Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Chemisch en physisch zuivere stoffen: zilveriodide

https://hdl.handle.net/1874/289994

CHEMISCH EN PHYSISCH ZUIVERE STOFFEN ZILVERIODIDE

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

W. J. D. VAN DOBBENBURGH

CHEMISCH EN PHYSISCH ZUIVERE STOFFEN ZILVERIODIDE

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT
3969 3589

Diss. Utrecht 1928

CHEMISCH EN PHYSISCH ZUIVERE STOFFEN ZILVERIODIDE

:: 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. B. J. H. OVINK, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 23 APRIL 1928, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

WILLEM JACOBUS DIDERICH VAN DOBBENBURGH
GEBOREN TE HILVERSUM.

FIRMA P. HARTE - BERGEN OP ZOOM - 1928

Aan de nagedachtenis van mijn Vader
Aan mijn Moeder
Aan mijn aanstaande Vrouw

Nu ik op het punt sta de Academie te verlaten, denk ik met groote erkentelijkheid aan het vele, dat ik van U, Hoogleeraren en Lectoren van de Philosophische Faculteit, heb mogen leeren. Ik wil dan ook niet nalaten mijne gevoelens op deze plaats te uiten.

U, Hooggeleerde Cohen, Hooggeachte Promotor, leerde ik het meest waardeeren, toen gij mij er toe hebt aangezet een tijdens het physisch-chemisch practicum ondervonden moeilijkheid als onderwerp van een onderzoek te kiezen.

Uw groote nauwgezetheid, volharding en werkkracht mocht ik toen van nabij leeren kennen, terwijl Uwe bereidwilligheid, evenals de groote belangstelling, die Gij reeds toen voor mijn werk toondet, er niet weinig toe hebben bijgedragen, dat dit eerste onderzoek tot een goed resultaat leidde.

Het kwam toen bij mij vast te staan, dat ik ook mijn dissertatie onder Uwe leiding wilde bewerken.

Niet alleen bij het practische deel ervan, maar ook bij het op schrift stellen mocht ik ruimschoots van Uw groote ervaring profiteeren. Voor dit alles zeg ik U hartelijk dank, terwijl de tijd, dien ik als Uw assistent werkzaam ben geweest, bij mij de aangenaamste herinneringen aan dit deel van mijn studie en aan het van 't Hoff-Laboratorium zal achterlaten.

Hooggeleerde Kruyt, in dit laboratorium leerde ik ook U kennen.

Hoe helder en duidelijk Uwe colleges waren, bleek mij vaak eerst recht, wanneer ik de behandelde onderwerpen achteraf nog eens ging bestudeeren. Ook het Colloïdchemische practicum heb ik met groote belangstelling gevolgd.

Hooggeleerde van Romburgh, dat Uwe vaardigheid om Organische preparaten uit andere te bereiden of in andere om te zetten niet alleen bestond in het hanteeren tijdens Uwe colleges van een stukje krijt en een natte spons, mocht ik ondervinden, toen ik de practica in Uw laboratorium volgde.

Ik dank U zeer voor de kennis, die ik daarbij heb mogen opsteken.

Met U, Zeergeleerde Moesveld, mocht ik vaak spreken over de moeilijkheden, die zich bij mijn werk voordeden. Ook tijdens het verblijf van Professor Cohen in Amerika klopte ik nooit vergeefs om raad bij U aan.

Wees er dan ook van overtuigd, dat ik Uwe bereidwilligheid altijd op hoogen prijs heb weten te stellen.

Dat ik niet verzuimd heb, om, zij het ook eerst tegen het einde van mijn studie, van de gelegenheid gebruik te maken met U, Zeergeleerde Kolkmeijer, wat nader kennis te maken, doet mij groot genoegen.

Aanvaard mijn groote erkentelijkheid voor het feit, dat Gij Uw tijd en kennis hebt willen beschikbaar stellen om mij de bewerking van het laatste hoofdstuk van dit proefschrift mogelijk te maken.

Ten slotte dank ik ook degenen, die, hetzij meer rechtstreeks, hetzij zijdelings, het hunne ertoe hebben willen bijdragen om het welslagen van dit proefschrift mogelijk te maken.

INHOUD.

Motiveering van het onderzoek. 1

EERSTE HOOFDSTUK.

Bereiding en zuivering van de Materialen 6
A. Zilveriodide 6
B. Het gebruikte Zilvernitraat en Kaliumiodide. 11
C. De andere gebruikte Stoffen. 12
1. Toluol. 12
2. Paraffineolie. 13

TWEEDE HOOFDSTUK.

Invloed van Licht op Zilveriodide. 14

DERDE HOOFDSTUK.

Bepaling van de Dichtheid van chemisch- en physisch-zuiver α-AgI bij 30°.00 C. 20
A. Materiaal in de Literatuur vermeld . . . 20
B. Bepaling van de Dichtheid van α-AgI bij 30°.00 C. 22
1. Methode der Dichtheidsbepalingen. 22
2. Bereiding van α-AgI. 24

VIERDE HOOFDSTUK.

Bepalingen van het Overgangspunt α-AgI $\rightleftharpoons$ β-AgI. 40
A. Oudere gegevens betreffende het Overgangspunt α-AgI $\rightleftharpoons$ β-AgI 42
B. Eigen bepalingen. 42

VIJFDE HOOFDSTUK.

Bepaling van de Dichtheid van chemisch- en physisch-zuiver α- en β-AgI bij het Overgangspunt 145°.80 C. 46
A. De Thermostaat 46
B. De gebruikte Pyknometers 48
C. Het IJken van de Pyknometers 50
D. De definitieve Proeven 56

ZESDE HOOFDSTUK.

Bepaling van de Volumeverandering bij de Omzetting α-AgI $\rightleftharpoons$ β-AgI, volgens een directe Methode . . . 62
A. Voorloopige Bepalingen 62
B. Definitieve Bepalingen 65
1. Het gebruikte Toestel. 65
2. Bepaling van de Volumeverandering bij den Overgang α-AgI $\rightleftharpoons$ β-AgI bij het Overgangspunt. 67

ZEVENDE HOOFSTUK.

Gegevens uit de Literatuur betreffende de Volumeverandering bij de Omzetting van α-AgI $\rightleftharpoons$ β-AgI .

ACHTSTE HOOFDSTUK.

De physische Zuiverheid van Zilveriodide en zijne physisch-chemische constanten 77
A. De Oplosbaarheid van Zilveriodide . . . 77
B. De Vormingswarmte van Zilveriodide . . 78
C. De Overgangswarmte van Zilveriodide . . 81
D. De Uitzettingscoëfficiënt van Zilveriodide . 83

NEGENDE HOOFDSTUK.

De Physische Zuiverheid van onze Preparaten . . 86

TIENDE HOOFDSTUK.

Het Optreden van AgI met Dichtheden beneden $d_{40}^{30^0} = 5.68$ 89

ELFDE HOOFDSTUK.

Röntgenografische Onderzoekingen aan Zilveriodide. 107
A. Gegevens uit de Literatuur 107
B. Eigen Röntgen-opnamen 113
C. Opnamen met behulp van de Spectrografische Methode 118

Samenvatting 127

MOTIVEERING VAN HET ONDERZOEK.

Raadplegen we de literatuur over de physisch-chemische constanten van verschillende stoffen, dan staan we herhaaldelijk verbaasd over de groote onderlinge afwijkingen, die bij dergelijke opgaven te constateeren zijn.

Eén van de voorbeelden, welke ons deze verschillen duidelijk demonstreeren, vinden we in het zilveriodide, een, in verband met het optreden van verschillende modificaties, vaak onderzocht zout.

Dit iodide vertoont bij 146° C. een overgangspunt, waarbij de hexagonale vorm, die bij 1 atmosfeer druk stabiel is beneden deze temperatuur, zich omzet in den regulairen, stabiel boven dat punt. Deze omzetting van den hexagonalen vorm in den regulairen manifesteert zich o.a. in een vermindering van volume. Zeer vaak is dit verschil in volume een onderwerp van onderzoek geweest, maar ook even vaak werd de literatuur daardoor verrijkt met een waarde, die afweek van de reeds voor deze volumeverandering vastgestelde.

De hoogste en laagste opgaaf wijken zelfs onderling $\pm$ 550 % af. Zeer groote verschillen vindt men niet alleen bij deze volumeverandering, maar doen zich ook voor bij andere natuurconstanten van het AgI, zoo b.v. bij de densiteit, de oploswarmte en vormingswarmte. Ook bij het bepalen der kristalstructuur langs röntgenografischen weg werden resultaten verkregen, die op complicaties wijzen.

Wij stelden ons tot taak enkele van de genoemde constanten voor AgI opnieuw te bepalen.

Voora de optredende volumeverandering bij de omzetting bij 146° C. trok onze aandacht. In verband met de door BRIDGMAN daarvoor gevonden waarde en het belang van deze

grootheid voor de thermodynamica van het zilveriodide, besloten wij de bepaling van deze constante hoofddoel van dit onderzoek te doen zijn.

In de eerste plaats was het dus zaak de waarschijnlijke oorzaak voor de boven aangestipte afwijkingen op te sporen. Daarbij deden wij ons door de volgende overwegingen leiden.

Reeds lang is bekend, dat vele stoffen in meerdere modificaties kunnen optreden.

Deze modificaties kunnen we met geschikte middelen in elkaar doen omzetten en de daarbij optredende verschijnselen hebben zeer vaak een onderwerp van studie uitgemaakt.

Achteraf is dikwijls gebleken, dat bij het bepalen der physisch-chemische constanten van de betrokken stoffen vaak groote fouten zijn ingeslopen.

De oorzaken hiervan konden gewoonlijk niet worden opgegeven; eerst in de laatste jaren heeft men de reden daarvoor kunnen opsporen.

Uit de vele onderzoekingen, in het VAN 'T HOFF-Laboratorium en elders uitgevoerd, bleek, dat bij omzettingen als bovenbedoeld, zeer hardnekkige vertragingen kunnen optreden. Het is vaak buitengewoon moeilijk om zuivere modificaties van een stof te bereiden en dikwijls is het slechts met behulp van speciale katalysatoren mogelijk dit doel te bereiken.

Het zal dan ook zonder meer duidelijk zijn, dat stoffen met dergelijke eigenschappen door het vaststellen van hare *chemische* zuiverheid *alleen* niet voldoende gekarakteriseerd zijn. Daarnevens moeten we ook de *physische* zuiverheid constateeren, d.w.z. vaststellen, dat het onderzochte object slechts in één modificatie aanwezig is en niet uit een mengsel van meerdere bestaat.

Dat bij onderzoekingen, verricht in een tijdperk, waarin van deze vertragingen nog vrijwel niets bekend was, in de meeste gevallen met deze eigenschap van de stof geen rekening werd gehouden, is een vanzelfsprekend feit. Maar zelfs in later tijd, toen deze vertragingen meer en meer bekendheid kregen, bleken vele onderzoekers nog niet voldoende doordrongen van de complicaties, tot welke zij aanleiding kunnen geven.

Het is daarom noodzakelijk voortdurend op deze feiten de aandacht te blijven vestigen en methoden aan te geven, waarop metastabiele mengsels gestabiliseerd kunnen worden. Dat wij dit speciaal aan het zilveriodide wenschten uit te voeren, moge door het voorgaande voldoende gemotiveerd zijn, zoodat wij nu tot beter begrip eerst een korte uiteenzetting geven van de eigenschappen van AgI, zooals ze reeds bekend waren.

Wij stipten reeds aan, dat men meende, dat bij 146° C. de hexagonale vorm van het zout overgaat in den regulairen. Behalve deze twee modificaties beschrijven TAMMANN [1]) en BRIDGMAN [2]) nog een derden vorm, die onder bepaalde, hooge drukken en daarmede wisselende temperaturen, stabiel is. Ter vereenvoudiging zullen we deze vormen voortaan aanduiden als volgt:

Hexagonale vorm of α-vorm
Regulaire ,, ,, β- ,,
Hooge druk ,, ,, γ- ,,

De vraag dringt zich op of het mogelijk is deze drie vormen van elkander te onderscheiden met behulp van een wijze van onderzoek, die zich snel laat uitvoeren.

Nu blijkt uit de reeds bestaande literatuur [3]), dat de α-vorm een kleinere densiteit bezit dan de β-vorm en deze laatste weer een kleinere dan de γ-vorm. De α-vorm is de bij kamertemperatuur stabiele. Onderzoeken wij nu bij gewone temperatuur een willekeurig preparaat zilveriodide en bepalen wij daarvan de dichtheid. Gaan we na deze bewerking beproeven het preparaat te stabiliseeren, dan zal, wanneer ons dat gelukt, de dichtheid van het beschouwde uitgangsproduct slechts kunnen dalen.

Immers, een preparaat van AgI, bestaande uit den stabielen vorm, met metastabiele modificaties gemengd, moet een densiteit vertoonen, grooter dan die van physisch- en chemisch

---

[1]) Z. physik. Chem. 75, 733 (1911).
[2]) Proc. Am. Acad. Art. Sci. 51,II 55 (1915).
[3]) TAMMANN. Z. physik. Chem. 75, 733 (1911).

zuiver α-AgI. Treedt stabilisatie op, dan zal β of γ, of zullen beide verdwijnen, waarmede de dichtheid daalt.

In het onderzoek van de verandering der dichtheid van AgI hebben we dus een welkom middel in handen om na te gaan, in welke mate een beschouwd preparaat zich stabiliseert. Blijft tenslotte de dichtheid na verschillende behandelingen, die tot stabilisatie kunnen leiden, onveranderd, dan is de waarschijnlijkheid groot, dat physisch zuiver α-AgI is ontstaan.

Bereiden we een preparaat AgI door dubbele omzetting in oplossing van bv. KI en $AgNO_3$, dan ontstaat het zout dus door precipitatie.

Nu is het een bekend feit, dat bv. HgI_2 in analoge omstandigheden precipiteert in den gelen, metastabielen vorm, terwijl bij kristallisatie uit oplosmiddelen (wat toch een soortgelijk geval is als precipitatie) ook zeer vaak metastabiele mengsels te voorschijn komen.

Op grond van deze verschijnsels is het waarschijnlijk, dat ook AgI, bereid door precipitatie uit oplossingen, uit een metastabiel mengsel zal bestaan. Het bedoelde product moet in dat geval een dichtheid vertoonen, die hooger is dan die van den α-vorm; deze densiteit zal dalen, totdat volledige stabilisatie is ingetreden. Het preparaat met onveranderlijke dichtheid zou dan slechts kunnen bestaan uit α-AgI.

Hebben we tenslotte aldus een physisch zuiver preparaat van α-AgI in handen, dan kunnen we dat verwarmen tot aan het overgangspunt van het zout. Gelukt het ons nu dezen zuiveren α-vorm geheel om te zetten in den β-vorm, dan is daarmede de mogelijkheid gegeven de daarbij optredende volumeverandering te meten.

Inderdaad slaagden we erin zoowel chemisch- als physisch zuiver α-AgI en β-AgI te bereiden en van deze beide vormen bij het overgangspunt met voldoende nauwkeurigheid de densiteit te bepalen.

Uit de aldus verkregen gegevens berekenden we de opgetreden volumeverandering; daarna toetsten wij deze cijfers door de bedoelde verandering eveneens te bepalen langs een

directen weg. Met behulp van een gewijzigden dilatometer stelden wij nl. de numerieke waarde van het verschil in specifiek volume der beide vormen vast en kwamen tot hetzelfde eindresultaat, als bereikt volgens de bovenbeschreven indirecte methode.

Ten slotte is het ons mogelijk geweest de aldus gevonden waarden langs geheel anderen weg te controleeren, terwijl in het laatste hoofdstuk een aantal vraagpunten, die in den loop van het onderzoek waren ontstaan, werden bestudeerd.

EERSTE HOOFDSTUK.

BEREIDING EN ZUIVERING VAN DE MATERIALEN.

A. *Zilveriodide.*

De *chemische* zuiverheid van het te onderzoeken zilveriodide moet vaststaan, voordat we kunnen denken aan de *physische* zuiverheid. Daarom zij allereerst aangegeven, welke weg is ingeslagen om een *chemisch* zuiver preparaat van zilveriodide te verkrijgen.

De beste methode leek ons dubbele omzetting van $AgNO_3$ en KI in waterige oplossing. Op deze manier kan gemakkelijk 100 gram zout of meer in één bereiding worden verkregen, terwijl een dergelijke hoeveelheid bij het volgen van andere mogelijke methoden niet zoo eenvoudig te verkrijgen is. Een ander voordeel van deze wijze van werken was, hetgeen hier, zooals nader zal blijken (blz. 8) van belang is, dat nauwkeurig afgewogen, aequivalente hoeveelheden kunnen worden samengebracht. Bovendien echter kan men op deze wijze de concentratie der reageerende stoffen binnen wijde grenzen varieeren.

Practisch zijn we natuurlijk gebonden aan bepaalde grenzen van concentratie. Te ver mogen we nl. niet gaan, omdat dan dadelijk insluiting en adsorptie in zoo hooge mate storend werken, dat van een chemisch zuiver preparaat niet meer gesproken kan worden. Dadelijk dringt zich thans de vraag op, hoe groot de concentratie dan wel mag zijn, wil men een zuiver preparaat kunnen verwachten. Een antwoord daarop vinden we in een publicatie van BAXTER [1]). Deze bepaalt nl. het atoomgewicht van iodium en doet dat door iodium om te zetten in ammoniumiodide en zuiver zilver in zilvernitraat. Beide zouten worden daarna in ammoniakale oplossing samengebracht.

---

[1]) J. Am. Chem. Soc. 26, 1577 (1904).

Hij werkt met oplossingen, welke ten hoogste 1 %-ig zijn, en wascht na precipitatie uit met 1 % HNO_3.

Intusschen mogen we niet over het hoofd zien, dat bij de bereiding van zilveriodide op de door BAXTER beschreven wijze, fouten niet uitgesloten zijn. Het is nl. bekend, dat bij het neerslaan van zilveriodide, door samenbrengen van KI en $AgNO_3$, beide in oplossing, een colloïdale oplossing van zilveriodide ontstaat, die eerst bij het aequivalentie-punt uitvlokt. Daar nu bij deze wijze van werken steeds de eene oplossing bij de andere wordt gedruppeld, zoodat een der beide vloeistoffen in overmaat aanwezig is, en wel die, waarin de andere vloeit, zal er op die manier adsorptie optreden van de stof, welke in overmaat is.

LOTTERMOSER [1]) heeft uitvoerige onderzoekingen over deze kwestie verricht. Hij schrijft: „Die Adsorptionswirkung des Iodsilbers ist bisher noch nicht einer systematischen Untersuchung unterzogen worden, wenn dieselbe sich auch bei der Atomgewichtsbestimmung des Iods bemerkbar, und zwar in recht unliebsamer Weise bemerkbar gemacht hat. Sie ist zum Teil mit daran schuld gewesen, dass für das Atomgewicht des Iods namentlich von STAS und MARIGNAC zu niedrige Zahlen gefunden wurden.

KÖTHNER und AEUER [2]) haben nämlich feststellen können, dass bei Fällung von Iodkaliumlösungen mit Silbernitrat im Ueberschuss immer von dem ausfallenden amorphen Iodsilber Silbernitrat festgehalten wird, welches auch durch langes Auswaschen des Niederschlages mit Wasser nicht zu entfernen ist. Ueber den Grössenwert dieser Adsorption machen sie jedoch nur die Andeutung, dass derselbe 0.1 Gramm $AgNO_3$ auf 100 Gramm Iodsilber betrage."

Nu dient opgemerkt te worden, dat KÖTHNER en AEUER hun zilveriodide begonnen te maken uit $^1/_5$ n. oplossing, d.i. 3.4 %, een oplossing dus van een concentratie, 3.4 maal zoo

---

[1]) Z. physik. Chem. 62, 359 (1908); 70, ARRHENIUS Festband, 239 (1910).

[2]) Ann. 337, 123 (1904).

groot als die, welke door BAXTER als bruikbaar is aangegeven.

LOTTERMOSER en ROTHE bereidden hun produkt uit ammoniakale oplossingen, die 0.1 n. waren, d.i. 1.7 %. Met het aldus bereide zout voerden zij adsorptiemetingen uit en bemerkten bij de contrôle, door bepaling van het geleidingsvermogen van de bovenstaande vloeistof, dat het zilveriodide wel adsorbeert, doch ook nog iets afgeeft aan de omgevende vloeistof. De afgegeven stof blijkt NH_4NO_3 te zijn; zij is ontstaan bij het uitwasschen van de ammoniakale vloeistof met HNO_3.

„So zeigte z.B. bei einem neuen Versuch die über dem gereinigten Iodsilber stehende Flüssigkeit anfangs die Leitfähigkeit reinen destillierten Wassers, jedoch stieg sie nach tagelangem Stehen allmählich erheblich in die Höhe, und es liessen sich NH_4 und NO_3 qualitativ nachweisen."

„Es musste demnach bei der Reinigung des Iodsilbers mit Salpetersäure und Ammoniak auch nach sorgfältigster Waschung mit Wasser noch Ammoniumnitrat absorbiert geblieben sein, welches dann bei Berührung mit reinstem Wasser nur sehr langsam wieder abgegeben wird."

Ook C. TUBANDT [1]) bereidt AgI door dubbele omzetting van KI en $AgNO_3$, en merkt op, dat een preparaat, verkregen met overmaat $AgNO_3$, hardnekkig deze stof vasthoudt, zoodat langs dezen weg door hem slechts een onvoldoend zuiver product kon worden verkregen. Het AgI zou niet slechts door adsorptie het nitraat vastleggen, maar dit laatste zou hoofdzakelijk worden vastgehouden door vorming van complexe verbindingen, welke slechts moeilijk kunnen worden uitgewasschen. Dit bezwaar zou zich volgens hem in veel mindere mate doen gelden, wanneer niet $AgNO_3$, maar KI in overmaat gebruikt wordt.

Uit het bovenstaande blijkt dus, dat de bereiding van AgI door dubbele omzetting van KI en $AgNO_3$ niet levert een chemisch zuiver AgI in absoluten zin. Toch blijkt de beschreven methode geschikt voor ons doel, daar de

---

[1]) Z. anorg. Chem. **115**, 105 (1921).

verontreinigingen in het preparaat slechts een zoodanig bedrag bereiken, dat onze resultaten er niet door kunnen worden gestoord.

KÖTHNER en AEUER [1]) geven aan, gelijk reeds boven werd opgemerkt, dat zij in 100 gram AgI 0.1 gram $AgNO_3$ vonden.

Ook G. F. HÜTTIG en E. MENZEL [2]) deelen het een en ander mede omtrent de hoeveelheid vastgehouden stof, die niet door uitwasschen kan worden verwijderd. Zij vinden in hun preparaat AgI 0.08 gewichtsprocent KI. Opgemerkt worde, dat zij een geheel anderen weg volgen, daar zij de zouten $AgNO_3$ en KI samensmelten. Geheel vergelijkbaar met die van KÖTHNER en AEUER zijn de cijfers dus niet, maar zij geven een indruk van de zuiverheid hunner stof.

Ofschoon reeds gerustgesteld door de resultaten van BAXTER, hebben wij toch door speciale proeven vastgesteld, dat de adsorptie bij ons onderzoek niet van invloed was. Wij komen daarop nader terug (blz. 36).

Op grond van de behandelde voor- en nadeelen zijn we tenslotte gekomen tot de volgende bereidingswijze van ons AgI.

Wij losten 83 gram KI op in 8.3 Liter, benevens 85 gram $AgNO_3$ in 8.5 Liter gedestilleerd water. De KI-oplossing druppelde men in de $AgNO_3$-oplossing, terwijl voortdurend met een dikke glazen staaf, aan den onderkant voorzien van een gummibedekking, met de hand werd geroerd. Het vat, waarin de reactie zich afspeelde, was van gewoon wit glas en had een inhoud van ongeveer 23 Liter. De toevoeging van de 8.3 Liter vloeistof nam ongeveer een half uur in beslag.

Eerst ontstond een geel, melkachtig geheel, dat zoo bleef, totdat ongeveer alle vloeistof was toegevoegd. Dan begon reeds zeer duidelijk uitvlokking zichtbaar te worden, terwijl deze volledig was, wanneer men alle vloeistof had toegevoegd.

De bovenstaande vloeistof was nog slechts licht troebel. Men liet haar rustig 2 à 3 uur staan in het afgesloten glazen

---

[1]) Ann. 337, 123 (1904).

[2]) Z. Anal. Chem. 68, 343 (1926).

vat. Na dezen tijd werd de bovenstaande oplossing van kaliumnitraat voorzichtig afgegoten, terwijl men het neerslag in een groote glazen flesch bracht van ± 3 Liter inhoud. In deze flesch goot men bij tusschenpoozen gedestilleerd water, telkens ongeveer 2 Liter. Zij werd daarna met een kurk of stop gesloten en heftig geschud. Het zilveriodide verdeelde zich daardoor in het water. Vaak waren in het neerslag, zooals het uit de moederloog te voorschijn kwam, klompjes van samengeklonterd zilveriodide te zien, maar door het schudden werden deze geheel uiteengeslagen. Op deze manier ontstaat een preparaat, bestaande uit fijne, gele vlokjes, die zich door het schudden heel goed door de vloeistof verdeelen. Ze zinken bij het tot rust komen van deze heel goed uit, zoodat na ongeveer 5 minuten de heldere bovenstaande vloeistof zich zeer gemakkelijk laat afhevelen. Is op deze wijze het waschwater grootendeels verwijderd, dan wordt weer 2 Liter versch gedestilleerd water toegevoegd en de bewerking herhaald. Natuurlijk moet dit worden voortgezet, totdat het zilveriodide geheel vrij is van andere stoffen. Daarom moet men controleeren of er nog kaliumnitraat aanwezig is.

Te dien einde filtreert men ongeveer 200 cc. van het waschwater af en vangt het in een gewogen platinaschaal op. Daarna dampt men op een waterbad in en voert daarnaast een blinde proef uit met een gelijke hoeveelheid gedestilleerd water.

Het waschwater werd eerst afgeheveld, nadat het een geheelen nacht of tenminste enkele uren rustig boven het preparaat had gestaan.

Wij volgden dezen weg, omdat de mogelijkheid bestaat, dat eventueel geadsorbeerde electrolyt eerst langzaam wordt losgelaten. Dat dit mogelijk is, blijkt uit de onderzoekingen van LOTTERMOSER en ROTHE. [1])

Is er na verdampen van het waschwater een rest, gelijk aan de rest bij de blinde proef verkregen (± 1 mgr.), dan staakt men het uitwasschen. Nooit vonden wij een rest, grooter dan 2 mgr. uit 200 gram waschwater.

---

[1]) Z. physik. Chem. 62, 359 (1908).

Het aldus verkregen preparaat van zilveriodide wordt daarna op een gehard filter van de vloeistof gescheiden. Daarop volgt droging in een waterdroogstoof en vervolgens gedurende enkele uren in een gewone droogstoof bij 110—120° C. Ook werd wel het preparaat, waarvan het water zooveel mogelijk was afgeschonken, direct gedroogd op de boven beschreven manier, dus zonder voorafgaand filtreeren.

Een volgens deze methode bereid preparaat vormt een harde, gele koek. Tijdens het drogen en verdampen van het waschwater ontstaan daarin barsten, de koek zakt in elkaar en laat van de wanden van de schaal los. Die koek zit vol barstjes en gaatjes en maakt een poreuzen indruk. Het preparaat is broos en kan door drukken in een mortier als een vrij fijn poeder verkregen worden. Hoe men het preparaat verder behandelt, zal afzonderlijk in de volgende hoofdstukken beschreven worden.

B. *Het gebruikte Zilvernitraat en Kaliumiodide.*

De preparaten zilvernitraat en kaliumiodide, waarvan we uitgingen, waren betrokken uit den handel. Zij werden op zuiverheid onderzocht, zooals aangegeven in: „Die Prüfung chemischer Reagenzien auf Reinheit" van Dr. C. KRAUCH [1]).

Het is mogelijk, dat in het door ons gebruikte iodkalium een spoor Cl aanwezig is geweest, maar het is niet geheel zeker of dit niet uit de gebruikte reagentia stamt.

Het $AgNO_3$ bleek vrij van verontreinigingen en gaf bij inwegen een oplossing, welker berekende normaliteit geheel overeenkwam met de normaliteit, bepaald door stellen op zuiver muntzilver.

De oplossingen van KI en $AgNO_3$ bereidden wij door van deze twee stoffen 83 en 85 gram tot op ongeveer 100 mgr. nauwkeurig af te wegen. Het inwegen en oplossen geschiedde dadelijk voordat de oplossingen in gebruik werden genomen.

---

[1]) Berlin. Verlag von JULIUS SPRINGER 1896. Dritte Auflage, pag 189 en 355.

Het mengen der oplossingen voerden wij in een donkere kamer uit, waarin slechts een zwakke electrische lamp brandde. Het glazen vat, waarin het neerslag ontstond, ontving gewoonlijk niet direct licht, maar stond in de schaduw. Ook het uitwasschen en afhevelen van het waschwater geschiedde in de donkere kamer.

Eerst wanneer het waschwater na indampen geen rest meer achterliet, bracht men het preparaat onder de vloeistof in het daglicht en verwerkte het daarin verder geheel, zulks op grond der overwegingen, die zoo aanstonds zullen worden gemotiveerd.

C. *De andere gebruikte Stoffen.*

1. Toluol.

Als pyknometervloeistof bij onze densiteitsbepalingen van zilveriodide kozen wij toluol (zie blz. 23).

Als materiaal om er onzen standaardvoorraad uit te bereiden, betrokken wij toluol puriss. uit den handel. Deze gaf geen thiopheenreactie met isatine en H_2SO_4. Wij droogden de vloeistof door haar een nacht te doen staan met P_2O_5 en destilleerden haar daarna langzaam over, met behulp van een opzet. Voor- en naloop vingen wij afzonderlijk op, terwijl de hoofdmassa, die over het traject van 110.15-110°-35 C. bij 750—752 m.m. druk kookte, in een groote voorraadsflesch van bruin glas werd bewaard.

Na flink omschudden om de vloeistof homogeen te maken, bepaalde men de dichtheid in 4 pyknometers, en vond de volgende cijfers:

$$d_{4^0}^{30^0} = 0.85482 \text{ (pykn. 1).}$$
$$= 0.85467 \text{ (pykn. 2).}$$
$$= 0.85468 \text{ (pykn. 3).}$$
$$= 0.85472 \text{ (pykn. 5).}$$

Gemiddeld voor toluol:

$$d_{4^0}^{30^0} = 0.85472$$

Teneinde vast te stellen, dat de dichtheid van onzen standaardvoorraad toluol op den duur niet veranderde, herhaalden wij na ongeveer 6 maanden (16 Maart—3 September 1927) onze specifiek-gewichtsbepalingen met het volgende resultaat:

$$d_{4^0}^{30^0} = 0.85480 \text{ (pykn. Y).}$$
$$= 0.85477 \text{ (pykn. 4).}$$
$$= 0.85469 \text{ (pykn. 5).}$$

Gemiddeld:

$$d_{4^0}^{30^0} = 0.85475.$$

2. Paraffineolie.

Als pyknometervloeistof voor onze dichtheidsbepalingen bij hooge temperatuur kozen wij paraffineolie. Wij betrokken een hoeveelheid paraffin. liquid. uit den handel, die bij langen tijd verhitten op de hoogste temperatuur, die wij gebruikten, volkomen helder bleef. Van dit preparaat maakten we zonder voorafgaande reiniging gebruik.

TWEEDE HOOFDSTUK.

INVLOED VAN LICHT OP ZILVERIODIDE.

Daar de vraag of zilveriodide onder den invloed van diffuus daglicht chemische veranderingen ondergaat, voor ons van groot belang is, blijven wij bij dit vraagstuk eenigszins langer stilstaan.

Wanneer zouten van zilver en halogeen aan het daglicht of ander licht worden blootgesteld, veranderen ze in meerdere of mindere mate van kleur.

Het is van groot belang te weten, wat de oorzaak van deze verandering is en na te sporen of er een ingrijpende ontleding van het molecule plaats heeft.

Het is nl. mogelijk, dat door de belichting halogeen wordt vrijgemaakt en uit het molecule verdwijnt, terwijl zilver overblijft. Dit zou natuurlijk op de dichtheid van het zout een merkbaren invloed moeten hebben. Daar wij ons, gelijk boven gezegd (blz. 4), in de allereerste plaats tot taak hadden gesteld, nauwkeurige dichtheidsbepalingen der verschillende modificaties van AgI uit te voeren, was voorafgaande studie van den invloed van het licht op zilveriodide gewenscht.

Is de ontleding door belichting een regelmatig voortgaand proces, dan zou dat direct merkbaar worden door een rijzing in het specifiek gewicht van het vaste zout. Immers, de dichtheid van metallisch zilver is belangrijk hooger ($\pm$ 10.5), dan die van AgI ($\pm$ 5.7).

Een andere mogelijkheid zou zijn, dat het zilverzout onder invloed van het licht tot een zekere grens wordt ontleed.

Deze grens kunnen wij ons voorstellen bij een subiodide, maar zij kan ook volmaakt willekeurig gekozen worden. Voor het doel van dit onderzoek is de plaats van deze grens natuurlijk van geen belang.

Dat het vraagstuk over den invloed van licht op zilverzouten

reeds vele pennen in beweging heeft gebracht, leert ons de literatuur. Vooral van photografisch standpunt bezien, is die inwerking van het grootste belang.

Daar de oudere onderzoekingen slechts qualitatief op de kwestie ingaan, zou het van weinig nut zijn, ze alle te bespreken. Wij stippen er daarom slechts enkele aan en gaan daarna iets uitvoeriger in op de onderzoekingen, die het vraagstuk quantitatief behandelen.

Op grond van het qualitatieve werk komen we dan tot de volgende conclusies:

Zoowel AgCl als AgBr kunnen bij sterke belichting het halogeen in gasvormigen toestand afstaan, terwijl dit met AgI niet het geval is. [E. REINOLDS [1]), H. SCHOLL [2]).]

Dat, evenals AgCl en AgBr, ook AgI van kleur verandert, wordt veelal waargenomen. (GMELIN [3]).

De wijze van bereiden blijkt van invloed te zijn. Een overmaat $AgNO_3$ bij de bereiding doet de lichtgevoeligheid sterk toenemen, terwijl overmaat KI zonder invloed is. (VOGEL [4]), RODWELL [5]), STAS [6]), KÖTHNER en AEUER [7]).

Wij wenden ons thans tot de onderzoekingen, welke quantitatieve gegevens hebben opgeleverd. Deze stellen zich gewoonlijk ten doel ontleding te constateeren door het vaststellen van het gewichtsverlies of ook wel door het opsporen van een constitutieverandering.

P. P. KOCH en Fr. SCHRADER [8]) slagen er niet in een gewichtsverlies van AgI bij belichting te vinden.

Inplaats van een zeer gevoelige balans, gebruiken zij een toestel, waaraan zij den naam zweefcondensator geven.

---

[1]) Chem. News. **27**, 29 (1873).
[2]) Wiedem. Ann. **68**, 149 (1899).
[3]) Handbuch d. anorg. Chem. 6 Auflage, **3**, 930 (1875).
[4]) Poggend. Ann. **119**, 497 (1863). Ber. **7**, 546 (1874).
[5]) Chem. News **30**, 288 (1874).
[6]) Oeuvres Complètes, Bruxelles I, 561 (1894).
[7]) Ann. **337**, 123 (1904).
[8]) Z. Phys. **6**, 127 (1921).

Op deze wijze is het hun niet mogelijk geweest een effect door belichting met zekerheid aan te toonen.

HARTUNG [1]) vindt wel een gewichtsverlies, maar stelt vast, dat dit in elk geval veel kleiner is, dan voor AgCl en AgBr, die hij eveneens onderzocht.

P. P. KOCH en B. KREISE [2]) herhaalden hun onderzoek, daarbij gebruik makende van hetzelfde toestel, als bovengenoemd, thans echter in meer geperfectioneerden vorm, met het resultaat: AgI verandert bij sterke belichting niet in gewicht of slechts even buiten de proeffouten.

De wijze, waarop zij hunne preparaten bereidden, was zonder invloed.

P. P. KOCH en H. VOGLER [3]) tastten het probleem aan met röntgenografische strijdmiddelen. Ook zij vinden positieve resultaten voor AgCl en AgBr, negatieve voor AgI. De foto verandert voor de twee eerstgenoemde zouten, wanneer sterk belicht is, maar blijft onder dezelfde omstandigheden voor AgI onveranderd.

Ten slotte vond HARTUNG [4]) als resultaat, verkregen met behulp van een microbalans, dat AgI wel degelijk een merkbare ontleding door belichting ondergaat. Hij werkt met zeer kleine hoeveelheden stof, waarbij blijkt, dat bij zeer lagen druk en aanwezigheid van een goeden iodiumacceptor, ontleding plaats vindt, zelfs wel tot 94 %. Direct dient hieraan te worden toegevoegd, dat onder gewone omstandigheden geen of slechts zeer langzame ontleding kon worden waargenomen.

We meenen te mogen concludeeren, dat blijkens de literatuur een ontleding van zilveriodide, mits behoorlijk gereinigd, zelfs onder invloed van sterke belichting, als uitgesloten moet worden beschouwd.

Ten einde ons ook op grond van eigen experimenten een

---

[1]) J. Chem. Soc. 121, 689 (1922).
[2]) Z. Phys. 32, 384 (1925).
[3]) Ann. Physik. 77, 495 (1925).
[4]) J. Chem. Soc. 126, 1349 (1926).

meening te kunnen vormen, voerden wij een aantal speciale proeven uit, waarbij van niet belichte en belichte preparaten van zilveriodide zoowel het zilvergehalte als de dichtheid werden bepaald.

Bij het vaststellen van het zilvergehalte van ioodzilver, dat bij onze proeven gedurende zekeren tijd in diffuus licht had gestaan, werden cijfers gevonden, die erop wezen, dat practisch van eenigen invloed van het licht niet kan worden gesproken.

Wij vonden nl.:

a.	45.91 % Ag.
b.	45.94 % Ag.
c.	45.98 % Ag.

Theoretisch: 45.95 % Ag.

De daarbij gevolgde methode van zilverbepaling was deze [1]): ongeveer 800 mgr. AgI werden afgewogen in een platinaschaal. Daarna bracht men 2 gram zuiver KCN op het zout en voegde zooveel water toe, dat juist alle KCN daarin oploste. Het AgI verdwijnt in deze geconcentreerde KCN-oplossing spoedig, waarna met water wordt aangevuld tot ± 150 c.c.

Met behulp van 3 accumulatoren voerde men bij kamertemperatuur daarna de electrolyse uit bij 3.0—3.5 Volt en 0.20—0.25 Amp. en liet den stroom gewoonlijk gedurende den nacht doorgaan.

Bij de andere proeven gingen wij na of de dichtheden van onze preparaten zilveriodide veranderd waren, nadat men ze gedurende korteren of langeren tijd aan diffuus daglicht had blootgesteld.

Zoo werd bv. een preparaat onderzocht, dat bereid was zooals aangegeven op blz. 9.

Wij mengden de vloeistoffen op 4 April en bepaalden

---

[1]) Theorie und Praxis der Analytischen Chemie van B. NEUMANN, Halle a/S., pag. 138 (1897).

8 April '27 van het stabiele preparaat de dichtheid, waarbij gevonden werd

$$d_{4^0}^{30^0} = 5.68^6 \text{ (pykn. Y).}$$
$$= 5.68^7 \text{ (pykn. 4).}$$

Nadat het preparaat in het tijdsverloop tusschen de bepalingen in voortdurend in het daglicht was gebleven, vonden wij 14 April 1927

$$d_{4^0}^{30^0} = 5.68^4 \text{ (pykn. Y).}$$
$$= 5.68^1 \text{ (pykn. 4).}$$

Vervolgens 20 April '27

$$d_{4^0}^{30^0} = 5.68^0 \text{ (pykn. 2).}$$
$$= 5.68^5 \text{ (pykn. 3).}$$

Tenslotte bleek uit een enkele bepaling van het s. g. op 30 Juni '27, dat:

$$d_{4^0}^{30^0} = 5.68^2 \text{ (pykn. 1).}$$

We vonden dus, dat in een tijdsverloop van 3 maanden dit preparaat niet veranderd was van dichtheid, hoewel het zout gedurende dien tijd doorloopend aan het daglicht bleef blootgesteld.

Dit geval staat niet op zichzelf, maar is het algemeene beeld.

Nooit werd aan een preparaat *gezuiverd* zilveriodide een verandering van de dichtheid onder invloed van het licht geconstateerd.

Ook bleek ons, dat de vorming uit overmaat $AgNO_3$ of overmaat KI geen invloed had op de gevoeligheid voor licht.

Natuurlijk doelen we hier steeds op preparaten, die reeds in de donkere kamer tevoren uitgewasschen waren, totdat geen electrolyt meer werd afgegeven. Het is dus zeer wel mogelijk, dat niet geheel uitgewasschen preparaten wel degelijk een verandering onder invloed van het licht ondergaan. Volledig-

heidshalve zij hier nog vermeld, dat ook de kleur van de preparaten niet merkbaar veranderde door belichting. Wel wordt het zout in drogen toestand wat grijzer gekleurd, dan gesuspendeerd in water, maar deze verandering kan uit zoovele oorzaken voortkomen, anders dan belichting.

Resumeerende, komen wij zoowel op grond van onze eigen proeven, als van de literatuur tot de conclusie, dat met AgI, bereid en gezuiverd op de wijze, als door ons werd beschreven, in diffuus daglicht gewerkt mag worden zonder gevaar voor ontleding.

DERDE HOOFDSTUK.

BEPALING VAN DE DICHTHEID VAN CHEMISCH- EN PHYSISCH-ZUIVER α-AgI BIJ 30°.00 C.

A. *Materiaal in de Literatuur vermeld.*

Dat nauwkeurige bepalingen van de dichtheid van zilveriodide tot de desiderata behooren, zal een ieder bemerkt hebben, die in de literatuur de cijfers, voor deze constante gevonden, heeft nageslagen.

Ter illustratie en nadere oriënteering van den lezer doen wij allereerst een lijst van de bovenbedoelde opgaven volgen. (Tabel I).

Jammer is, dat slechts bij uitzondering in deze publicaties iets naders te vinden is omtrent de bereidingswijze, omstandigheden, waaronder de proeven werden uitgevoerd, voorgeschiedenis van de preparaten.

We kunnen wel met zekerheid zeggen, dat voor de meeste van deze preparaten bij de bereiding niet voldoende aandacht is besteed aan de chemische zuiverheid van het eindproduct.

Immers, zelfs voor het werk van STAS [1]), dat later werd verricht, dan de meeste onderzoekingen, in de tabel vermeld, en dat jarenlang voor zeer nauwkeurig werd gehouden, bleek naderhand deze zekerheid niet te bestaan. [2])

Toch kan chemische verontreiniging alléén niet de groote afwijkingen in de gevonden dichtheden verklaren.

Ook zoeken we vaak vergeefs naar een opgaaf van de temperatuur, waarbij gewerkt werd. Dat echter in dit geval verschillen in de temperatuur, bij welke de dichtheden werden bepaald, een belangrijke rol niet spelen, bleek uit onze eigen onderzoekingen. Van een bij gewone temperatuur stabiel preparaat zilveriodide verandert de dichtheid tusschen 0° en 30° C. slechts 11 eenheden van de derde decimaal.

---

[1]) Oeuvres Complètes, Bruxelles (1894).

[2]) KÖTHNER en AEUER Ann. **337**, 123 (1904).

TABEL I.

Cijfers uit de Literatuur voor de dichtheid van Zilveriodide.

Naam van den Onderzoeker	Literatuur	Wijze van bereiding of herkomst van de preparaten	Temperatuur	Dichtheid
BOULLAY	Ann. chim. phys. [2] **43**, 266 (1830).	geprecipiteerd		5.614
KARSTEN	Neues J. Chem. Phys. **65**, 417 (1832).	—		5.026
FILHOL	Ann. chim. phys. [3] **21**, 417 (1844).	geprecipiteerd		5.500
SMITH	J. prakt. Chem. **63**, 455 (1854).	mineraal Chili		5.366
SCHIFF	Ann. **108**, 21 (1858).	—		5.35
H. SAINTE CLAIRE DEVILLE	Compt. rend. **64**, 323 (1867).	gesmolten	0° C.	5.687
deze bepalingen werden uitgevoerd door DAMOUR		geprecipiteerd	0° C.	5.807
		gekristalliseerd	0° C.	5.544
		"	0° C.	5.470
		"	0° C.	5.665
H. FIZEAU	Compt. rend. **64**, 314 (1867).	mineraal Algodones Chili, zeer zuiver	14° C.	5.677
deze bepalingen werden uitgevoerd door DAMOUR		zelfde mineraal maar minder zuiver	14° C.	5.707
		kunstmatig gemaakte kristallen	14° C.	5.669
	Compt. rend. **64**, 771 (1867).	geprecipiteerd	14° C.	5.569
SCHRÖDER	Ann. **192**, 295 (1878).	geprecipiteerd		5.650—5. 718
bepaald door DOMEYKO		mineraal		5.504
" " BREITHAUPT		mineraal Algodones Chili		5.665
RODWELL	Trans. Roy. Soc. London [3] **173**, 1125 (1882).	een aantal malen gesmolten		5.675
		éénmaal gesmolten		5,66
		uit Ag + HI		5.812
		gesmolten		5.681
BELLATI en ROMANESE	Atti. ist. Veneto [6] **1**, 1043 (1883).	gesmolten	0° C.	5.675
GENTH en VOM RATH	Z. Kryst. **10**, 458 (1885).	zuiver mineraal Sierra Grande		5.609
FANTO	Monatsh. **24**, 477 (1903)	AgI. $2AgNO_3$ met water ontleden, in de koude behandelen	15° C.	5.66
		zelfde bereidingswijze, warm behandelen	15° C.	5.79
		precipiteeren uit KI + overmaat $AgNO_3$, koud uitwasschen	15° C.	5.64
		zelfde bereidingswijze, maar warm uitwasschen	15° C.	5.79
BAXTER	J. Am. Chem. Soc. **26**, 1577 (1904).	gesmolten	25° C.	5.660—5.674
TAMMANN	Z. physik. Chem. **75**, 733 (1911).	—		5.72
BENEDICKS	J. Iron. Steel Instit. London **86**², 247 (1912).	gesmolten		5.62

Wij vonden nl.:

$$d_{4^0}^{0^0} = 5.67^0 \text{ (pykn. A).}$$
$$= 5.67^2 \text{ (pykn. 4).}$$
$$d_{4^0}^{30^0} = 5.68^1 \text{ (pykn. 4).}$$
$$= 5.68^4 \text{ (pykn. Y).}$$

Toch valt het ons niet moeilijk de vermoedelijke oorzaak van de geringe overeenstemming der waarden uit de literatuur aan te wijzen.

In aansluiting aan de vele onderzoekingen, in de laatste jaren uitgevoerd aan stoffen, welke in meerdere modificaties kunnen voorkomen en met de wetenschap, dat ook zilveriodide een overgangspunt heeft, is het voor de hand liggend de verklaring in het optreden van metastabiele vormen te zoeken.

Bij de bereiding van zilveriodide zal volgens een door Wi. OSTWALD gegeven regel, eerst een metastabiele vorm te voorschijn komen en het is slechts van toevallige, ons nog niet bekende, omstandigheden, afhankelijk, of, en in welke mate, stabilisatie tijdens de verdere verwerking van het preparaat zal optreden. Dat hardnekkige vertragingen niet tot de zeldzaamheden behooren, is door de feiten bij talrijke andere stoffen bewezen.

Dit geeft ons te meer aanleiding de onderling afwijkende dichtheden te verklaren door het feit, dat de onderzoekers met mengsels van modificaties hebben gewerkt en niet met physisch zuivere stoffen.

Willen we nu zelf niet in de bovengenoemde fouten vervallen, dan moeten wij dus trachten de voorwaarden op te sporen, waaraan we hebben te voldoen, om *chemisch-* en *physisch-*zuiver zilveriodide in handen te krijgen.

De beantwoording van de vraag, welke deze voorwaarden zijn en welke criteria wij voor de physische zuiverheid hebben gesteld, zullen we nog even laten rusten.

B. Bepaling van de Dichtheid van α-AgI bij 30°.00 C.

1. Methode der Dichtheidsbepalingen.

Duidelijkheidshalve doen wij de beschrijving van deze methode voorafgaan aan de uiteenzetting van de wijze, waarop wij chemisch- en physisch-zuiver α-AgI bereid hebben.

Bij het bepalen van de dichtheid van het AgI werd gebruik gemaakt van een pyknometer (Zie Fig. 1).

De inhoud daarvan tot aan de eindstreep *a* bedroeg voor de verschillende gebruikte apparaten 25—30 cc. De lengte van het slijpstuk was ongeveer 3 c.M., terwijl de lengte van de capillair ongeveer 5 c.M. bedroeg en de doorsnede $1^1/_2$—2 m.M. Het slijpstuk moet zeer goed ingeslepen zijn, daar anders door verdampen vloeistof verloren gaat.

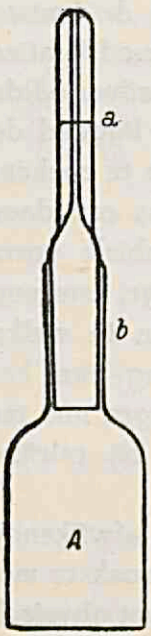

Fig. 1.

Voor de ijking werd bepaald, hoeveel de pyknometer, in de gesloten balanskast staande, aan gewicht verloor, wanneer hij, gevuld met water, daarin gedurende zekeren tijd werd gehouden. Bedroeg deze afneming meer dan 5 mgr. per uur, dan werd de stop opnieuw ingeslepen; bleef het verlies beneden dit bedrag, dan was de pyknometer voor ons doel bruikbaar.

Wij ijkten het apparaatje door het, gevuld met uitgekookt gedestilleerd water, in een thermostaat te hangen, die op 30°.00 C. werd gehouden. De gebruikte thermostaat was voorzien van twee ruitjes, zoodat het instellen op de streep *a* kon plaats vinden, terwijl deze merkstreep onder water bleef.

De temperatuur van het water in den thermostaat werd constant gehouden op 30°.00 C. met behulp van een grooten regulator, gevuld met tetrachlooraethaan. Deze regulator had een inhoud van ongeveer 300 cc., en de grootste temperatuurschommelingen bedroegen 0°.01 C. Tijdens een dichtheidsbepaling waren die schommelingen steeds kleiner. De temperatuur van den thermostaat werd ingesteld op een, door

de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin geijkten normaalthermometer. Op een, eveneens in den thermostaat aanwezigen thermometer volgens BECKMANN werd afgelezen, welke stand moest worden ingenomen bij 30°.00 C.

Wij gebruikten gedurende het geheele onderzoek uitsluitend dezen thermometer, terwijl de temperatuur zoo nu en dan met den normaalthermometer werd gecontroleerd.

Nadat de vloeistof in den pyknometer op de streep *a* was ingesteld en de toestel na afdrogen in de balanskast was overgebracht, volgde, na 20 minuten, de weging.

De bepaling werd herhaald door enkele druppels water toe te voegen en na instellen op de streep *a* weer te wegen, maar ook, door opnieuw het gewicht van den pyknometer leeg te bepalen en nogmaals te vullen met water. Zoo werden dus ten minste 3 waarden voor elken pyknometer gevonden.

Lagen de gewichten van het water meer dan 2 mgr. uiteen, dan werd de bepaling herhaald.

Alle wegingen werden op het luchtledig gereduceerd.

Dat de aldus gevonden volumina van verschillende pyknometers juist waren, bleek uit het feit, dat, toen wij de dichtheid van toluol met behulp dier apparaten bepaalden, ze alle dezelfde waarde daarvoor leverden, met afwijking van ten hoogste 15 eenheden in de 5de decimaal.

Als pyknometervloeistof bij de densiteitsbepalingen van zilveriodide werd toluol gekozen.

Deze vloeistof bevochtigt dit zout gemakkelijk, zij verandert niet door staan in een gesloten flesch (zie blz. 13), laat zich achteraf eenvoudig van het zout verwijderen door verdampen en is gemakkelijk in eenen voor het doel voldoenden graad van zuiverheid te verkrijgen.

Het eenige bezwaar is, dat zij betrekkelijk snel verdampt tijdens de bepaling. [1])

---

[1]) Achteraf bleek ons, dat de fouten, die door dit verlies aan vloeistof ontstaan, uiterst gering worden, wanneer men den gevulden pyknometer dadelijk na het instellen in een weegflesch plaatste en daarin ook woog.

2. Bereiding van α-AgI.

Men bereidde een hoeveelheid AgI op de reeds vroeger beschreven wijze (blz. 9) door 83 gram KI op te lossen in 8.3 Liter gedestilleerd water en de ontstane oplossing te doen druppelen in 8.5 Liter eener 1 %-ige $AgNO_3$-oplossing.

Dit preparaat zal verder worden aangeduid als Preparaat IA.

Na uitwasschen van het KNO_3 (200 cc. waschwater gaf 1.3 mgr. rest), trachtten wij de dichtheid van het preparaat IA te bepalen met water als pyknometervloeistof.

De overweging, die ons tot deze wijze van doen leidde, was de volgende:

De mogelijkheid bestond, dat er bij het bereiden van Preparaat IA een metastabiel mengsel van verschillende modificaties was ontstaan. Droogt men nu het preparaat door verhitten, dan is de kans op stabilisatie grooter, dan wanneer men het na de bereiding vochtig laat en onmiddellijk zijn dichtheid in water bepaalt.

Het bezwaar van de methode is echter, dat vochtig AgI in de pyknometers werd gebracht en het gewicht van het droge zout, dat we moeten kennen, slechts langs een omweg kan worden bepaald. Wij gingen daarbij als volgt te werk:

Het zilveriodide, dat zich onder water bevond, spoelde men met water door een trechtertje in een pyknometer. Het zout bezinkt snel en nadat het even gestaan heeft, is het volume voldoende geslonken, zoodat men een nieuwe hoeveelheid van het iodide in den pyknometer kan spoelen. Is deze nu gevuld, dan wordt hij, zonder de glazen stop, onder een vacuum-klok geplaatst.

Deze laatste pompt men met een oliepomp leeg en daarna bereikt men door kloppen en tikken, dat het geheel luchtvrij wordt. Na inlaten van lucht in de klok wordt de hals van den pyknometer gereinigd van het eventueel aanklevende AgI; hierop vult men het fleschje met uitgekookt water aan. De glazen, ingeslepen stop wordt op zijn plaats gezet, de meniscus op de streep a gebracht, waarna men de verdere

manipulaties uitvoert, noodig om het gewicht van den gevulden pyknometer te leeren kennen. Is de weging geschied, dan spoelt men den pyknometer leeg in een glazen (Jena) kroes met gesinterden glasbodem en droogt tot constant gewicht.

Met behulp van de zoo verkregen gewichten van het droge AgI kan de dichtheid van het oorspronkelijke, niet vooraf verhitte preparaat IA dan berekend worden. Gevonden werd aldus in 4 verschillende pyknometers voor Preparaat IA [1]):

$$d_{4^0}^{30^0} = 5.7^2 \text{ (pykn. 1).} \qquad = 5.7^0 \text{ (pykn. 2).}$$
$$= 5.7^1 \text{ (pykn. 3).} \qquad = 5.7^1 \text{ (pykn. 5).}$$

Er dient op te worden gelet, dat het zilveriodide steeds tijdens de bepalingen onder de vloeistof blijft. Vooraf gedroogd zout wordt door water niet meer volledig bevochtigd en geeft dan ook zeer wisselende en onjuiste cijfers voor de dichtheid. De volgende proeven geven daarvan een beeld.

Een preparaat droog AgI overgoot men met koud water. Een deel van de vaste stof bleef aan de oppervlakte van het water kleven en bevochtigde zich niet.

Het deel, dat zich onder de vloeistof bevond, brachten wij in twee pyknometers en bepaalden de dichtheid.

$$d_{4^0}^{30^0} = 5.3^7 \text{ (pykn. 1).}$$
$$= 5.5^4 \text{ (pykn. 2).}$$

Tevoren was van het zout de densiteit met behulp van toluol als pyknometervloeistof gevonden:

$$d_{4^0}^{30^0} = 5.55^6 \text{ (pykn. 3).}$$
$$= 5.55^5 \text{ (pykn. 5).}$$

Nu beproefden wij het zout te bevochtigen, door het met kokend water te drenken:

---

[1]) Het is wellicht interessant er de aandacht op te vestigen, dat de stabilisatie van dit preparaat na 10 maanden werd vastgesteld; immers nadat het gedurende dezen tijd in een fleschje van bruin glas was bewaard gebleven, bleek de dichtheid tot 5.68^9 te zijn gedaald

Wij vonden:

$$d_{4^0}^{30^0} = 5.6^0 \text{ (pykn. 3)} \qquad 5.5^4 \text{ (pykn. 5)}.$$

Een ander preparaat, waarvan de dichtheid in toluol bleek te zijn:

$$d_{4^0}^{30^0} = 5.68^1 \text{ (pykn. 1)}.$$
$$= 5.68^1 \text{ (pykn. 2)}.$$

wreven wij in een mortier samen met kokend water en brachten het daarna in de pyknometers.

Toen werd gevonden:

$$d_{4^0}^{30^0} = 5.5^3 \text{ (pykn. 3)}.$$
$$= 5.6^3 \text{ (pykn. 5)}.$$

Deze proeven bewijzen, dat van vooraf gedroogd AgI niet meer, met water als pyknometervloeistof, de densiteit kan worden bepaald. Bleef het zout echter van het moment van precipiteeren af onder water, dan konden bevredigende densiteitsbepalingen in deze vloeistof uitgevoerd worden. Een nadeel van de methode blijft evenwel, dat slechts 6.5—7.0 gram zout in een pyknometer met een inhoud van 30 cc. gebracht kan worden.

Daar ook met uitpompen, uitspoelen en wegen veel grootere fouten mogelijk zijn, dan bij de methode met direct inwegen van het droge zout, moeten de resultaten dus minder nauwkeurig zijn, dan bij deze laatste wijze van werken.

Om nu na te gaan of Preparaat IA een stabiele modificatie is of een mengsel van een stabielen en een of meer metastabiele vormen, werd het verwarmd met $CaCl_2$-oplossing.

Bij een onderzoek van ERNST COHEN en ERNEST J. JOSS [1]) was nl. gebleken, dat zilveriodide in tegenwoordigheid van $CaCl_2$-oplossing zich boven het overgangspunt zeer snel omzet. Zij onderzochten een element, bestaande uit een

---

[1]) Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam 36. 980 (1927).

zilveren spiraal, waarop AgI is neergeslagen en een loodelectrode. Als vloeistof deed een sterk geconcentreerde $CaCl_2$-oplossing, verzadigd met PbI_2 en AgI dienst. Met dit overgangselement was het mogelijk het overgangspunt van AgI te bepalen, waarbij bleek, dat de electromotorische kracht zeer snel constant werd.

Ook bereikt deze electromotorische kracht dezelfde waarde, onverschillig of men van boven of van beneden af de beschouwde temperatuur bereikt. Dit bewijst, dat de electromotorische evenwichten in dit element zeer snel worden bereikt.

Zulks kan natuurlijk worden toegeschreven aan den aanwezigen electrolyt. Wij besloten daarom te beproeven of ook voor ons geval $CaCl_2$-oplossing kon worden gebruikt ter stabilisatie van zilveriodide. Daartoe werd 100 gram droog $CaCl_2$ ($CaCl_2$ neutr. sicc. granulatum p. a.) opgelost in 200 gram water en deze oplossing na filtreeren door quantitatief filtreerpapier op Preparaat IA gebracht.

Gedurende 15 uren verwarmde men het zilveriodide met de $CaCl_2$-oplossing in een waterdroogstoof op 100° C.

Daarna volgde uitwasschen. Dit geschiedde weer door flink schudden van preparaat en waschwater en afhevelen van de bovenstaande vloeistof, na bezinken. Toen het waschwater geen Cl-reactie meer vertoonde, staakte men het uitwasschen en droogde het gezuiverde product gedurende 13 uren in een waterdroogstoof op 100° C. Nadat in een agaten mortier de vaste stukjes tot fijn poeder waren gewreven, zetten wij het drogen gedurende drie uren bij 110° C. voort.

Het aldus verkregen product, dat wij verder Preparaat IB zullen noemen, wordt nu gebruikt, om de dichtheid ervan te bepalen. Wij geven hier voor een bepaling de gevolgde wijze van berekening eenigszins uitvoeriger, terwijl tevens dient te worden opgemerkt, dat van elk preparaat tenminste twee bepalingen werden uitgevoerd en wel in verschillende pyknometers.

Gewicht pyknometer 2 + AgI: 52.2004 gram
„ „ leeg: 26.1805 „
„ AgI ongecorrigeerd: 26.0199 „

bijtellen voor correctie op luchtledig:

$$\frac{0.08 \times 26.0199}{1000} = 0.0021 \text{ gram}$$

Gewicht AgI gecorrigeerd: 26.0220 gram
Gewicht pyknometer geheel gevuld: 73.5160 gram
Gewicht pyknometer 2 + AgI: 52.2004 „
Gewicht toluol ongecorrigeerd: 21.3156 „

bijtellen voor correctie op luchtledig:

$$\frac{1.27 \times 21.3156}{1000} = 0.0271 \text{ gram}$$

Gewicht toluol gecorrigeerd: 21.3427 „

Volume van deze toluol: $\frac{21.3427}{0.85472} = 24.9704$ c.c.

Volume van den pyknometer: 29.5503 c.c.

Volume van het AgI: 29.5503—24.9704 = 4.5799 c.c.

Densiteit van het AgI: $d_{4^0}^{30^0}$ $\frac{26.0220}{4.5799} = 5.68^2$

Een tweede bepaling leverde:

I B: $d_{4^0}^{30^0} = 5.68^1$ (pykn. 1).

Om het preparaat opnieuw te kunnen gebruiken, werden de pyknometers leeg geschud in een kristalliseerschaal en de toluol zooveel mogelijk afgeschonken. De overblijvende toluol verwijderde men daarna, door de schaal gedurende enkele uren in een waterdroogstoof op 100° C. te verwarmen.

Teneinde vast te stellen, dat het verdampen van toluol op de zoo juist beschreven wijze, zonder invloed is op de dichtheid van het gebruikte preparaat, onderzochten wij de dichtheid van een ander preparaat zilveriodide en vonden:

vóór het verdampen: $d_{4^0}^{30^0} = 5.59^2$
$= 5.60^1$

nà het verdampen: $d_{4^0}^{30^0} = 5.59^3$
$= 5.59^4$

Uit deze cijfers blijkt inderdaad, dat de dichtheid onveranderd is gebleven.

Het was natuurlijk mogelijk, dat Preparaat IA na behandelen met $CaCl_2$-oplossing nog niet geheel gestabiliseerd is. Langer verhitten met dezelfde oplossing zou dan misschien tot volledige stabilisatie kunnen voeren, maar sneller zal dit moeten geschieden, wanneer we op hoogere temperatuur verhitten.

Vanzelfsprekend is, dat het overgangspunt (146° C.) daarbij niet mag worden overschreden.

Om ons zilveriodide in aanraking met een $CaCl_2$-oplossing te kunnen verhitten op 130—140° C., was noodig een zoodanige, die bij deze temperatuur, of hooger, kookte. Daarom werd 175 gram $CaCl_2$ (zie blz. 27) opgelost in 75 gram water. Wij brachten nu 42 gram van het Preparaat IB en 158 gram van de geconcentreerde $CaCl_2$-oplossing samen in een rondbodem kolf en plaatsten die in een droogstoof. De hals van den rondbodem stak buiten de stoof en was voorzien van een lange glazen buis, die als koeler diende.

De stoof hielden wij nu gedurende 12 uren op 120—130° C. (vrijwel constant op 123° C.). Nadat het geheel was afgekoeld, werd het preparaat volledig uitgewasschen en vervolgens gedurende 12 uren gedroogd in de waterdroogstoof bij 100° C.

Dit preparaat zullen we in het vervolg IC noemen.

Bij de densiteitsbepaling vonden wij nu voor IC:

I C: $d_{4^0}^{30^0} = 5.68^5$
$= 5.68^2$

Wij zien uit deze cijfers, dat behandelen met geconcentreer-

de $CaCl_2$-oplossing, ook bij hoogere temperaturen, niets meer aan de dichtheid van het preparaat verandert.

Na dit resultaat begonnen wij er mede, aan te nemen, dat wij in Preparaat IC en IB de beneden het overgangspunt stabiele modificatie van zilveriodide in handen hadden.

Uit het verdere onderzoek zal blijken, dat dit inderdaad het geval was.

Teneinde over een grootere hoeveelheid materiaal te kunnen beschikken, bereidden wij een nieuw preparaat. Blijkt ons standpunt juist, dan zal elk preparaat zilveriodide, behandeld op de boven beschreven wijze, onafhankelijk van de wijze waarop het is bereid en onafhankelijk van de daarbij gebruikte grondstoffen, de dichtheid 5.68[3] moeten vertoonen.

Bij de bereiding van het nieuwe preparaat zilveriodide, volgden wij den weg, door BAXTER [1]) aangegeven.

Een 1 %-ige oplossing van NH_4I (bevattende 106 gram) en eene eveneens 1%-ige, bevattende 125 gram $AgNO_3$, wordt gemengd, waarbij de NH_4I-oplossing in de $AgNO_3$-oplossing wordt gegoten. Terwijl BAXTER ammoniakale vloeistoffen gebruikte, waren de onze neutraal.

Alle manipulaties werden uitgevoerd, als beschreven op blz. 9). Ook nu vlokte vrijwel alles uit en nadat het neerslag 2 uren had gestaan, hevelde men de bovenstaande vloeistof af en begon uit te wasschen. Plotseling troebelde het waschwater, maar na afhevelen en opnieuw water toevoegen, deed dit inconvenient zich niet meer voor.

Met behulp van de op blz. 25 genoemde filterkroezen bepaalden we de dichtheid van dit Preparaat (IIA) en vonden:

$$\text{II A:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.7^0$$
$$= 5.7^0$$

Ook hier is de dichtheid dus hooger, dan die van het stabiele preparaat, hetgeen een bevestiging is van de veronderstelling,

---

[1]) J. Am. Chem. Soc. 26, 1577 (1904).

dat oorspronkelijk uit de waterige oplossing (zie blz. 24) een mengsel van twee of meer modificaties is neergeslagen.

Teneinde het Preparaat IIA te stabiliseeren, verwijderden wij zooveel mogelijk het aanhangende water en brachten de vaste stof direct samen met sterke $CaCl_2$-oplossing (zie blz. 29), waarmede 12 uren verhitten op 110—115° C. volgde. Verhitten met een verdunde $CaCl_2$-oplossing (zie blz. 27) werd hier dus achterwege gelaten. Na het verwijderen van deze oplossing droogden we het zout gedurende 21 uren in een droogstoof bij 100° C.

Nu bleek dit preparaat (verder als IIB aangeduid) de dichtheid te hebben:

$$\text{II B:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.68^5 \quad .$$
$$= 5.68^7$$

Er blijkt dus, dat dit Preparaat IIB, hoewel bereid met NH_4I inplaats van met KI, zooals het geval was met IB en IC, na verhitten met geconcentreerde $CaCl_2$-oplossing, toch dezelfde dichtheid bereikt heeft.

Nu is het natuurlijk interessant een gestabiliseerd preparaat om te zetten in den vorm, stabiel boven het overgangspunt en eens na te gaan of we na afkoelen weer hetzelfde eindpunt kunnen bereiken. Dit kan geschieden door beoordeeling van de densiteit van het product, dat na het verhitten boven het overgangspunt en daarop volgende afkoeling wordt verkregen. Immers, reeds thans is bekend (zie blz. 3), dat de densiteit van het β-iodide veel grooter is dan die van den α-vorm, zoodat de densiteit van een product, dat β-iodide naast α-iodide bevat, een dichtheid moet bezitten, grooter dan die van het α-iodide.

Wij stelden ons reeds op het standpunt, dat een preparaat met een dichtheid 5.68^3 slechts bestaat uit α-AgI.

Om de juistheid van deze onderstelling te toetsen, kunnen we o.a. als volgt handelen.

Verhitten we α-AgI boven zijn overgangspunt, dan moet

er, indien we vertragingen even buiten beschouwing laten, β-AgI ontstaan. Koelen we het preparaat na zekeren tijd verhitten boven het overgangspunt, weer af tot kamertemperatuur, dan zijn de volgende gevallen mogelijk:

1°: β-AgI zet zich weer volledig tot α-AgI om:

2°: β-AgI of een deel ervan blijft als zoodanig aanwezig.

Treedt het eerstgenoemde geval in, dan zal de dichtheid van het beschouwde preparaat slechts dan weer terug kunnen keeren tot de oorspronkelijke, wanneer dit preparaat vóór de verwarming reeds geheel uit α-AgI bestond. Was er bij het begin van de verhitting reeds β-AgI aanwezig, dan zal dit zich bij bekoeling nu ook omzetten in α-AgI. Het product, verkregen na verhitting en afkoeling, moet in dat geval een dichtheid vertoonen, die lager is dan vóór de verhitting.

Treedt het geval onder 2° genoemd in, dan zal een preparaat, bestaande uit een willekeurig percentage α- en β-AgI ontstaan. De dichtheid zal dus ook een willekeurige waarde moeten hebben.

We kunnen dus slechts tot dezelfde dichtheid terugkeeren, wanneer het product, dat we verhitten, uitsluitend bestaat uit α-AgI en tevens het bij de verhitting gevormde β-AgI weer volledig overgaat in α-AgI.

Om uit te maken, welke van de geuite veronderstellingen de juiste is, gingen we nu als volgt te werk.

We bevrijdden Preparaat IIB in de droogstoof van de toluol en brachten het daarna over in een glazen buis. Men verhitte deze in een droogstoof op 165° C. (dat is $\pm$ 20° boven het overgangspunt). Na verloop van 6 uren verlaagde men deze temperatuur tot 140° C. (dat is $\pm$ 5° beneden het overgangspunt) en hield die gedurende 12 uren constant. Aan het aldus ontstane preparaat geven wij den naam IIC.

Verondersteld mag wel worden, dat het zilveriodide door deze verhitting eerst geheel of gedeeltelijk is omgezet in den vorm, stabiel boven het overgangspunt (β-vorm) en daarna geheel of gedeeltelijk terug zal gaan tot dien, welke stabiel beneden dit punt is (α-vorm).

Na afloop van de verhitting vonden we:

$$\text{II C:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.68^4 = 5.68^1$$

De densiteit is onveranderd gebleven en twee mogelijkheden zijn nu denkbaar:

1. Er heeft volledige stabilisatie tot α-AgI plaats gehad;
2. Zes uren verhitten op 165° C. doet den β-vorm in het geheel niet ontstaan.

Teneinde tusschen deze twee mogelijkheden te kunnen beslissen, verhitte men het Preparaat IIC (na verdampen van de toluol) in een buis van Pyrex-glas gedurende 6 uren op 165°—170° C. en bracht deze buis met inhoud daarna snel over in koud, stroomend water. Zoo vlug mogelijk bepaalde men daarna wederom het soortelijk gewicht van het aldus ontstane product, dat wij voortaan IID zullen noemen en vond daarvoor:

$$\text{II D:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.68^1 = 5.68^9$$

Ook nu kan een beslissing tusschen de twee genoemde mogelijkheden niet genomen worden.

Om echter geheel zeker te zijn, dat de α-vorm boven het overgangspunt verdwijnt, kunnen we het preparaat smelten en vervolgens weer beneden het overgangspunt afkoelen. Op deze wijze te werk gaande, krijgt men een preparaat in handen, dat ontstaan is door kristallisatie uit de smelt, waarbij de meest voor de hand liggende onderstelling is, dat eerst de β-vorm zal ontstaan. Vooral bij „abschrecken" zal deze mogelijkheid zich kunnen voordoen. Bij de eerste poging werd Preparaat IID in een porceleinen kroesje gebracht en op een gewonen brander gesmolten.

Het preparaat veranderde, zooals reeds door verschillende onderzoekers werd beschreven, bij verhooging van temperatuur ook van kleur. Eerst was het geel, dan oranje, rood en daarna roodpaars, om tenslotte in de donkerroode vloeistof over te gaan.

De smelt goten we uit in een porceleinen schaal en lieten haar rustig bekoelen, maar we koelden gewoonlijk sneller af, door de smelt uit te gieten in een platina schaal, die in koud water werd geplaatst. Na afloop poederde men de koek in een agaten mortier en bepaalde de dichtheid van het zoo ontstane preparaat, dat wij voortaan IIE zullen noemen.

$$\text{II E:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.68^0$$
$$= 5.68^5$$

Zelfs uit de smelt vormt zich blijkbaar direct een preparaat, welks dichtheid gelijk is aan die van den α-vorm. Wij zien dus, dat er zeer snelle stabilisatie intreedt. Immers, ongeveer 2 uren, nadat we de smelt uitgoten in de porceleinen schaal, was de densiteit van het α-AgI bereikt.

Over de oplossing van de kwestie, gesteld op pag. 33, merken we nu het volgende op. Door het AgI te smelten, ontstaat daarna bij het vast worden van de smelt bij $\pm$ 530° C. β-AgI of de γ-vorm, stabiel bij hoogen druk. Daar wij ons bij de smelttemperatuur ongeveer 400° C. boven het overgangspunt $\alpha \rightleftharpoons \beta$ bevinden, kan er uit de smelt stellig geen α-AgI kristalliseeren. Toch blijkt de dichtheid van de bekoelde smelt volkomen gelijk aan die van α-AgI. Uit dit feit volgt, dat een snelle en volledige stabilisatie heeft plaats gevonden, zoodat hiermede tevens is bewezen, dat het op pag. 33 onder 1 genoemde geval is ingetreden.

Terwijl bij onderzoekingen, aan andere stoffen verricht, vaak in „abschrecken" van de smelt een zeer welkom middel werd gevonden om metastabiele mengsels te bereiden, bleek dus deze methode in het geval van het zilveriodide steeds te voeren tot het stabiele α-preparaat.

Wij hebben van dit middel ter snelle stabilisatie dan ook vaak gebruik gemaakt, wanneer het er op aankwam, ons gestabiliseerde objekten van α-AgI te verschaffen uit preparaten, waarvan gebleken was, dat zij nog niet de dichtheid van het α-iodide vertoonden. Zoo bv. in het geval der Preparaten III, IV en V, welke wij door smelten stabiliseerden. Later komen wij op de bereiding dier preparaten nader terug:

hier worde er slechts op gewezen, dat hunne dichtheden na het smelten de volgende waren:

$$\text{III}: \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.67^9 = 5.68^3$$

$$\text{IV}: \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.68^4$$

$$\text{V}: \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.68^0 = 5.68^9$$

Men kan nu de vraag stellen of de wijze, waarop de oplossingen van 1 %-ig KI en $AgNO_3$ worden gemengd, invloed heeft op de dichtheid van het ontstane product.

Mocht blijken, dat deze vraag bevestigend beantwoord moet worden, dan kunnen twee oorzaken daarvoor aangegeven worden.

In de eerste plaats is het mogelijk, dat een variatie in de bereidingswijze ook op de stabilisatie van het precipitaat zoodanigen invloed heeft, dat het daardoor niet mogelijk blijkt een stabiel eindproduct te verkrijgen.

Daarnaast kunnen verschijnselen, zooals beschreven door K. FAJANS en K. VON BECKERATH [1]) een rol spelen. Zij geven aan, dat AgI in aanraking met een oplossing van $AgNO_3$ daaruit zilverionen opneemt, daarentegen I-ionen uit een oplossing van KI.

In principe zal het dus wel degelijk van invloed zijn of we een preparaat AgI bereiden door een KI-oplossing te gieten in een van $AgNO_3$ of door deze manipulaties in omgekeerde volgorde uit te voeren. In de praktijk kan natuurlijk blijken, dat de opgenomen hoeveelheden te gering zijn om een merkbare afwijking in de dichtheid te veroorzaken.

Om op deze vragen een antwoord te kunnen geven, bereidde men nog eens een hoeveelheid AgI met behulp van de beschreven oplossingen (zie blz. 9). Er was slechts dit verschil, dat men nu niet de KI-oplossing bij die van $AgNO_3$,

[1]) Z. physik. Chem. 97, 478 (1921).

maar omgekeerd $AgNO_3$-oplossing bij die van KI voegde. Tijdens de bereiding blijft dan KI in het reactiemengsel in overmaat aanwezig; bij de vorige precipitaties was dit $AgNO_3$.

Nadat men weer als vroeger beschreven (zie blz. 10) te werk was gegaan bij het uitwasschen van dit preparaat, dat wij voortaan VIA zullen noemen, bepaalde men met water als pyknometervloeistof de dichtheid.

$$\text{VI A:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.6^8 = 5.7^2$$

Na 22 uren drogen op 80—110° C. (temperatuur langzaam stijgende en de laatste 6 uren constant op 110° C.) bleek de dichtheid van het preparaat, dat thans is ontstaan en dat wij VIB noemen, te zijn:

$$\text{VI B:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.68^5 = 5.69^3$$

Deze dichtheid is iets hooger dan gewoonlijk, maar het staat ook niet vast, dat dit preparaat reeds geheel gestabiliseerd is, daar het noch na smelten is ontstaan, noch door behandeling met $CaCl_2$-oplossing.

Wij smolten daarom het preparaat en vonden daarna voor de densiteit de waarde, die ook de vorige preparaten na stabilisatie vertoonen:

$$\text{VI C:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.68^6 = 5.68^1$$

Dit preparaat noemen wij voortaan VIC.

Hiermede is voldoende bewezen, dat het voor de dichtheidsbepalingen, zooals ze in dit proefschrift beschreven worden, van geen belang is, op welke wijze de $AgNO_3$- en KI-oplossingen samen worden gevoegd. In beide gevallen ontstaat een preparaat, dat na smelten of na stabiliseeren op andere wijze een soortelijk gewicht heeft:

$$d_{4^0}^{30^0} = 5.68^3$$

Wij wilden ook gaarne weten, welke dichtheid een uit den handel betrokken preparaat vertoonde. Wij ontvingen 100 gr. zilveriodide van de Firma KAHLBAUM te Berlijn. Het zout bevond zich in een fleschje van bruin glas en bleek een weinig meer grijs gekleurd te zijn, dan de preparaten, door ons zelf bereid. Wij onderzochten het product (dat wij H zullen noemen), zooals het uit het fleschje kwam en vonden voor de densiteit:

$$H: \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.67^9$$
$$= 5.68^5$$

Bij de bereiding van onze tot dusverre besproken preparaten was de moederloog eenigen tijd in aanraking met het neergeslagen AgI gebleven. Het is denkbaar, dat staan onder de moederloog van invloed is op de stabilisatiesnelheid van het versch geprecipiteerde preparaat.

Teneinde dat nader te onderzoeken, gingen wij bij de bereiding van de Preparaten III en IV als volgt te werk:

Nadat de gebruikelijke oplossingen van KI en $AgNO_3$ gemengd waren (KI-oplossing in de $AgNO_3$-oplossing gegoten), liet men Preparaat III onder de moederloog in de donkere kamer rustig staan, maar waschte het Preparaat IV dadelijk uit en bepaalde zijn dichtheid, waarbij water als pyknometervloeistof werd gebruikt. Bij die dichtheidsbepaling in water gingen wij te werk, zooals tevoren reeds herhaalde malen beschreven.

Het uitgewasschen Preparaat IV noemen wij voortaan IV A. Het resultaat bleek te zijn:

$$IV\ A: \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.6^6$$
$$= 5.6^9$$

Preparaat III liet men daarentegen gedurende 12 dagen onder de moederloog in de donkere kamer staan. Toen spoelden wij een deel van dit AgI met behulp van de moederloog in twee pyknometers, pompten onder de vacuumklok uit en vulden de fleschjes verder met de moederloog aan. Na weging van den pyknometer met inhoud, spoelde men het preparaat

in de filterkroezen en waschte met warm water uit, totdat in het waschwater electrolyt niet meer kon worden aangetoond. Na drogen tot constant gewicht herhaalden wij het uitwasschen met kokend water, en konden na droging een gewichtsverandering van ons preparaat niet waarnemen.

Daar wij als pyknometervloeistof de moederloog gebruikt hadden, was het noodzakelijk hiervan de dichtheid te kennen. Wij pipetteerden een deel ervan af van het overgebleven Preparaat III en vonden met behulp van de pyknometers A en 5 voor de densiteit de volgende cijfers:

$$d_{4^0}^{30^0} = 0.99738$$
$$= 0.99744$$

Wij vonden aldus voor Preparaat III B:

$$\text{III B:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.8^2$$
$$= 5.7^2$$

Wij herhaalden deze proeven met een deel van Preparaat III B, nadat dit nog 4 dagen, dus 16 dagen in totaal, onder de moederloog was gehouden. Dit preparaat noemen wij III C. Toen werd gevonden:

$$\text{III C:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.8^3$$
$$= 5.7^3$$

Deze cijfers geven den indruk, dat Preparaat III, na 16 dagen staan onder de moederloog, minder ver gestabiliseerd is, dan Preparaat IV, dat direct na de bereiding werd uitgewasschen.

Vaak werkt de aanwezigheid van electrolyt stabiliseerend op mengsels, waarin zich metastabiele vormen bevinden en onze verwachting was dan ook oorspronkelijk, dat staan onder de moederloog een sneller stabiliseeren zou tengevolge hebben. Uit deze proeven blijkt ons dus weer eens [1]), dat omtrent de

---

[1]) Zie een dergelijk geval bij het Ammoniumnitraat: ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN, Z. physik. Chem. **113**, 145 speciaal pag. 151 v.v. (1924).

voorwaarden voor stabilisatie tevoren geen voorspellingen kunnen worden gedaan.

De belangrijkste resultaten van alle proeven, in dit hoofdstuk verkregen, vatten we nu nog kort samen.

De door ons onderzochte preparaten kunnen we in twee groepen verdeelen en wel:

Een, bestaande uit *niet*-gestabiliseerde en een bestaande uit gestabiliseerde.

De producten, behoorende tot de eerste groep, verkregen wij door precipitatie van AgI uit de bekende oplossingen. Na uitwasschen van de moederloog bepaalden wij de dichtheid. We vonden daarbij, dat deze hooger was, dan de dichtheid van een stabiel preparaat. Door dit feit was bewezen, dat door precipitatie een preparaat AgI ontstaat, hetwelk meestal is samengesteld uit een willekeurig mengsel van metastabiele vormen. Nemen we bijzondere maatregelen om een zoodanig mengsel van verschillende vormen volledig te stabiliseeren, dan bereiken we altijd hetzelfde eindpunt.

De preparaten, behoorende tot de tweede groep, verkregen wij uit die van de eerste door ze volledig te stabiliseeren. Deze stabilisatie konden wij teweeg brengen door behandeling van de bedoelde objecten met een oplossing van $CaCl_2$ bij temperaturen, wisselende tusschen 90° C. en 140° C. of wel door ze eenvoudig te smelten en daarna weer te laten afkoelen tot kamertemperatuur.

Beide methoden leidden tot preparaten met identieke densiteit. De numerieke waarde van deze dichtheid berekenen we als gemiddelde van de met een sterretje gemerkte (21) cijfers, welke uitsluitend op gestabiliseerde objecten betrekking hebben, uit Tabel II. Aldus vinden we voor *chemisch-* en *physisch*-zuiver α-AgI:

$$d_{4^0}^{30^0} = 5.68^3$$

VIERDE HOOFDSTUK.

BEPALING VAN HET OVERGANGSPUNT

$$\alpha\text{-AgI} \rightleftharpoons \beta\text{-AgI}.$$

Teneinde de soortelijke gewichten van α- en β-AgI bij het overgangspunt te kunnen bepalen, was het allereerst noodig, dit punt zoo nauwkeurig mogelijk vast te leggen.

Het is voor de uitvoering van een dichtheidsbepaling noodzakelijk het preparaat tenminste ½—1 uur op de temperatuur te houden, waarbij de meting plaats vindt. Tijdens deze manipulatie moet de zekerheid bestaan, dat zich noch α- in β-AgI, noch β in α kan omzetten. Daar aan deze voorwaarde door beide vormen tegelijk bij hun overgangspunt wordt voldaan, waren wij genoodzaakt het bedoelde punt zoo nauwkeurig mogelijk te bepalen.

Het zou natuurlijk goed denkbaar zijn, dat zoowel α-AgI als de β-vorm bij gewone temperatuur bewaard kunnen worden. Er zou dan vertraging moeten optreden van de omzetting $\beta \longrightarrow \alpha$.

In dat geval bestaat er geen bezwaar de dichtheden van de beide modificaties b.v. bij 25° C. te meten. Uit de aldus gevonden densiteiten zou het dan mogelijk zijn de volumeverandering bij deze temperatuur te berekenen.

De verkregen cijfers zouden echter niet dienstbaar gemaakt kunnen worden voor berekeningen met behulp van de formule van CLAPEYRON, daar voor dit doel slechts cijfers van de verandering van volume bij het overgangspunt bruikbaar zijn. Ook zouden ze niet kunnen dienen als vergelijkingsmateriaal tegenover de oudere onderzoekingen van deze volumeverandering.

Aan de beschrijving van onze eigen proeven ter bepaling van het overgangspunt doen wij in Tabel III de oudere gegevens uit de literatuur voorafgaan.

TABEL II.

Preparaat No.	Bereidingswijze	Bijzonderheden en Voorgeschiedenis van de preparaten	Pyknometer-vloeistof	$d_{4^0}^{30^0}$
I A	K I in $AgNO_3$	na precipitatie en spoedig uitwasschen van de moederloog.	water	5.7[1] 5.7[0] 5.7[1] 5.7[1]
I B		I A verhit met verdunde $CaCl_2$-oplossing in de waterdroogstoof (100°) gedurende 13 uren.	toluol	5.68[2]* 5.68[1]*
I C		I B verhit met geconcentreerde $CaCl_2$-oplossing op 123° C. gedurende 12 uren.	toluol	5.68[5]* 5.68[2]*
II A	NH_4I in $AgNO_3$	na precipitatie en spoedig uitwasschen van de moederloog.	water	5.7[0] 5.7[1]
II B		na 12 uren verhitten op 115° C. met geconcentreerde $CaCl_2$-oplossing.	toluol	5.68[6]* 5.68[7]*
II C		II B na 6 uren verhitten op 165° C. en daarna gedurende 6 uren op 140° C.	toluol	5.68[1]* 5.68[1]*
II D		II C na 6 uren verhitten op 170° C., gevolgd door snel afkoelen.	toluol	5.68[1]* 5.68[9]*
II E		verkregen door II D te smelten en de smelt snel af te koelen.	toluol	5.68[0]* 5.68[5]*
III A	K I in $AgNO_3$	na de precipitatie 12 dagen in de donkere kamer onder de moederloog laten staan.	moederloog	5.8[3] 5.7[3]
III B		preparaat III A nog 4 dagen in de donkere kamer met de moederloog laten staan.	moederloog	5.8[3] 5.7[3]
III C		na smelten van het uitgewasschen en gedroogde preparaat.	toluol	5.67[9]* 5.68[3]*
IV A	K I in $AgNO_3$	na precipiteeren en spoedig uitwasschen van de moederloog.	water	5.6[6] 5.6[9]
IV B		na smelten van het uitgewasschen en gedroogde preparaat.	toluol	5.68[4]*
V A	K I in $AgNO_3$	na smelten van het uitgewasschen en gedroogde preparaat.	toluol	5.68[0]* 5.68[9]*
VI A	$AgNO_3$ in K I	na precipitatie en spoedig uitwasschen van de moederloog.	water	5.6[8] 5.7[2]
VI B		verkregen door VI A gedurende 22 uren te drogen op 80°—110° C., waarvan gedurende 6 uren constant op 110° C.	toluol	5.68[5] 5.69[3]
VI C		verkregen door Preparaat VI B te smelten.	toluol	5.68[6]* 5.68[1]*
H		Preparaat betrokken uit den handel. Voorgeschiedenis onbekend.	toluol	5.67[9]* 5.68[5]*

TABEL III.

Opgaven uit de Literatuur van het Overgangspunt van α-AgI $\rightleftarrows$ β-AgI.

Naam Onderzoeker	Literatuuropgave	Methode	Overgangs-temperatuur
WERNICKE	Pogg. Ann. **142**, 560 (1871).	optisch	138°.5—139° C.
RODWELL	Phil. Trans **173**, 1125 (1882).	verand. in uitz. coëff.	148° C.
KOHLRAUSCH	Wiedem. Ann. **17**, 642 (1882).	electrisch	145° C.
MALLARD en LE CHATELIER	Compt. rend. **97**, 102 (1883).	optisch	146° C.
W. SCHWARZ	Preisschrift Göttingen 1893.	optisch	145°.4—146°.9 C.
STEGER	Z. physik. Chem. **43**, 595 (1903).	thermisch thermisch	146°—147° C. 143° C.
MÖNKEMEYER	N. Jahrb. Min. Beil. **22**, 28 (1906).	optisch	146°.9—147°.2 C.
STOLZENBERG en HUTH	Z. physik. Chem. **71**, 641 (1910).	optisch	134° C.
SANDONNINI	Atti R. Accad. dei Lincei Roma **21**, 199 (1911).	thermisch	142° C.
TAMMANN	Z. physik. Chem. **75**, 733 (1911).	geëxtrap. waarde	144°.2 C.
TUBANDT	Nernst Festschrift Halle a/d S. 446 (1912).	electrisch	144°—145° C.
BENEDICKS	J. Iron Steel Instit. London **86**[2], 247 (1912).	thermisch	147° C.
QUERCIGH	Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **23**, 446 (1914).	thermisch	147° C.
BRIDGMAN	Proc. Am. Acad. Arts Sci. **51**[2], 55 (1915).	geëxtrap. waarde	144°.6 C.
TAMMANN en KÖSTER	Z. anorg. Chem. **123**, 196 (1922).	beoordeeling van aanloop-kleuren	145°.5 C.
COHEN en JOSS	Verslag. Acad. Wetenschappen Amsterdam **36**, 980 (1927).	electrisch	146°.6 C.

A. Oudere gegevens betreffende het Overgangspunt α-*AgI* $\rightleftharpoons$ β-*AgI* (Zie Tabel III).

B. Eigen Bepalingen.

Bij het vaststellen van het overgangspunt van zilveriodide maakten we gebruik van een dilatometer.

Deze bestond uit een glazen, langwerpig reservoir van ± 150 cc. inhoud met daaraangesmolten glazen capillair, welke even boven het reservoir rechthoekig werd omgebogen.

Vóór het aansmelten van de capillair vulden wij het reservoir met droog AgI.

Het gebruikte preparaat hebben wij reeds vroeger als II B en II C beschreven. Hiervan namen wij respectievelijk 96 gram en 30 gram, zoodat totaal 126 gram chemisch- en physisch-zuiver α-AgI in den dilatometer aanwezig was.

Na het aansmelten van de capillair vulden we den dilatometer met paraffine-olie en zorgden ervoor, dat alle lucht tusschen het zout verdreven werd door olie. Dit bereikten wij op de bekende manier door met behulp van een oliepomp langdurig uit te pompen.

Nadat aan de capillair een meetlat was bevestigd, gingen wij over tot de eigenlijke metingen.

Als thermostaat kozen wij een koperen vat van ± 6 Liter inhoud. Hierin plaatsten we twee roerders, op verschillende hoogte, zoodat de olie goed dooreengemengd kon worden.

Voorts regelde men een brander volgens ARGAND zoo, dat juist niet voldoende warmte werd afgegeven om het geheel op de gewenschte temperatuur te houden. Dit laatste bereikten wij door middel van een klein vlammetje in combinatie met een kwikregulator.

Deze regulator bevatte ongeveer 200—250 cc. kwik; de vorm (zie Fig. 2) was zoodanig, dat de kwik er niet uit verdampen kon.

Voorts bevonden zich, behalve de reeds genoemde dilatometer, nog twee thermometers in de olie, te weten een gewone

Anschütz-thermometer en een normaal Anschütz-thermometer. Met behulp van dezen, door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin geijkten normaal-thermometer stelden wij vast, welke fout in de schaal van den gewonen Anschütz-thermometer aanwezig was. Dezen laatsten gebruikten wij daarna uitsluitend voor de temperatuurmeting en controleerden met behulp van den normaal-thermometer zoo nu en dan of de afgelezen temperatuur de juiste was.

Het is nl. zeer wel mogelijk, dat bij deze hooge temperaturen, vooral na langdurig gebruik, kwik uit het warme gedeelte van den thermometer naar het koudere destilleert. [1]) Voorts verminderde de uitstraling van warmte nog belangrijk, doordat wij den thermostaat afdekten met een aantal reepjes glas.

Met behulp van de beschreven opstelling gelukte het ons nu de temperatuurwisselingen te beperken tot ten hoogste 0.15° C.

Met een grooteren thermostaat, dien wij eerst later zullen beschrijven, konden wij deze schommelingen zelfs terugbrengen tot ten hoogste 0.10° C.

Het voordeel van den kleinen thermostaat boven den grooteren is, dat de eerste veel sneller en gemakkelijker op verschillende temperaturen kan worden gebracht dan de laatste.

Bij het nu volgend onderzoek bleek, dat bij rustig opwarmen van het geheel de meniscus in de capillair zichtbaar begon terug te loopen, wanneer de thermometer in het buitenbad 148° C. aanwees.

Zooals reeds vroeger door ons werd geconstateerd, beteekent terugloopen van den meniscus, dat de omzetting $\alpha \longrightarrow \beta$ plaats heeft en uit dit feit kan geconcludeerd worden, dat het gezochte overgangspunt stellig beneden 148° C. ligt.

---

[1]) S. C. J. OLIVIER, Chem. Weekblad **14**, 325 (1917).

Uit enkele proeven, die dienden om het overgangspunt bij benadering vast te leggen en waarbij zooveel mogelijk gezorgd werd, dat in den dilatometer van de beide vormen ± 50 % aanwezig was, verkregen wij de volgende resultaten, in Tabel IV samengevat.

TABEL IV.

Oriënteerende metingen ter Bepaling van het Overgangspunt α-AgI ⇌ β-AgI.

Temperatuur in graden C.	Stijging van den meniscus in m.M. per uur
148.8	— 25
146.8	— 12
146.4	— 4
146.2	— 3
145.9	— 1
145.5	+ ½
144.8	+ 1½
143.8	+ 45

De meting, op grond waarvan wij het Overgangspunt definitief vaststelden, geven wij volledig weer in Tabel V.

TABEL V.

Dilatometrisch onderzoek van de Omzetting α-AgI $\rightleftharpoons$ β-AgI.

Tijd	Temperatuur	Aflezing	Tijd	Temperatuur	Aflezing
17.26	145°.80	321.0	22.57	145°.85	319.7
18.24	.80	320.0	.58	.85	319.7
20.45	.85	319.0	23.02	.85	319.6
.46	.85	319.0	.09	.85	319.5
.47	.85	319.0	.19	.85	319.5
.48	.85	319.0	.37	.85	319.5
.49	.85	319.0	.38	.85	319.7
.50	.80	319.6	.40	.85	319.7
.51	.85	319.6	.42	.90	319.7
.52	.80	319.3	1.10	.85	319.9
.53	.85	319.2	.11	.85	319.9
.54	.85	319.5	.12	.90	319.9
.55	.80	319.7	.17	.90	319.9
.56	.85	319.6	.33	.85	319.7
.57	.90	319.2	.36	.90	319.8
.58	.90	319.1	.48	.95	319.8
.59	.90	319.1	.49	.95	319.8
21.00	.90	319.1	2.11	.85	320.1
.04	.85	319.2	.31	.85	320.0
.08	.90	319.0	.32	.85	320.3
.12	.85	319.2	.53	.90	320.5
.22	.85	319.6	3.06	.85	321.1
.28	.80	319.8	.14	.75	322.1
.33	.85	320.0	.16	.85	321.2
.38	.85	320.0	.23	.85	321.0
22.55	.90	319.2	.27	.90	320.8
.56	.85	319.6	11.09	.90	321.5

Wij concludeeren hieruit: het Overgangspunt α-AgI $\rightleftharpoons$ β-AgI ligt bij 145°.80 C. (onder 1 atmosfeer druk).

VIJFDE HOOFDSTUK.

BEPALING VAN DE DICHTHEID VAN CHEMISCH- EN PHYSISCH-ZUIVER α- EN β-AgI BIJ HET OVERGANGSPUNT 145°.80 C.

A. De Thermostaat.

Teneinde de navolgende dichtheidsbepalingen uit te kunnen voeren, kozen wij een thermostaat van ongeveer 15 Liter inhoud.

Om de uitstraling naar buiten zoo veel mogelijk tegen te gaan, plaatsten wij het koperen vat, waarin zich verwarmde olie bevond, in een wijderen koperen cylinder, zoodat de afstand tusschen de wanden der cylinders ± 3 cm. bedroeg (zie Fig. 2). Den buitensten bekleedde men met een dikke laag asbestpapier. Door op den bovenrand van deze twee cylinders een eternietplaat te leggen, waren de olie uit den thermostaat en de isoleerende luchtlaag tusschen de twee koperen wanden afgesloten van de omgeving.

De dikke olie van den thermostaat ontleedde in den loop van 4 maanden slechts langzaam.

Om een flinke circulatie van deze vloeistof mogelijk te maken, plaatste men in den thermostaat een roerder, voorzien van drie schoepen. Met behulp van een heete-luchtmotor werd deze roerder in beweging gebracht.

De regeling van de temperatuur bracht men tot stand door middel van een grooten kwikregulator (zie Fig. 2).

Een TECLU-brander zorgde voor een constante hoofdverwarming, terwijl een ARGAND-brander met behulp van den regulator voor de fijnere temperatuurregeling zorg droeg.

De kwikregulator bestond uit een groot reservoir, dat ± 200 cc. kwik bevatte, terwijl door middel van een slijpstuk op dit reservoir een glazen bovenstuk bevestigd was. Dit bovenstuk droeg een glazen trechtertje (gevuld met kwik)

dat zich met een kraan liet afsluiten, zoodat bij afkoeling van het reservoir door openen van de kraan kwik kon worden toegelaten. Voorts was het glazen bovenstuk van dusdanigen

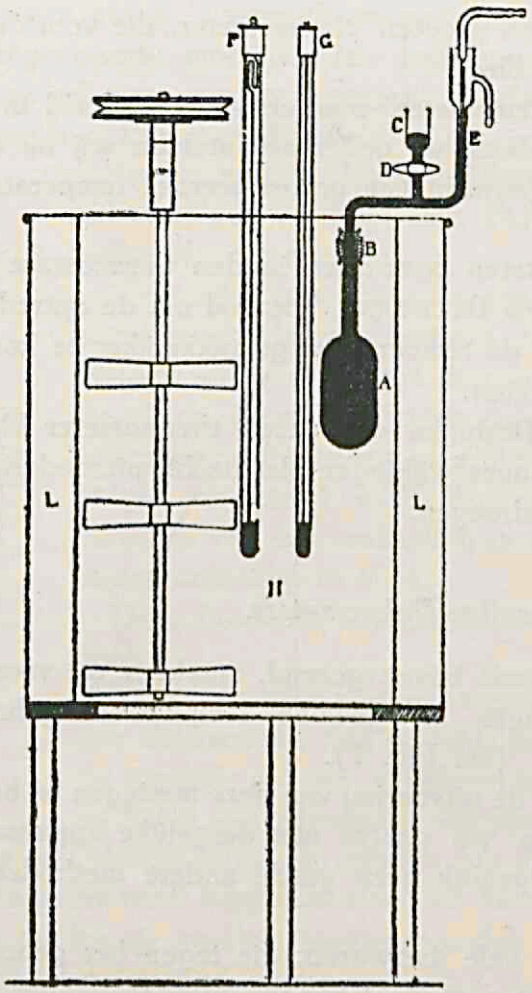

Fig. 2.

vorm, dat kwik er niet uit verdampen kon. Het slijpstuk bevestigden wij stevig door middel van twee spiraalveertjes. Uit de teekening blijkt dit duidelijk.

Met behulp van dezen regulator was het mogelijk de temperatuurschommelingen van den thermostaat te beperken tot ten hoogste 0.10° C.

Bij de meting van de temperatuur maakten wij gebruik van den normaal ANSCHÜTZ-thermometer, dien wij reeds bij het bepalen van het overgangspunt hebben beschreven. Door vergelijking met dezen normaalthermometer bepaalden wij de fout van een grooten thermometer, die voortdurend in den thermostaat bleef.

Deze thermometer was er een, verdeeld in tienden van graden. Tijdens het onderzoek stelden wij nu en dan vast, dat de aangewezen (en gecorrigeerde) temperatuur de juiste was.

Wij plaatsten bovendien in den thermostaat een thermometer volgens BECKMANN, speciaal om de optredende schommelingen in de temperatuur gemakkelijker te kunnen constateeren en meten.

Uit de aflezingen van dezen thermometer bleek ons, dat de temperatuurafwijkingen slechts bij uitzondering meer dan 0.10° C. bedroegen.

B. De gebruikte Pyknometers.

Zooals reeds boven gezegd, maakten we voor onze dichtheidsbepalingen bij gewone temperatuur gebruik van een pyknometer (zie Fig. 1).

Ook voor de uitvoering van deze metingen bij het overgangspunt wilden we gaarne met dergelijke apparaatjes werken, daar ons eigenlijk geen goede andere methoden ten dienste staan.

Van de vele bezwaren, die tegen het gebruik van deze fleschjes voor ons doel kunnen worden aangevoerd, noemen wij hier slechts de volgende:

Het slijpstuk was veel te lang voor het werken bij hooge temperatuur. Een dergelijk zeer goed passend en lang slijpstuk laat zich, na matige verwarming, nog goed losnemen. Betreft het echter een verhooging in temperatuur tot bv. 80° C., dan wordt dit al bezwaarlijk, terwijl het, na verwarmen tot 145° C. of hooger, zooals in ons geval nood-

zakelijk bleek, onmogelijk is de stop uit het fleschje te verwijderen.

Een ander bezwaar van de geschetste fleschjes was gelegen in den vorm van den bodem, daar hun vlakke bodem niet bestand is tegen groote temperatuurwisselingen.

De bovengenoemde moeilijkheden ondervingen wij door enkele veranderingen aan te brengen, zoodat een toestel ontstond, zooals in Fig. 3 is afgebeeld.

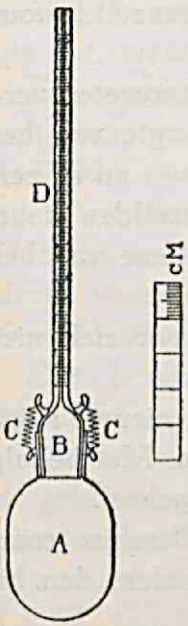

Fig. 3.

In de eerste plaats onderging de korte, dikwandige capillair (zie Fig. 1) een ingrijpende verandering.

Teneinde haar beter tegen groote temperatuurwisselingen bestand te doen zijn, stelden wij er een lange dunwandige voor in de plaats. Deze gewijzigde capillair had een inwendigen diameter van ± 0.6 m.M. en een lengte van ± 11 c.M. Bovendien was zij voorzien van een verdeeling in c.M., met een onderverdeeling in m.M.

Deze brachten wij aan met het volgende doel:

Wanneer men den pyknometer gevuld in den thermostaat had opgehangen, zogen wij de capillair tot een willekeurige hoogte leeg en lieten het apparaatje daarna zekeren tijd met rust. De olie vloeide langs de wanden van de capillair af, zoodat de meniscus eerst langzaam steeg en daarna bleef stilstaan. Was dit laatste stadium ingetreden, dan las men den stand van den meniscus af.

Bedoelde aflezing kon zeer snel geschieden, vooral wanneer reeds ongeveer bekend was, waar gezocht moest worden. Buitendien slaagden wij erin de manipulatie zoo uit te voeren, dat daarbij slechts een of twee cm. van het met olie gevulde deel van de capillair buiten de thermostaat-vloeistof behoefde te worden gebracht.

De voordeelen van het instellen en aflezen op een wille-

keurige streep van de capillair, boven de vroeger gevolgde methode van instellen op een bepaalde streep, springen direct in het oog.

Een ander voordeel van een verdeelde capillair is gelegen in het feit, dat bij wisselende temperaturen van den thermostaat de daardoor veroorzaakte volumeverandering van de olie in den pyknometer direct kan worden afgelezen. Bovendien heeft een fout in de aflezing bij een nauwe capillair, zooals wij gebruikten, minder invloed, dan bij eenzelfde fout in de aflezing in een wijdere capillair.

Het lange slijpstuk van het oude model pyknometer vervingen we door een korter en wijder. De lengte van het nieuwe slijpstuk bedroeg ± 1½ cm. De vraag was nu of een zoodanig slijpstuk bij het ineenzetten steeds denzelfden stand inneemt. Is dit niet het geval, dan zou het volume van het fleschje daardoor willekeurig veranderen.

Zooals uit de proeven blijkt, deed dit bezwaar zich niet voor.

De mogelijkheid was niet uitgesloten, dat het nieuwe slijpstuk tijdens een proef gemakkelijk zou opengaan. Met behulp van twee spiraalveertjes verhinderden wij dit geheel.

Bovendien deden wij den bodem van de fleschjes rond maken, waardoor zij aanmerkelijk steviger werden, dan bij het oude model.

Het geheele toestelletje was uit gewoon glas vervaardigd en bij goede slijpstukken en voorzichtig opwarmen behooren breuken in het slijpstuk tot de uitzonderingen, terwijl bij voorzichtige behandeling het fleschje en de capillair steeds van elkander los konden worden genomen.

C. *Het IJken van de Pyknometers.*

Het gebruikelijke ijken van de pyknometers met behulp van water konden wij niet toepassen op dit nieuwe model. Weliswaar, zou het mogelijk zijn den inhoud van de fleschjes bij twee of meer temperaturen te bepalen met water en uit

deze cijfers zou door berekening de uitzettingscoëfficiënt van het glas kunnen worden gevonden en met behulp daarvan omgekeerd het gezochte volume bij 145°.80 C. Nu kleeft aan deze methode dit groote bezwaar, dat de direkte ijkingen slechts kunnen plaats vinden bij temperaturen, die moeten liggen tusschen het kookpunt en het vriespunt van water. De hoogste aldus bereikbare temperatuur zou dan ± 85° C. zijn en het gebied, waarin we door berekening, inplaats van door directe meting, het volume te weten komen, is dan bijna even groot als dat, waarin we werkelijk bepalingen uitvoeren.

Een andere denkbare methode vinden we in het werken met een vloeistof, die bij de gewenschte temperatuur van 145°.80 C. nog zoo ver van haar kookpunt verwijderd is, dat zij als pyknometervloeistof bruikbaar geacht kan worden. Door nu over een groot temperatuurtraject de dichtheid van deze vloeistof te meten, kan haar uitzettingscoëfficiënt bepaald worden.

Een berekening leert ons dan de densiteit kennen bij 145°.80 C.

Ook nu moest eerst door ijking met water het volume van de gebruikte pyknometers worden vastgesteld. Wanneer nu de uitzettingscoëfficiënt van de vloeistof niet verandert tusschen de temperatuur, die zich nog voor directe meting leent (± 85° C.) en 145°.80 C., moet men juiste waarden voor de densiteit van de vloeistof vinden. Veiliger leek het ons echter inplaats van deze methoden er een te gebruiken, waarbij directe bepaling van het volume bij de vastgestelde temperatuur mogelijk was.

Wij wendden daartoe kwik aan als ijkvloeistof. Het groote voordeel van deze wijze van werken is gelegen in het feit, dat van kwik de densiteit ook voor hooge temperaturen met voldoenden graad van nauwkeurigheid bekend is.

Een nadeel van deze methode is echter, dat kwik glas niet bevochtigt en het bovendien lastig is een toestel geheel met kwik te vullen.

Het onderzoek leerde echter, dat deze moeilijkheden niet

van zoo overwegend bezwaar zijn, hetgeen zal blijken uit de bevredigende resultaten, langs dezen weg verkregen.

Voor het soortelijk gewicht van kwik bij 145°.80 C. namen wij de waarde 13.242 aan.

Deze waarde berekenden wij uit de densiteit bij 0° C. (13.59545 [1]) en den uitzettingscoëfficiënt, zooals deze is gegeven door HOFFMANN en MEISSNER. [2])

Deze onderzoekers berekenen de afhankelijkheid van den uitzettingscoëfficiënt van de temperatuur: Zij vinden voor den gemiddelden uitzettingscoëfficiënt tusschen 100° C. en 300° C.:

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

Aldus berekenen we:

$$d_{4^0}^{145^0.8} = 13.242$$

Voordat we met de ijkingen aanvingen, wenschten we vast te stellen, dat het slijpstuk van den pyknometer steeds op dezelfde wijze in den hals van het fleschje sloot.

Dit kan worden uitgemaakt door een aantal ijkingen bij gewone temperatuur met water uit te voeren en na te gaan of reproduceerbare waarden kunnen worden verkregen.

Inderdaad bleek dit laatste het geval te zijn.

Wij vulden een onzer pyknometers met kwik en stelden op twee deelstrepen van de capillair in, waarna weging volgde. Uit de aldus verkregen gewichten berekenden wij het volume tusschen twee deelstrepen van de capillair en het volume van het geheele apparaatje tot aan de nulstreep, die zich even boven het fleschje bevond.

---

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

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

Wij vonden aldus voor pyknometer A bij 30°.00 C. met water:

26.7509 c.c.
26.7514 c.c.
26.7500 c.c.

Volume der capillair over 1 cm. lengte:

0.0052 c.c.
0.0050 c.c.
0.0053 c.c.

Vervolgens vulden we pyknometer A met dubbelgedestilleerd kwik en herhaalden de ijking op dezelfde manier.

Resultaat: volume tot aan de nulstreep bij 30°.00 C.

26.7505 c.c.
26.7500 c.c.
26.7501 c.c.

Volume der capillair over 1 cm. lengte: 0.0052 c.c.

Uit de cijfers blijkt dus, dat een zeer goede overeenstemming tusschen de ijkingen met water en die met kwik als vloeistof wordt verkregen.

Bij de ijkingen bij hooge temperaturen dient op een aantal punten te worden gelet. Men dient er voor te zorgen, dat het fleschje en de stop van dezelfde glassoort gemaakt zijn, teneinde springen te voorkomen.

Bij het verwarmen vertoonden zich in den pyknometer kleine luchtbelletjes, terwijl onder den rand van het slijpstuk bij het plaatsen van de capillair in den hals van het fleschje een luchtbel zeer gemakkelijk bleef hangen.

Teneinde dit te voorkomen, gingen wij als volgt te werk:

Wij vulden den pyknometer tot in den hals met kwik, terwijl het slijpstuk er nog niet was opgeplaatst. Daarna verbond men het apparaatje met een vacuumpomp en verwijderde tijdens het pompen door kloppen en tikken de lucht zooveel mogelijk.

Hetzelfde werd herhaald, terwijl we het vaatje in een oliebad op 150° C. verwarmden. Daarna sloten wij den

pyknometer met de stop en brachten het geheele toestelletje onder kwik. De bedoeling is speciaal het slijpstuk door kwik af te sluiten. Verbindt men nu de capillair met de luchtpomp, dan zal slechts kwik van buiten door het slijpstuk naar binnen kunnen dringen. Door bovendien het kwik in de buitenste buis te verhitten tot 150° C. en gelijktijdig te pompen, verdween alle lucht uit het fleschje.

Deze zoo juist beschreven methode was de eenige, die ons in staat stelde, de pyknometers geheel met kwik gevuld te krijgen. Op elke andere manier bleef een smalle luchtring hangen onder het slijpstuk.

De contrôle op de door ons gebruikte methode ligt voor de hand. Slechts in het geval, dat bij onafhankelijke vullingen met kwik dezelfde waarden voor het volume worden gevonden, mag men besluiten, dat de ijking juist is uitgevoerd.

Dat dit voor onze pyknometers het geval was, moge uit de volgende cijfers blijken. De waarden, van een accolade voorzien, zijn verkregen door bij eenzelfde vulling op twee verschillende standen in de capillair in te stellen.

Voor pyknometer 1: volume tot aan de nulstreep bij 145°.80 C.

Eerste vulling:	25.2262	c.c.
Tweede vulling:	25.2256 25.2258	c.c.
Derde vulling:	25.2256	c.c.

Voor pyknometer 2: volume tot aan de nulstreep bij 145°.80 C.

Eerste vulling:	26.7113	c.c.
Tweede vulling:	26.7116	c.c.
Derde vulling:	26.7114	c.c.

Het opgegeven volume tot aan de nulstreep verkregen we door het volume tot aan de afgelezen deelstreep om te rekenen met behulp van het gevonden volume van de capillair over 1 cm. lengte.

Zooals men ziet, is de overeenstemming zeer goed.

Ter verduidelijking moeten we nog iets opmerken omtrent de wijze van instellen op een deelstreep en de gevolgde methode van wegen.

Bij onze voorloopige proeven bleek herhaalde malen, dat het kwik, ingesteld op een bepaalde merkstreep, na afkoelen en weer verwarmen in den thermostaat tot de oorspronkelijke temperatuur, niet weer tot de oude deelstreep terugkeerde. Steeds kwam de meniscus de tweede maal op een lager punt te staan dan de eerste.

Na eenig probeeren stelden wij vast, dat de oorzaak gezocht moest worden in verdamping van het kwik.

Het is begrijpelijk, dat bij een hooge temperatuur als 145° C. kwik reeds merkbaar begint te verdampen. In den tijd, noodig voor het op constante temperatuur brengen, bij de afkoeling en vooral ook tijdens het hernieuwde opwarmen is er ruimschoots gelegenheid voor verdamping. Daar een deel van dezen damp weer kan condenseeren in de koudere deelen van de capillair, kan dit aanleiding geven tot fouten: we lezen den stand van den meniscus feitelijk te laag af, terwijl wij de gecondenseerde druppeltjes mede wegen.

We gingen er daarom toe over de capillair tijdens het op temperatuur komen van den pyknometer geheel gevuld te laten met kwik en eerst onmiddellijk voor de aflezing van den stand van den meniscus de overtollige vloeistof weg te nemen.

De weging van het kwik in den pyknometer konden wij niet uitvoeren op de voor de overige wegingen gebruikte analytische balans. Deze laatste mocht nl. maximaal op beide schalen een belasting dragen van 200 gram. Daar onze fleschjes, gevuld met kwik, ongeveer 450 gram wogen, waren wij gedwongen een balans voor grooter belasting en behoorlijke nauwkeurigheid te gebruiken.

Professor N. SCHOORL was zoo welwillend mij voor tijdelijk gebruik af te staan een balans van KUHLMANN.

Deze stelde ons in staat 2 K.G. tot 1 mgr. nauwkeurig te wegen. Bij geringer belasting was de nauwkeurigheid

grooter, zoodat wij bij onze wegingen zeker niet meer dan enkele tienden van een mgr. fout maakten.

Daar deze balans niet volmaakt gelijkarmig was, voerden wij onze wegingen uit volgens de methode van BORDA (met behulp van een tegenwicht).

Alle door ons gebruikte gewichten waren geverifiëerd met behulp van de methode van Th. W. RICHARDS [1]).

D. *De definitieve Proeven.*

Nadat het volume van de pyknometers nauwkeurig was vastgesteld, konden wij er toe over gaan de densiteit van onze pyknometervloeistof te bepalen.

Wij kozen daarvoor paraffineolie, die wij tevoren gedurende 5 uren op 180° C. hadden verhit.

Bij enkele voorproeven bleek, dat deze olie, wanneer men haar in aanraking met AgI een langen tijd op 180° C. verwarmt, niet donker gekleurd wordt of zelfs niet noemenswaard van dichtheid verandert, gelijk de volgende cijfers bewijzen.

De pyknometers 1 en 2 werden gevuld met AgI en olie. Een aantal malen werden beide apparaatjes tot 145°.80 C. verwarmd en weer afgekoeld om te wegen. Ook verhitten we enkele malen tot 175° C. om α-in β-AgI om te zetten. Na deze manipulaties zogen we met behulp van een pipetje enkele cc. olie boven het AgI weg en brachten de vloeistof in twee kleine pyknometers (inhoud ± 5 cc.). Voor de dichtheid van de olie vonden we nu bij 30°.00 C. $d_{4^0}^{30^0}$ = 0.86268 en 0.86266, terwijl we vroeger voor dezelfde olie uit onzen standaardvoorraad (die niet met AgI in aanraking was geweest) hadden gevonden: $d_{4^c}^{30^0}$ = 0.86250.

De dampdruk van de olie is zóó laag, dat geen dampbellen gevormd werden.

---

[1]) Z. physik. Chem. **33**, 605 (1900).

Voor de dichtheid van deze olie vonden we bij 145°.80 C.:

$$d_{4^0}^{145^0.8} = 0.78891 \text{ (pykn. 1).}$$
$$= 0.78896$$
$$= 0.78889$$
$$= 0.78891 \text{ (pykn. 2).}$$

Bij de bepalingen van de dichtheid van AgI, die nu volgden, kwam het er op aan te zorgen, dat de olie het zout volledig bevochtigde en alle lucht verdrong. Om dit te bereiken, pompten we weer uit met de oliepomp en herhaalden dit, na verwarmen van het fleschje met inhoud tot ± 100° C. Dat op deze manier werkelijk juiste cijfers voor de densiteit gevonden werden, bewezen we als volgt:

Men ijkte de pyknometers bij 30°.00 C., bepaalde daarna het soortelijk gewicht van de paraffineolie bij deze temperatuur en deed dit laatste eveneens voor AgI.

Van dit zout gebruikten wij de reeds vroeger (blz. 33) beschreven Preparaten II D en II E. Wij vonden toen met behulp van toluol als pyknometervloeistof:

II D: $d_{4^0}^{30^0} = 5.68^1$
$= 5.68^9$

II E: $= 5.68^0$
$= 5.68^5$

Nu kregen wij met de olie als pyknometervloeistof tot resultaat:

$$d_{4^0}^{30^0} = 5.68^2 \text{ (pykn. 1).}$$
$$= 5.67^6 \text{ (pykn. 2).}$$

Niettegenstaande wij zoowel met andere apparaatjes, als met een andere vloeistof werkten, waren de gevonden densiteiten practisch dezelfde.

We verwarmden nu de gevulde pyknometers langzaam tot ± 130° C., in een klein oliebad en brachten ze daarna in onzen grooten thermostaat tot 145°.80 C.

Na het uitzuigen van de paraffineolie uit de capillair lazen we den stand van den meniscus af en constateerden, dat van de wanden geen olie meer navloeide. Den pyknometer namen we dan uit de thermostaatolie en veegden het grootste deel van de aanhangende vloeistof af. Daarna liet men den pyknometer aan de lucht langzaam afkoelen en reinigde het glas door afvegen met een groven doek en vervolgens met een zijden lap. Afwasschen van het glas met benzine of benzol pasten we nooit toe.

De aldus gevonden waarden voor de densiteit van de α-modificatie bij 145°.80 C. zijn:

$$d_{4^0}^{145^0.8} = 5.68^8 \text{ (pykn. 1).}$$
$$= 5.68^5$$

Na elke bepaling draaiden wij de capillair met stop in het halsje van het fleschje rond, om vast te stellen, dat het slijpstuk niet vastgeklemd zat.

Tevens bereikten we hiermede, dat bij elke volgende proef het slijpstuk steeds een anderen stand innam, dan bij de vorige. Dat ondanks deze manipulatie toch dezelfde dichtheden gevonden werden, moge als een bewijs voor de bruikbaarheid van de pyknometers gelden.

Nu gingen we over tot de omzetting van het α-preparaat in den β-vorm. We voerden deze uit in den pyknometer zelf.

Volledigheidshalve herinneren wij eraan, dat het preparaat, zooals het zich in de fleschjes bevond, nog uit zuiver α-AgI moet bestaan, daar het vóór het vullen aan dezen eisch voldeed en daarna niet boven het overgangspunt is geweest.

Teneinde de reactie $\alpha \longrightarrow \beta$ te doen verloopen, brachten we den pyknometer met inhoud in een bekerglas, gevuld met paraffineolie, en verhitten deze gedurende 90 minuten op 170° C. Met behulp van een rubberslangetje bevestigde men een klein trechtertje, waarin paraffineolie, boven aan de capillair. Bij de afkoeling, die na de verhitting op 170° C. volgde, werd de voorraad olie in het fleschje uit het

trechtertje aangevuld. Deze afkoeling voerden we tot 155° C. uit in het bekerglas en daarna in den thermostaat. Aldus vonden we voor de densiteit:

$$d_{4^0}^{145^0.8} = 6.01^2 \quad \text{(pykn. 1)}.$$

Direct na de weging (de pyknometer was gedurende ± 1 uur op een temperatuur beneden 145°.80 C. geweest), brachten we den gevulden pyknometer weer op 145°.80 C. en vonden:

$$d_{4^0}^{145^0.8} = 5.68^5 \quad \text{(pykn. 1)}.$$

Daar dit de dichtheid is van den α-vorm bij het overgangspunt, blijkt de β-vorm zich zeer snel en volledig in den α-vorm te hebben omgezet.

Nadat de pyknometer met inhoud (α-AgI) gedurende een uur op 155° C. was verhit, vond men:

$$d_{4^0}^{145^0.8} = 6.00^9 \quad \text{(pykn. 1)}.$$

Hoewel we nu gedurende korteren tijd verhitten en op een lagere temperatuur, komt het gevonden cijfer voor de dichtheid overeen met het vorige. Op grond van deze feiten nemen we aan, dat de inhoud van het fleschje beide malen door het verhitten boven het overgangspunt quantitatief van den α-vorm overgegaan is in den β-vorm.

Na afkoelen beneden 145°.80 C. en weer verwarmen tot deze temperatuur, bepaalden we de densiteit:

$$d_{4^0}^{145^0.8} = 5.68^5 \quad \text{(pykn. 1)}.$$

Met behulp van pyknometer 2 vonden we de densiteit van α-AgI:

$$d_{4^0}^{145^0.8} = 5.68^3 \quad \text{(pykn. 2)}.$$

Dit product zetten wij in den β-vorm om door eerst te

verhitten op 170° C., totdat de reactie zeer snel verliep, en daarna gedurende 1½ uur op 155° C. Het resultaat was:

$$d_{4^\circ}^{145^\circ.8} = 6.00^6 \quad \text{(pykn. 2)}.$$

Nadat dit preparaat (tijdens het wegen enz.) gedurende 2 uur op kamertemperatuur was geweest, brachten we het weer op 145°.80 C. en vonden:

$$d_{4^\circ}^{145^\circ.8} = 5.68^1 \quad \text{(pykn. 2)}.$$

Tabel VI geeft een overzicht van de gevonden cijfers:

TABEL VI.

Pyknometer 1			Pyknometer 2		
α-AgI:	$d_{4^\circ}^{30^\circ}$	$= 5.68^2$	α-AgI;	$d_{4^\circ}^{30^\circ}$	$= 5.67^6$
	$d_{4^\circ}^{145^\circ.8}$	$= 5.68^8$		$d_{4^\circ}^{145^\circ.8}$	$= 5.68^3$
		$= 5.68^5$			$= 5.68^1$
		$= 5.68^5$	β-AgI:	$d_{4^\circ}^{145^\circ.8}$	$= 6.00^6$
		$= 5.68^5$			
β-AgI:	$d_{4^\circ}^{145^\circ.8}$	$= 6.01^2$			
		$= 6.00^9$			

Met behulp van deze waarden en het tevoren beschrevene kunnen we nu de volumeverandering berekenen, die optreedt, wanneer bij het overgangspunt 1 gram chemisch- en physisch-zuiver α-AgI zich omzet in β-AgI. De gemiddelde dichtheid van α-AgI vinden we uit de waarden voor de pyknometers 1 en 2:

$$\alpha\text{-AgI:} \quad d_{4^\circ}^{145^\circ.8} = 5.68^5$$

Op dezelfde manier berekenen we voor β-AgI:

$$\beta\text{-AgI}: \quad d_{4^0}^{145^0.8} = 6.00^9$$

Het gezochte volume per gram volgt hieruit aldus:

Volume van 1 gram

$$\alpha\text{-AgI by } 145^0.80 \text{ C.} = \frac{1}{5.685} = 0.1759^0 \text{ c.c.}$$

Volume van 1 gram

$$\beta\text{-AgI by } 145^0.80 \text{ C.} = \frac{1}{6.009} = 0.1664^2 \text{ c.c.}$$

en het volumeverschil:

$$0.1759^9 - 0.1664^2 = 0.0094^8 \text{ cc.}$$

Voorts kunnen we uit het in dit hoofdstuk meegedeelde nog de volgende conclusies trekken:

1°. Met behulp van paraffineolie kunnen we bij gewone temperatuur en in de beschreven pyknometers even nauwkeurig dichtheden bepalen, als met toluol en de oude pyknometers;

2°. Ook bij hooge temperatuur kunnen densiteiten bepaald worden met een nauwkeurigheid, die niet of slechts weinig geringer is, dan die bij gewone temperatuur;

3°. Niettegenstaande tijd van verhitten en temperatuur gewijzigd werden, vinden we toch met de verschillende pyknometers overeenstemmende waarden voor het soortelijk gewicht van β-AgI.

Blijkbaar is de omzetting $\alpha \longrightarrow \beta$ onder de beschreven omstandigheden volledig verloopen.

4°. De omzetting $\beta \longrightarrow \alpha$ vindt snel en volledig plaats, wanneer zij bij een bepaald preparaat *eens volledig* heeft plaats gehad.

ZESDE HOOFDSTUK.

BEPALING VAN DE VOLUMEVERANDERING BIJ DE OMZETTING α-AgI $\rightleftharpoons$ β-AgI VOLGENS EEN DIRECTE METHODE.

A. *Voorloopige Bepalingen.*

Behalve volgens de methode, die we in het vorige Hoofdstuk hebben uiteengezet, kunnen we hetzelfde doel bereiken op een veel eenvoudiger manier.

Het is n.l. mogelijk de geheele bepaling van de dichtheid te omzeilen, door direct het betreffende verschil in volume te meten.

Een dilatometer vullen we met zout en paraffineolie en bepalen den stand van den oliemeniscus bij 145°.80 C. De toestel bevat slechts chemisch- en physisch-zuiver AgI in den α-vorm en we herhalen de proef na omzetten van α-AgI in β-AgI. De plaats van den oliemeniscus is nu veranderd en de oorzaak hiervan kan slechts gevonden worden in de bekende omzetting van het zout, daar de overige omstandigheden volmaakt gelijk gebleven zijn.

Door het volume van de capillair tusschen de twee door den meniscus ingenomen standen te meten, vinden we dan direct het gezochte volumeverschil bij de temperatuur der proef.

In ons geval vulden we het reservoir van onzen dilatometer met 95 gram I B (zie pag. 27) en 30 gram I C (zie pag. 29), smolten een capillair aan en verwijderden de lucht op de gebruikelijke wijze. Teneinde α-AgI in β-AgI quantitatief te doen overgaan, verwarmde men op 185° C. om de reactie goed in gang te brengen en daarna gedurende 1½ uur op 165° C.

Nadat de temperatuur van den toestel op 145°.80 C. was teruggekomen, lazen we den stand van den meniscus af. Hij

bleek te zijn 39.0. De omgekeerde reactie α-AgI $\longrightarrow$ β-AgI vond plaats door den dilatometer met inhoud in de lucht te laten afkoelen gedurende $\frac{1}{2}$ uur. De hierop aansluitende aflezing van den meniscus bij 145°.80 C. leverde ons tot resultaat: 426.0. Deze manipulaties herhaalden we nu eenige malen en verkregen de volgende aflezingen:

TABEL VII.

Proef	Omzetten in β-AgI door:	Stand meniscus	Omzetten in α-AgI door te houden:	Stand meniscus
No. 1	1 uur verhitten op 160° C.	308.5	$\frac{3}{4}$ uur bij kamertemperatuur	596.5
No. 2	$\frac{3}{4}$ uur verhitten op 170° C.	333.2	2 uur bij kamertemperatuur	700.5
No. 3	$1\frac{1}{2}$ uur verhitten op 170° C.	321.0	2 uur bij kamertemperatuur	704.5

Steeds lazen we *eerst* den stand van den meniscus af, wanneer de dilatometer gevuld was met den β-vorm. Daarbij stond de meniscus op den geringsten afstand van het reservoir.

Wanneer we eerst een waarneming met den α-vorm zouden hebben uitgevoerd en daarna met den β-vorm, zou de kans zich hebben voorgedaan, dat bij de tijdens de omzetting optredende inkrimping olie in de capillair ware blijven hangen en aldus fouten in de bepaling van het volume zou hebben veroorzaakt. Bij de door ons gevolgde wijze van werken doet dit bezwaar zich niet voor.

Wij sneden nu de capillair van het reservoir af en spoelden haar schoon met benzol en petroleumaether. Vervolgens vulden we haar met zuiver kwik over een afstand, zooveel mogelijk gelijk aan dien tusschen de twee afgelezen punten. De lengte van de kwikkolom werd afgelezen, evenals haar temperatuur.

Door middel van een persballon perste men het kwik in een weegfleschje en woog dit met inhoud. Een eenvoudige deeling van dit gewicht kwik door het soortelijk gewicht van deze

vloeistof geeft het volume van het onderzochte deel der capillair.

Elke bepaling herhaalden we eenmaal en vonden nu de volumeverschillen, omgerekend op een gram AgI:

$$a \begin{matrix} 0.0087^4 \text{ cc.} \\ 0.0087^6 \text{ ,,} \end{matrix}$$

$$b \begin{matrix} 0.0090^2 \text{ ,,} \\ 0.0090^2 \text{ ,,} \end{matrix}$$

$$c \begin{matrix} 0.0088^9 \text{ ,,} \\ 0.0088^9 \text{ ,,} \end{matrix}$$

$$d \begin{matrix} 0.0089^2 \text{ ,,} \\ 0.0089^2 \text{ ,,} \end{matrix}$$

Uit het feit, dat voor eenzelfde traject bij de bepaling onderling overeenstemmende cijfers te voorschijn komen, mag geconcludeerd worden, dat de methode van uitmeten met kwik juist is.

Daar de gevonden volumeverschillen alle kleiner zijn, dan die, berekend met behulp van de dichtheden der beide modificaties, kan de meening verdedigd worden, dat de omzettingen $\alpha \longrightarrow \beta$ en $\beta \longrightarrow \alpha$ niet quantitatief zijn verloopen.

Om de onjuistheid van deze onderstelling aan te toonen, smolten wij de capillair weer aan den dilatometer en gingen den inhoud nog eens van α- in β-AgI en omgekeerd, omzetten.

Eerst brachten we het zout in de β-modificatie door den dilatometer gedurende 6 uren op 160° C. te verhitten. De stand van den meniscus bleek na afkoelen tot 145°.80 C. te zijn: 224.0.

Dat de thermostaat werkelijk constant op de overgangstemperatuur bleef, toonden wij aan, door den dilatometer gevuld met dezen β-vorm 15 uren achtereen in den thermostaat te laten.

De meniscus stond toen op 222.6.

Men verwijderde nu den dilatometer uit den thermostaat en hield het geheel gedurende 6 uren constant op 110° C. om β in α om te zetten. Stand van den meniscus bij 145°.80 C.: 607.0.

Direct daarop verhitte men den dilatometer gedurende 6 uren op 160° C. en las, na afkoelen tot 145°.80 C., af: 229.7.

Ook nu blijken de waarden te blijven wisselen, hoewel toch met groote zekerheid mag worden aangenomen, dat de inhoud nu quantitatief omgezet is geweest.

Wij veronderstellen, dat het deel van de capillair, dat buiten den thermostaat uitstak en daardoor dus onderhevig was aan sterke temperatuurveranderingen, de directe oorzaak kon zijn van de geconstateerde afwijkingen.

In het op constante temperatuur houden van alle deelen van het apparaat vinden we het eenige middel om aan deze moeilijkheden te ontkomen.

B. Definitieve Bepalingen.

1. *Het gebruikte Toestel.*

Eigenlijk zou dus de geheele capillair in den thermostaat onder de olie gedompeld moeten worden, maar daar dit, met het oog op den vorm van den bestaanden dilatometer, onmogelijk was, wijzigden wij dezen laatsten.



Fig. 4.

In de plaats van de lange, nauwe capillair bracht men een korte aan en compenseerde de daardoor teweeggebrachte vermindering van volume door in deze korte capillair een bolletje te doen blazen. In Fig. 4 is dit bolletje te zien tusschen E en D.

Daar we voor onze proeven zoowel het volume van elk der verdeelingen van CD en EF, als dat van het bolletje moesten kennen, ijkten we het stuk capillair eerst, voordat het aan het reservoir A werd aangesmolten.

Voor den aanvang van de metingen van het volumeverschil moet men zich den dilatometer dus voorstellen in twee afzonderlijke deelen : reservoir en bovenstuk.

Dit bovenstuk bestond uit een trechtertje, dan

een stuk capillair FE, vervolgens het bolletje, daarna weer een stuk capillair DC en nog een verlengstuk van willekeurige lengte, dat aan het uiteinde was dichtgesmolten.

De stukken EF en CD waren 10 cm. lang en voorzien van een ingeëtste schaalverdeeling in mm.

Door nu het stuk capillair onder CD tot even in de verdeeling met kwik te vullen en het geheel te wegen, was het mogelijk de verdeeling tusschen C en D daarna bij 145°.80 C. te ijken. Wanneer de schaalwaarde voor de verdeeling CD bekend is geworden, volgen de ijkingen van het bolletje en daarna die van de verdeeling EF.

Vanzelfsprekend schonken wij evenals bij de vroegere kwikijkingen groote aandacht aan het uitpompen van lucht en aan de verdamping van het kwik tijdens de verwarming.

Na het beëindigen van de ijkingen deden wij de capillair aansmelten aan het reservoir, dat wij tevoren met een nauwkeurig gewogen hoeveelheid AgI gevuld hadden.

Aldus verkregen we een toestel, dat tijdens de bepaling geheel in de thermostaatvloeistof kon worden gedompeld.

We vulden het apparaat weer met paraffineolie door uitpompen met de luchtpomp bij gewone temperatuur en na verwarmen op 100° C.

Aan één voorwaarde moet bij dit toestel voldaan worden. Het volume van het bolletje moet tusschen bepaalde grenzen liggen, afhankelijk van de volumeverandering bij de omzetting.

Door de voorloopige bepalingen met den eersten dilatometer beschikten wij over de noodige gegevens om het bolletje ten naastebij van geschikte afmetingen te kiezen.

Bij de verschillende ijkingen vonden wij voor het volume van de verdeeling FE per cM.:

0.03627 cc.
0.03599 „
0.03596 „

Voor de verdeeling CD op het onderste deel van de capillair waren deze waarden:

0.03523 cc.
0.03527 „
0.03521 „

terwijl de inhoud van het bolletje bleek te zijn:

1.09108 cc.
1.09108 „

2. *Bepaling van de Volumeverandering bij den Overgang α-AgI ⇌ β-AgI bij het Overgangspunt.*

In het reservoir A bevond zich 130.00 gram α-AgI, een mengsel van de preparaten IB en 1C.

Door verwarmen gedurende 4 uren op 160° C. zetten wij dit zout om in de β-modificatie. Daarna lieten wij het geheel in den thermostaat op 145°.80 C. komen en zogen zooveel olie uit de capillair, dat de meniscus in de bovenste helft van CD kwam te staan.

Met behulp van een watje reinigde men de wanden van het stuk EF en van het bolletje.

De stand van den meniscus in CD was toen 0.18, uitgedrukt in cm.

Gedurende ± 12 uren lieten wij den dilatometer bij kamertemperatuur en brachten het toestel daarna terug op 145°.80 C.. Stand van den meniscus in EF 3.55.

Hieruit berekenen we voor het volumeverschil per gram 0.0094^3 cc.

Na 50 minuten verwarmen op 150° C. lazen we af in CD 0.60. Na 2 uren koelen op kamertemperatuur en weer opwarmen tot 145°.80 C. bleek, dat de olie niet tot in de bovenste capillair steeg. De omzetting α ⟶ β moet dus onvolledig hebben plaats gevonden.

Ten einde deze omzetting wel quantitatief te doen verloopen, verhitte men gedurende 5½ uur op 165° C. Aflezing in CD: 0.20.

Na 12 uren koelen op kamertemperatuur was de stand in EF: 3.48.

Berekende volumeverandering per gram: 0.0094^1 cc. Na nogmaals omzetten in den β-vorm door $7\frac{1}{2}$ uur verhitten op 160° C., vonden we voor den stand van den meniscus in CD 0.10. Nadat de toestel gedurende 30 minuten buiten den thermostaat was gehouden, bleek de stand van den meniscus in EF te zijn: 3.65. Berekende volumeverandering per gram 0.0094^3 cc.

Blijkbaar is deze korte tijd van afkoelen reeds voldoende om 130 gram β-AgI quantitatief in den α-vorm om te zetten.

Resumeerende, levert deze dilatometer ons drie waarden voor het volumeverschil, dat optreedt wanneer α-AgI zich omzet in β-AgI, nl.:

$$0.0094^3 \frac{\text{c.c.}}{\text{gr.}}$$

$$0.0094^1 \frac{\text{c.c.}}{\text{gr.}}$$

$$0.0094^3 \frac{\text{c.c.}}{\text{gr.}}$$

Gemiddeld $0.0094^2 \frac{\text{c.c.}}{\text{gr.}}$

Dit resulaat komt zeer goed overeen met het reeds door ons uit de densiteiten verkregene. Volgens die methode vonden wij: $0.0094^8 \frac{\text{c.c.}}{\text{gr.}}$

Overweegt men, dat de hier bepaalde volumeverandering verkregen is met chemisch zuivere preparaten, volgens verschillende methoden, terwijl de verhittingstijden, temperaturen en hoeveelheden zeer uiteenloopend zijn geweest, dan mogen wij concludeeren, dat die volumeverandering betrekking heeft op chemisch- en physisch-zuiver α- en β-AgI.

Onze resultaten worden ondersteund door onderzoekingen, in het VAN 't HOFF-Laboratorium uitgevoerd door Drs. H. L. BREDÉE.

Hij bepaalde langs pyknometrischen weg de dichtheid van een preparaat chemisch zuiver AgI, dat tevoren gesmolten was

geweest, (dus ook physisch zuiver was), met behulp van xylol als pyknometervloeistof.

Hij vond:

$$d_{4^0}^{30^0} = 5.68^0$$
$$= 5.68^0$$

Met een differentiaalvolumenometer, zooals beschreven is door C. J. SMITH [1]), was hij in staat de volumeverandering bij de omzetting $\alpha \rightleftharpoons \beta$ nauwkeurig vast te stellen.

De door hem gevonden cijfers, die hij zoo vriendelijk was, ons ter publicatie af te staan, waren de volgende:

$$\alpha: \quad d_{4^0}^{145^0.8} = 5.68^0$$

$$\beta: \quad d_{4^0}^{145^0.8} = 6.00^3$$

volumeverschil $= 0.00945 \frac{\text{c.c.}}{\text{gr.}}$.

Het vaste zout is gedurende deze omzettingen slechts in aanraking geweest met lucht en niet met een of andere vloeistof.

De overeenstemming met onze resultaten laat dus niets te wenschen.

---

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

ZEVENDE HOOFDSTUK.

GEGEVENS UIT DE LITERATUUR, BETREFFENDE DE VOLUMEVERANDERING BIJ OMZETTING VAN α-AgI $\rightleftharpoons$ β-AgI.

De eerste publicatie, die in verband met deze volumeverandering verscheen, is van de hand van G. F. RODWELL [1]). Wij zouden met het noemen van dit onderzoek kunnen volstaan, ware het niet, dat ook in de nieuwere literatuur veelal nog hiervan wordt gebruik gemaakt.

Deze onderzoeker bestudeerde, evenals FIZEAU [2]) dat reeds voor hem deed, hoe AgI zich gedraagt, wanneer het verwarmd wordt. Het was nl. reeds FIZEAU opgevallen, dat het bedoelde zout, in afwijking van het algemeen voorkomende geval, bij verhooging van temperatuur inkrimpt. Voor den uitzettingscoëfficiënt tusschen 0° en 70° C. vond hij: -0.0_5417.

RODWELL vatte dit vraagstuk opnieuw aan door de verandering in lengte te meten van een staafje AgI, dat hij verkreeg door het gesmolten zout in een dunwandig glazen buisje te gieten.

De aldus door hem gevonden uitzettingscoëfficiënten zijn de volgende:

0° — 70°	C. =	-0.0_5417	FIZEAU
70° — 142°	C. =	-0.0_41749	RODWELL
142° — 148°	C. =	-0.0_316363	,,
148° — 151°.3	C. =	$-0.0_2420000$	,,
151°.3 — 153°	C. =	$-0.0_2120000$	,,
153° — 156°.5	C. =	-0.0_330000	,,
156°.5 — 163°	C. =	0.00000000	,,
163° — 527°	C. =	$+0.0_46921$	,,

[1]) Trans. Roy. Soc. London (3), **173**, 1125 (1882).

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

Behalve deze coëfficiënten geeft hij ook voor een aantal temperaturen het volume van het zout, uitgedrukt in het volume bij 0° C. als eenheid. Hij schrijft: "If 5.675 be the specific gravity at 0° C. the gravity at the maximum will be 5.771."

Wij komen echter met behulp van RODWELL's cijfers tot geheel andere resultaten.

Volgens RODWELL's waarnemingen verandert het volume tot en met 142° C. nog regelmatig, doch dit is niet het geval tusschen 142° C. en de volgende temperaturen.

Vol. 124° C. = 0.998765 verschil = 0.000157
Vol. 133° C. = 0.998608 verschil = 0.000158
Vol. 142° C. = 0.998450 verschil = 0.000981
Vol. 148° C. = 0.997649

Daaruit moeten we concludeeren, dat tusschen 142° en 148° C. de omzetting α-AgI $\rightarrow$ β-AgI begint.

Berekenen we de dichtheid bij 142° C. uit RODWELL's cijfers dan vinden we : $\frac{5.675}{0.998450} = 5.684.$

Deze densiteit komt dus nog zeer goed overeen met de in dit proefschrift voor α-AgI bij het overgangspunt gevonden waarde 5.68[3].

Gaat nu α-AgI zich omzetten in β-AgI, dan zal dat moeten blijken uit het feit, dat de densiteit stijgt.

Daar β-AgI bij verwarming uitzet, zal het preparaat met de grootste dichtheid dus het meest β-AgI moeten bevatten.

RODWELL's preparaat bezit het grootste soortelijk gewicht bij 156°.5 C. De opgegeven waarde van het volume voor dat punt is 0.980510. Dit omrekenende op de dichtheid, vinden we

bij 156°.5 C.: $d_{4^\circ}^{156^\circ.5} = \frac{5.675}{0.980510} = 5.788.$

Dit volume 0.980510 werd nu gemeten bij 156°.5 C., doch behoorde eigenlijk bij het overgangspunt, dus $\pm$ 20° C. lager bepaald te zijn. Gecorrigeerd voor deze verandering met de temperatuur met behulp van de cijfers, door RODWELL ge-

geven voor 200°, 300°, 400° C. enz. berekenen we voor het volume bij 142° C.: 0.979126; de daarbij behoorende densiteit $\frac{5.675}{0.979126} = 5.796$.

Uit de hoogste dichtheid bij 142° C. 5.796 en 5.684 vinden we nu de gezochte $\Delta v = \frac{1}{5.684} - \frac{1}{5.796} = 0.0034 \frac{c.c.}{gr.}$

Hoe anderen, zooals b.v. BAKHUIS ROOZEBOOM (Die Heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre Braunschweig 1, 128 1901) tot het cijfer 0.0024 $\frac{c.c.}{gr.}$ zijn gekomen, hebben wij niet kunnen nagaan.

Wat is er nu aan te voeren tegen dit onderzoek van RODWELL?

Dadelijk springt in het oog, dat over het traject van 142° C. tot 156°.5 C. de verandering van volume zeer onregelmatig en tusschen 156°.5 C. en 163° C. in het geheel niet plaats vindt.

Deze onregelmatigheid moet veroorzaakt worden door de omzetting α-AgI⟶β-AgI, die hier dus over een traject van 21° C. plaats vindt, inplaats van bij de overgangstemperatuur.

De snelheid van opwarmen is veel te groot geweest, zoodat de bovenbedoelde omzetting geen tijd is gelaten om quantitatief bij het overgangspunt plaats te vinden.

Daar boven het overgangspunt de effecten, veroorzaakt door de omzetting α-AgI⟶β-AgI en door de uitzetting van β-AgI bij verwarmen tegengesteld in teeken zijn, zal van een juiste waarde voor Δv geen sprake kunnen wezen.

De door RODWELL gegeven cijfers komen tot aan 142° C. bevredigend met de onze overeen, doch boven deze temperatuur zijn zijn cijfers blijkbaar met groote fouten behept.

MALLARD en LE CHATELIER [1]) pasten een wijze van werken toe, die hen in staat stelde Δv direct te meten.

In een cylinder, voorzien van een manometer, wordt een zekere hoeveelheid AgI gebracht. Door den inhoud van den

---

[1]) Compt. rend. 99, 157 (1884).

cylinder regelmatig samen te persen, zal de manometer een daarmede overeenkomende regelmatige verandering van druk aangeven.

Wanneer het zout echter gaat omzetten, zal dat blijken uit een verandering in de curve, die den gang van den manometer beschrijft. Achteraf kan door ijking gevonden worden, hoe groot het volume is, dat overeenkomt met de geconstateerde onregelmatigheid.

MALLARD en LE CHATELIER meenden uit hun waarnemingen te mogen afleiden, dat AgI onder een druk van ± 2475 atm. reeds bij 20° omzet.

Om hun cijfers met die van RODWELL te kunnen vergelijken, corrigeeren zij met behulp van uitzettingscoëfficiënten en geven op, dat bij 145° C. $\Delta v = 0.11$ voor de eenheid van volume zou wezen.

Bij een dichtheid van 5.684 bij 145° C. vindt men:

$$\Delta v = \frac{1}{5.684} \times 0.11 = 0.0193 \frac{\text{c.c.}}{\text{gr.}}$$

TAMMANN vindt b.v., dat het overgangspunt van AgI onder 2949 atm. druk bij 107° C. ligt, wanneer men opwarmt en onder 2715 atm. druk bij afkoeling.

De door MALLARD en LE CHATELIER gegeven Δv is blijkens de door ons gevonden waarden veel te groot.

Nemen we in aanmerking, dat de temperatuur van het door de genoemde onderzoekers gebruikte AgI waarschijnlijk hooger is geweest dan zij aangeven (20° C.), dan zou deze fout in de temperatuur een te kleine waarde voor Δv moeten leveren.

Het is echter ook mogelijk dat MALLARD en LE CHATELIER reeds een overgang van den hexagonalen vorm in den γ-vorm hebben bewerkstelligd. Stelt men zich op dit laatste standpunt, dan wordt de door hen gevonden te groote waarde voor Δv ook duidelijk.

BRIDGMAN vindt bij 3000 atm. het overgangspunt bij 96°.1 C.

Weliswaar maken MALLARD en LE CHATELIER volgens eigen mededeeling geen aanspraak op groote nauwkeurigheid, maar

er blijkt nu toch wel, dat er zeer groote afwijkingen in hun metingen zijn geslopen.

Ook G. TAMMANN [1]) bestudeerde den invloed van den druk op het overgangspunt van AgI.

Hij bepaalt $\frac{dT}{dp}$ en neemt voor de overgangswarmte 6.25 cal. aan (door BELLATI en ROMANESE [2]) bepaald).

Bij substitutie van dit cijfer, de T voor het overgangspunt en $\Delta v = 0.0024 \frac{c.c.}{gr.}$ (uit RODWELL's cijfers foutief berekend), in de vergelijking van CLAPEYRON, berekent men voor $\frac{dT}{dp}$ een waarde $-0.00378 \frac{graden}{atm.}$, een waarde, die sterk van de experimenteel gevonden $-0.01473 \frac{graden}{atm.}$ afwijkt.

Teneinde de eerstgenoemde te verklaren maakt TAMMANN de onderstelling, dat mengkristallen van de beide modificaties zouden bestaan.

De door RODWELL bepaalde waarde voor Δv leidt dus tot het opstellen van een theorie ad hoc, die natuurlijk valt, zoodra bewezen wordt, dat RODWELL's metingen een foutief cijfer hebben geleverd.

Inderdaad heeft TAMMANN die theorie dan ook opgegeven, toen hij bij een later onderzoek zelf gevonden had, dat RODWELL's cijfer niet met de werkelijkheid overeenstemde. Teneinde nl. het verschil Δv nog eens nauwkeurig te bepalen voerde TAMMANN [3]) een aantal proeven uit, die hem curven leveren, welke de verandering van de overgangstemperatuur met den druk aangeven.

In de omgeving van het overgangspunt loopen de curven voor de α- en de β-modificatie vrijwel evenwijdig en uit den afstand van de twee kan de drukverandering bij het overgangspunt worden afgelezen.

---

[1]) Wiedem. Ann. 68, 629 speciaal 643 (1899).
[2]) Trans. Roy. Soc. (3), 173, 1169 (1882).
[3]) Z. physik. Chem. 75, 733 (1911).

Uit deze cijfers kan men dan Δv berekenen.

Als eindwaarde geeft TAMMANN voor $\Delta v = 0.0100 \frac{c.c.}{gr.}$ met een onzekerheid van $\pm$ 5 %.

De door hem gegeven waarde is grooter dan de door ons gevondene. We meenen, hieruit te mogen besluiten, dat er bij TAMMANN's onderzoek een of andere fout in het toestel of in de ijkingen zit, daar een niet volledige omzetting van α-AgI $\rightleftharpoons$ β-AgI alleen te lage cijfers kan leveren.

Een vrij uitvoerige mededeeling betreffende de in discussie zijnde Δv treffen we aan bij BENEDICKS [1]). Hij stelt evenals RODWELL vast, welke verandering in lengte een staafje AgI bij verhitting ondergaat.

Van — 200° tot 0° C. constateert hij een normale uitzetting en van 0° tot aan het overgangspunt een inkrimping. Bij dit punt vindt een contractie van 0.017 cm. per cm. lengte plaats, waaruit dus volgt voor de volumeverandering: 3×0.017 cc. per 1 cc.

Voor het soortelijk gewicht 5.62 aannemende, (hij vermeldt niet aan welk onderzoek dit cijfer is ontleend) berekent BENEDICKS dan $\Delta v = 3 \times 0.017 \times \frac{1}{5.62} = 0.0091 \frac{c.c.}{gr.}$

De schrijver merkt over de door TAMMANN gevonden waarde, nl. $\Delta v = 0.0100 \frac{c.c.}{gr.}$ op, dat "it is well supported by this result", niettegenstaande er tusschen zijn uitkomst en die van TAMMANN een verschil van $\pm$ 10 % bestaat.

Door gebruik te maken van de door ons gevonden waarde voor de densiteit, zou men vinden $\Delta v = 3 \times 0.017 \times \frac{1}{5.685} = 0.0089 \frac{c.c.}{gr.}$ De verklaring, die BENEDICKS verder geeft van de reden, dat RODWELL's waarnemingen tot een foutieve waarde van Δv hebben geleid, zijn niet steekhoudend, evenmin zijn conclusies aan het einde van zijn publicatie. Daar

---

[1]) J. Iron Steel Inst. London 86^2, 247 (1912).

deze echter van geen belang zijn voor de waarde van Δv laten wij ze verder rusten.

De laatste publicatie, die betrekking heeft op de bepaling van Δv is die van BRIDGMAN. [1]).

Deze deelt mee, dat de door hem gevonden Δv bij 1 atm. druk per gram bedraagt 0.0086 c.c.

Over de door hem bereikte nauwkeurigheid geeft hij geen inlichtingen. Omtrent het gebruikte preparaat merkt BRIDGMAN alleen op: "This substance was EIMER and AMEND's purest, used without further purification."

De waarden in den loop der jaren voor Δv bij 1 atmosfeer druk gevonden, zijn in Tabel VIII samengevat.

TABEL VIII.

RODWELL	$\pm$ 0.0034 $\frac{cc}{gr.}$
MALLARD en LE CHATELIER	$\pm$ 0.0193 „
TAMMANN	$\pm$ 0.0100 „
BENEDICKS	0.0091 „
BRIDGMAN	0.0086 „
Eigen Cijfers: directe methode:	0.0094[8] „
indirecte „ :	0.0094[3] „
BREDÉE	0.0094[5] „

Gelijk uit de tabel blijkt, bedraagt de grootste afwijking niet minder dan $\pm$ 550 %.

---

[1]) Proc. Am. Acad. Arts Sci. 51[2], 55 (1915).

ACHTSTE HOOFDSTUK.

DE PHYSISCHE ZUIVERHEID VAN ZILVERIODIDE EN ZIJN PHYSISCH-CHEMISCHE CONSTANTEN.

In dit hoofdstuk zullen we nagaan in hoeverre uit de literatuur blijkt, dat bij de bepaling van verschillende constanten van zilveriodide voldoende rekening is gehouden met de physische zuiverheid der gebruikte preparaten.

A. De Oplosbaarheid van Zilveriodide.

De oplosbaarheid in water is zeer gering, zooals algemeen bekend is. Omtrent de numerische waarde van deze grootheid zijn verschillende gegevens te vinden o.a. bij HOLLEMAN [1]), GOODWIN [2]), BODLÄNDER [3]), THIEL [4]), DANNEEL [5]), F. KOHLRAUSCH [6]), HILL [7]).

De door deze onderzoekers gevonden cijfers loopen zeer uiteen. De vraag dringt zich dadelijk op, of dit kan worden verklaard, door aan te nemen, dat de genoemde bepalingen met mengsels van modificaties inplaats van met physisch zuiver zout zijn verricht. Hoewel hieraan geen aandacht is geschonken, mogen we toch wel als zeer waarschijnlijk aannemen, dat de hoofdoorzaak voor de slechte overeenstemming in andere richting gezocht moet worden.

Waar de oplosbaarheid veelal uit het geleidingsvermogen berekend is en geringe hoeveelheden van een electrolyt op

---

[1]) Z. physik. Chem. **12**, 133 (1893).
[2]) Z. physik. Chem. **13**, 646 (1894).
[3]) Z. physik. Chem. **27**, 55 (1898).
[4]) Z. anorg. Chem. **24**, 57 (1900).
[5]) Z. physik. Chem. **33**, 439 (1900).
[6]) Z. physik. Chem. **50**, 355 (1905).
[7]) J. Am. Chem. Soc. **30**, 68 (1908).

het geleidingsvermogen van de verzadigde oplossing van AgI in water een grooten invloed uitoefenen, zal de oplosbaarheid zeer gemakkelijk foutief bepaald worden.

Ook het hardnekkig vasthouden van electrolyt door het geprecipiteerde zilveriodide maakt het vermijden van fouten bezwaarlijk.

Zooveel is zeker, dat herhaling van dergelijke metingen noodzakelijk is, waarbij dan in het bijzonder ook op de physische zuiverheid der te gebruiken objecten behoort te worden gelet.

B. De Vormingswarmte van Zilveriodide.

Reeds BERTHELOT [1]) bepaalde deze vormingswarmte en vond daarbij verschijnselen, welke hij als volgt beschrijft:

„La formation de l'iodure d'argent précipité dégage des quantités de chaleur qui peuvent aller en croissant pendant quelques minutes (Essai de Mec. chim., t. II, pag. 185). Je vais reprendre cette étude, préciser les conditions du phénomène, ses limites et ses relations avec l'état antérieur des corps générateurs.

L'ordre relatif suivant lequel on mêle les liqueurs est ici fort important. L'iodure de potassium étant versé dans l'azotate d'argent, les états se succèdent si vite que le thermomètre indique seulement l'état final, au bout du temps indispensable pour que cet instrument se mette en équilibre.

KI ($1^{éq.}$-$2^{lit.}$) versé dans $Az0^6Ag$ ($1^{éq.}$-$8^{lit.}$), à 11^0, dégage: Après une demi-min. + 26.9; + 26.8; + 26.9 (3ess.) cal. Au contraire, $Az0^6Ag$ ($1^{éq.}$-$2^{lit.}$) versé dans KI ($1^{éq.}$-$8^{lit.}$) à 11^0, la liqueur étant mélangée très vivement, a dégagé:

Après	une demi-minute	+ 21.06 cal.
„	une minute	+ 23.67 cal.
„	une minute et demie	+ 26.20 cal.
„	deux minutes	+ 26.72 cal.

---

[1]) Ann. chim. phys. (5) 29, 239 speciaal 241 (1883).

Le dernier chiffre représente une valeur identique avec + 26.9 cal., si l'on tient compte des dilutions inégales, lesquelles représentent, d'après des expériences directes, + 0.16 cal.

Ainsi l'état final des deux précipités étante le même, l'état initial de l'iodure d'argent peut varier de + 6.6 cal.; chiffre inférieur sans doute à celui que l'on observerait, si l'on pouvait saisir le précipité à l'instant même de sa formation, et dans les conditions où sa constitution se rapproche le plus possible de celle de l'iodure alcalin dont il dérive. Pour assigner la limite de ces changements, au bout d'un temps quelconque j'amène l'iodure d'argent à un état final toujours identique, en le dissolvant dans le cyanure de potassium.

1. Redissolution immédiate de AgI précipité en versant dans la liqueur même 3 KCy ($1^{éq.}$-$2^{lit.}$) + 8.17 en 8.0 cal.
2. AgI humide, lavé par décantation, après 48 h. de repos 8.2 cal.

   Examinons également l'iodure d'argent séché à 200° et ce même corps cristallisé.
3. AgI préc. rediss. imméd. dans 6 KCy ($1^{éq.}$-$2^{lit.}$) + 10.1 cal.
4. AgI séché à 200° + 10.2 „
5. AgI en beau cristaux, datant de douze ans + 10.4 „
6. AgI cristallisé, de préparation récente + 10.1 „

Deze cijfers geven nog geen zekerheid, dat de preparaten alle physisch zuiver zijn. Juist het gekristalliseerde preparaat dat 12 jaar oud is en dus de meeste kans heeft physisch zuiver te zijn geworden, vertoont de hoogste oploswarmte.

Het verschijnsel, dat de temperatuur blijft stijgen bij het brengen van $AgNO_3$ in KI moeten wij zeer waarschijnlijk toeschrijven aan een stabilisatie van het gevormde product.

THOMSEN [1]) bepaalt eveneens de vormingswarmte van AgI en komt tot het resultaat, dat zij 13800 cal. bedraagt.

Dit is wel het laagste cijfer, dat voor genoemde constante

---

[1]) THOMSEN. Thermochemische Untersuchungen. Leipzig 3, 381 (1884).

wordt opgegeven. Andere onderzoekers vinden hoogere waarden, zoodat men geneigd zou zijn, aan te nemen, dat BERTHELOT en THOMSON beide met onvolledig gestabiliseerde preparaten hebben geëxperimenteerd.

G. JONES en M. L. HARTMANN [1]) gebruiken een electrische methode om de vormingswarmte te weten te komen. Zij vinden 14570 cal.

GERTH [2]) meent, dat de waarde door de beide laatst genoemde onderzoekers opgegeven, niet juist is en dat de fout gezocht moet worden in de gebruikte electroden.

GERTH zelf vindt 15158 cal.

Langs calorimetrischen weg trachten de volgende auteurs hun doel te bereiken.

M. FISCHER [3]) gebruikt „amorf" AgI, betrokken van de Firma KAHLBAUM. Hij lost het zout op in een KCN-oplossing en herhaalt dit met zilver en iodium. Hij vindt aldus, dat de vormingswarmte bedraagt 14820 cal.

BRAUNE en KOREF [4]) voeren deze proeven uit met gesmolten, fijn gewreven AgI en losten dit op in 3n. KCN opl. Het resultaat is: 15100 cal.

Bij dit onderzoek bestaat een zeer groote waarschijnlijkheid, dat het met physisch zuivere stoffen werd uitgevoerd.

Deze waarschijnlijkheid ontbreekt evenwel wederom voor het materiaal van TAYLOR en ANDERSON [5]). Deze immers deelen mede, dat hun preparaat is: geprecipiteerd, uitgewasschen, gedroogd „amorf" AgI. Toch komt hun resultaat goed met dat van BRAUNE en KOREF overeen, daar zij vinden: 15134 cal.

T. J. WEBB[6]) voert zijn calorimetrische bepalingen uit met

---

[1]) J. Am. Chem. Soc. 37, 752 (1915).
[2]) Z. Electrochem. 27, 287 (1921).
[3]) Z. anorg. Chem. 78, 43 (1912).
[4]) Z. anorg. Chem. 87, 175 (1914).
[5]) J. Am. Chem. Soc. 43, 2014 (1921).
[6]) J. phys. Chem. 29, 816 (1925).

behulp van verschillende oplosmiddelen. Als gemiddelde waarden vindt hij:

geconcentr.	KI	14939 cal.
„	NaI	15018 „
2n.	KCN	15205 „

In deze waarden blijkt dus nogal eenige variatie te bestaan, terwijl de getallen, waaruit de gemiddelden verkregen worden, ook vrij groote onderlinge afwijkingen vertoonen.

Resumeerende, staan ons dus de volgende cijfers voor de vormingswarmte ten dienste:

BERTHELOT	14300 cal.
THOMSEN	13800 „
JONES en HARTMANN	14570 „
GERTH	15158 „
FISCHER	14820 „
BRAUNE en KOREF	15100 „
TAYLOR en ANDERSON	15134 „
WEBB	14939 „
	15018 „
	15205 „

Hoewel de afwijkingen in de cijfers ten deele kunnen voortvloeien uit het feit, dat de bepalingen waarschijnlijk bij verschillende temperaturen zijn uitgevoerd, blijft toch de wenschelijkheid bestaan, dat nieuwe experimenteele gegevens verkregen worden, bij welker vaststelling van physisch zuivere preparaten moet worden gebruik gemaakt.

C. *De Overgangswarmte van Zilveriodide.*

Een andere belangrijke grootheid is de overgangswarmte van zilveriodide.

BELLATI en ROMANESE [1]) trachtten deze te bepalen met behulp van de opgenomen warmte bij verhitting boven en beneden het overgangspunt. Zij vinden voor de overgangs-

[1]) Trans. Roy. Soc. London, (3) **173**, 1169 (1882).

warmte van 1 gram zout 6.25 cal.; per gram-mol is het effect dus 1470 gramcalorieën. Zooals we aanstonds zullen zien, komt deze waarde goed met die van enkele andere onderzoekers overeen. Echter moeten we er uitdrukkelijk op wijzen, dat voor de physische zuiverheid van de door BELLATI en ROMANESE gebruikte preparaten elke waarborg ontbreekt.

MALLARD en LE CHATELIER [1]) komen tot een eindcijfer van 1600 cal. per gram-mol.

ERNST COHEN en E. J. JOSS [2]) berekenen de overgangswarmte uit het getallenmateriaal, door hen verkregen met behulp van twee overgangselementen van de 6de soort. Zij vinden per gram-mol. 1274 en 1270 gramcal.

Berekenen we de overgangswarmte met behulp van de door ons gevonden waarde van v_1—v_2 en van de overgangstemperatuur, zooals zij door ons werd bepaald (145°.8), gebruik makende van de waarden voor $\frac{dT}{dp}$ door TAMMANN [3]) resp. door BRIDGMAN [4]) gevonden, dan komen we tot de cijfers voor W door middel van de vergelijking van CLAPEYRON

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T.\,dv}{W}.$$

$$W\ (\text{TAMMANN}) = \frac{418.8 \times -0.00945}{-0.01473 \times 42.66} \times 234.8 = 1480\ \text{gramcal.}$$

$$W\ (\text{BRIDGMAN}) = \frac{418.8 \times -0.00945}{-0.0146 \times 42.66} \times 234.8 = 1492\ \text{gramcal.}$$

Deze waarden komen dus zeer goed overeen met die, welke BELLATI en ROMANESE langs calorimetrischen weg bepaalden. De afwijking tusschen de uit de vergelijking van CLAPEYRON en de door COHEN en JOSS berekende waarden bedraagt ongeveer 200 cal. of ± 15 %.

We kunnen hierbij slechts opmerken, dat de eerstbedoelde

---

[1]) Compt. rend. **97**, 102 (1883).
[2]) Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam **36**, 980 (1927).
[3]) Z. physik. Chem. **75**, 733 (1912).
[4]) Proc. Am. Acad. Arts Sci. **51²**, 55 (1915).

getallen de onzekerheid van de $\frac{dT}{dp}$ in zich dragen, terwijl voor de andere het getallenmateriaal van twee overgangselementen te gering in aantal is.

Tenslotte memoreeren we, dat het bij de bepaling van $\frac{dT}{dp}$ juist gewenscht is, deze uit te voeren met preparaten, die de beide modificaties reeds bevatten, daar deze omstandigheid de kans op vertragingen doet verminderen.

D. De Uitzettingscoëfficiënt van Zilveriodide.

Een zeer typische constante van het zilveriodide is zeker wel de uitzettingscoëfficiënt van het vaste zout.

FIZEAU [1]) vond, dat bij verwarming een inkrimping plaats heeft, hetgeen RODWELL [2]) bevestigde. Andere onderzoekers hielden zich met hetzelfde vraagstuk bezig, zoo b.v. BENEDICKS [3]). Voor een verklaring van dezen negatieven coëfficiënt zie men ook JONES [4]).

Men zou in de eerste plaats geneigd zijn te denken aan de mogelijkheid, dat de bij de verschillende bovengenoemde onderzoekingen gebezigde preparaten niet physisch zuiver zouden zijn geweest. Tijdens de verwarming zou dan stabilisatie kunnen optreden, maar deze zou aanleiding geven tot uitzetting en dus nooit een verklaring kunnen geven van de waargenomen inkrimping bij verwarming.

Slechts een modificatie, die een dichtheid bezat, welke door stabilisatie tot α-AgI grooter werd, zou een inkrimping kunnen verklaren.

Zelf bepaalden wij de densiteit van een chemisch- en physisch-zuiver preparaat α-AgI bij 0° C. en vonden

---

[1]) Compt. rend. **64**, 314 (1867).
[2]) Trans. Roy. Soc. London (3) **173**, 1125 (1882).
[3]) J. Iron Steel Instit. London **86**^{2}, 247 (1912).
[4]) J. Am. Chem. Soc. **31**, 191 (1909).

$$d_{4^0}^{0^0} = 5.67^2$$
$$= 5.67^1$$

Aan hetzelfde zout bij 30° C.:

$$d_{4^0}^{30^0} = 5.68^2$$
$$= 5.68^4$$

De verandering tuschen 0° en 30° C. bedraagt dus 10 eenheden van de derde decimaal, terwijl, zooals reeds eerder bleek (pag. 59), tusschen 30° en 145°.80 C. verder geen merkbare verandering in densiteit viel waar te nemen.

Pyknometrisch komen we dus tot het resultaat, dat tusschen kamertemperatuur en 145°.80 C. geen of ten hoogste een zeer kleine inkrimping plaats vindt.

Ook Drs. H. L. BREDÉE kwam met behulp van een volumenometer tot dezelfde uitkomst.

Volledigheidshalve deelen we nog in het kort mede, hoe wij de densiteit van AgI bij 0° C. bepaalden.

De temperatuur hielden we constant door de pyknometers in een grooten trechter, gevuld met ijs, te plaatsen. De temperatuur controleerde men door middel van een geijkten normaalthermometer. Om te beletten, dat toluol weg zou vloeien tijdens het op kamertemperatuur komen van den pyknometer met inhoud, deden wij de capillair van het fleschje van een trechtertje voorzien. Na het afvegen van de pyknometers plaatsten wij de apparaatjes in groote weegflesschen met ingeslepen deksel en voorkwamen aldus, dat het totale gewicht door verdampen van toluol te klein gevonden zou worden.

Daar de op 0° C. gebrachte pyknometers zeer moeilijk snel kunnen worden gedroogd, zorgden wij ervoor, dat de fleschjes niet direct met ijs in aanraking kwamen. We plaatsten ze met behulp van een kurk in een glazen buis, gevuld met kwik, dat diende om snel tot een temperatuurevenwicht te geraken.

We stelden vast, dat de druk, dien het kwik op den bodem van de pyknometers uitoefende, geen invloed had op het

volume van de toestelletjes. Op de beschreven wijze vonden we voor de dichtheid van toluol bij 0° C.:

$$d_{40}^{00} = 0.88243,\ 0.88249 \text{ (pykn. A)}.$$
$$= 0.88248,\ 0.88254 \text{ (pykn. 4)}.$$

De uitzettingscoëfficiënt van toluol, dien men uit deze cijfers en de vroeger voor 30° C. gevondene kan berekenen, komt goed overeen met de waarde, die ervoor wordt medegedeeld door BAXTER en WALLACE. [1])

---

[1]) J. Am. Chem. Soc. 38, 266 (1916).

NEGENDE HOOFDSTUK.

DE PHYSISCHE ZUIVERHEID VAN ONZE PREPARATEN.

Behalve aan de *chemische* zuiverheid, waarover we reeds schreven, willen we nu ook enkele beschouwingen wijden aan de *physische* zuiverheid van de door ons gebruikte preparaten van zilveriodide.

In de eerste plaats zij erop gewezen, dat het zeer moeilijk valt een rechtstreeks bewijs voor de physische zuiverheid van een stof te geven. Veeleer moeten we gebruik maken van een redeneering, gegrond op feiten, waardoor deze zuiverheid een groote mate van waarschijnlijkheid krijgt.

Wij hebben hierbij het oog op de reproduceerbaarheid van de uitkomsten. Het is nl. uit de door ons beschreven proeven gebleken, dat voor Δv volgens de directe en de indirecte methode bepaald, waarden verkregen zijn, die met elkaar overeenstemmen binnen de grenzen van de proeffouten.

Met den differentiaalvolumenometer kwam Drs. H. L. BREDÉE tot hetzelfde resultaat.

Daar bij deze verschillende experimenten gezorgd werd voor wisseling in de uitwendige omstandigheden (afzonderlijk bereide preparaten, hoeveelheden daarvan, verschillende thermische voorgeschiedenis, densiteitsbepaling met al dan niet gebruikmaking van vloeistoffen), kunnen wij de goede overeenstemming slechts verklaren door aan te nemen, dat de onderzochte reactie volledig verloopen is. Het is nl. moeilijk aan te nemen, dat deze reactie onder die wisselende omstandigheden steeds slechts voor een *bepaald* gedeelte van de stof zou verloopen.

Een ander hulpmiddel om uitsluitsel te krijgen over de physische zuiverheid van onze preparaten levert ons de röntgenografie.

Wanneer we een gekristalliseerde stof op een geschikte

wijze in een bundel röntgenstralen plaatsen, is het dikwijls mogelijk met behulp van de aldus verkregen foto de kristalstructuur van het onderzochte preparaat vast te stellen.

Het eenvoudigste geval doet zich natuurlijk voor, wanneer het gekristalliseerde product maar in één kristalsoort aanwezig is.

Hebben we echter met twee of meer kristalvormen te doen, dan komen op de foto de lijnen van beide vormen voor, behalve, wanneer ze mengkristallen vormen, hetgeen bij twee modificaties van eenzelfde stof niet waarschijnlijk is.

In het algemeen zal de vorm, die in het grootste aantal volumeprocenten aanwezig is [1]), de sterkste lijnen geven, terwijl beneden een bepaalde grens in volumeprocenten van den eenen vorm, nog slechts de andere zijn aanwezigheid in de foto zal verraden. [2])

Een mengsel van modificaties kunnen we als voorbeeld kiezen voor het geval, dat de onderzochte stof in twee of meer kristalvormen voorkomt.

Nemen we bv. aan, dat de stabiele vorm voor 80 % van het totale volume en de metastabiele voor 20 % aanwezig is, dan zullen de lijnen van de stabiele modificatie grooter intensiteit moeten bezitten op de foto, dan de lijnen van den metastabielen vorm.

Uit de karakteristieke lijnen voor de stabiele modificatie kunnen we nu de kristalstructuur en de densiteit afleiden voor deze modificatie, alsof ze voor 100 % zuiver aanwezig ware.

Deze methode kan zeer goede resultaten leveren, zooals b v. door N. H. KOLKMEIJER [3]) werd bewezen aan preparaten van grauw en wit tin.

Dr. KOLKMEIJER is zoo vriendelijk geweest mij bij het toepassen van deze methode in ons geval zijn zeer gewaardeerde hulp te verleenen.

---

[1]) Afgezien van verschillen in absorptie van de röntgenstralen in de twee vormen.

[2]) Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam **34**, 1084 (1927).

[3]) Dissertatie K. DOUWES DEKKER Utrecht, 1927, blz. 14.

Wij maakten daartoe foto's van preparaten van zilver-iodide, die volgens onze proeven uit physisch zuiver α-AgI zouden moeten bestaan.

Daar wij de resultaten, die aldus werden verkregen, ook in verband met de verklaring van andere verschijnselen noodig hebben, willen we eerst deze laatste beschrijven en in aansluiting daaraan later de behandeling van onze röntgenopnamen voortzetten.

TIENDE HOOFDSTUK.

HET OPTREDEN VAN AgI MET DICHTHEDEN, BENEDEN $d_{4^0}^{30^0} = 5.68$.

Toen we het ons gestelde doel, de nauwkeurige bepaling van Δ v bij de overgangstemperatuur 145°.80 C., reeds bereikt hadden, stuitten we toevallig bij de bereiding van een nieuw preparaat AgI op een bijzonderheid, die zich bij ons werk nog niet had voorgedaan.

Zooals we reeds hebben aangeduid (pag. 37), bereidden wij de Preparaten III en IV op volkomen dezelfde wijze, als de voorgaande II en I.

Preparaat III (pag. 37) lieten wij 16 dagen onder de moederloog staan en bepaalden gedurende dezen tijd twee malen de densiteit met behulp van de moederloog als pyknometervloeistof.

Na verloop van deze 16 dagen waschte men de moederloog uit, waardoor Preparaat III D ontstond. De densiteit hiervan, bepaald in water, bleek te zijn:

$$\text{III D:} \quad \begin{aligned} d_{4^0}^{30^0} &= 5.6^9 \\ &= 5.7^0 \end{aligned}$$

Vervolgens droogden we III D gedurende 4 uren op 110° C., verdeelden het preparaat, dat zich in den vorm van een koek had afgezet, in een fijnere massa zonder speciaal te poederen en verhitten daarna nog 3 uren op 120° C. Het zoo ontstane preparaat zullen we voortaan III E noemen. De dichtheid ervan, bepaald met toluol, was:

$$\text{III E:} \quad \begin{aligned} d_{4^0}^{30^0} &= 5.56^4 \\ &= 5.57^0 \end{aligned}$$

We constateeren hier een merkwaardig feit.

Immers, terwijl een preparaat, op dezelfde wijze bereid, als onze vorige producten, vóór het drogen dezelfde dichtheid vertoont, als deze, nl. 5.68[3] of hooger, blijkt die dichtheid na droging belangrijk lager te liggen (± 5.56), dan wij, op grond van onze vroegere resultaten, mochten verwachten.

Het ligt voor de hand om in de eerste plaats te denken aan de mogelijkheid, dat ons preparaat nog niet geheel droog is geweest. Water en andere stoffen met een relatief lage dichtheid komen nl. in eerste instantie in aanmerking om voor de verlaging in dichtheid verantwoordelijk te worden gesteld.

Om na te gaan of de zoo lage dichtheid aan de aanwezigheid van water moest worden toegeschreven, gingen we als volgt te werk:

Na verdampen van de toluol in de waterdroogstoof (gedurende 11 uren bij 100° C.) volgde 6 uren verhitten op 115° C. (Preparaat III F), waarop voor het soortelijk gewicht gevonden werd:

$$\text{III F:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.54^2 = 5.54^4$$

Daarna onderzochten wij of misschien nog verontreinigingen aanwezig waren, die konden worden uitgewasschen. Gedurende 12 uren werd daartoe het preparaat in aanraking met water op 95° C. gehouden, doch er bleek na deze bewerking geen opgeloste stof in het water aanwezig te zijn.

Na verwijderen van het water en drogen (5½ uur op 120° C.), ontstond Preparaat III G, dat een densiteit vertoonde:

$$\text{III G:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.53^2 = 5.53^7$$

Teneinde ook vast te stellen, hoe een preparaat met een dergelijke lage dichtheid zich gedraagt, wanneer de temperatuur boven het overgangspunt komt, verhitten we Preparaat III F in een Pyrex-glazen-buis. Deze plaatsten we in een bekerglas met olie en verhitten het geheel gedurende 6 uren op 195° C.

Na afloop van deze verhitting lieten we de buis met inhoud langzaam afkoelen en bepaalden daarna van het aldus behandelde preparaat (III H) de dichtheid met behulp van toluol:

$$\text{III H:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.52^5 = 5.52^8$$

Deze verhitting doet dus de dichtheid wel veranderen, maar niet op de normale 5.68^3 komen.

Is er sprake van vorming van een nieuwe modificatie, dan is het misschien mogelijk deze kwijt te raken door alle kernen ervan te vernietigen bv. door smelten.

Wij hebben daarom ons preparaat gesmolten en na deze manipulatie bleek de densiteit van het ontstane III K:

$$\text{III K:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.67^9 = 5.68^3$$

Dezelfde ervaringen deden wij op met Preparaat IV. Zooals wij reeds mededeelden (pag. 36), bereidden wij dit preparaat op de gebruikelijke manier en vonden voor het soortelijk gewicht met behulp van water (Preparaat IV A):

$$\text{IV A:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.6^6 = 5.6^9$$

Na affiltreeren op gehard filtreerpapier volgde 6 uren drogen in een waterdroogstoof bij 100° C., fijn maken in een mortier en weer 15 uren drogen in de waterdroogstoof bij 100° C. Daarop ging men over tot 3½ uur verhitten op 170° C. en snel afkoelen door het zout uit te schudden in een met water gekoelde platina schaal.

Van het aldus behandelde preparaat, dat we IV B noemen, bleek de dichtheid te zijn:

$$\text{IV B:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.51^4 = 5.49^5$$

Na nogmaals gedurende 4 uren verhitten op 175° C. en weer snel koelen, vonden we voor de densiteit van dit Preparaat IV C:

$$\text{IV C:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.50^2 = 5.50^9$$

Een daarop volgende verhitting gedurende 5½ uur op 120° C. deed de dichtheid niet merkbaar veranderen. De gevonden cijfers volgen hier (IV D):

$$\text{IV D:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.50^6 = 5.51^6$$

2½ uur verhitten op 175° C. en daarna gedurende een nacht bij kamertemperatuur laten staan, had meer invloed (IV E):

$$\text{IV E:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.57^4 = 5.57^4$$

Om na te gaan of nog langer verhitten een voortgaande verandering te weeg zou brengen, hielden wij de temperatuur gedurende 4 uren op 180° C. (ontstaat IV F).

$$\text{IV F:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.55^8 = 5.56^1$$

De verhitting heeft nu weer een verandering in de andere richting tengevolge.

Mocht de lagere densiteit veroorzaakt worden door een andere modificatie, dan zou verhitten met een $CaCl_2$-oplossing stabilisatie tengevolge kunnen hebben.

Teneinde dit te onderzoeken, plaatste men Preparaat IV F gedurende 19 uren, in aanraking met een $CaCl_2$-oplossing (40 gram $CaCl_2$ sicc. + 100 gram water), in een waterdroogstoof bij 100° en waschte daarna de oplossing weg. Na drogen (4½ uur op 110° C.) bleek de dichtheid van dit Preparaat IV G te zijn:

$$\text{IV G:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.55^5 = 5.55^9$$

De, practisch gesproken, onveranderde dichtheid toont ons dus aan, dat verhitten met een oplossing van $CaCl_2$ bij dit preparaat met een densiteit, lager dan 5.68, niet in staat is deze normale dichtheid te voorschijn te doen komen.

Om een indruk te krijgen, wat er met het preparaat *nà* het passeeren van het overgangspunt gebeurt, stelden we onze pyknometers voor hooge temperaturen weer in dienst.

Het Preparaat IV G bezat bij het overgangspunt 145°.80 C. een dichtheid (bepaald in de pyknometers 1 en 2):

$$\text{IV G:} \quad d_{4^0}^{145^0.8} = 5.56^3$$
$$= 5.56^2$$

Na 4½ uur verhitten op 160° C. waren de waarden veranderd tot:

$$\text{IV H:} \quad d_{4^0}^{145^0.8} = 5.88^8$$
$$= 5.88^7$$

Om te controleeren of dit cijfer zich handhaafde, hielden we de pyknometers met inhoud gedurende 7 uren op een temperatuur van 165° C. en vonden (IV K):

$$\text{IV K:} \quad d_{4^0}^{145^0.8} = 5.88^2$$
$$= 5.89^0$$

Uit de bovenstaande waarden kan Δ v worden berekend.

$$\text{IV G:} \quad d_{4^0}^{145^0.8} = 5.56^3$$
$$\text{IV K:}^{1)} \quad = 5.88^7$$
$$\Delta v = \frac{1}{5.563} - \frac{1}{5.887} = 0.0098^9 \ \frac{\text{c.c.}}{\text{gr.}}$$

We vinden dus met dit preparaat een grootere waarde voor Δ v, dan met onze vroeger gebruikte.

Men zou verwachten, dat alle α-AgI en eventueel aanwezige andere modificatie(s), die beneden het overgangspunt

---

[1]) Gemiddelde waarde uit IV H en IV K.

de lage dichtheid veroorzaakt(en), boven het overgangspunt in den β-vorm zou(den) overgaan. Dit is niet het geval, aangezien wij niet de dichtheid van β-AgI (6.00[9]), maar een geringere (5.88[7]) vinden.

We kunnen nu de volgende onderstelling maken:

Het preparaat beneden het overgangspunt bestaat uit ten minste 2 modificaties: nl. den α-vorm en een anderen, dien we voortaan δ-vorm zullen noemen, die een lagere dichtheid dan α-AgI bezit. De te groote waarde (0.0098) voor Δ v gevonden, zou nu hare verklaring kunnen vinden, indien men aanneemt, dat boven het overgangspunt α geheel zou overgaan in β, maar δ daarentegen slechts ten deele in β.

Immers, gaat *alleen* α over in β, dan zou de Δ v kleiner dan 0.0094^5 $\frac{\text{c.c.}}{\text{gr.}}$ gevonden moeten zijn. Gaat een deel van δ over in β, dan gaat dit gepaard met een grootere volumeafneming, dan bij den overgang bij $\alpha \longrightarrow \beta$, omdat het spec. vol. van δ grooter is dan dat van α. Dat δ niet *geheel* overgaat in β, blijkt uit de dichtheid van het preparaat, dat na verhitten boven het overgangspunt ontstaat. Bestond dit boven dat punt geheel uit β, dan moest de densiteit bij 145°.80 C. 6.00^6 zijn, terwijl men niet hooger dan 5.88^5 vindt.

Om de afwijkende cijfers met behulp van een nieuwe modificatie te verklaren, moeten we dus onderstellen, dat deze modificatie zich boven het overgangspunt slechts ten deele omzet in β-AgI, terwijl dit omgezette deel blijkens de reproduceerbare cijfers voor de densiteit, steeds even groot moet zijn. Zoeken we de verklaring der lage dichtheid in de aanwezigheid van vacuolen, dan kunnen we de geconstateerde feiten eveneens verklaren, hoewel daarbij dan enkele onderstellingen omtrent aard en vorm van die vacuolen noodig zijn.

Tusschen de mogelijkheid: modificatie of vacuole te beslissen, zal niet gemakkelijk wezen.

Nu weten wij reeds, dat Preparaat III H na smelten een dichtheid vertoonde: $d_{4^0}^{30^0} = 5.67^9$

$= 5.68^3$

Daar de smelt eerst fijn gepoederd werd, alvorens men de densiteitsbepaling uitvoerde, zou men kunnen argumenteeren, dat de verhooging van de dichtheid tot de normale niet aan het smelten, doch aan het poederen moet worden toegeschreven.

Om ons ook hieromtrent te oriënteeren, gebruikten we een deel van het Preparaat IV G.

We splitsten deze hoeveelheid in twee helften, waarvan we er een zonder meer gebruikten om de densiteit ervan te bepalen.

De andere helft onderwierpen we aan zorgvuldige poedering in een agaten mortiertje.

IV G: niet gepoederd $d_{4^0}^{30^0} = 5.56^3$

wel „ $= 5.68^4$

Inmiddels vingen we aan met de bereiding van een nieuw Preparaat (V A) van zilveriodide en brachten daartoe 82 gram $AgNO_3$ en 80 gram KI in de gebruikelijke 1 %-ige oplossingen bij elkaar (KI bij $AgNO_3$). Echter strooiden we enkele korreltjes van het Preparaat IV met een lage dichtheid in de oplossing van zilvernitraat, voordat we met de toevoeging van KI aanvingen.

Onderstelt men, dat de lage densiteit van Preparaat IV veroorzaakt wordt door een nieuwe modificatie, dan bestaat de mogelijkheid, dat het zich vormend product bij de precipitatie geënt wordt en dus ook in den metastabielen toestand neerslaat.

Het Preparaat V A bleek na uitwasschen een soortelijk gewicht (in water bepaald) te vertoonen:

V A: $d_{4^0}^{30^0} = 5.6^8$

$= 5.7^1$

Na 10 uren drogen bij 95° C. en 6 uren bij 120° C., dus beneden het overgangspunt, maakte men dit preparaat tot een fijn korrelige massa (V B).

V B: $d_{4^0}^{30^0} = 5.59^2$

$= 5.60^1$

Hoewel dus de dichtheid, in water bepaald, een normale waarde vertoont, verkrijgen we door drogen een product, waarvan de densiteit lager is dan normaal (5.68[3]). Onze meening, dat men op deze wijze door enting een preparaat zou kunnen bereiden met een nog veel lager soortelijk gewicht, dan we reeds in handen hadden, bleek echter niet juist.

Om te zien of het verkregen cijfer door matig verwarmen van het zilveriodide een verandering ondergaat, verdampten we de toluol in de waterdroogstoof bij 100° C. (12 uur) en mengden het preparaat goed dooreen.

Dit mengen was noodzakelijk, daar het preparaat uit grove en fijne stukjes bestond.

De cijfers voor de dichtheid waren:

$$\text{V B:} \quad d_{4^0}^{\overline{30^0}} = 5.59^3$$
$$= 5.59^4$$

Ze bleken dus onveranderd te zijn.

Stelt men zich op het standpunt, dat vacuolen de lage densiteit veroorzaken, dan is het voor de hand liggend, de onderstelling te maken, dat in groote korrels meer vacuolen aanwezig zijn, dan in het fijne poeder.

Naar buiten moet dat blijken uit het feit, dat het grofste deel van het zout een kleinere dichtheid bezit dan het fijnste.

Dat dit inderdaad zoo wezen kan, bleek bij onderzoek van Preparaat V B. Wij brachten dat nl. op een zeer fijne zeef, die per cm.^{2} 2500 mazen bevatte; het poeder, dat door deze zeef ging, bewaarden wij afzonderlijk en noemden het V C.

Met een grove zeef, waarin slechts per cm.^{2} 100 mazen voorkwamen, scheidden we ook het zeer grove deel van het preparaat V B af. Het deel, dat op deze zeef bleef liggen, duiden wij aan als V D.

De dichtheden van deze producten, bepaald met toluol, zijn:

$$\text{V C:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.62^2$$
$$\text{V D:} \quad = 5.57^4$$

Het gelukt ons dus een preparaat, waarvan tweemaal de densiteit werd vastgesteld en waarbij deze grootheid dezelfde waarde gaf (Preparaat V B), te splitsen in twee gedeelten, die een van elkaar sterk afwijkende dichtheid vertoonen.

Toch kan dit verschijnsel nog verklaard worden door het bestaan van bijzondere modificaties aan te nemen.

We behoeven slechts te bedenken, dat van een klompje bij voorkeur die deeltjes zullen afvallen, welke zich omzetten (stabiliseeren) en daardoor een kleiner volume gaan innemen. Het fijne poeder, dat zoo ontstaat, zou dan uit de meest gestabiliseerde deeltjes moeten bestaan.

Daar ook Preparaat IV G door poederen de normale waarde voor de dichtheid had bereikt (5.68^3), trachtten wij dit middel eveneens op de Preparaten V C en V D toe te passen. Beide werden afzonderlijk eenmaal gepoederd.

VC: na 1 maal poederen: $d_{4^0}^{30^0} = 5.65^1$
VD: „ 1 „ „ : $= 5.64^6$

De normale dichtheid bereiken wij hiermede dus niet zoo gemakkelijk, als bij het Preparaat IV G. Een tweede maal poederen leverde het resultaat:

VC: na 2 maal poederen: $d_{4^0}^{30^0} = 5.65^0$
VD: „ 2 „ „ : $= 5.65^4$

Blijkbaar hebben we dus een eindwaarde bereikt of ten hoogste nog een zeer kleine vordering gemaakt in het vernietigen van vacuolen of modificatie.

Om te constateeren of de eindwaarde 5.68^3 op andere wijze kon worden bereikt, pasten we den meest drastischen maatregel ter vernietiging van modificaties of vacuolen toe, nl. smelten en vonden na deze manipulatie:

VC: na smelten: $d_{4^0}^{30^0} = 5.68^0$
VD: „ „ : $= 5.68^9$

Door deze proeven is dus wel bewezen, dat met poederen *alléén* niet altijd de eindwaarde 5.68^3 kan worden bereikt.

Daar we met deze hulpmiddelen (poederen en smelten) niet tot ons doel (beslissen tusschen vacuolen of modificatie) konden geraken, pakten wij het probleem langs een anderen weg aan.

Het moet nl. mogelijk zijn iets te weten te komen omtrent het verschil in energie-inhoud van de verschillende preparaten door hunne oploswarmte te bepalen.

Worden de veranderde eigenschappen veroorzaakt door één of meer metastabiele modificaties, dan moet ook de oploswarmte grooter of kleiner worden, dan die van het stabiele iodide ($d_{4^0}^{30^0} = 5.68^3$), daar deze grootheid zich wijzigt met een bedrag gelijk aan de overgangswarmte van de hoeveelheid aanwezige vreemde modificatie.

Hebben wij daarentegen te maken met vacuolen, dan zal de aanwezigheid daarvan aan het gemeten warmte-effect niets mogen veranderen.

Lost men dus een stabiel product ($d_{4^0}^{30^0} = 5.68^3$) in een willekeurig oplosmiddel op, dan zal een gedefinieerde oploswarmte gevonden moeten worden; voert men de proef daarentegen uit met een mengsel van modificaties, waarin de verschillende vormen in variabele hoeveelheden voorkomen, dan zullen wisselende waarden voor de oploswarmte *kunnen optreden.*

Het is noodzakelijk te wijzen op het feit, dat twee modificaties wel in een of meer eigenschappen zoo dicht bij elkaar kunnen staan, dat door bestudeering van deze eigenschappen met onze tegenwoordige hulpmiddelen niet kan worden uitgemaakt of we met een mengsel van modificaties, of met een enkele modificatie te doen hebben. [1])

Ook zou een eventueel verschil in oploswarmte nog verklaard kunnen worden door het optreden van verschijnselen

---

[1]) Andere eigenschappen kunnen natuurlijk onderling zoo verschillend zijn, dat dit direct te constateeren is.

Zie b.v.: TAMMANN. Kristallisieren und Schmelzen. pag. 40 (1903). Aggregatzustände pag. 120 (1922).

aan te nemen, als bestudeerd werden door S. G. LIPSETT, F. M. G. JOHNSON en O. MAASS. [1])

Deze onderzoekers meten de oploswarmte van chloornatrium, dat zij op nader aangegeven wijze bereiden. Door het zout te sublimeeren, krijgen zij een product in handen met een zeer groot oppervlak. Dit fijn verdeelde NaCl geeft nu een andere oploswarmte, dan een gewoon, grof kristallijn preparaat. Het calorimetrisch gemeten verschil in energie schrijven de onderzoekers toe aan een verschil in oppervlakte-energie.

Tegen deze meening kan worden aangevoerd, dat het verschil in energie met evenveel recht zou kunnen worden toegeschreven aan andere oorzaken, bv. aan het optreden van verschillende modificaties van NaCl.

Ware het er om te doen geweest deze in handen te krijgen, dan zou het sublimeeren zeker een van de methoden geweest zijn, die voor de bereiding in aanmerking zouden zijn gekomen. Waar bovendien de onderzoekingen van PERSON [2]), evenals die van BERTHELOT [3]), het bestaan van metastabiele modificaties van NaCl waarschijnlijk maken, mogen we niet zonder meer de door MAASS c.s. gegeven interpretatie voor de door hem gevonden afwijkende calorische cijfers aanvaarden.

Volledigheidshalve worde hier echter vermeld, dat noch BEKETOW [4]), noch Wi. OSTWALD [5]) de door BERTHELOT en PERSON beschreven verschijnselen konden reproduceeren.

Allereerst moge nu een korte beschrijving volgen van de manier, waarop wij de oploswarmten van enkele onzer preparaten hebben bepaald.

Een glazen calorimeter werd geïsoleerd opgesteld op een rubber ring, waarop schijfjes kurk gelakt waren.

---

[1]) J. Am. Chem. Soc. **49**, 925 (1927); **49**, 1940 (1927).
[2]) Ann. Chim. phys. (3) **33**, 452 (1851).
[3]) Ann. Chim. phys. (5) **29**, 198, 231, 239, 295 (1883).
[4]) J. prakt. Chem. (2) **25**, 8 (1882).
[5]) Z. anorg. Chem. **40**, 355 (1904).

Deze ring lag op den bodem van een Dewar vat, dat zich in een dubbelwandige, houten kist bevond (Zie fig. 5).

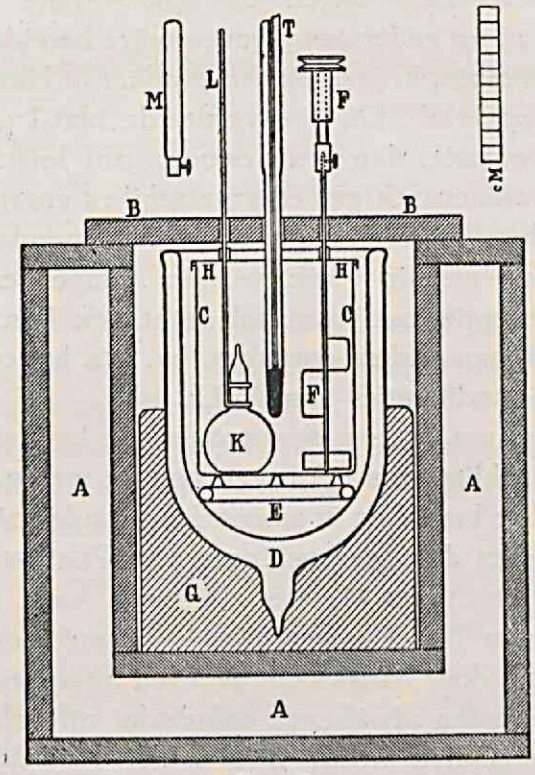

Fig. 5.

De roerder en de staaf, die diende om de kolfjes, waarin het op te lossen preparaat zich bevond, stuk te stooten, bestonden geheel uit glas.

Als oplosmiddel kozen wij *bij alle proeven* een oplossing van KCN in water, die in 100 gram oplossing 20 gram technisch KCN bevatte.

Tevoren stelden wij vast, dat verdunde en geconcentreerde oplossingen van KI en NaI in water, evenals die van $Na_2S_2O_3$ het AgI te langzaam oplosten.

Daar het ons er om te doen was, *verschillen* in oploswarmte te constateeren, was het overbodig de juiste soortelijke warmte van de KCN oplossing of de waterwaarde van het geheele toestel nauwkeurig te bepalen.

Wel zorgden wij ervoor bij elke bepaling evenveel AgI en oplossing in te wegen.

De oplossing van KCN bereidden wij voor elke proef versch en onmiddellijk, voordat ze voor het gebruik noodig was. De temperatuur van de omgeving en van de vloeistof hield men zooveel mogelijk constant (19°.5 C.)

De berekening van de oploswarmte voerden wij uit met behulp van de correctie-formule volgens REGNAULT, zooals deze medegedeeld werd door PFAUNDLER [1]).

Ingewogen hoeveelheid AgI: 14.7000 gr.

„ „ KCN opl.: 1111.300 gr.

Temperatuurstijging: 0.935° C.

Bij de berekening van de oploswarmte maakten we gebruik van het cijfer voor de s.w. van 20 % KCN oplossing, zooals dit gegeven wordt door BILTZ en MAU [2]), nl. 0.82.

Van een stabiel preparaat ($d_{4^0}^{30^0}$ = 5.68[3]) vonden wij de oploswarmte per mol. bij 19°.5 C. 14336; 14313; 14341 gramcalorieën. *Uitdrukkelijk worde hier echter geconstateerd, dat deze cijfers niet absolute waarden voorstellen.*

Daarna werkten wij met Preparaat V D ($d_{4^0}^{30^0}$ = 5.57[4]) waarvoor wij vonden:

14513; 14531; en 14482 gramcalorieën bij 19°.5 C.

Wij constateeren een calorisch cijfer, van de vorige buiten de grenzen van de proeffouten afwijkende.

Voor een preparaat met een densiteit $d_{4^0}^{30^0}$ = 5.65[2] en 5.65[3] vonden wij een oploswarmte van 14324 gramcalorieën bij 19°.5 C. Een tweede preparaat met een zeer lage dichtheid, nl.

$$d_{4^0}^{30^0} = 5.51^2 \text{ en } 5.51^4$$

leverde een oploswarmte van 14318 resp. 14315 gramcalorieën bij 19°.5 C.

---

[1]) Pogg. Ann. **129**, 113 (1866).

[2]) Z. anorg. Chem. **148**, 184 (1925).

Een volgend preparaat met $d_{4^0}^{30^0} = 5.68^3$ gaf als cijfer:

14331 gramcalorieën bij 19°.5 C.

Resumeerende:

TABEL IX.

Oploswarmten in gramcalorieën per mol. van AgI bij 19°.5 C. in een 20 gew.%-ige KCN-oplossing.

Dichtheid $d_{4^0}^{30^0}$ van het preparaat:	Oploswarmte per gr. mol.		
	1ste bep.	2de bep.	3de bep.
5.68^3	14336	14313	14341
5.57^4	14513	14531	14482
5.65^3	14324	—	—
5.51^3	14318	14315	—
5.68^3	14331	—	—

Er is geen direct verband te zien tusschen densiteit onzer preparaten en oploswarmte.

Houden we vast aan het bestaan van een δ-modificatie, dan moeten we dus aannemen, dat aanwezigheid van dezen δ-vorm *geen* invloed heeft op de oploswarmte, maar *wel* op de dichtheid. Om de afwijkende oploswarmte te verklaren, moeten we dan aannemen, dat het preparaat met $d_{4^0}^{30^0} = 5.57^4$ bestaat uit een mengsel van een α,β en δ-modificatie, waarbij δ de densiteit omlaag drukt en een grooteren invloed heeft op de dichtheid van ons preparaat dan de β-vorm, die de dichtheid zou doen stijgen. De hoeveelheid aanwezig β-AgI zou dan verantwoordelijk moeten zijn voor de verhoogde oploswarmte.

De andere preparaten met een oploswarmte $= \pm$ 14330 cal. zouden dan alleen den α- en β-vorm moeten bevatten.

Behalve de reeds genoemde middelen wendden we nog een ander aan, met het doel iets te weten te komen omtrent de preparaten met lage dichtheid.

Daar men aan de mogelijkheid kan denken, dat in dergelijke preparaten holten en gaatjes zouden kunnen voorkomen, die zich niet of slechts ten deele met de pyknometervloeistof vullen, besloten we tot het volgende.

We wenschten van een preparaat de densiteit te bepalen, daarna den geheel gevulden pyknometer onder druk te brengen en de dichtheid na het aflaten van den druk weer te meten. Door den hoogen druk zouden de holten van het preparaat zich geheel of ten deele kunnen vullen met de pyknometervloeistof, waardoor de dichtheid van de vaste stof schijnbaar grooter zou worden.

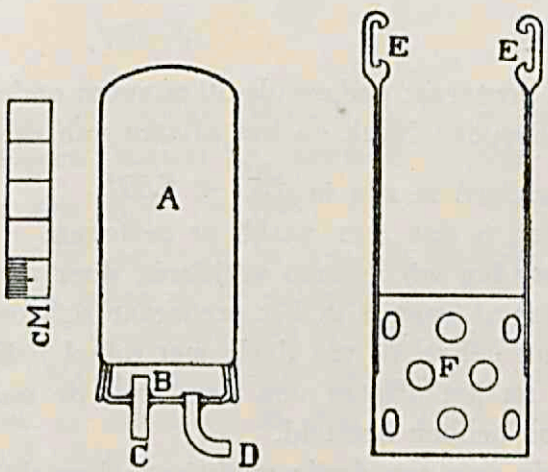

Fig. 6.

Teneinde den pyknometer met inhoud onder hoogen druk te brengen, plaatste men het fleschje, waarvan we de stop hadden afgenomen, in een glazen vaatje. Dit vaatje (zie Fig. 6) vulden we geheel met toluol en plaatsten, terwijl we het toestelletje onder toluol gedompeld hielden, de glazen ingeslepen stop B erop.

In het metalen mandje F bevond zich een papieren bakje, dat ten deele met kwik was gevuld.

We zorgden er nu voor, dat het geheele slijpstuk van het glazen vaatje onder dit kwik kwam.

Door middel van de twee armpjes E hing men het metalen mandje F aan het sluitstuk van een compressiebom op [1]). Daarna brachten wij den druk op 1250 atm. en hielden dezen druk ongeveer 30 minuten constant. Hierdoor werd zoowel de inhoud van het glazen vaatje A, als die van den pyknometer samengeperst. Als gevolg daarvan ging een weinig toluol uit het glazen vaatje in den pyknometer over, terwijl in dit vaatje door de buisjes C en D kwik binnendrong. Deze laatste vloeistof kon natuurlijk den hals van den pyknometer niet bereiken.

In den pyknometer brachten wij Preparaat V B, waaruit reeds het grove deel V D en het fijne deel V C was gezeefd. De dichtheid van dit overschietende deel bleek te zijn $d_{4^0}^{30^0} = 5.57^2$.

Nadat dit preparaat gedurende 30 minuten onder 1250 atm. druk was gehouden bleek na het aflaten van den druk deze waarde veranderd te zijn in $d_{4^0}^{30^0} = 5.59^5$.

De densiteit is dus zeer merkbaar gestegen.

Dit feit zouden wij kunnen verklaren door aan te nemen, dat scheurtjes of gaatjes in het preparaat zich onder invloed van den druk geheel of ten deele met toluol hebben gevuld, terwijl zich na het aflaten van den druk de oude toestand niet meer zou hebben hersteld.

Met behulp van een derde modificatie kan dit veranderen van de densiteit eveneens verklaard worden.

Daar het ook denkbaar is, dat het volume van den pyknometer onder invloed van den druk veranderd was, bepaalden wij na de proef zoo vlug mogelijk de dichtheid van toluol in dezen pyknometer en vonden voor deze densiteit:

$d_{4^0}^{30^0} = 0.85473$.

---

[1]) Voor nadere bijzonderheden van het toestel voor hoogen druk zie men: ERNST COHEN en W. SCHUT. Piezochemie kondensierter Systeme. Leipzig 1919 pag. 4 en verder.

Uit het onveranderde cijfer van de dichtheid van toluol volgt dus ook, dat het volume van den pyknometer niet veranderd is.

Ten slotte bereidden wij nog eenmaal een preparaat van AgI uit 8.3 Liter 1%-ige KI- en 8.5 L. 1%-ige $AgNO_3$-oplossing, waarbij men de eerste vloeistof bij de laatstgenoemde druppelde. In het vat strooiden wij een weinig van het product, dat onder hoogen druk was geweest.

Dit is dus een herhaling van de entproef, zooals wij die reeds bij de bereiding van een ander preparaat zilveriodide beschreven (pag. 94). Het geprecipiteerde product waschte men direct uit en droogde het gedurende 15 uren bij 100° C. De dichtheid van het aldus ontstane Preparaat VII A, bepaald met behulp van toluol, bleek te zijn:

$$\text{VII A:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.65^2$$
$$= 5.65^3$$

We krijgen den indruk, dat ook nu het enten zonder invloed is gebleven, hoewel het soortelijk gewicht toch min of meer afwijkt van $d_{4^0}^{30^0} = 5.68$.

Dat ook bij dit preparaat de densiteit veranderen kan door het te verhitten, bleek uit de volgende proef.

Preparaat VII A verhitte men in een Pyrex-buis gedurende 7 uren op 185° C., en koelde het product daarna snel af door het uit te schudden in een in koud water gekoelde platina-schaal (Prep. VII B).

$$\text{VII B:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.49^5$$
$$= 5.51^4$$

Het deel met de densiteit 5.51^4 bleek na 10 uren verhitten op 90° C. (Preparaat VII C) niet veranderd te zijn.

$$\text{VII C:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.51^2$$

Het andere deel van Preparaat VIIB ($d_{4^0}^{30^0} = 5.49^5$) schudden we door een zeef (400 mazen per cm.^{2}), waarbij

± 20 gram van het zout op de zeef bleef liggen (Prep. VII D).

De dichtheid hiervan was:

$$\text{VII D:} \quad d_{4^0}^{30^0} = 5.48^1.$$

Ook aan dit preparaat bleek ons dus, dat het grofste deel de laagste densiteit bezit. Deze feiten zijn dus geheel in overeenstemming met die, welke wij reeds constateerden aan de Preparaten V C en V D.

Teneinde het getallenmateriaal uit dit Hoofdstuk meer overzichtelijk te doen zijn, vatten wij het samen in Tabel X.

TABEL X.

Zilveriodide met Dichtheden beneden $d_{4^\circ}^{30^\circ} = 5.68$.

Preparaat No.	Voorgeschiedenis of andere bijzonderheden van het preparaat.	Pyknometer-vloeistof	$d_{4^\circ}^{30^\circ}$
III D	Na precipitatie 16 dagen staan onder de moederloog. Daarna uitwasschen van de moederloog.	water	5.6[9] 5.7[0]
III E	ontstaat door drogen van Preparaat III D gedurende 4 uren op 110° C. gevolgd door 3 uren op 120° C.	toluol	5.56[4] 5.57[0]
III F	ontstaat uit III E door 6 uren te verhitten op 115° C.	toluol	5.54[2] 5.54[4]
III G	ontstaat uit III F door gedurende 12 uren bij 95° C. met water te verwarmen, gevolgd door $5^1/_2$ uur drogen op 120° C.	toluol	5.53[2] 5.53[7]
III H	III G gedurende 6 uren op 115° C. verhitten en daarna langzaam afkoelen.	toluol	5.52[5] 5.52[8]
III K	ontstaat na smelten van Preparaat III H.	toluol	5.67[9] 5.68[3]
IV A	na precipitatie en spoedig uitwasschen van de moederloog.	water	5.6[6] 5.6[9]
IV B	Preparaat IV A gedurende 15 uren drogen in een waterdroogstoof bij 100° C., gevolgd door $3^1/_2$ uur verhitten bij 170° C. en daarna snel afkoelen.	toluol	5.51[4] 5.49[5]
IV C	Preparaat IV B 4 uur drogen bij 175° C. en snel afkoelen.	toluol	5.50[2] 5.50[9]
IV D	IV C gedurende $5^1/_2$ uur verhitten op 120° C.	toluol	5.50[6] 5.51[6]
IV E	ontstaat uit IV D door dit gedurende $2^1/_2$ uur te verhitten op 175° C. en daarna een nacht laten staan bij kamertemperatuur.	toluol	5.57[4] 5.57[4]
IV F	IV E na 4 uur verhitten op 180° C.	toluol	5.55[8] 5.56[1]
IV G	IV F gedurende 19 uren in een waterdroogstof op 100° C. verhitten met een oplossing van $CaCl_2$ in water. Daarna $4^1/_2$ uur drogen op 110° C.	toluol	5.55[5] 5.55[9]
IV G	na verwarmen van het preparaat tot aan het overgangspunt.	paraffine-olie	$d_{4^\circ}^{145^\circ.8} = 5.56^3$ $= 5.56^2$
IV H	het vorige preparaat na $4^1/_2$ uur verhitten op 160° C.	paraffine-olie	$d_{4^\circ}^{145^\circ.8} = 5.88^8$ $= 5.88^7$
IV K	het vorige preparaat na nogmaals 7 uur verhitten op 165° C.	paraffine-olie	$d_{4^\circ}^{145^\circ.8} = 5.88^2$ $= 5.89^0$
IV G	een deel van het preparaat, waaruit IV H en IV K zijn ontstaan.	toluol	$d_{4^\circ}^{30^\circ} = 5.56^3$
IV G	een ander deel van hetzelfde preparaat, maar nu in een mortier tot een zeer fijn poeder gewreven.	toluol	5.68[4]
V A	na precipitatie en spoedig uitwasschen van de moederloog. Vóór de precipitatie een weinig van Preparaat IV met een lage dichtheid in het reactievat gebracht.	water	5.6[8] 5.7[1]
V B	na 10 uur drogen van Preparaat V A bij 95° C., gevolgd door 6 uur drogen bij 120° C.	toluol	5.59[2] 5.60[1]
V B	na nogmaals grondig mengen, zoodat grof en fijn goed verdeeld was.	toluol	5.59[3] 5.59[4]
V C	het fijne deel van Preparaat V B, dat door een zeef met 2500 mazen per cm^2 heen viel.	toluol	5.62[2]
V D	het grofste deel van Preparaat V B. Dit deel bleef op een zeef met 100 mazen per cm^2 liggen.	toluol	5.57[4]
V C	het fijne deel van Preparaat V B na 1 maal poederen.	toluol	5.65[4]
V D	het grove deel van Preparaat V B na 1 maal poederen.	toluol	5.65[4]
V C	het fijne deel van Preparaat V B na 2 maal poederen.	toluol	5.65[0]
V D	het grove deel van Preparaat V B na 2 maal poederen.	toluol	5.65[4]
V C	na smelten van het 2 maal gepoederde preparaat.	toluol	5.68[0]
V D	na smelten van het 2 maal gepoederde preparaat.	toluol	5.68[9]
V B	het deel van het Preparaat V B, waarvan de deelen V C en V D door zeven waren gescheiden.	toluol	5.57[2]
V B	het vorige preparaat, nadat het gedurende 30 minuten onder een druk van 1250 atmosferen was gehouden.	toluol	5.59[5]
VII A	bij precipitatie enten met het preparaat, dat onder druk is geweest. Direct uitwasschen van de moederloog en daarna gedurende 15 uren drogen bij 100° C.	toluol	5.65[2] 5.65[3]
VII B	Preparaat VII A gedurende 7 uren verhitten op 185° C. en daarna snel afkoelen door uitschudden in een platina schaal.	toluol	5.49[5] 5.51[4]
VII C	het deel van Preparaat VII B met de dichtheid 5.51[4] na 10 uren verhitten op 90° C.	toluol	5.51[2]
VII D	het deel van Preparaat VII B met de dichtheid 5.49[5] na schudden door een zeef met 400 mazen per cm^2. Het deel, dat op de zeef bleef liggen, gebruikten we voor de densiteitsbepaling.	toluol	5.48[1]

ELFDE HOOFDSTUK.

RÖNTGENOGRAFISCHE ONDERZOEKINGEN AAN ZILVERIODIDE.

Het onderzoek van onze preparaten met röntgenstralen werd verricht met een tweeledig doel:

1°. Na te gaan of een preparaat met een dichtheid, afwijkende van 5.68, een röntgenbeeld geeft, dat verschillen vertoont met dat van physisch-zuiver α-AgI.

Een beslissing tusschen de reeds opgeworpen twee mogelijkheden: vacuolen of modificatie zou langs dezen weg verkregen kunnen worden.

2°. Langs röntgenografischen weg te bewijzen, dat een preparaat, waarvan wij in den gang van ons onderzoek op bepaalde gronden aannamen, dat het physisch-zuiver was, ook werkelijk aan dezen eisch voldoet.

A. *Gegevens uit de Literatuur.*

Het onderzoek wordt ons gemakkelijker gemaakt, doordat in de literatuur reeds verschillende onderzoekers mededeeling hebben gedaan omtrent de structuur van zilveriodide.

V. v. ZEPHAROVICH [1]) geeft een uitvoerige beschrijving van door hem onderzochte kristallen van zilveriodide. Hij besluit tot de hexagonale structuur en verricht metingen om de assenverhouding a : c vast te stellen.

F. RINNE [2]) deelt ook iets omtrent den kristalvorm en de assenverhouding mee.

MARSH en RHYMES [3]) vonden, dat zilveriodide met CsI, RbI KI enz. dubbelzouten vormt van het algemeene type MI.2AgI.

---

[1]) Z. Kryst. **4**, 119 (1880).
[2]) Z. physik. Chem. **16**, 531 (1895).
[3]) J. Chem. Soc. London **103**, 781 (1913).

Deze zouten kunnen worden omgekristalliseerd uit aceton, en nemen twee moleculen van dit oplosmiddel op.

Het dubbelzout met LiI blijkt zeer geschikt te zijn om gekristalliseerd zilveriodide te bereiden. Uit de oplossing van LiI.AgI in aceton kristalliseert na enkele dagen staan aan de lucht zilveriodide. "The crystals are of the hexagonal form and transparent, and there seems to be no difficulty in obtaining crystals in this way of any desired size."

Een korte beschrijving van een röntgenografische structuurbepaling vinden we bij R. B. WILSEY [1]).

Hij onderzocht de drie zilverhalogeniden en maakt ze uit $AgNO_3$ en de bijbehoorende kaliumzouten. "This gives a flocculent precipitate in which the crystal particles are too small to be recognized as crystals under the microscope." Van deze preparaten deelt de schrijver mede: "Silveriodide gave the diffraction pattern of the diamond lattice, in which the side of the elementary cube was 6.53 Å".

Deze structuur is dus niet in overeenstemming met de door de reeds bovengenoemde auteurs geconstateerde hexagonale. Enkele regels verder schrijft WILSEY over het iodide, zooals het in photografische emulsies voorkomt: "Silveriodide gives evidence of forming hexagonal crystals: these forms have not yet been studied by the X-ray method".

W. P. DAVEY [2]) stelt eveneens een onderzoek in naar de krystalstructuur van de zilverhalogeniden. Hij komt tot dezelfde conclusie als WILSEY: "Silveriodide is a diamond cube of ions of side 6.53 Å..... These structures are in agreement with those reported by WILSEY and the dimensions agree with his to within one per cent".

We constateeren hier dus het feit, dat men krystallografisch tot hexagonale structuur besluit voor AgI, terwijl röntgenografisch verkregen resultaten op een regulaire structuur wijzen.

---

[1]) Phil. Mag. 42, 262 (1921).
[2]) Phys. Rev. 19, 248 (1922).

Natuurlijk zouden deze schijnbare tegenstrijdigheden verklaard kunnen worden, door te wijzen op het feit, dat zilveriodide boven het overgangspunt regulaire structuur bezit.

Dat voor bepaalde preparaten van AgI ook röntgenografisch wel de hexagonale vorm wordt gevonden, blijkt ons uit onderzoekingen van AMINOFF en van WILSEY.

AMINOFF [1]) maakte allereerst een Lauediagram van zilveriodide. Het preparaat werd verkregen door kunstmatig gemaakte kristallen te splijten evenwijdig met 0001.

Het verkregen interferentiebeeld vertoont een zestallige symmetrie-as en 6 symmetrie-vlakken loodrecht op de plaat.

Op grond van deze foto concludeert AMINOFF tot de volgende symmetrie-groepen.

dihexagonaal - bipyramidaal
,, - pyramidaal
hexagonaal - trapezoëdrisch
ditrigonaal - bipyramidaal.

Gewoonlijk geeft men op, dat AgI behoort tot de dihexagonaal-pyramidale klasse.

Vervolgens ging AMINOFF over tot het maken van een foto van kristalpoeder met behulp van monochromatische straling.

Ook de plaats en intensiteit van de lijnen, die op de aldus verkregen foto's voorkomen, laten zich volkomen rijmen met de reeds gevonden hexagonale structuur.

Uit enkele tabellen blijkt ons, dat er veel overeenkomst bestaat tusschen een bepaalde regulaire- en deze hexagonale structuur:

„Wie aus der Tabelle hervorgeht, zeigen die aus der Aufnahme von kubischer Struktur berechneten Sinusquadrate ungefähr gleich gute Uebereinstimmung mit den beobachteten wie die Sinusquadrate, die aus der hexagonalen Struktur berechnet werden. Ausser den Linien, welche die Diamantstruktur abgibt, sind indessen auf den Filmen weitere 4 Linien gemessen, die nicht aus Diamant-struktur abgeleitet

---

[1]) Geologische Föreningens i Stockholm, Förhandlingar 44, 444 (1922).

werden können, ... Die drei erstgenannten Linien sind sämtlich sehr schwach".

Besluit AMINOFF voor den vorm, stabiel beneden het overgangspunt, tot de hexagonale structuur, de vorm, stabiel boven dat punt blijkt de regulaire structuur te bezitten, zij het ook een zeer ingewikkelde.

In een latere publicatie breidt WILSEY [1]) zijn vroeger medegedeelde resultaten uit.

Hij is het volkomen met AMINOFF eens, dat de regulaire en hexagonale structuur met een groot aantal lijnen, wat plaats en intensiteit betreft, overeenkomen, maar "each has lines not possessed by the other, the hexagonal structure having much the greater number of lines characteristic of its own arrangement.Therefore the powdered crystal method should be able to distinguish between the two structures, provided satisfactory photographs can be obtained."

Evenals bij zijn vroegere experimenten onderzocht WILSEY preparaten, verkregen door precipitatie van $AgNO_3$- oplossing met KI-oplossing.

Hoewel onder volkomen dezelfde omstandigheden belicht, vertoonden de photo's van verschillende preparaten toch zeer sterke onderlinge afwijkingen.

"A few samples, including the one originally reported, showed only the lines of the diamond cubic structure, which includes two lines which cannot be accounted for by the hexagonal structure. The other samples varied from those showing one or two faint lines characteristic of the hexagonal structure to samples giving as many as ten such lines in addition to the seven lines common to both structures.

All the photographs showing predominantly hexagonal structures contained one line, which was most accurately accounted for by the cubic structure, differing from the nearest theoretical hexagonal line by an amount greater than experimental error. The conclusion is that both crystal forms

---

[1]) Phil. Mag. 46, 487 (1923).

exist, most of the samples showing a mixture of the two in which the hexagonal form predominates."

Verderop deelt WILSEY mede, dat elk der onderzochte preparaten den regulairen vorm bevatte; "in a few cases none but the cubic structure was evident; in some, one or two faint lines were present which belonged only to the hexagonal form; while in most of the samples the hexagonal form predominated."

Voor ons zeer belangrijk is de volgende uitlating:

"No systematic study was made of the conditions governing the production of one crystal form or the other; the first sample showing the cubic form was prepared by precipitation; the other cubic crystals were produced by fusion of the salt and quenching in cold water; as a rule the predominantly hexagonal form was produced by every method tried, whether precipitation or the quenching or slow cooling of a fused sample."

Een mededeeling, handelende over de afwijkende opgaven van de kristalstructuur van AgI, verscheen van ERNST COHEN en MOESVELD. [1])

De auteurs wijzen erop, dat WILSEY zijn onderzoekingen heeft uitgevoerd met mengsels van metastabiel kubisch- en stabiel hexagonaal-iodide. COHEN en MOESVELD doelen op den vorm, stabiel boven het overgangspunt en dien, welke stabiel is beneden deze temperatuur.

Hoewel er geen gronden zijn, waarop men kan ontkennen, dat in de preparaten van WILSEY ook de kubische (β) vorm in grooter of kleiner percentage aanwezig is geweest [2]), moeten we er toch op wijzen, dat de regulaire vorm, waarover WILSEY in zijn publicatie spreekt, niet identiek kan zijn met den door COHEN en MOESVELD bedoelden β-vorm.

Wat is nl. het geval?

---

[1]) Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam **32**, 957 (1923).

[2]) Op de foto's van WILSEY komen geen lijnen voor, die overeenstemmen met de structuur van dezen vorm. Toch kan deze vorm wel in een zoodanig percentage aanwezig geweest zijn, dat hij zich niet op de foto manifesteert.

WILSEY geeft in zijn publicatie zoowel de constanten voor den door hem gevonden hexagonalen-, als regulairen vorm op. Uit deze gegevens kunnen we de dichtheid van den zuiveren regulairen vorm berekenen bij de temperatuur, waarbij het onderzoek met röntgenstralen plaats vond (dat is dus ± 120 graden beneden het overgangspunt). De densiteit voor den regulairen vorm van WILSEY zou, berekend uit zijn gegevens, bij kamertemperatuur 5.64 zijn. Zelf vonden wij langs pyknometrischen weg voor den regulairen vorm bij het overgangspunt $d_{40}^{145^0.8} = 6.01$.

Het is nu zeer de vraag, of, ondersteld dat de door WILSEY gevonden regulaire vorm dezelfde is, als die, welke uit den hexagonalen bij 146° ontstaat, een zoo groote verandering in dichtheid mogelijk is.

Berekenen we met behulp van den uitzettingscoëfficiënt van den β-vorm uit RODWELL's [1]) cijfers voor 200°, 300°, 400° en 500° C., hoe groot de verandering der dichtheid van den β-vorm over een traject van 120° is, dan is het resultaat:

$d^{145^0} = 6.01.$

$d^{25^0} = \pm 5.9.$

Met bepalingen, door H. L. BREDÉE uitgevoerd, komt dit goed overeen.

Uit deze globale berekeningen moet men tot de conclusie komen, dat de regulaire vorm, door WILSEY bij gewone temperatuur gevonden, niet identiek kan zijn met den regulairen vorm, stabiel boven het overgangspunt. Bovendien deelt AMINOFF mede, dat de regulaire vorm, stabiel boven het overgangspunt (β-vorm) een zeer ingewikkelde structuur bezit.

„Die Berechnung der DEBYE-Films gibt also als Resultat dass AgI über ± 146° C. (bei circa 190°) reguläre Struktur besitzt. Diese Struktur stimmt mit keinem zuvor bekannten regulären Strukturtyp (raumzentriert, flächenzentriert, Zinkblende-Typ etc.) überein.

---

[1]) Trans. Roy. Soc. London (3), **173**, 1125 (1883).

Der Elementarkubus muss mindesten 10 Moleküle AgI enthalten."

Dit stemt dus ook niet met de door WILSEY bepaalde structuur overeen, daar hij voor het regulaire AgI vaststelde, dat het zinkblende-structuur bezit.

Hoe deze afwijkingen verklaard moeten worden, is zonder meer niet duidelijk. Misschien moeten we zoeken in de richting van een derde modificatie, tenzij blijkt, dat een van de genoemde onderzoekingen onvolledig of onjuist is.

Ook EWALD [1]) stelt zich op het standpunt, dat op grond van röntgenografische onderzoekingen drie kristalstructuren voor AgI aangenomen moeten worden. Hij zegt: „AgI, polymorph, unterhalb 146° dimorph, (1) hexagonal, B_4-Typ,a = 4.59; c = 7.53 (Jodyrit); (2) Kubisch, B_3-Typ, Aw = 6.49; oberhalb 146° kubisch, komplizierte Struktur."

Er zij medegedeeld, dat EWALD slechts de gegevens uit de literatuur bestudeerde en daaruit opgeeft, wat hem als het beste ervan voorkomt.

De laatste mededeeling betreffende de structuur van zilveriodide verscheen van T. BARTH en G. LUNDE [2]).

Zij vinden, dat AgI behoort tot het ZnS-type met a = 6.493 Å.

Hiermede is dus het aantal strijders voor regulair zilveriodide weer vermeerderd en we worden daardoor nog sterker overtuigd van de noodzakelijkheid van een speciaal onderzoek, dat zou moeten uitmaken, welke stabiliteitsgrenzen dit regulaire zilveriodide bezit.

B. *Eigen Röntgenopnamen.*

Na dit inleidende literatuuroverzicht gaan we er toe over te beschrijven, hoe wij poogden het onder 1° gestelde doel te bereiken.

---

[1]) P. P. EWALD en C. HERMANN, Strukturbericht 1913-1926, Z. Kryst. (Geciteerd naar een drukproef).

[2]) Norsk Geologisk Tidskrift. 8, 281 (1925).

In de eerste plaats maakten wij een foto van een preparaat zilveriodide, waarvan wij, op grond van de densiteit, aannamen, dat het bestond uit chemisch- en physisch-zuiver α-AgI.

Dit preparaat zou een foto moeten leveren, waarvan die van een preparaat met andere eigenschappen (in casu: lagere densiteit) zou moeten afwijken.

Deze redeneering gaat natuurlijk alleen door voor het geval, dat de lagere dichtheid wordt veroorzaakt door een andere modificatie en deze in voldoende hoeveelheid aanwezig is.

Bij het opnemen van onze röntgenogrammen maakten wij gebruik van CuKα-stralen.

Wij raakten de CuKβ-stralen kwijt door een nikkel plaatje van 0.01 m.m. dikte op het buiten de camera uitstekende einde van het looddiaphragma aan te brengen. Het preparaat bevond zich in een glazen buisje, welks wanddikte 0.01 mm. bedroeg. Dit buisje werd in de camera gecentreerd.

Daar wij onze preparaten niet poederden, zouden er op de DEBYE-SCHERRER-lijnen stippen ontstaan. Door nu het glazen buisje met het preparaat regelmatig rond te draaien, was de kans op het ontstaan van stippen veel geringer.

Gewoonlijk bleek een expositieduur van 10 uren voldoende, wanneer er een stroom van $\pm$ 12 m. Amp. door de buis ging.

De totale dikte van het preparaat zilveriodide was 1.5 mm., terwijl de straal van de film in de camera 2.73 cm. bedroeg.

Wij poederden onze preparaten niet, daar de mogelijkheid bestond, dat door deze bewerking een verandering van modificatie zou optreden. Reeds bij Prep. IV G (pag. 94) bleek ons, dat door poederen de densiteit van bepaalde preparaten zilveriodide belangrijk veranderen kan, terwijl A. SCHLEEDE en H. GANTZCKOW [1]) bemerkten, dat door poederen Zinkblende omgezet wordt in Wurtziet (juist om deze beide structuren gaat het ook bij AgI).

Nadat wij een röntgenfoto van zilveriodide met $d_{4^\circ}^{30^\circ}$ =

---

[1]) Z. Phys. **15**, 184 (1923).

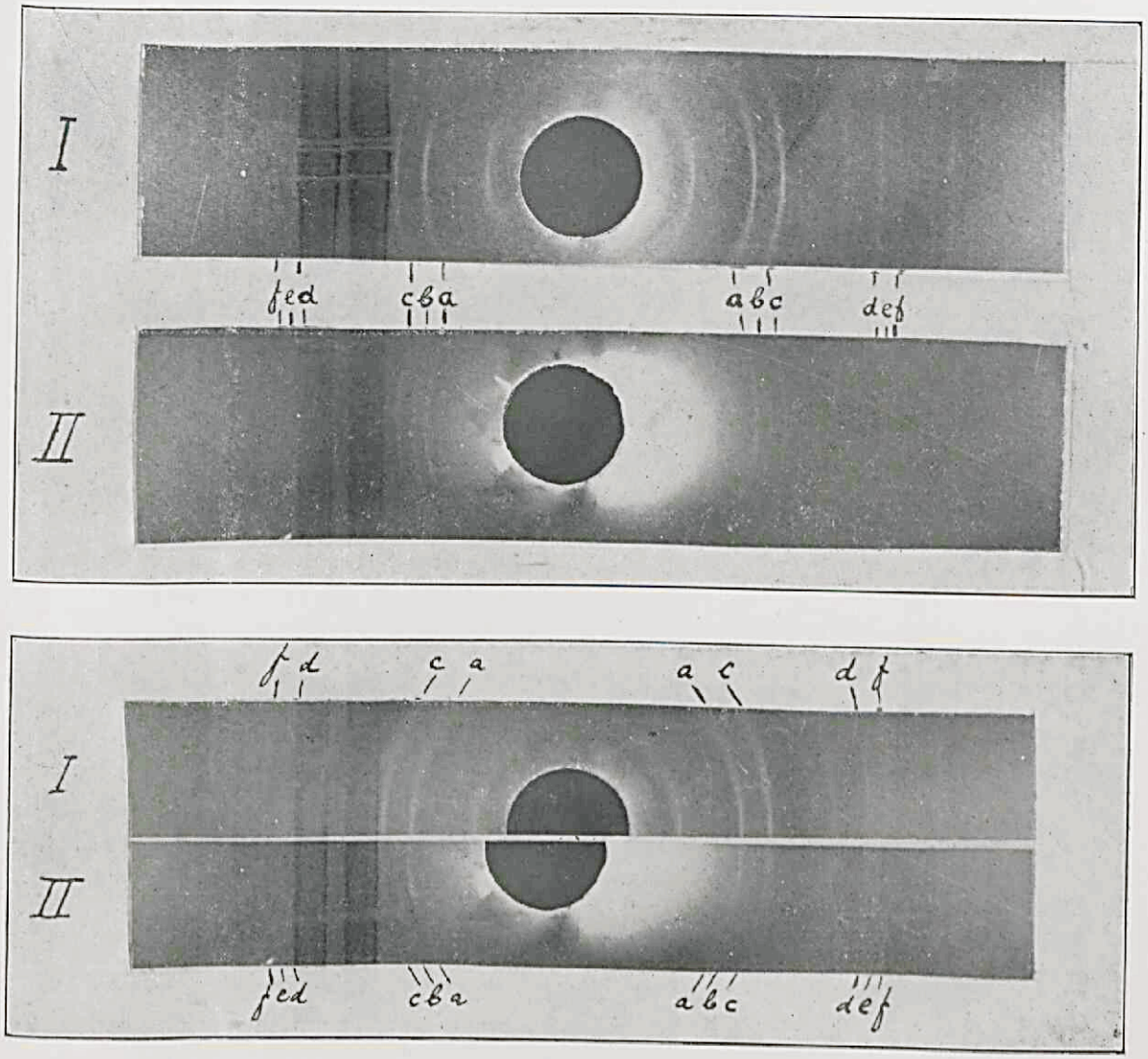

Fig. 7.

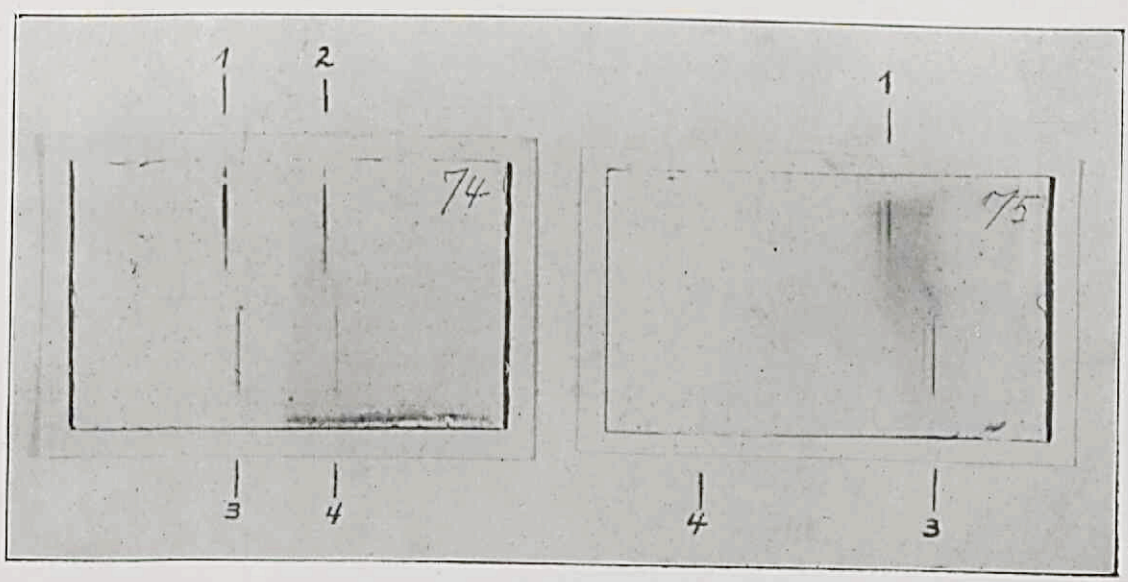

Fig. 9.

5.68[3] hadden opgenomen, brachten wij in het dunwandige glazen buisje het Preparaat VIII A, $d_{40}^{300} = 5.49$.

We gebruikten, om de dikte van het preparaat niet te veranderen, hetzelfde glazen buisje, dat ook bij de vorige opname had dienst gedaan.

Door spoelen met sterke KCN-oplossing zorgden wij ervoor, dat alle kernen van het oude preparaat uit het buisje werden verwijderd. Stabilisatie door enting met een andere modificatie was daardoor uitgesloten.

De beide aldus verkregen foto's vindt men in Fig. 7 gereproduceerd. No. I is die van het iodide met $d_{40}^{300} = 5.68^3$, No. II die van het iodide met $d_{40}^{300} = 5.49$.

Onder deze beide vindt men van elke foto een helft, om ze gemakkelijk onderling te kunnen vergelijken. Ook hier stelt de bovenste helft het iodide met de grootere densiteit voor. De lijnen, waar het op aankomt, zijn aangegeven als *a, b, c, d, e* en *f*.

Zooals men ziet, vertoont de foto II tusschen de lijnen *a* en *c* nog een lijn b en bovendien tusschen *d* en *f* nog een lijn *e*, die beide niet voorkomen op foto I. [1]).

Bij het opnemen van een foto van zilveriodide met een densiteit $d_{40}^{300} = 5.62$ kwamen deze lijnen *b* en *e* eveneens te voorschijn, evenwel met een kleinere intensiteit.

We trachtten nu na te gaan in hoeverre de verkregen foto's in overeenstemming waren met de feiten, zooals WILSEY en anderen ze mededeelen.

Daartoe berekenden wij, met de door EWALD voor het „Strukturbericht" als beste uitgekozen parameters, zoowel voor de hexagonale, als voor de regulaire structuur de plaatsen en intensiteiten der lijnen.

---

[1]) Vrijwel hetzelfde kan men zeer duidelijk gereproduceerd vinden in Zeitschrift für Physik **15**, 187 (1923) voor het overeenkomstige geval van Zinkblende en Wurtziet.

In Fig. 8 zijn deze weergegeven op de schaal, waarop de door ons opgenomen foto gereproduceerd werd (de ware grootte).

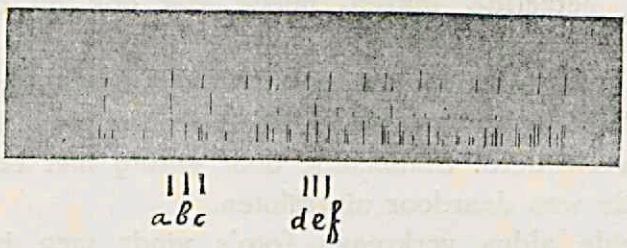

Fig. 8.

Bovenaan teekenden wij de lijnen, zooals ze moeten zijn, ondersteld, dat het zilveriodide regulaire structuur bezit; daarna volgen de lijnen van het iodide met $d_{4^0}^{30^0} = 5.68^3$ en ten slotte die voor het iodide, ondersteld, dat het hexagonale structuur bezit.

De afstanden tusschen de lijnen zijn ongeveer even groot, als ze in werkelijkheid op de foto I (Fig. 7) voorkomen, terwijl de lengte van de lijnen de intensiteit ervan aangeeft.

Het heeft geen zin de lengte van de lijnen precies evenredig aan de intensiteiten te doen zijn, daar in de eerste plaats het schatten van intensiteiten op een foto zeer moeilijk is; bovendien behoeven slechts de intensiteiten van naburige lijnen vergeleken te worden, indien men, zooals algemeen gebruikelijk en hier ook niet goed anders mogelijk is, bij de berekening slechts de structuur- en de vlakkenaantal-factoren in rekening brengt.

We verdeelden de afgelezen lijnen, evenals de berekende volgens hunne intensiteiten in 5 groepen en gaven elke groep met een lijn van bepaalde lengte aan.

Zooals men nu uit Fig. 8 kan zien, hebben de regulaire en de hexagonale structuur veel lijnen gemeen. Toch krijgt men den indruk, dat de structuur van het iodide met $d_{4^0}^{30^0} = 5.68^3$ het beste overeenkomt met de regulaire structuur, zooals o.a. WILSEY die aangeeft.

Daarentegen vertoont de foto van het Preparaat VIII met $d_{4^0}^{30^0} = 5.49$ twee lijnen, die stellig tot de hexagonale structuur behooren, nl. de lijnen *b* en e.

Op de origineele foto II zijn deze twee lijnen zonder twijfel aanwezig, terwijl wij er niet in slaagden ze op foto I waar te nemen.

Nu zal het uit Fig. 8 duidelijk zijn, dat verschillende lijnen, vooral bij de hexagonale structuur, zeer dicht bij elkander staan, waardoor ze op de foto ineenvloeien en zich als vrij breede en slecht begrensde lijnen afteekenen. Wij willen daarom inzake de structuur van onze preparaten geen definitieve uitspraak doen, doch slechts aangeven, wat wij op grond van onze DEBYE-SCHERRER foto's het meest waarschijnlijk achten.

1°. Wij meenen, dat het iodide, dat wij tot nu toe beschreven als α-AgI de regulaire structuur bezit.

2°. Het iodide met lage densiteit bevat ook AgI met de hexagonale structuur.

Daar het uit de foto's niet mogelijk is definitief de structuur vast te stellen, is het ook zeker niet mogelijk met behulp van onze foto's nauwkeurig de dichtheid van zilveriodide te berekenen.

Ook Dr. VAN ARKEL te Eindhoven, die zoo vriendelijk was voor ons een opname te maken van een preparaat met $d_{4^0}^{30^0} = 5.68^3$ stuitte op moeilijkheden. Aan de hand van zijn foto, aannemende, dat het gebruikte zilveriodide de hexagonale structuur bezit, stelde hij vast, dat de densiteit was:

$$d = 5.59 \pm 0.03.$$

Wil men aannemen, dat deze dichtheid de juiste is, dan moeten wij concludeeren, dat de pyknometrisch gevonden waarde (5.68^3) zooveel te groot is, doordat het zilveriodide verontreinigd is met een stof, die de densiteit verhoogt.

Op grond van moeilijkheden met andere stoffen ondervonden, werd de mogelijkheid van hydrolyse onder het oog gezien. Het zilveriodide zou dan Ag_2O of Ag moeten bevatten.

Rekent men nu na, hoeveel Ag_2O resp. Ag aanwezig moet zijn om de dichtheid te verhoogen van 5.59 tot 5.68, dan blijkt dat daartoe noodig is 4.7 % Ag_2O of 1.8 % Ag.

Door het zilvergehalte van ons iodide te bepalen, stelden wij vast, dat de oplossing niet in deze richting gezocht moet worden.

C. *Opnamen met behulp van de spectrografische Methode.* [1])

Mocht het ons niet gelukken met de poedermethode nauwkeurige bepalingen van de densiteit van zilveriodide uit te voeren, meer heil verwachtten we van de spectrografische methode.

Professor RUTTEN stelde een goed exemplaar van een zilveriodide kristal van bijna 1 cm. afmeting zeer welwillend tot mijn beschikking, waarvoor ik hem ook te dezer plaatse nogmaals hartelijk dank.

Met kleefwas bevestigden wij dit hexagonaal uitziende kristal op de tafel van onzen goniometer en op dezelfde wijze brachten wij daarop ook een gipskristal aan, zoodanig, dat het laatste zich onder het eerste bevond.

Het 001 vlak van het AgI-kristal en het splijtvlak van het gipskristal lagen in een vlak, dat de as van den goniometer bevatte.

De looden spleet, waardoor de röntgenstralen vielen, bevond zich op ongeveer 28 cm. van de as van den goniometer. De fotografische plaat (afmeting $5\frac{1}{2} \times 3$ cm.) plaatsten wij in een lichtdicht, koperen kastje, waarvan aan den voorkant de wand vervangen was door zwart papier.

Ook de afstand van de fotografische plaat tot de as van de camera bedroeg ongeveer 28 cm.

Een mechanische inrichting zorgde voor de bij deze methode noodzakelijke schommeling van de goniometertafel. Zooals

---

[1]) Een meer op bijzonderheden ingaande beschrijving van deze methode zal elders gepubliceerd worden.

bekend is, krijgt men dan ook bij niet ideale kristallen toch door focusseering [1]) zeer fijne lijnen op de plaat.

Fig. 9 geeft van de beide verkregen plaatjes een reproductie. Op onze foto zien wij boven elkaar lijnen van het gipskristal en van het AgI-kristal.

Op plaatje 74 is met 1 aangegeven de CuKα_1- en α_2-lijn; met 2 de CuKβ-lijn, alle voor AgI; met 3 en 4 zijn de overeenkomstige lijnen voor gips aangegeven. Al deze lijnen zijn van de tweede orde.

Op plaatje 75 stelt 1 de CuKα_1- en α_2-lijn van de 6e orde voor AgI voor; 3 de overeenkomstige lijnen van de 6e orde voor gips, 4 de β-lijn van de 7e orde.

Wij merken op, dat op de reproductie de lijn 4, die op het origineel wel aanwezig is, niet teruggevonden wordt. Met een streepje geven wij de plaats ervan ten naaste bij aan.

Men ziet, dat wij hier niet, zooals bij de DEBYE-SCHERRER-opnamen, de β-straling wegfiltreerden.

Wij kozen de 2de en 6de orde bij het AgI, omdat deze beide volgens de berekening voor de hexagonale structuur vrij sterk zouden moeten zijn, terwijl de andere orden òf niet aanwezig waren, òf een te kleine intensiteit hadden.

Nadat de opnamen 74 en 75 gereed waren gekomen, gingen we tot het opmeten van de afstanden der lijnen over.

Daarbij deed zich de moeilijkheid voor, dat de lijnen van het iodide zich niet *tusschen* de ijklijnen van het gips bevonden, maar *erboven*.

Oorspronkelijk hoopten wij, dat in de richting der lijnen de slede-beweging van den voor deze opmeting gebruikten z.g. „kleinen comparator volgens ABBE" van ZEISS voldoende nauwkeurig zou zijn. Dit bleek ons niet het geval te wezen, zoodat wij gedwongen waren op een of andere wijze op het plaatje een rechte lijn aan te brengen, zooveel mogelijk evenwijdig aan de lijnen, die wij wenschten op te meten. Alle aflezingen kunnen dan betrokken worden op deze rechte lijn,

---

[1]) Zie o.a. DE BROGLIE, Compt. rend. **157**, 924 en 1413 (1913); **158**, 177 (1914).

zoodat men onafhankelijk is van de slede-beweging van den comparator.

Eerst beproefden wij of een snede met een Gillette-mesje langs een glazen liniaal in de gelatine-laag van het plaatje aangebracht, voldeed. Bracht men twee dergelijke sneden aan, dan bleek de onderlinge afstand op verschillende plaatsen gemeten, niet binnen de grenzen van de nauwkeurigheid der opmeting geleidelijk te veranderen, zoodat wij deze methode moesten verwerpen.

Evenmin bleek te voldoen een op het plaatje aangebrachte strak gespannen cocondraad; noch wanneer deze zich in onbewerkten staat bevond, noch wanneer hij voor physisch gebruik geprepareerd was.

Tenslotte gelukte het ons met den gewenschten graad van nauwkeurigheid ons doel te bereiken door op een zeer dun uitgetrokken glasdraad in te stellen, die met twee druppels piceïne zoo goed mogelijk evenwijdig aan de lijnen op het plaatje bevestigd was.

Bij de opmeting van de lijnen bleek, dat bij de duidelijke lijnen een instelling nauwkeurig op 10-15 micron mogelijk was, terwijl bij de minder goede lijnen grootere afwijkingen voorkwamen.

Wij geven nu de uitkomsten van de resultaten der opmetingen voor plaatje 74 weer, terwijl we als voorbeeld de berekening van dit plaatje uitvoerig laten volgen.

Steeds verrichtten wij 14 metingen aan het boveneinde van een lijn en eveneens 14 aan het benedenste deel ervan.

De plaats van deze opmetingen gaven wij op het plaatje aan met een zeer fijn inktstipje, zoodat ook de afstand tusschen deze stipjes in de richting van de lijnen kon worden vastgesteld. Bij de eigenlijke metingen bepaalden wij allereerst de plaats van den glasdraad, voerden daarna de metingen voor de α_2, α_1 en β-lijnen uit en controleerden vervolgens of voor den glasdraad de oorspronkelijk vastgestelde plaats werd teruggevonden.

Aflezing in m.m.	Draad	α_2	α_1	β	Draad	Plaats v. d. aflezing	
	30.427	40.863	41.179	52.437[5]	30.426	24.8	AgI
grootste afwijking	14	11	5	19	17		
	30.453	40.882	41.131	52.403	30.450	30.0	
grootste afwijking	14	13	21	13	18		
	30.619	42.357	42.600	53.717	30.616	39.5	Gips
grootste afwijking	14	18	16	13	11		
	30.613	42.260	42.530	53.703	30.622	44.1	
grootste afwijking	13	18	14	12	5		

Afstand van den draad tot aan het midden van het plaatje 17.5 mm.

De afstanden van de verschillende lijnen tot den draad bedragen:

Plaats v. d. aflezing	α_2	α_1	β		Draad
24.8	10.436[5]	10.752[5]	22.011	AgI	0
30.0	10.370[5]	10.679[5]	21.951[5]		0
39.5	11.739[5]	11.982[5]	23.099[5]	Gips	0
44.1	11.642[5]	11.912[5]	23.085[5]		0

Uit de plaats van de aflezing en de verandering van de verschillen in afstand tusschen elke lijn en den draad kunnen we de helling van den draad t.o.v. de lijnen berekenen.

Uit onze waarnemingen vinden we voor den hoek, dien de draad met de lijnen maakt:

0.0129 radialen.

Berekend kan dus worden, — aannemende, dat het bovenste punt van den draad onveranderd blijft, — hoeveel we den afstand tusschen de lijnen en den draad moeten veranderen, indien we dezen draad evenwijdig aan de lijnen gedraaid denken.

Men vindt dan voor deze gecorrigeerde afstanden van de lijnen tot den draad:

Plaats v. d. aflezing		α_2	α_1	β	Draad
AgI	24.8	— 10.436^5	— 10.752^5	— 22.011	0
	30.0	— 10.437^5	— 10.746^5	— 22.018^5	0
Gips	39.5	— 11.929^5	— 12.172^5	— 23.289^5	0
	44.1	— 11.891^5	— 12.161^5	— 23.334^5	0

gemiddeld — 10.437 — 10.749^5 — 22.015
— 11.910^5 — 12.167 — 23.312

Dit geeft als afstand tot het midden van het plaatje, het getal 17.5 in rekening brengende:

	α_2	α_1	β
AgI	7.063	6.750^5	— 4.515
Gips	5.589^5	5.333	— 5.812

Met behulp van $d = 7.578$ van gips [1]) berekenden wij voor de afwijkingshoeken θ voor de α_1- en β-stralingen 23° 24'.6 en 21° 7'.8.

Noemen we den afstand van het fotografische plaatje tot de as van den goniometer r; maken verder de α_1-respect. β-straling van gips met de normaal op het fotografische plaatje

[1]) Zie o.a. H. MARK: Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Leipzig 1926, pag. 447.

(lijn, die de as van den goniometer verbindt met het midden van het plaatje) hoeken φ_1 en φ_2, dan geldt:

$$\text{tg}\,\varphi_1 = \frac{5.333}{r} \quad \text{en} \quad \text{tg}\,\varphi_2 = \frac{+\ 5.812}{r}$$

terwijl $\varphi_1 + \varphi_2 = 23°24'.6 - 21°7'.8 = 2°16'.8$.

Hieruit volgt:

$$\text{tg}\ 2°16'.8 = \frac{\frac{5.333}{r} + \frac{5.812}{r}}{1 - \frac{5.333}{r} \times \frac{5.812}{r}}$$

Uit deze vierkantsvergelijking berekenen we: $r = 280.03$ mm. Met behulp van deze waarde vinden wij $\text{tg}\,\varphi_3 = \frac{7.063}{r}$ enz. (voor alle 6 lijnen) en daaruit de hoeken φ_3 enz. zelf. Deze hoeken zijn:

1°26'.7	1°22'.9	— 0°55'.4
1°8'.6	1°5'.5	— 1°11'.4

Waar nu de α_1-straling van gips een hoek van 1°5'.5 van de richting naar het midden van het plaatje afwijkt, terwijl haar afwijking van de doorgaande straling 23°24'.6 bedraagt, weten wij dus, dat de richting naar het midden van het plaatje 22°19'.1 van de richting van den doorgaanden straal afwijkt.

Men vindt hieruit de werkelijke afwijkingshoeken θ voor de verschillende stralingen.

Zij zijn:

23°45'.8	23°42'.0	21°23'.7
23°27'.7	23°24'.6	21°7'.7

De laatste regel dient als contrôle. Hij behoorde te luiden:

23°28'.2	23°24'.6	21°7'.8

De afwijking van de α_2-lijn moet daaruit verklaard worden, dat men het midden van deze zwakkere lijn wellicht verkeerd geschat heeft door de onmiddellijke nabijheid van de sterke α_1-lijn.

Dat deze afwijking echter van weinig belang is, blijkt daaruit, dat men met behulp van deze waarde 23°27'.7 voor de netconstante van gips terugberekent: 7.579, terwijl uitgegaan is van 7.578.

Uit de gevonden waarden voor θ vindt men door toepassing van de „Wet van BRAGG":

$$2\ d.\ \sin {}^1/_2\ \theta = K\lambda \text{ met } K = 2$$
$$d = 7.485 \quad 7.486 \quad \text{en } 7.485.$$

Waar de meeste waarde toegekend behoort te worden aan het middelste bedrag (van de sterke α_1-straling), meenen wij als uitkomst te moeten opgeven $d = 7.485^5 \times 10^{-8}$ cm.

Een dergelijke berekening, toegepast op plaatje 75, levert:

$$d = 7.490^5 \times 10^{-8} \text{ cm. en } 7.490^5 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

Deze laatste twee waarden zijn, met het oog op de afwijking van de „Wet van BRAGG" tengevolge van breking der straling, naar behooren grooter, dan het eerste bedrag, gevonden met plaatje 74.

Ook de orde van grootte van het verschil is bevredigend.

Zoo vindt men bv. uit de getallen van HJALMAR [1]) voor CuKα-straling voor de 2de en 6de orde een verschil van 0.4 pro-mille in de waarde van de netconstante, terwijl wij hier een verschil van 0.7 pro-mille constateeren.

We zouden dus, aannemende, dat voor nog hoogere orden geen vermeerdering in c zal gevonden worden voor de c van het AgI als eindwaarde willen kiezen 7.490×10^{-8} cm.

Is het gebruikte kristal werkelijk hexagonaal, dan moet voor de berekening van de dichtheid ook de a bekend zijn.

Wij zochten dus andere vlakken aan het kristal, dan het door ons gebruikte basisvlak.

Ongelukkigerwijze bleek, dat andere vlakken slechts in zeer onvolkomen staat aanwezig waren.

Toch hebben wij nog getracht een vlak 101 af te snijden.

Het mocht ons echter niet gelukken met behulp van dit vlak reflectie te verkrijgen. Een eigen röntgenografische

---

[1]) M. SIEGBAHN. The Spectroscopy of X-Rays, London 1925, pag. 22.

bepaling van de assenverhouding strandde daarom op het niet aanwezig zijn van een goed kristalvlak en op het ontbreken van den tijd om een zoodanig vlak zelf te maken.

Evenwel zijn kristallografische bepalingen verricht van c : a door v. ZEPHAROVICH, [1]) welke geleverd hebben:

$$c : a = 1.63920.$$

Daarentegen geeft WILSEY [2]) blijkbaar de voorkeur aan de waarde 1.633, welke zou gelden, indien de bij de Wurtziet-structuur voorkomende viervlakken met Ag-atomen in de hoekpunten regelmatig waren.

Op grond van de onderlinge afwijkingen bij de bepalingen der tweevlakshoeken, zooals v. ZEPHAROVICH ze opgeeft, komt het ons voor, dat de assenverhouding, door dien onderzoeker meegedeeld, decimalen omvat, welke niet zeker zijn.

Met de beide waarden, hier voor c : a opgegeven en de door ons gevonden *c* vindt men nu voor de dichtheid van AgI:

c : a = 1.63920	c = 7.490	d = 5.720.
c : a = 1.633	c = 7.490	d = 5.677.

Deze laatste waarde past goed bij de door ons pyknometrisch bepaalde, nl. 5.68$_3$.

Indien het door ons voor de spectrografische bepalingen gebruikte kristal Zinkblende-structuur bezat, zou het 001 vlak optreden als 111 vlak.

De parameter van het kubische net zou dan zijn: $a = {}^1/_2\, c. \sqrt{3}$, dus $a = {}^1/_2 \times 7.490 \sqrt{3} \times 10^{-8}$ cm. $= 6.486^5 \times 10^{-8}$ cm.

De dichtheid zou dan eveneens worden d = 5.677, hetgeen trouwens vanzelf spreekt, aangezien men de Zinkblende- en Wurtziet-figuren uit elkander verkrijgt door verschuiving der netvlakken $\perp$ op de drietallige as, elk in het eigen vlak.

Ons oordeel moet dus luiden, dat met groote waarschijnlijkheid onze preparaten met dichtheid 5.68$_3$ physisch-zuiver

---

[1]) Z. Kryst. 4, 119 (1880).

[2]) Phil. Mag. 46, 487 (1923).

zijn, doch dat daarentegen aan de hand van de bepaalde densiteit niet kan worden vastgesteld of de preparaten de regulaire Zinkblende-structuur, dan wel de hexagonale Wurtziet-structuur bezitten.

Hoewel de preparaten met dichtheden beneden $d_{40}^{30^0} = 5.68^3$ duidelijk enkele lijnen vertoonen, die kenmerkend zijn voor de hexagonale structuur, is het toch niet duidelijk, hoe door dit mogelijke verschil in structuur de densiteit zoo sterk verlaagd kan worden

Immers, de hexagonale, zoowel als de regulaire vorm bezitten blijkens onze röntgenografische resultaten een densiteit = 5.677.

We mogen dan ook niet concludeeren, dat ons röntgenografisch onderzoek heeft kunnen vaststellen, dat de verlaging in dichtheid aan een vreemde modificatie moet worden geweten.

De mogelijkheid, dat vacuolen deze afwijkingen veroorzaken, blijft dus open.

---

h. 9890.

STELLINGEN.

I

Op grond van de in de literatuur aanwezige gegevens is het niet gerechtvaardigd bruin arsenicum als afzonderlijke modificatie te beschouwen.

II

Von SZYSZKOWSKI geeft een aannemelijke verklaring voor de verhooging in oplosbaarheid van salicylzuur in benzol door water.

Z. phys. Chem. **131**, 175 (1928).

III

Dat fluoor als F_2'' in oplossing is, wordt door de experimenten van GOSH en DHAR niet voldoende bewezen.

Kolloïd Zeitschrift **44**, 149 (1928).

IV

Het is aan twijfel onderhevig of de toepassing van de toestandsvergelijking op de door VOLMER aangegeven wijze toelaatbaar is.

Z. phys. Chem. **115**, 253 (1925).
119, 46 (1926).

V

BOUVAULT en BLANC e.a. trachtten adipinezure esters te reduceeren tot 1—6 hexaandiol. De oorzaak van de geringe opbrengst moet gezocht worden in het watergehalte van den gebruikten alcohol.

Bull. de Soc. Chim. de France. (3) **31**, 1204 (1904).
Monatsh. **48**, 523 (1927).

VI

Voortdurende vergelijking der in de refractometrie in gebruik zijnde methoden voor de berekening van de moleculaire refractie blijft nog steeds gewenscht.

VII

OBENHAUSER en HENSINGER nemen op onvoldoende gronden het bestaan van een actieven vorm van oxaalzuur aan.

Ber. **61**, 521 (1928).

VIII

Identiteit van de röntgenfoto's van twee preparaten van eenzelfde stof wijst niet met zekerheid op identiteit van de onderzochte preparaten.

SAMENVATTING.

1. Na er op gewezen te hebben, dat de literatuur tal van aanwijzingen bevat, waaruit blijkt, dat men tot dusver bij het bepalen der physisch-chemische constanten van zilveriodide veelal met mengsels van verschillende vormen dier stof in plaats van met zuivere modificaties had gewerkt, hebben wij zilveriodide bereid, dat zoowel chemisch als physisch zuiver was.
2. Beschreven werden de methoden, die ons in staat stelden deze chemisch en physisch zuivere preparaten te bereiden.
3. Bij deze studie bleek, dat geprecipiteerd AgI gewoonlijk bestaat uit een mengsel van modificaties, dat zich niet of slechts langzaam stabiliseert, indien men niet bijzondere voorzorgen neemt.
4. Met behulp van $CaCl_2$-oplossing of door smelten kan men uit een zoodanig mengsel een physisch zuiver preparaat verkrijgen. Heeft de omzetting slechts eenmaal plaats gehad, dan schijnt verder vertraging in stabilisatie uitgesloten.
5. Na bepaling van de overgangstemperatuur tusschen twee der vormen van het iodide ($145^0.80$ C. bij 1 atm. druk) bestudeerden wij volgens verschillende methoden de volumeverandering,. die den bedoelden overgang bij die temperatuur begeleidt.
   In goede overeenstemming leverden zij allen de waarde :
   $0.0094^5 \frac{cc.}{gr.}$
   Gebleken is, dat de tot dusverre daarvoor gevonden waarden onderlinge afwijkingen van eenige honderden procenten vertoonden.
6. Nadat aanwijzingen waren verkregen, dat behalve de beide onder 5 genoemde modificaties ook andere kunnen optreden, werd getracht hieromtrent langs thermochemischen en röntgenografischen weg zekerheid te verkrijgen, hetgeen tot dusverre niet gelukt is.