uitzettingskoëfficiënt van den β-vorm beneden 127° C. te bepalen, omdat waarschijnlijk ook daar een groot verschil in de α's van beide vormen te konstateeren zou zijn.

d. *Berekening van Δv bij het Overgangspunt.*

Uit Tabel 14 volgt door een kleine extrapolatie, aannemende, dat het overgangspunt onder atmosferischen druk bij 127°.0 C. ligt:

$(d^{127°.00}_{4°.0})_\alpha = 6.226$; $(v_{127°.00})_\alpha = 0.16061.$

$(d^{127°.00}_{4°.0})_\beta = 6.094$; $(v_{127°.00})_\beta = 0.16410.$

Bij het overgangspunt is dus de volumeverandering:

$\Delta v = (v_\beta - v_\alpha)_{127°.00} = 0.00349 \pm 0.00005$ cc./gram.

Deze waarde is praktisch identisch met BRIDGMAN's cijfer 0.00342 en toont aan, dat zoowel de waarden, door RODWELL als door REINDERS (zie pag. 113) daarvoor gegeven, met een fout van bijna 200 % behept zijn. Dit baart geen verwondering, aangezien beiden geen waarborg hebben gehad, dat hun uitgangsprodukten uit physisch zuiver α-HgJ_2 bestonden. Bij RODWELL is dit zelfs, zooals uit de door hem bepaalde dichtheden blijkt, zeker niet het geval geweest. Ook missen we bij beide onderzoekers een kriterium voor de volledigheid van de bestudeerde omzetting α-$HgJ_2 \rightarrow \beta$-HgJ_2. Bij REINDERS' proeven kan natuurlijk de oplosbaarheid van het HgJ_2 in de gebruikte olie ook een bron van fouten geweest zijn.

Niettegenstaande BRIDGMAN opmerkt: "Regarding the accuracy of the results, the values given here are probably more irregular than those for any other substance, which does not decompose. The explanation, of course, is the great width of the band of indifference and the sluggishness of the reaction", is hij er toch toevallig in geslaagd de juiste waarde voor Δv te vinden.

Het is belangrijk na te gaan, of de experimenteel bepaalde en uit de vergelijking van CLAPEYRON-CLAUSIUS berekende waarden voor de overgangswarmte bij het overgangspunt der omzetting α-$HgJ_2 \rightarrow \beta$-HgJ_2 met elkander overeenstemmen.

BRIDGMAN berekent, de opgegeven waarde voor Δv en 0.0267 graad/atm. voor $\frac{dT}{dp}$ ten grondslag leggende, voor de overgangswarmte $Q = 1.2$ KG. kal./mol.

Daartegenover staan de volgende proefondervindelijk bepaalde waarden van Q ter beschikking:

M. BERTHELOT[1])	3.0 KG. kal./mol.
W. SCHARZ[2])	1.1516 ,,
J. GUINCHANT[3])	1.53 ,,

Het valt moeilijk te beslissen, of de cijfers van SCHWARZ en GUINCHANT slechts toevallig met de theoretische waarde 1.2 KG. kal./mol. van BRIDGMAN vergelijkbaar zijn, of dat dit een gevolg is van nauwkeurig werken. Beide onderzoekers toch voerden hun experimenten uit in een tijd, waarin physische zuiverheid der gebruikte praeparaten nog niet als een noodzakelijke eisch begrepen was.

Een andere theoretisch afgeleide waarde van Q is afkomstig van S. C. BOKHORST[4]). Uit zijn oplosbaarheidscijfers van rood en geel HgJ_2 in p-nitrotoluol en nitrobenzol berekent hij de oploswarmte der beide modifikaties bij het overgangspunt. Het verschil daarvan levert voor de overgangswarmte resp. 1.26 en 0.95 KG. kal./mol. De overeenstemming met BRIDGMAN's waarde is voldoende, gezien de groote moeilijkheden, die bij de nauwkeurige bepaling der oplosbaarheid van HgJ_2 in de genoemde organische oplosmiddelen bij de hooge temperaturen optreden.

---

[1]) Ann. chim. phys. (5) **29**, 240 (1883).
[2]) Preisschrift, Göttingen 1892.
[3]) Compt. rend. **145**, 68 (1907).
[4]) Diss. Amsterdam 1915, pag. 35.

HOOFDSTUK X.

De Stabilisatiesnelheid van metastabiele Modifikaties.

A. *Algemeene Beschouwingen.*

In den chaos van niet-overeenstemmende physisch-chemische konstanten is licht gebracht door de onderstelling van Ernst Cohen, welke in talrijke gevallen door het experiment bevestigd is, dat bij de afscheiding van elementen en verbindingen in vasten toestand vaak metastabiele mengsels van verschillende modifikaties zich vormen, welke gedurende korteren of langeren tijd blijven voortbestaan.

Aangezien „blosse Stoffanhäufung ohne Tendenz zur Vereinheitlichung rohe Empirie (ist)"[1]), zal in de naaste toekomst het antwoord op de volgende twee vragen gezocht moeten worden:

a) welke zijn de voorwaarden, waaronder metastabiele mengsels ontstaan?

b) van welke faktoren hangt de stabilisatiesnelheid van zulke mengsels af?

Algemeene regels te geven betreffende de stabilisatiesnelheid, is bij onze huidige kennis daaromtrent niet goed mogelijk. Slechts enkele, op zich zelf staande gevallen, waarin die grootheid in afhankelijkheid van verschillende faktoren onderzocht is, kunnen ons daarbij ter beschik-

[1]) F. Henrich, Theorien der organischen Chemie, Braunschweig 1924, pag. 505.

king staan. Zoo ergens, dan komt hier het verschillend gedrag der stoffen duidelijk tot uitdrukking. Zoo schijnt het althans. Wij zullen evenwel de mogelijkheid onder de oogen hebben te zien, dat de invloed van toevallige verontreinigingen op de genoemde snelheid de eigenschappen der stoffen zelve vaak overdekt.

De onderzoekingen van TAMMANN[1]) e. a. over de kristallisatiesnelheid van onderkoelde vloeistoffen hebben aanleiding gegeven tot zijn bekende opvattingen betreffende de kristallisatiesnelheid (K. S.) en het kerngetal (K. G.) van een bepaalden kristallijnen vorm in afhankelijkheid van de temperatuur. Het zijn de gedaanten en de onderlinge ligging der kurven, welke deze afhankelijkheid beschrijven, die bepalend zijn voor het optreden van een bepaalden vorm, als er meerdere modifikaties in vasten toestand kunnen optreden.

Echter niet alleen de gedaante der zuivere kurven is hier van belang. Geringe bijmengsels deformeeren de genoemde krommen dikwijls in hooge mate, verschuiven de plaats van het maximum of beïnvloeden de grootte der maximale kristallisatiesnelheid of kernvorming. Om een inzicht te krijgen in de voorwaarden, bedoeld in vraag *a*), lijkt dus een systematisch onderzoek naar de K. S. en het K. G. in afhankelijkheid van temperatuur en milieu van de bestaanbare modifikaties een mogelijke weg.

Dit onderzoek zou tevens het antwoord op vraag *b*) kunnen leveren. De grootte der stabilisatiesnelheid toch zal in hoofdzaak door de K. S. en het K. G. bepaald wor-

[1]) Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903; Aggregatzustände, Leipzig 1922.

den, dus beïnvloed worden door de faktoren, welke deze twee genoemde grootheden veranderen.

De versnelling door temperatuurverhooging van de stabilisatie van monotrope vormen en van enantiotrope boven een overgangspunt, alsmede het optreden van een maximum in de snelheidslijn bij enantiotrope modifikaties beneden een overgangspunt [bv. Sn[1]) en S[2])], worden begrepen uit de bekende gedaanten der K. S. en K. G. kurven.

Ook de invloed van het milieu op de snelheid, waarmede een dergelijk evenwicht wordt bereikt, laat zich thans verklaren. Daarbij kunnen we twee gevallen onderscheiden. Men kan vloeistoffen hebben, die de in metastabielen toestand verkeerende stof vermogen op te lossen. Dan is de waargenomen invloed van de bevochtiging, welke meestal in een versnelling der stabilisatie bestaat, eenvoudig te verklaren door het oplossen der stof en een rekristalliseeren in den stabielen kristalvorm. Een voorbeeld hiervan vinden we bij de zwavel[2]), waar de metastabiele, monokline vorm bij kamertemperatuur veel sneller overgaat in de stabiele, rhombische modifikatie bij aanwezigheid van sporen CS_2.

Waar kontakt met een verzadigde oplossing de stabilisatiesnelheid niet merkbaar beïnvloedt, zooals b.v. bij den overgang NH_4NO_3 III⇀NH_4NO_3 IV[3]), kan de

---

[1]) Cohen en van Eijk, Z. physik. Chem. **30**, 601 (1899). Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **8**, 36 (I) en 102 (II) (1899).

[2]) L. Th. Reicher, Z. Krist. **8**, 593 (1884).

[3]) Ernst Cohen en W. D. Helderman, Z. physik. Chem. **113**, 145 (1924); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **33**, 559 (1924).

oorzaak daarvan gezocht worden in de geringe K.S. van de stabiele modifikatie als gevolg van de lage temperatuur.

Kan oplossen van de onderzochte stof in de omringende vloeistof niet aangenomen worden, zooals b.v. bij de versnelling der stabilisatie van β- tot α-CdJ_2 door toluol [1]), dan moet men denken aan een indirekten invloed van het medium, doordien dit een oppervlakte-verontreiniging, die de K.S. vertraagt, wegneemt.

Door onzen gasdilatometer waren wij in staat vergelijkende proeven te verrichten betreffende de evenwichtsinstelling van een metastabiel mengsel (waarvoor wij een mengsel van wit en grauw tin boven 13° C. kozen) in afhankelijkheid van het milieu.

B. *De Proeven met Tin.*

a. *De Snelheidsmetingen bij 60° C.*

Naar aanleiding van door BRÖNSTED [2]) gepubliceerde cijfers voor de specifieke warmten van wit en grauw tin hebben ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD [3]) erop gewezen, dat bij BRÖNSTED's bepalingen geen waarborg aanwezig is geweest, dat zijn metingen inderdaad aan de physisch zuivere objekten uitgevoerd zijn. Als kriterium voor de physische zuiverheid van het witte tin volstaat BRÖNSTED met de mededeeling, dat dit uit grauw tin verkregen was door het gedurende een uur op 60° C. te verwarmen.

[1]) ERNST COHEN en A. L. Th. MOESVELD, Z. physik. Chem. **94**, 471 (1920); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam, **28**, 602 (1919).

[2]) Z. Elektrochem. **18**, 714 (1912). Z. physik. Chem. **88**, 479 (1914).

[3]) Z. physik. Chem. **115**, 151 (1925); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **33**, 853 (1925).

De door ERNST COHEN en K. DOUWES DEKKER [1]) onder alle voorzorgen van physische en chemische zuiverheid, langs elektrischen, adiabatischen weg bepaalde waarden voor de specifieke warmten der beide tin-modifikaties stemmen intusschen voor het witte tin volmaakt overeen met die van BRÖNSTED. Het wordt dus zeer waarschijnlijk, waar BRÖNSTED [2]) ook de aandacht op vestigt, dat bij diens proeven inderdaad de omzetting van grauw in wit tin in drogen toestand bij 60° C. in een uur kwantitatief verloopen was.

De gasdilatometer is bij uitnemendheid geschikt om deze onderstelling te verifieeren.

Wij bereidden een groote hoeveelheid grauw tin volgens de door COHEN en DOUWES DEKKER [1]) aangegeven methode, door wit tinvijlsel, afkomstig van een schuitje Bankatin, in een kopergaasje te brengen en dit in een wijde glazen buis in te smelten. Wordt de buis in vloeibare ammoniak geplaatst (−33°.5 C.), dan is na een week de omzetting in grauw tin bijna volledig. Het vijlsel was eerst met een magneet ontijzerd, welke behandeling feitelijk overbodig bleek.

Als uitgangstemperatuur kozen wij 18°.00 C., aangezien deze temperatuur beter te handhaven is dan de overgangstenperatuur grauw Sn$\rightleftarrows$wit Sn, welke bij 13° C. ligt, en omdat de stabilisatiesnelheid van grauw tin bij 18°.00 C. in drogen toestand nog praktisch nul is.

De begindichtheid van het grauwe tin bepaalden wij pyknometrisch met xylol als afsluitvloeistof.

De densiteit van deze laatste bedroeg :

[1]) Z. physik. Chem. **127**, 183 (1927).
[2]) Z. physik. Chem. **131**, 366 (1928).

$$d^{18°.00}_{4°.0} = 0.86383$$
$$= 0.86383$$
$$= 0.86383$$

Na negen dagen werd de buis met tin uit de vloeibare ammoniak genomen en op kamertemperatuur gebracht, vóór ze geopend werd. Op deze wijze vermijdt men kondensatie van waterdamp op het zeer fijn verdeelde grauwe tinpoeder, wat op de densiteit daarvan een aanzienlijken invloed zou hebben. De inhoud der buis werd goed dooreen geschud en een gedeelte er van voor de pyknometerbepalingen gebruikt. We vonden:

$$d^{18°.00}_{4°.0} = 5.786$$
$$= 5.788$$

Nemen we met Ernst Cohen en Douwes Dekker als dichtheid van chemisch en physisch zuiver grauw tin bij 18°.00 C. de waarde 5.765 aan, dan bestaat ons mengsel dus voor 98.5% uit grauw tin.

In bol V wogen wij 30.0094 gram van dit mengsel in, waarna V en Ω in den thermostaat van 18°.00 C. geplaatst werden. Als gas stond lucht boven het tin.

Wij deden nu een merkwaardige waarneming.

De stabilisatie van grauw tin tot wit tin verloopt onder volumevermindering. Nemen wij voor $d^{18°.00}_{4°.0}$ van wit tin de waarde 7.285 aan, dan zou in ons geval een inkrimping van de tinmassa ten bedrage van 1.067 cc. gekonstateerd moeten worden bij volledige stabilisatie bij 18°.00 C.

Na een verblijf van 16 uur bij 18°.00 C. bleek echter uit de aanwijzingen van den manometer (hoogteverschil 46 m.M.) reeds een volumevermindering van 1/5 gedeelte van het totaal te verwachten bedrag in bol V opgetreden

te zijn. Nu is, ook in drogen toestand, de omzetting van het grauwe tin bij 18° C. in zoo'n korten tijd niet meetbaar. De inkrimping in bol V kan dus slechts aan een afneming van het *gas*volume toegeschreven worden. Dat wil dus zeggen, dat het grauwe tin zelfs bij 18° C. merkbaar door de luchtzuurstof geoxydeerd wordt.

Wij konden dit kontroleeren door de lucht in het apparaat te vervangen door stikstof. Deze was te voren gedroogd door zwavelzuur, werd daarna door een gloeiende buis met Cu-rollen en -poeder geleid en eindelijk over P_2O_5 gedroogd. Afwisselend werd vier maal het toestel leeggepompt en daarna met de droge, zuurstofvrije stikstof van 1 atm. gevuld.

Vier uur na het vullen met stikstof was de manometerstand (bij 18°.00 C.) onveranderd, 21 uur later praktisch nog. De oxydatie van het grauwe tin is nu onmogelijk geworden. Bij wederom toelaten van lucht in het apparaat begon de volumevermindering in V weer, hoewel niet in zoo sterke mate als eerst. Blijkbaar begon het oppervlak bedekt met reaktieprodukt te raken.

De opgenomen hoeveelheid zuurstof in de eerste 16 uur ($\pm$ 0.3 cc.) weegt slechts 0.4 mgr.; op de densiteit van het tin heeft het gevormde spoortje SnO_2 dus geen invloed.

Wij hebben hier wederom een voorbeeld van de gevoeligheid van ons toestel voor uiterst geringe omzettingen, waarbij gassen betrokken zijn.

Om BRÖNSTED's [1]) onderstelling te kontroleeren, werden nu tweemaal porties grauw tin van $\pm$ 30 gram onder droge, zuurstofvrije stikstof gedurende een uur in bol V

[1]) Z. physik. Chem. **88**, 479 (1914).

in een waterbad van 60° C. gehouden, waarna het toestel weder bij 18°.00 C. teruggebracht werd.

Steeds was op het oog de omzetting in wit tin in de eerste minuten voltrokken. Bij de berekening bleek zelfs de volumevermindering iets grooter dan de theoretische, wat toegeschreven moet worden aan het feit, dat wij eerst later onze stikstof absoluut zuurstofvrij konden krijgen. Dit bleek evenwel het treffen van een beslissing in de kwestie niet in den weg te staan, want bij herhaling van de verwarming op 60° C. gedurende $1\frac{1}{2}$ uur was er in den stand van de dekaline in den manometer geen verandering meer gekomen. De eerste maal waren de praeparaten grauw tin dus reeds volledig overgegaan in den witten vorm.

Intusschen is het mogelijk, dat dit niet voor alle praeparaten het geval is en BRÖNSTED had voor zijn grauwe tin zeker dienen na te gaan, of de stabilisatie inderdaad volledig was.

Ook in onze pyknometers met xylol was het metastabiele mengsel met 98.5% grauw tin bij 60° C. in een uur bijna geheel gestabiliseerd. De densiteit was daardoor nl. gestegen op:

$$d^{18°.00}_{4°.0} = 7.271$$
$$= 7.275,$$

terwijl ze voor physisch zuiver wit tin de waarde 7.285 heeft.

b. *De Snelheidsmetingen bij* 30°.00 *C.*

Het uitgangspunt voor deze proeven vormde de waarneming van COHEN en DOUWES DEKKER [1]), dat grauw

[1]) Z. physik. Chem. **127**, 183 (1927).

tin in pyknometers onder toluol bij 30° C. zelfs na 72 uur nog niet gestabiliseerd was, zooals uit het onderstaande lijstje van dichtheden bij 18°.00 C. blijkt (de cijfers hebben betrekking op duplikaat-bepalingen):

Bij het begin:	5.777—5.777
na 18 uur bij 30°:	7.241—7.241
na 36 uur bij 30°:	7.244—7.246
na 50 uur bij 30°:	7.246—7.248
na 72 uur bij 30°:	7.246—7.247

Wij herhaalden deze proeven nu met xylol als afsluitvloeistof. In twee pyknometers werd ± 30 gram grauw tin ingewogen. De begindichtheid bij 18°.00 C. daarvan was:

$$d_{4°.0}^{18°.00} = 5.789$$
$$= 5.794$$

Het tin was afkomstig uit eenzelfde buis met grauw tin.

De pyknometers werden nu in een thermostaat van 30°.00 C. gehangen en op verschillende tijdstippen bepaalden wij daarna de densiteit bij 18°.00 C. opnieuw.

Tabel 15.

Met Xylol.		Met Toluol.	
Uren op 30° C.	$d_{4°.0}^{18°.00}$	Uren op 30° C.	$d_{4°.0}^{18°.00}$
0	5.789—5.794	0	5.791—5.791
2	7.254—7.254	2	7.016—6.969
18	7.275—7.271	18	7.261—7.255

Men ziet uit Tabel 15, dat de omzetting veel sterker heeft plaats gehad, dan bij de proeven van COHEN en DOUWES DEKKER in dezelfde tijden het geval was. Kon dit zijn oorzaak hebben in een invloed van het medium, dat bij ons xylol was ? Om dit te onderzoeken herhaalden wij het experiment, thans met toluol als vulvloeistof. De gebruikte toluol had de dichtheid :

$$d_{4°.0}^{18°.00} = 0.86594$$
$$= 0.86588$$

Inderdaad blijkt uit Tabel 15, dat de stabilisatiesnelheid nu merkbaar kleiner is, dan met xylol.

Als twee chemisch zoo nauw verwante stoffen als xylol en toluol een dergelijk verschillenden invloed op de omzettingssnelheid oefenen, zou dat een zeer merkwaardige uitkomst zijn. Wij hadden evenwel niet alle zorg besteed aan de gelijkheid van de gebruikte tinpraeparaten in beide proevenreeksen, zoodat het waargenomen snelheidsverschil ook in ongelijke verdeeling van witte tinkernen zijn verklaring kon vinden.

Bij onze definitieve proeven besteedden wij dus groote aandacht aan de vergelijkbaarheid van de gebruikte tinmassa's en tevens voerden wij de metingen uit bij een temperatuur, waar de omzettingssnelheid minder groot is dan bij 30° C., waar na twee uren het grootste gedeelte van het grauwe tin reeds in wit is omgezet. Door voorproeven bleek ons 25° C. een geschikte temperatuur voor vergelijkende snelheidsmetingen te zijn.

c. *De Snelheidsmetingen bij* 25°.00 *C.*

Naast elkaar werden drie series experimenten ingezet, waarbij het grauwe tin resp. in pyknometers onder toluol, onder xylol en in den gasdilatometer onder stikstof zich bevond. Nauwkeurig werd er op gelet, dat het grauwe tin in deze proeven uit eenzelfden voorraad stamde, die van te voren grondig dooreen geschud was. Door de bewerkingen, die het tin in de pyknometers onderging (afwegen, bepalen der dichtheid bij 18°.00 C., overbrengen in den thermostaat van 25°.00 C., weer terugbrengen in den thermostaat van 18°.00 C. enz.) voor beide series op volkomen dezelfde wijze en gedurende even langen tijd te doen plaats hebben, werd een waarborg verkregen, dat de waargenomen stabilisatiesnelheden vergelijkbaar waren. Bij de droge omzetting van het tin in ons toestel kon het bij 25°.00 C. blijven en was slechts na bepaalden tijd een aflezing van den manometer, gevolgd door het vereischte aftappen van kwik, noodig. Onze stikstof was nu volkomen zuurstofvrij, wat wij kontroleerden op de door ERNST COHEN en TH. STRENGERS [1]) aangegeven wijze.

In de drie experimenten werd een even groote hoeveelheid tin genomen, nl. 31 gram.

Wij konden op de geschetste wijze de volgende dichtheden bij 18°.00 C., op de bijbehoorende tijden, van de zich stabiliseerende grauwe tinmassa's vastleggen (Tabel 16):

[1]) Z. physik. Chem. **61**, 744 e.v. (1908).

Tabel 16.

Droog		Onder Toluol		Onder Xylol	
Tijd in uren.	$d^{18°.00}_{4°.0}$	Tijd in uren.	$d^{18°.00}_{4°.0}$	Tijd in uren.	$d^{18°.00}_{4°.0}$
1	5.876	0	5.814	0	5.814
3	6.020	2	5.947	2	5.953
7	6.348	6	6.273	6	6.280
11	6.673	18	6.967	18	6.951
23	7.018	23	7.065	23	7.054
31	7.084	42	7.169	42	7.161
		64	7.196	64	7.190
		88	7.207	88	7.202

Als we de densiteiten omrekenen op specifieke volumina, daar slechts deze grootheid een additieve eigenschap en dus een maat voor de hoeveelheid grauw tin is, en deze specifieke volumina in een diagram in afhankelijkheid van den tijd uitzetten, liggen de zoo verkregen punten voor de drie series proeven praktisch op dezelfde kromme.

Dit blijkt uit Fig. 9.

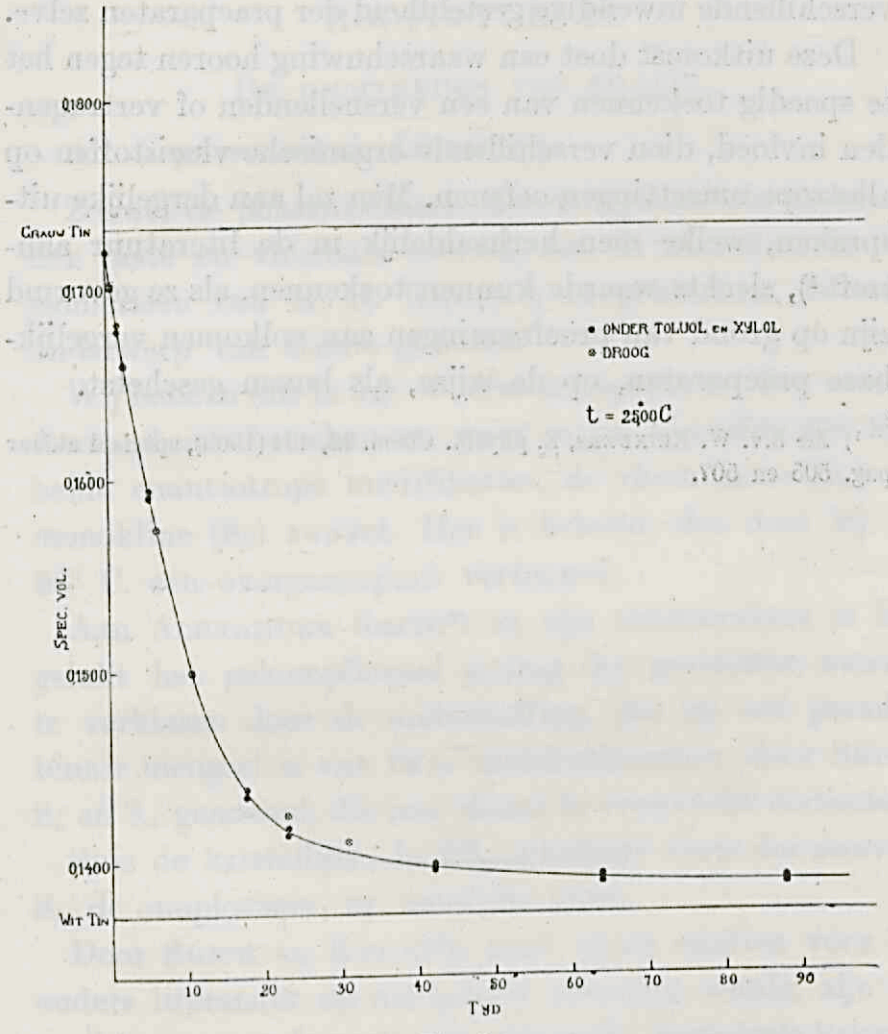

Fig. 9

Het resultaat der proeven is dus, dat de stabilisatie van grauw tin bij 25°.00 C. in drogen toestand even snel verloopt als bij bevochtiging der praeparaten met toluol of xylol. De eerst door ons waargenomen aanzienlijke verschillen in de stabilisatiesnelheid in afhankelijkheid van de

gebruikte media, kunnen dus worden teruggevoerd op verschillende inwendige gesteldheid der praeparaten zelve.

Deze uitkomst doet een waarschuwing hooren tegen het te spoedig toekennen van een versnellenden of vertragenden invloed, dien verschillende organische vloeistoffen op allotrope omzettingen oefenen. Men zal aan dergelijke uitspraken, welke men herhaaldelijk in de literatuur aantreft [1]), slechts waarde kunnen toekennen, als ze gevormd zijn op grond van proefnemingen aan volkomen vergelijkbare praeparaten, op de wijze, als boven geschetst.

[1]) Zie b.v. W. Reinders, Z. physik. Chem. **32**, 494 (1900), speciaal aldaar pag. 505 en 507.

HOOFDSTUK XI.

De dichtheden van zwavel.

A. *Gegevens uit de Literatuur.*

Zoowel de phasenisomerie, als de dynamische isomerie der vaste en vloeibare zwavel, om de klassifikatie der isomerieën van H. R. Kruyt [1]) te gebruiken, is vaak onderwerp van studie geweest.

Wij hebben ons in ons onderzoek beperkt tot den vasten toestand van het element, meer in het bizonder van zijn beide enantiotrope modifikaties, de rhombische (S_α) en monokline (S_β) zwavel. Het is bekend, dat deze bij ± 96° C. een overgangspunt vertoonen.

Aan Alexander Smith[2]) en zijn medewerkers is het gelukt het gekompliceerd gedrag der gesmolten zwavel te verklaren door de onderstelling, dat zij een pseudo-binair mengsel is van twee molekuulsoorten, door Smith S_λ en S_μ genoemd, die met elkaar in evenwicht verkeeren.

S_λ is de kristallijne, in CS_2 oplosbare vorm der zwavel, S_μ de onoplosbare, zg. amorphe vorm.

Door Smith en Kruyt[3]), naar wiens studiën voor de oudere literatuur op dit gebied verwezen worde, zijn de smeltlijnen van de vaste, uit zuivere S_λ bestaande kristallijne modifikaties der zwavel in afhankelijkheid van toegevoegde hoeveelheden S_μ bepaald. Zij vonden daarvoor:

[1]) Ber. **43,** 540 (1910).

[2]) Z. physik. Chem. **42,** 469 (1903); **52,** 602 (1905); **54,** 257 (1906); **57,** 685 (1906); **61,** 200 (1907); **77,** 661 (1911).

[3]) Z. physik. Chem. **64,** 513 (1908).

S_α :	zuiver unair smeltpunt	119°.25 C.
	natuurlijk smeltpunt	114°.5 C.
	In de unaire vloeistof	3.6 % S_μ.
S_β :	zuiver unair smeltpunt	112°.8 C.
	natuurlijk smeltpunt	110°.2 C.
	In de unaire vloeistof	3.4 % S_μ.

Ook bepaalden KRUYT[1]) en SMITS en DE LEEUW[2]) de verandering van het overgangspunt der beide enantiotrope vormen, door wisselende hoeveelheden S_μ teweeggebracht.

Vermeld zij ook nog, dat door A. H. W. ATEN [3]) het systeem-zwavel als een pseudoternair stelsel beschouwd wordt.

Uit de in het voorafgaande gegeven, zeer beknopte uiteenzetting der verhoudingen bij zwavel, blijkt duidelijk, dat de bepaling der dichtheid van chemisch en physisch zuivere rhombische S_λ niet eenvoudig is. Immers, in hooge mate is hier de physische gesteldheid van het onderzochte praeparaat afhankelijk van zijn voorgeschiedenis. Zoowel door de aanwezigheid van onoplosbare S_μ, die bij eventueele smelting gevormd kan zijn, als van metastabiele, monokline S_λ of van een der andere (monotrope) vormen der zwavel, kan aan de physische homogeniteit van de rhombische modifikatie afbreuk gedaan zijn.

Voor zoover wij kunnen nagaan, is tot dusverre een doelbewuste bepaling van de dichtheid en van andere physische eigenschappen van rhombische zwavel niet

[1]) Z. physik. Chem. **81**, 726 (1913); **84**, 498 (1913). Z. Elektrochem. **18**, 581 (1912).
[2]) Z. physik. Chem. **83**, 221, 245 (1913).
[3]) Z. physik. Chem. **86**, 1 (1914).

verricht. Mochten enkele onderzoekers waarden verkregen hebben, welke met de onze overeenstemmen, dan is zulks toevallig en niet het resultaat van een onderzoek, waarbij zooveel als doenlijk aan alle mogelijke bronnen van fouten aandacht geschonken is.

Wij volstaan daarom met de vermelding in Tabel 17[1]) van de oudere densiteitsbepalingen voor S_α.

Tabel 17.

Onderzoeker	Temp. in C°	Dichtheid $d_4^{T°}$	
		kunstm. krist.	natuurl. krist.
R. E. Marchand en Th. Scherer[2])	0	2.050	2.068
Ch. Ste. Claire Deville[3])	—	2.063	2.070
H. Kopp[4])	0	—	2.069
G. Pisati[5])	0	—	2.0748
W. Spring[6])	0	2.0477	2.0788
	20	2.0370	2.0688
A. Schrauf[7])	16.75	—	2.0667
V. Goldschmidt[8])	18	—	2.068 - 2.070
J. Dewar[9])	17	—	2.0522

[1]) R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, IV, I, 143, Leipzig 1927.
[2]) J. prakt. Chem. **24,** 129 (1841), alwaar ook oudere gegevens.
[3]) Compt. rend. **26,** 117 (1848).
[4]) Ann. **93,** 129 (1855).
[5]) Gazz. chim. ital. **4,** 29 (1874).
[6]) Bull. acad. roy. Belg. (3) **2,** 83 (1881).
[7]) Wied. Ann. (2) **27,** 300 (1886).
[8]) Ann. K. K. Naturhist. Hofmus. Wien I, 127 (1886).
[9]) Chem. News **85,** 289 (1902).

H. VON STEINWEHR[1]) merkt dan ook op: „Neue Präzisionsmessungen über die Dichte von rhombischem Schwefel wären erwünscht."

De dichtheid van S_β is vaak bepaald, maar nauwkeurige cijfers zijn niet voorhanden. Volgens MARCHAND en SCHERER[2]) is zij bij kamertemperatuur 1.98—1.99, volgens CH. ST. CLAIRE DEVILLE [3]) 1.958. M. TÖPLER's [4]) metingen geven de waarden 1.957 bij 25°.5 C., 1.954 bij 31°C., 1.950 bij 41—45°C.

Bepalingen van Δv bij de overgangstemperatuur zijn uitgevoerd door L. TH. REICHER[5]) en G. TAMMANN[6]). De eerste verkreeg bij 1 atm. druk de waarde 0.01253 cc./gram, de laatste vond, dat Δv, onafhankelijk van druk en temperatuur, een gemiddelde waarde van 0.01395 cc./gram bezit.

Aan de waarde van REICHER valt weinig waarde te hechten, aangezien bij hare bepaling nog niet rekening gehouden kon worden met de physische zuiverheid van het uitgangsprodukt. Zeer waarschijnlijk zal zij dus te laag zijn. Intusschen wordt daardoor de groote beteekenis van REICHER's onderzoek, waarin voor de eerste maal de allotrope omzettingen van thermodynamisch standpunt worden behandeld, niet in het minst aangetast.

TAMMANN's cijfer voor Δv, al komt het goed met de door ons bepaalde waarde overeen, zal meer een inci-

---

[1]) R. ABEGG, Handbuch der anorgan. Chemie, IV, I, 143. Leipzig 1927.
[2]) J. prakt. Chem. **24**, 129 (1841).
[3]) Compt. rend. **26**, 117 (1848).
[4]) Wied. Ann. (2) **47**, 169 (1892); **53**, 343 (1893).
[5]) Z. Krist. **8**, 593 (1884); Diss. Amsterdam 1883.
[6]) Kristallisieren und Schmelzen, pag. 274, Leipzig 1903.

denteele beteekenis hebben, aangezien bij hare bepaling werd uitgegaan van „käuflichem Schwefel". Natuurlijk is dit een geheel ongedefinieerd begrip. Bovendien blijkt de waarde 0.01395 cc./gram het gemiddelde van de volgende uitkomsten te zijn, bij de daarachter vermelde drukken: 0.01322 (133 K.G. cm^2); 0.01392 (435); 0.01388 (678); 0.01399 (958); 0.01400 (1150).

Juist bij lageren druk is de Δv-waarde aanzienlijk kleiner dan de door ons gevondene.

B. *Eigen Metingen.*

a. *Bepaling van de Dichtheid van chemisch en physisch zuivere rhombische Zwavel bij* 30°.00 C. *langs pyknometrischen Weg.*

Wij bereidden een chemisch en physisch zuiver praeparaat S_α op de binnenkort door Ernst Cohen en Wa. A. T. de Meester te beschrijven wijze.

Eenige hunner cijfers voor $d^{30°.00}_{4°.0}$ van deze S_α geven wij hier ter vergelijking weer. Pyknometrisch vonden zij hiervoor 2.061—2.062—2.060.

Ook wij bepaalden pyknometrisch de densiteit bij 30°.00 C, de begintemperatuur onzer metingen met den gasdilatometer. Het resultaat was:

$$d^{30°.00}_{4°.0} = 2.061.$$

Hierbij werd als pyknometervloeistof bij 30°.00 C. aan zwavel verzadigde paraffine-olie gebruikt.

Daar de zwavel in den gasdilatometer voor de bepaling van Δv eenige dagen op $\pm$ 100° C. gehouden moest worden, onderzochten wij te voren of daarbij het evenwicht tusschen S_λ en S_μ, dat bij $\pm$ 3.1 % S_μ ligt, zou worden

bereikt. In 8 gram S_λ, die gedurende 72 uur op 100°C. gehouden werden, konden wij evenwel daarna S_μ niet aantoonen, want ze losten geheel in CS_2 op. Dit is dus in overeenstemming met de ervaring van ATEN[1]).

Bij onze proeven met den gasdilatometer bleek ons zwavelpraeparaat, dat uit CS_2 omgekristalliseerd en daarna herhaalde malen fijngewreven en gedroogd was, bij de hoogere temperaturen nog CS_2 af te geven, waardoor de druk in bol V toenam. Weer was smelten van het praeparaat vereischt, om het oplosmiddel geheel te verdrijven. Wij hielden de zwavel bij ± 125°C. gedurende $\frac{1}{2}$ uur in vakuo en koelden haar daarna langzaam af. Door deze bewerking bleek slechts 0.2% S_μ ontstaan te zijn. Echter was de dichtheid aanzienlijk gedaald[2]), waarschijnlijk door de aanwezigheid van metastabiele S_β. We vonden nl.:

$$d^{30°.00}_{4°.0} = 2.050$$
$$= 2.051.$$

Wij trachtten de massa te stabiliseeren, door haar op 50° C. te houden, bij welke temperatuur de omzettingssnelheid $S_\beta \rightarrow S_\alpha$ het grootst is, naar de metingen van REICHER en van GERNEZ[3]). Achttien uur later was de dichtheid echter nog niet gestegen en ook verwarmen gedurende 48 uur op 75° C. bleek de stabilisatie niet volledig te doen zijn. Daarom onderzochten wij, of kontakt met CS_2 de densiteit weer op de oude waarde kon doen stijgen. In een afgesloten fleschje werd 20 gram zwavel, bevochtigd

---

[1]) Z. physik. Chem. **86**, 1 (1914).
[2]) Zie ook pag. 66.
[3]) Compt. rend. **100**, 1343, 1382 (1885).

met CS_2, 24 uur bij kamertemperatuur geplaatst en daarna 18 uur bij 75°C. gedroogd. Ook nu bleek weer de versnellende invloed van een oplosmiddel op het bereiken van het evenwicht, want voor de densiteit vonden wij thans :

$$d_{4°.0}^{30°.00} = 2.059.$$

b. *Bepaling van de Dichtheden van chemisch en physisch zuivere rhombische en monokline Zwavel beneden en boven het Overgangspunt met den Gasdilatometer.*

In den bol V werd 26.8300 gram S_α, ($d_{4°.0}^{30°.00} = 2.060$), ingewogen. Het was noodig, den gasdilatometer met stikstof te vullen. Werd bij deze manipulatie de zuurstof niet zorgvuldig buitengesloten, dan konden geen konstante menisci van den manometer verkregen worden, daar de geringste hoeveelheden zuurstof tot onregelmatigheden in de aanwijzingen van het toestel aanleiding gaven.

Het gelukte ons niet de overgangstemperatuur $S_\alpha \rightleftarrows S_\beta$ nauwkeurig in te sluiten, want de vertragingen in de omzettingen der geïsoleerde, uiterst droge zwavelmassa waren zeer hardnekkig. Bij den overgang $S_\beta \rightarrow S_\alpha$ was zelfs 10° beneden het overgangspunt van een optreden van den rhombischen vorm niets te bespeuren ; eerst bij 83°.50 C. konden wij een langzame volumevermindering waarnemen.

De waarden van de volumina der zwavel konden hierdoor niet zoo goed gereproduceerd worden als bij de andere, tot nu toe door ons onderzochte voorbeelden. Intusschen is de nauwkeurigheid, met den gasdilatometer hier bij hooge temperatuur bereikt, niet geringer dan die, welke bij lage langs pyknometrischen weg wordt verkregen.

Onze resultaten zijn in Tabel 18 vermeld.

Tabel 18.

Volgorde der Temperaturen	Temp. in C°.	Vol. S_T in cc.	Dichtheid $d_{4°}^{T°}$	Spec. vol. bij T°
1	30.00	13.024	2.060	0.48542
9	30.00	13.047	2.056	0.48629
8	85.60	13.207	2.032	0.49224
2	93.90	13.211	2.031	0.49239
6	94.40	13.227	2.029	0.49299
5	97.20	13.600	1.973	0.50690
7	98.20	13.621	1.970	0.50768
3	99.20	13.604	1.972	0.50705
4	108.50	13.638	1.967	0.50831

Voor den gemiddelden kubieken uitzettingskoëfficiënt van rhombische zwavel volgt hieruit de waarde:

$$\alpha_{30°.00,\ 96°.0} = 0.000237.$$

Die van monokline zwavel kan uit onze cijfers niet nauwkeurig genoeg afgeleid worden.

Voor den uitzettingskoëfficiënt tusschen de genoemde temperaturen vindt men in de literatuur verschillende waarden vermeld.

De cijfers van H. Kopp [1]) werden, vooral voor de hoogere temperaturen, tot nu toe als de beste beschouwd. Bij nauwkeuriger lezing van zijn onderzoek blijkt evenwel, dat we daarin wederom een frappant voorbeeld bezitten van een geval, waarin door een allotrope omzetting van

[1]) Ann. **93**, 129 (1855).

het onderzochte objekt gedurende de metingen, aan de numerische waarden van de gezochte konstante niet de minste beteekenis kan worden gehecht.

Aangezien KOPP's resultaten zonder eenig kommentaar in de handboeken der anorganische chemie [1]), zelfs in de allernieuwste [2]), zijn overgenomen, is een uitvoeriger kritiek daarop niet overbodig.

Langs dilatometrischen weg heeft KOPP tusschen de daarbij aangegeven temperaturen de volgende gemiddelde kubieke uitzettingskoëfficiënten van rhombische zwavel bepaald (zijn uitgangsprodukt is wel physisch zuiver geweest, want $d_{4^\circ}^{0^\circ}$ bedroeg: 2.069):

$$\alpha_{0^\circ,\ 13^\circ.2} = 0.000137.$$
$$\alpha_{13^\circ.2,\ 50^\circ.3} = 0.000223.$$
$$\alpha_{50^\circ.3,\ 78^\circ.0} = 0.000259.$$
$$\alpha_{78^\circ.0,\ 96^\circ.5} = 0.000620.$$
$$\alpha_{96^\circ.5,\ 109^\circ.9} = 0.003097.$$

KOPP konkludeert hieruit: „Es gelingt nicht, sämtliche für den Schwefel im festen Zustand beobachtete Volumänderungen durch eine einfache Interpolationsformel auszudrücken." Hij geeft daarom twee formules, resp. geldend tusschen 0 en 78°C. en tusschen 78°C. en het smeltpunt der zwavel.

Daar het bestaan van het overgangspunt tusschen S_α en S_β bij 96°C. KOPP niet bekend kon zijn, valt het hem

---

[1]) C. F. RAMMELSBERG, Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie I, pag. 52, Leipzig 1881.
H. v. FEHLING, Neues Handwörterbuch der Chemie, VI, pag. 280. Braunschweig 1898.

[2]) R. ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie, IV[1], pag. 144. Leipzig 1927.

niet kwalijk te nemen, dat hij de aanzienlijke volumevergrooting, die in zijn proeven boven 96°C. door vorming van S_β opgetreden is, foutief geheel op rekening stelt van een plotseling toenemenden uitzettingskoëfficiënt van den rhombischen vorm. Het baart intusschen groote verwondering, dat H. VON STEINWEHR thans nog in ABEGG's Handbuch kan schrijven: „Dagegen gilt zwischen 78° und dem Schmelzpunkt für *rhombischen*[1]) Schwefel nach KOPP die Formel....."

Wel is waar, kan men uit onze cijfers in Tabel 18 den kubieken uitzettingskoëfficiënt van monokline zwavel niet nauwkeurig berekenen, maar de door ons gevonden grootste waarde voor α van dien vorm is toch nog slechts:

$$\alpha_{99°.20,\ 108°.50} = 0.000267.$$

Het is daarom geheel uitgesloten, dat de 12-maal zoo groote kubieke uitzettingskoëfficiënt, door KOPP over hetzelfde temperatuurtrajekt gevonden, betrekking heeft op physisch zuivere rhombische of monokline zwavel. De volumevergrooting, gepaard gaande met de omzetting $S_\alpha \rightarrow S_\beta$, is door hem verkeerdelijk aan een sterk toenemende uitzetting van S_α toegeschreven.

W. SPRING[2]) heeft in ons temperatuurtrajekt metingen van α verricht aan natuurlijke en kunstmatig bereide zwavelkristallen. Hij vond resp.

$$\alpha_{0°,\ 80°} = 0.000254.$$

$$\alpha_{0°,\ 80°} = 0.0002895.$$

De laatste waarde is zonder beteekenis, aangezien het uitgangsprodukt niet physisch zuiver was ($d_{4°}^{30°} = 2.033$).

---

[1]) Kursiveering van mij. BREDÉE.

[2]) Bull. acad. roy. Belg. (3) **2**, 88 (1881).

c. Bepaling van Δv bij het Overgangspunt.

Uit de cijfers in Tabel 18 volgt door een kleine extrapolatie naar de overgangstemperatuur, die wij op 95°.4 C. stellen :

$$(d^{95°.4}_{4°.0})_\alpha = 2.028; \qquad (v_{95°.4})_\alpha = 0.49302.$$
$$(d^{95°.4}_{4°.0})_\beta = 1.972; \qquad (v_{95°.4})_\beta = 0.50694.$$

De volumeverandering bij 95°.4 C. bedraagt dus :

$$\Delta v = (v_\beta - v_\alpha)_{95°.4} = 0.01392 \text{ cc./gram.}$$

Op pag. 150 hebben wij de voor deze grootheid in de literatuur voorkomende waarden reeds aan kritiek onderworpen. Wij zullen thans nagaan, in hoeverre ons cijfer voor Δv gesteund wordt door uit de ons ter beschikking staande gegevens voor de overgangswarmte Q en den drukkoëfficiënt van het overgangspunt $\frac{dT}{dp}$, met behulp van de vergelijking van CLAPEYRON-CLAUSIUS de volumeverandering bij 95°.4 C. te berekenen.

De volgende onderzoekers hebben de overgangswarmte direkt gemeten :

E. MITSCHERLICH [1])	2.27 gr. kal./gram	(15°C.).
FAVRE en SILBERMANN [2])	70 ,,	(15°C.).
J. THOMSEN [3])	20 ,,	——
J. N. BRÖNSTED [4])	2.40 ,,	(0°C.).
P. MONDAIN MONVAL [5])	2.7 ,,	(96°C.).

[1]) Pogg. Ann. **88,** 328 (1853).
[2]) Ann. chim. phys. (3) **37,** 434 (1852).
[3]) Thermochemische Untersuchungen II, pag. 247, Leipzig 1882.
[4]) Z. physik. Chem. **55,** 371 (1906).
[5]) Bull. soc. chim. (4) **39,** 1349 (1926).

De cijfers van THOMSEN en die van FAVRE-SILBERMANN kunnen buiten beschouwing worden gelaten, aangezien ze berekend zijn uit de verbrandingswarmten der beide zwavelmodifikaties. Als een klein verschil van twee groote getallen, aan welker bepaling vele fouten kleven, valt aan hen niet de minste beteekenis te hechten.

Ook het cijfer van MONDAIN MONVAL, 2.7 gr. kal., dat kalorimetrisch verkregen is uit de afkoelingskurven van S_α en S_β, geeft slechts bij benadering de waarde van Q. „Nos mesures peuvent donner ce chiffre avec une précision supérieure à la demi-calorie." — Een relatieve fout dus van 20 %. — „On voit donc que sans être une méthode de choix pour ce genre de déterminations, ..., la méthode que j'ai utilisée permet d'obtenir des résultats intéressants pour cette chaleur de transformation."

Daarentegen zijn BRÖNSTED's bepalingen van Q met den ijskalorimeter van groote nauwkeurigheid. Het valt daarom te betreuren, dat hij aangaande de chemische of physische zuiverheid van zijn praeparaten niets mededeelt.

We kunnen met KRUYT [1]) uit de waarde van Q, door BRÖNSTED bij 0°C. bepaald, de overgangswarmte bij 95°.4 C. berekenen. Daartoe maken wij gebruik van de door LEWIS en RANDALL [2]) bepaalde specifieke warmten c van S_α en S_β:

$$c_\alpha = 0.168 + 0.00015\ t.$$
$$c_\beta = 0.174 + 0.00022\ t.$$

[1]) Chem. Weekblad **8**, 643 (1911).
[2]) J. Am. Chem. Soc. **33**, 476 (1911).

De betrouwbaarheid dezer cijfers kunnen wij helaas niet kontroleeren, daar zij door de auteurs slechts in een noot medegedeeld worden. Het in uitzicht gestelde artikel, waarin hun bepaling nauwkeurig zou worden beschreven, hebben wij niet kunnen vinden.

Intusschen komt het voor de berekening van $Q_{95°.4}$ slechts op het verschil van c_α en c_β aan en deze verschillen zijn bij de diverse auteurs vrijwel gelijk aan het door LEWIS en RANDALL bepaalde.

Wij vinden dan tenslotte:

$$Q_{95°.4} = 3.28 \text{ gr. kal./gram.}$$

Voor $\frac{dT}{dp}$ bij 1 atm. staat ons alleen TAMMANN's [1]) cijfer ter beschikking, aangezien de waarde door REICHER [2]) bepaald, heden slechts kwalitatieve beteekenis bezit.

Volgens TAMMANN is $\frac{dT}{dp} = 0.03725$ graad/KG.cm^2.

Thans zijn wij dus in staat Δv bij de overgangstemperatuur te berekenen. Het resultaat luidt:

$$\Delta v = 0.01415 \text{ cc./gram.}$$

Hoewel de overeenstemming met ons cijfer, 0.01392 cc./gram, goed genoemd kan worden, houde men in 't oog, dat het door berekening verkregen cijfer afgeleid moest worden uit gegevens, welker juistheid gedeeltelijk niet kon worden gekontroleerd.

---

[1]) Kristallisieren und Schmelzen, pag. 274. Leipzig 1903.

[2]) Z. Krist. **8**, 593 (1884).

SAMENVATTING.

Daar de onderzoekingen der laatste jaren hadden geleerd, dat de numerische vaststelling der eigenschappen van vaste stoffen slechts dan beteekenis heeft, indien naast de chemische zuiverheid de physische zuiverheid der onderzochte objekten vaststaat, en dat het werken met physisch onzuivere stoffen tot groote fouten kan leiden, was het gewenscht over een methode te beschikken, die ons in staat stelt in groote temperatuurintervallen de physische zuiverheid van vaste, chemisch zuivere stoffen te kontroleeren.

Vaak levert de dichtheid een goed kriterium daarvoor.

De methoden, volgens welke de densiteit bepaald wordt door verdringing van een vloeistof, hebben echter vele nadeelen en zijn slechts van beperkte toepassing.

Dichtheidsmetingen met behulp van een volumenometer, waarmee de inhoud van een lichaam bepaald wordt door meting van het verdrongen volume van een gas, konden evenwel tot dusverre niet met nauwkeurigheid uitgevoerd worden, aangezien de oudere volumenometers slechts ruwe uitkomsten leveren.

In den differentiaal-gasdilatometer van C. J. Smith vonden wij echter een apparaat, dat zeer nauwkeurig dichtheidsveranderingen aangeeft en dus een uitstekend nieuw hulpmiddel bij de studie der allotrope omzettingen vormt.

Nadat uitvoerig gewezen was op de voorzorgen, die bij het gebruik van het toestel in acht genomen dienen te worden, werd aangetoond, dat de differentiaal-gasdilatometer bekende volumeveranderingen op zeer betrouwbare wijze aangeeft. Tevens kon bewezen worden, dat de adsorptie van de gebruikte gassen aan de onderzochte objekten zonder invloed is op de aanwijzingen van het apparaat.

Wij onderzochten vervolgens met het nieuwe toestel van een aantal zouten en elementen bij lagere en hoogere temperaturen de volumeveranderingen, die optreden bij de omzettingen bij het overgangspunt van hun verschillende polymorphe modifikaties. Door van de gekozen stoffen bij een bepaalde temperatuur de densiteit van den bij die temperatuur stabielen vorm in chemisch en physisch zuiveren toestand te bepalen, konden wij tevens over een groot temperatuurgebied de dichtheden in absolute maat en de kubieke uitzettingskoëfficiënten vastleggen. De cijfers, die men in de literatuur voor deze grootheden aantreft, wijken meestal aanzienlijk van onze waarden af, omdat bij de vroegere bepalingen niet acht was geslagen op de physische zuiverheid der uitgangsprodukten.

Wij bepaalden de genoemde volumeveranderingen, densiteiten en kubieke uitzettingskoëfficiënten voor kaliumnitraat, zilverjodide, merkurijodide en zwavel.

Bij kaliumnitraat en merkurijodide konstateerden wij tevens het bestaan van een nieuwen, monotropen vorm.

Het kwantitatief onderzoek van ammoniumnitraat bleek niet mogelijk, aangezien met ons toestel aangetoond kon

worden, dat dit zout bij eenigszins verhoogde temperatuur reeds merkbaar ontleding ondergaat. Ook de oxydatie van tin door de zuurstof der lucht bij kamertemperatuur, kon met het nieuwe apparaat, dat uiteraard uiterst gevoelig voor gasreakties is, duidelijk gekonstateerd worden.

Ten slotte hebben wij bij het grauwe en witte tin aangetoond, dat men zeer voorzichtig dient te zijn bij de beoordeeling van den invloed, dien verschillende vloeistoffen oefenen op de stabilisatiesnelheid van metastabiele vormen.

J. 539.

STELLINGEN.

I.

Het gebruik van Weston normaalelementen met Cd-amalgamen van $12\frac{1}{2}$-gewichtsprocenten is principieel onjuist.

A. L. Th. Moesveld en W. A. T. de Meester, Z. physik. Chem. **130**, 146 (1927).

II.

Het gevaar is niet denkbeeldig, dat bij de röntgenographische bepaling der kristalstruktuur metastabiele modifikaties door de Röntgenstralen gestabiliseerd worden.

N. H. Kolkmeyer, Z. physik. Chem. **136**, 45 (1928).
A. Smits en P. Schoenmaker, J. Chem. Soc. **129**, 1603 (1926).

III.

Tegen de methode, door Eisenlohr bij de berekening der atoomrefrakties gevolgd, zijn ernstige bedenkingen aan te voeren.

Z. physik. Chem. **75**, 585 (1911); **79**, 129 (1912).

IV.

Ten onrechte beschouwen F. Raschig en W. Prahl de bisulfietverbindingen van aldehyden en ketonen als de Na-zouten van α-oxysulfozuren.

F. Raschig en W. Prahl, Ann. **448**, 265 (1926);
Ber. **61**, 179 (1928);
G. Schroeter, Ber. **59**, 2341 (1926); **61**, 1616 (1928).

V.

De door W. Schlenk en Ma. Karplus opgestelde struktuurformule van rubiceen is als de meest waarschijnlijke te beschouwen.

Ber. **61**, 1675 (1928).

VI.

De opvattingen van K. C. Sen, N. R. Dhar en medewerkers betreffende den invloed van elektrolyten op de viskositeit van kolloïden zijn niet juist.

P. C. v. d. Willigen, Kolloid Z. **46**, 55 (1928).

VII.

De uitbreiding van de theorie der snelle koagulatie van von Smoluchowski, die H. Müller voor polydisperse solen gegeven heeft, moet als een belangrijke bijdrage tot de kennis der genoemde koagulatie beschouwd worden.

H. Müller, Kolloid Z. **38**, 1 (1926).
G. Wiegner en P. Tuorila, Kolloid Z. **38**, 3 (1926).
P. Tuorila, Kolloidchem. Beihefte **22**, 191 (1926).

VIII.

Men kan voorspellen, dat lading en hydratatie van een kristallijn soldeeltje bij voorkeur op verschillende plaatsen daarvan gelokaliseerd zullen zijn; dit is een steun voor de theorie van H. G. Bungenberg de Jong over het gelatineeringsproces.

IX.

Het Akademisch Statuut eischt herziening, daar het de studenten in de Chemie verplicht tot specialiseeren op een te vroeg tijdstip van hun studie.