



Chemisch en fysisch zuivere stoffen, loodoxyde, de betekenis der grensvlakspanning bij pyknometrische bepalingen

<https://hdl.handle.net/1874/312220>

4 Jan. 1928. 1935

CHEMISCH EN PHYSISCH
ZUIVERE STOFFEN - LOODOXYDE
DE BETEKENIS DER GRENSVLAK-
SPANNING BIJ PYKNOMETRISCHE
BEPALINGEN

ht

CHEMISCH EN PHYSISCH ZUIVERE STOFFEN

LOODOXYDE

DE BETEKENIS DER GRENSVLAKSPANNING

BIJ PYKNOMETRISCHE BEPALINGEN

PROEFWERK

CHEMISCH EN PHYSISCH
ZUIVERE STOFFEN

LOODOXYDE

DE BETEKENIS DER
GRENSVLAKSPANNING
BIJ PYKNOMETRISCHE
BEPALINGEN

NICOLAAS WELT

DRUKKERIJ J. VAN NELLENDIJK, ROTTERDAM

RECHTEN VAN DE
BIBLIOTHEEK
1874

CHEMISCH EN PHYSISCH ZUIVERE STOFFEN
LOODOXYDE
DE BETEKENIS DER GRENSVLAKSPANNING
BIJ PYKNOMETRISCHE BEPALINGEN

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. C. G. N. DE VOOYS, HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJS-
BEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN

OP MAANDAG 19 JUNI 1933

DES NAMIDDAGS TE 5 UUR

DOOR

NICOLAAS WILLEM HENDRIK ADDINK

GEBOREN TE ARNHEM

Drukkerij J. van Boekhoven — Utrecht — Amsterdam

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Het vernieuwen van de proeven, welke mij een
ontwaakte gemoed mij te recht te doen, die mij de
voltooiing van hetgeen mijne ziel verlangde.

In het bijzonder, o myn vader, o myn moeder,
o mijn broeder, o mijn zuster, o mijn vrienden,
o mijn land, o mijn vaderland, o mijn geloof,
o mijn hoop, o mijn liefde, o mijn dankbaarheid,
o mijn verzoeken, o mijn smeken, o mijn
aanroepen, o mijn gebeden, o mijn wenschen,
o mijn verlangens, o mijn verlangens, o mijn
verlangen, o mijn verlangen, o mijn verlangen,

Maar niet minder ook, o mijn vaderland, o mijn
vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,
o mijn vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,
o mijn vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,
o mijn vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,
o mijn vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,
o mijn vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,
o mijn vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,

En nu, o mijn vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,
o mijn vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,
o mijn vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,
o mijn vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,
o mijn vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,
o mijn vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,
o mijn vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,

En nu, o mijn vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,
o mijn vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,
o mijn vaderland, o mijn vaderland, o mijn vaderland,

**AAN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJN VADER
AAN MIJN MOEDER**

Het verschijnen van dit proefschrift schenkt mij een ongezochte gelegenheid mij te richten tot allen, die mij de voltooiing ervan hebben mogelijk gemaakt.

In het bijzonder U, Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte Promotor, ben ik grooten dank verschuldigd voor hetgeen ik van U heb mogen leeren en ondervinden. Uw voortdurend medeleven in mijn werk, Uw nauwkeurigheid op het gebied van het experiment, Uw hulp bij het overwinnen van moeilijkheden en Uw belangstelling in den persoon van Uw promovendi, hebben mij deze jaren onvergetelijk gemaakt. Het voorrecht Uw assistent te mogen zijn, is voor mijn vorming van groote beteekenis.

Maar niet minder hebt Gij, Hooggeleerde KRUYT, mijn belangstelling voor de chemie verhoogd, niet slechts door Uw boeiende colleges over kolloïdchemie en phasenleer, maar eveneens door Uw algemeene beschouwingswijzen. Gij hebt mij, tijdens het ontstaan van dit proefschrift een richtsnoer gegeven, hetwelk nieuwe gezichtspunten heeft geopend. Voor het vele, dat ik door U mocht ervaren, ben ik U zeer erkentelijk.

Zeer tot mijn leedwezen, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, heb ik tijdens de bestudeering van de organische chemie niet méér van Uw kritisch inzicht mogen profiteeren. Het jaar, gedurende hetwelk ik practisch onder Uw leiding heb gewerkt, heeft een blijvenden indruk op mij gemaakt. Uw waarschuwing tegen het „gladde ijs” van „theoretische” beschouwingen zal ik mij zeker ter harte nemen.

Ook door Uwe voortdurende belangstelling hebt Gij mij zeer aan U verplicht.

Hooggeleerde SCHOORL, voor de bereidwilligheid, die ik van U tijdens mijn werk heb ondervonden, ben ik U grooten dank verschuldigd.

VIII

Voor Uw lessen in de Kristallographie, Hooggeleerde RUTTEN, maar meer nog voor de leiding, die ik bij een onderzoek in Uw Laboratorium heb mogen ondervinden, gaat mijn hartelijke dank naar U uit.

Zeergeleerde MOESVELD, Uw kritisch inzicht, Uw vriendschappelijke omgang, hebben een diepen indruk op mij gemaakt.

Gij, Zeergeleerde KOLKMEIJER, die, naar eigen zeggen „zoo weinig weet”, hebt mij den weg gebaad voor het röntgenografisch onderzoek.

Beiden hebt Gij mij dezen tijd tot één der aangenaamste perioden van mijn leven gemaakt. Ontvangt hiervoor mijn oprechten dank.

Zonder den steun van zoovelen, inzonderheid van de Commissie van Beheer van het HOOGWERFF-Fonds, ware het mij niet mogelijk geweest mijne studies te volbrengen. Hun allen daarvoor mijn welgemeenden dank.

Rest mij nog een woord van erkentelijkheid aan het personeel van het VAN 'T HOFF-Laboratorium, dat mij steeds behulpzaam is geweest.

INHOUD.

	Blz.
INLEIDING	1

HOOFDSTUK I.

BEREIDING VAN ROOD EN GEEL LOODOXYDE.

§ 1. Bereiding van rood Loodoxyde langs den natten weg	4
§ 2. Bereiding van rood Loodoxyde langs den drogen weg.....	10
§ 3. Bereiding van geel Loodoxyde langs den natten weg	11
§ 4. Bereiding van geel Loodoxyde langs den drogen weg.....	11

HOOFDSTUK II.

HET BEPALEN DER DICHTHEID VAN ROOD EN GEEL LOODOXYDE MET DEN PYKNOMETER.

§ 1. Methode der dichtheidsbepaling.	16
§ 2. De gebruikte pyknometervloeistoffen.	17

HOOFDSTUK III.

BEPALING VAN HET CARBONAAT- EN WATERGEHALTE IN DE PREPARATEN ROOD EN GEEL LOODOXYDE....	22
---	----

HOOFDSTUK IV.

ANDERE MODIFICATIES?	26
----------------------------	----

XI

HOOFDSTUK V. Blz.

RÖNTGENOGRAFISCHE ONDERZOEKINGEN VAN ROOD EN GEEL LOODOXYDE	29
--	----

HOOFDSTUK VI.

VERGELIJKING VAN DE RÖNTGENOGRAFISCH EN PYKNO- METRISCH GEVONDEN DICHTHEDEN VAN ROOD EN GEEL LOODOXYDE	38
--	----

HOOFDSTUK VII.

HET OVERGANGSPUNT EN HET SMELTPUNT VAN LOOD- OXYDE.	
A. Het overgangspunt	40
B. Het smeltpunt.....	45

HOOFDSTUK VIII.

SAMENVATTING VAN ONZE WAARNEMINGEN. BESPRE- KING VAN VROEGERE ONDERZOEKINGEN	48
---	----

HOOFDSTUK IX.

DE BEPALING DER DICHTHEID VAN VASTE STOFFEN.	
§ 1. Invloed van het grensvlak vast-vloeistof op de gemeten dichtheid eener vaste stof.....	55
§ 2. Bereiding en eigenschappen van de gebruikte stoffen	57
§ 3. Verband tusschen de dichtheid van een vaste stof, gemeten met behulp van een gegeven vloeistof, en de grensvlakspanning van deze laatste tegen water	59

§ 4. Invloed van den aard van het oppervlak van de vaste stof op haar gemeten dichtheid.....	64
§ 5. Tusschen welke waarden voor σ_{2-3} wordt de bevochtiging van de vaste stof volledig?.....	65
§ 6. Uitbreiding van het onderzoek van de gemeten dichtheid van vaste stoffen in afhankelijkheid van de gebruikte pyknometer-vloeistof	67
§ 7. Invloed van een aan het grensvlak vast-vloeistof optredend chemisme op de gemeten dichtheid van de vaste stof	69

HOOFDSTUK X.

HEEFT HET VLOEISTOFMENGSEL, GEBRUIKT BIJ DE PRECISIE-ZWEEFMETHODE VAN ANDREAE, INVLOED OP DE GEMETEN DICHTHEID DER VASTE STOF?.....	72
SAMENVATTING	75

INLEIDING.

Loodoxyde was reeds in de Oudheid bekend. CAJUS PLINIUS b.v. onderscheidt twee stoffen: Plumbum ustum, hetwelk door het woord „Goldglätte” zoo typisch wordt beschreven, en een tweede, welke hij overigens niet in nauw verband bracht met de eerste stof („Silberglätte”). Volgens KOPP ¹⁾ werden evenwel loodoxyde (Bleiglätte) en loodsulfide (Bleiglanz) met elkaar verward.

Sinds den tijd, dat men chemische verschijnselen nauwkeurig ging bestudeeren, n.l. in het begin van de negentiende eeuw, zijn de voor ons belangrijke onderzoeken tot stand gekomen. Zoo deelt in zijn leerboek BERZELIUS ²⁾ over loodoxyde o.a. het volgende mede: „Das Bleioxyd ist gelb, aber es hat einen rothgelben oder beinahe rothen Strich, und ein rothgelbes Pulver.” Door welke oorzaak de kleursverandering tot stand komt, vermeldt hij echter niet.

Wanneer het gesmolten oxyde langzaam afgekoeld werd, ontstond „rothe Glätte” of „Lithargyrum”, en na snelle afkoeling „gelbe Glätte” of „Massicot”. Beide stoffen bleken dezelfde samenstelling te bezitten. Volgens BERZELIUS is er echter geen reden om die stoffen als „isomere modificaties” te beschouwen.

Het moet verwondering wekken, dat ook MITSCHERLICH ³⁾, aan wien wij de ontdekking der polymorphie te danken hebben, dezelfde opvatting huldigde. Hij vond

¹⁾ H. KOPP, Geschichte der Chemie. Braunschweig, 1847. Bd. 4, 132.

²⁾ J. J. BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie. Dresden und Leipzig, 1844. Bd. 2, 610.

³⁾ E. MITSCHERLICH, J. prakt. Chem. 19, 451 (1840).

nl. tusschen de grauwe kristallen, welke door HOUTON DE LA BILLARDIÈRE ¹⁾ en PAYEN ²⁾ bereid waren en welke identiek bleken met geel loodoxyde, hetwelk bij metallurgische processen ontstond, roode kristallen, die volkomen in salpeterzuur oplostten. Deze stof, welke dus niet uit menie bestond, veranderde na verhitting en daarop volgende afkoeling, van kleur en wel van rood naar geel. De roode kristallen behoorden niet, gelijk de gele, tot het rhombische stelsel. Bij verhitting namen de roode en gele kristallen dezelfde donkerroode kleur aan. „Hieraus folgt, dass die Lage der Atome, welche bei einer erhöhten Temperatur die Ursache der rothen Farbe des Bleioxyds ist, auch bei einer niedrigeren Temperatur hervorgebracht werden kann und bei der gewöhnlichen sich beibehält.“ Opmerkelijk dus, dat een onderzoeker als MITSCHERLICH niet op de gedachte is gekomen, dat ook loodoxyde polymorf zou zijn.

Het vraagstuk naar de stabiliteitsbetrekkingen tusschen het roode en het gele loodoxyde heeft de aandacht van tal van onderzoekers getrokken en nog in den allerlaatsten tijd heeft de litteratuur ons materiaal op dit gebied gebracht, zonder dat het is mogen gelukken dit probleem tot een bevredigend einde te voeren.

Het ligt voor de hand, dat, nadat reeds spoedig was gebleken, dat het roode en gele loodoxyde een zeer uitgesproken verschil in specifiek volume vertoonden, men zich bij de studie van het genoemde vraagstuk van den pyknometer heeft bediend.

Wij hebben ons ten doel gesteld die stabiliteitsbetrekkingen vast te stellen en te trachten den chaos, die in den loop eener halve eeuw op dit gebied was ontstaan, te doen verdwijnen. De volgende bladzijden bevatten

¹⁾ HOUTON DE LA BILLARDIÈRE, Ann. chim. phys. **7**, 218 (1817).

²⁾ PAYEN, Ann. chim. phys. [4], **8**, 302 (1866).

eene beschrijving van het door ons in dezen uitgevoerd onderzoek.

Daar hierbij bleek, dat de verwarring, van welke zoeven sprake was, is ontstaan in verband met merkwaardige verschijnsels, die bij het bepalen der dichtheid der verschillend gekleurde loodoxyden optreden, hebben wij in het tweede gedeelte van dit proefschrift die verschijnsels aan een nader onderzoek onderworpen en een verklaring daarvoor gezocht.

HOOFDSTUK I.

BEREIDING VAN ROOD EN GEEL LOODOXYDE.

Van de vele methoden ter bereiding van loodoxyde ¹⁾, die in de litteratuur worden aangegeven, blijken er tenslotte slechts weinige geschikt om een preparaat te verkrijgen, dat een hoogen graad van physische en chemische zuiverheid bezit. Meestal, en voornamelijk bij die methoden, bij welke de vorming niet in een oplossing in water verloopt, bij de bereiding dus langs den drogen weg, blijkt het verkregen preparaat in meerdere of mindere mate het uitgangproduct te bevatten. GEUTHER ²⁾ is tenslotte de eerste geweest, die systematisch verschillende bereidingswijzen bespreekt. Aan de hand van de door hem gegeven indeeling willen wij dan ook onze methoden van bereiding en de eigenschappen van de gevormde preparaten behandelen.

§ 1. *Bereiding van rood Loodoxyde langs den natten weg.*

GEUTHER heeft hierover het volgende medegedeeld: „Man giebt zu einer bei 110° siedenden Natronlauge (1 Th. käufliches Natronhydrat und 2 Th. Wasser) überschüssiges Bleihydroxyd und erhält im Sieden, bis das erst entstandene gelbe Oxyd vollkommen verschwunden und nur rothes Oxyd vorhanden ist. Wendet man

¹⁾ J. W. MELLOR, A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. New York and London 1927. Vol. 7, 638.

GMELIN-KRAUT'S Handbuch der anorganischen Chemie. Heidelberg 1924. Bd. 4, 182.

²⁾ Ann. 219, 57 (1883).

eine Lauge vom Siedepunkt 130° an (3 Th. käufliches Natronhydrat und 4 Th. Wasser), so geht die Verwandlung in rothes Oxyd rascher vor sich." Wij weten nu volgens den „Stufenregel" van Wl. OSTWALD, dat bij het ontstaan van een stof, welke in verschillende modificaties kan optreden, meestal eerst de metastabiele gevormd wordt, welke daarna eventueel in de stabiele overgaat. Uit de mededeeling van GEUTHER zou men afleiden, dat het gele oxyde gestabiliseerd wordt onder invloed van de geconcentreerde loogoplossing en omgezet in den stabielen rooden vorm. Door den nadruk te leggen op de kookpunten van de loogoplossingen, geeft GEUTHER den indruk, alsof geel PbO bestendig is beneden 105° en rood PbO boven die temperatuur. RUER ¹⁾ wijst er dan ook terecht op, dat allereerst de concentratie van de loogoplossing invloed heeft op de omzetting geel \rightarrow rood. Natuurlijk verloopt de omzetting ook sneller door verhooging van temperatuur.

Voor onze bereiding van het roode PbO gebruikten wij een 50-procentige oplossing van KOH in water, welke wij verkregen door 1250 gr. KOH (MERCK) en 1250 gr. water, waarin een weinig baryt was opgelost om carbonaat te binden, bij elkander te voegen. De zoo verkregen troebele oplossing lieten wij gedurende een week bezinken. Na dien tijd was de vloeistof geheel helder. Wij bewaarden haar in een kolf, welke afgesloten was van de lucht door een kurk. Een hevel en een met natronkalk gevuld buisje waren in de kurk aangebracht. Met een gummiballon persten wij de vloeistof door den hevel in de te vullen kolven.

Het door ons gebruikte $Pb(NO_3)_2$ verkregen wij door het preparaat puriss. uit den handel éénmaal uit gedestilleerd water om te kristalliseeren. Het was dan voor

¹⁾ Z. anorg. allgem. Chem. **20**, 265 (1906).

ons doel voldoende zuiver. Meer dan eens bereidden wij het ook door Pb „Kahlbaum” in HNO_3 p.a. in een platina schaal op te lossen, de zoo ontstane oplossing van $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ te verdampen, en de vaste stof nog éénmaal uit gedestilleerd water om te kristalliseeren. De eigenschappen van het loodoxyde, hetwelk wij uit beide preparaten $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ verkregen, verschilden niet.

Daar GEUTHER ¹⁾ reeds had gevonden, dat aanwezigheid van zuurstof aanleiding kan geven tot vorming van PbO_2 , hebben wij lucht bij de bereiding van het oxyde zorgvuldig buitengesloten, hetgeen bereikt werd door deze steeds in een milieu van zuivere stikstof te doen plaats vinden. Ten einde ook vorming van PbCO_3 te vermijden, hebben wij onze loogoplossing bij de bereiding van het oxyde eveneens met stikstof in aanraking gehouden. Dit gas verkregen wij uit een stalen cylinder, zooals deze in den handel wordt gebracht. Wij leidden het achtereenvolgens door waschflesschen, gevuld met een geconcentreerde oplossing van KOH, geconcentreerd H_2SO_4 , KOH (in rotulis), geconcentreerd H_2SO_4 ; vervolgens door een in een gasoven verhitte buis, gevuld met metallisch koper ²⁾, om eventueel aanwezige zuurstof te verwijderen; tenslotte door waschflesschen, gevuld met een oplossing van KOH, resp. geconcentreerd H_2SO_4 . Genoemde opstelling is niet direkt noodig voor de bereiding van de voor dit doel benoodigde stikstof. Daar wij haar echter later toch noodig hadden, nl. bij het drogen van het preparaat en bij de bereiding van geel PbO langs den drogen weg, hebben wij haar steeds gebruikt.

In een pyrex kolf met ronden bodem van 1 L. inhoud, welke te voren met stikstof gevuld was, persten wij uit onzen voorraad 420 cc. loogoplossing. Wij sloten de kolf met

¹⁾ Ann. **219**, 67 (1883).

²⁾ Verkregen door reductie van CuO door H_2 .

een kurk en plaatsten het geheel in kokend water. Een door een electromotor gedreven roerder, welke door één der doorboringen van de kurk was aangebracht, hield den inhoud van de kolf flink in beweging en de temperatuur ongeveer gelijk aan die van het buitenbad ($\pm 100^\circ \text{C.}$). De stikstof voerden wij toe door een buisje, dat eveneens door de kurk was aangebracht. Een derde buisje voerde den gevormden waterdamp en de stikstof weder af. Een tweemaal rechthoekig omgebogen buis hadden wij in de vierde doorboring van de kurk bevestigd. Het andere einde van deze buis reikte tot op den bodem van een tweede kolf, die 232 gr. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, opgelost in 180 cc. water, bevatte. Deze kolf hielden wij eveneens in kokend water. Door stikstof in te leiden, konden wij de lood-nitratoplossing langzaam door de tweemaal omgebogen buis persen in de eerste kolf. Onder heftig koken mengden zich beide oplossingen; er ontstond gedurende een oogenblik een groengeel neerslag, dat echter weer in oplossing ging. Na korten tijd was de kali-oplossing aan PbO verzadigd. Er vormde zich nu een blijvend neerslag van geel PbO , dat na eenige minuten geheel omgezet was in rood oxyde.

Nadat de geheele oplossing van $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ was toegevoegd, hielden wij, onder snel roeren, gedurende een half uur het gevormde roode PbO steeds in beweging, zoodat eventueel nog aanwezig geel oxyde onder invloed van de loog zich geheel kon omzetten. De bereiding duurde één uur.

Nadat wij het toestel uit elkaar genomen hadden, en het PbO was bezonken, zogen wij de bovenstaande vloeistof weg, terwijl een snelle stroom stikstof in de kolf geleid werd. Daarna voegden wij 1 L. kokend gedestilleerd water toe, schudden heftig, opdat loog en plumbiet in het water oplosten, lieten het PbO opnieuw bezinken en zogen wederom de bovenstaande vloeistof weg. Wij her-

haalden deze manipulaties tien maal. Het laatste waschwater kleurde nog altijd met phenolphtaleïne blauw, omdat PbO , eenigszins oplosbaar in water, in die oplossing alkalisch reageert.

Na het uitwasschen brachten wij het neerslag op een BÜCHNER-trechter¹⁾. Boven dezen hadden wij, omgekeerd, een glazen trechter aangebracht, door welken wij stikstof leidden, zoodat het PbO niet in aanraking kon komen met de lucht. De op den BÜCHNER-trechter achterblijvende massa brachten wij in een ERLLENMEYER-kolfje, voorzien van een ingeslepen stop, door welke een toe- en een afvoerbuisje aangebracht waren. Het geheel plaatsten wij in een droogstoof en, onder inleiden van zuivere droge stikstof (de stikstof, welke wij gebruikten bij de vorming van PbO , leidden wij nog door een waschflesch, voorzien van P_2O_5), brachten wij de temperatuur op $\pm 150^\circ \text{C}$. Het drogen geschiedde gedurende 4 uur. Door droging gedurende langeren tijd veranderde het gewicht van het kolfje + inhoud niet. Nadat het geheel was afgekoeld, schudden wij het preparaat op een horlogeglas en plaatsten dit in een vacuum-exsiccator, voorzien van P_2O_5 en stukjes kali. Den exsiccator pompten wij ledig met een Cenco-Hyvac-pomp. Het aldus bereide preparaat onderzochten wij op zijn physische en chemische zuiverheid.

Onder den microscoop met opvallend of doorvallend licht, konden wij uitsluitend roode deeltjes waarnemen, van welke sommige schitterende kristalvlakken vertoonden. Een andere modificatie bleek dus niet aanwezig. De quantitative analyse volgens TREADWELL²⁾ gaf voor het gehalte aan Pb in een duplobepaling: 92.84 resp. 92.83 % Pb (berekend 92.83 % Pb). Wanneer wij het poeder oplossen in verdund salpeterzuur, bleef de oplos-

¹⁾ Chem.-Ztg. **12**, 1277 (1888).

²⁾ TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Elfte Auflage, Leipzig und Wien, 1923. Bd. **2**, 144.

sing volkomen helder. PbO_2 was dus niet aanwezig. Sporen carbonaat in het preparaat, welke wij kwalitatief konden aantoonen, hebben wij nauwkeurig bepaald, evenals het ingesloten water (zie Hoofdstuk III).

Tenslotte onderzochten wij het preparaat op K en Ba. In HNO_3 p.a., dat na verdampen een niet weegbare rest achterliet, losten wij 20 gr. PbO op. Deze oplossing electrolyseerden wij tusschen platina elektroden. Het neergeslagen Pb en PbO_2 verwijderden wij van tijd tot tijd. Nadat het Pb geheel uit de oplossing geëlectrolyseerd was, verdampten wij deze en hielden een rest achter, welke 0.001 gr. woog en een bruine kleur vertoonde. Wij konden daarin noch K, noch Ba aantoonen. Het verkregen preparaat rood PbO was dus voldoende zuiver.

Volgens de zooeven beschreven methode hebben wij verschillende preparaten rood PbO (C, D en E) bereid. Bepalingen van de dichtheid, welke wij in Hoofdstuk II nader zullen beschrijven, gaven de volgende resultaten:

Tabel 1.

Dichtheid van PbO bij 30.00°C .

Preparaat	Pyknometer-vloeistof	$d_4^{30.00^\circ}$
C	Xylol I ¹⁾	9.32 ² 9.32 ⁵ gem. 9.32 ³
D	Xylol I	9.32 ³ 9.32 ⁵ „ 9.32 ⁴
E	Paraffineolie	9.33 ⁵ 9.33 ⁵ } „ 9.33 ⁴
E	Dekaline	9.33 ² 9.33 ⁵ } „ 9.33 ⁴
		9.33 ² 9.33 ⁶ }

¹⁾ Zie voor de beteekenis der nadere aanduiding der pyknometer-vloeistoffen, Hoofdstuk II, § 2.

§ 2. *Bereiding van rood Loodoxyde langs den drogen weg.*

Daar de bereiding van het roode oxyde langs den drogen weg tot negatieve resultaten heeft geleid, volstaan wij hier met een korte beschrijving van onze pogingen in die richting.

Als uitgangsmateriaal gebruikten wij PbCO_3 , dat wij op de volgende wijze hadden bereid.

150 gr. Pb „Kahlbaum” losten wij op in HNO_3 (p.a.; s.g. = 1.4). De verkregen oplossing verdampten wij tot een klein volume. Het uitgekristalliseerde $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ losten wij in gedestilleerd water op en deze oplossing voegden wij bij gewone temperatuur bij 5 L. van een aan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Kahlbaum „zur Analyse”) verzadigde oplossing in water. Het gevormde neerslag lieten wij bezinken; daarna filtreerden wij het door een BÜCHNER-trechter en droogden het gedurende 12 uur op 140°C . Het was zuiver wit.

Vervolgens verhitten wij het gedurende 14 dagen in een kolf van Jena-glas, in welke wij zuivere droge stikstof leidden. De kolf was geplaatst in een bad van gesmolten lood ($460\text{—}475^\circ \text{C}$). Naarmate de verhitting langer duurde, kleurde het PbCO_3 zich donkerder rood en vereenigde zich tot brokken, welke wij herhaaldelijk fijn stampten. Het bleek nu, dat de gevormde groote korrels inwendig donkerder (tot zwart toe) gekleurd waren dan de rand, welke de roode kleur van PbO vertoonde. Een enkele bepaling van de dichtheid van het roode poeder toonde aan, dat de omzetting van PbCO_3 in PbO niet volledig verlopen was. Wij vonden voor de dichtheid n.l. $d_4^{30.00} = 8.356$. Behalve CO_2 kon ook PbO_2 worden aange-toond. Deze bereiding was dus niet geschikt om zuiver rood PbO te verkrijgen.

Teneinde alle carbonaat te verwijderen, smolten wij PbCO_3 en hielden de gesmolten massa eenigen tijd op $\pm 1000^\circ \text{C}$. (zie de uitvoerige beschrijving in § 4 van

dit Hoofdstuk). Het gevormde geel-roode oxyde hielden wij gedurende 216 uur op 430° C. in een atmosfeer van stikstof. Wij vonden voor de densiteit van een langs dezen weg bereid preparaat: $d_4^{30.00^{\circ}} = 9.29^9$ resp. 9.30^4 .

Het manipuleeren met preparaten, die gesmolten waren geweest, was moeilijk, omdat deze steeds koolzuur uit de lucht opnamen. Omdat ook de dichtheid zoo laag bleek, hebben wij deze methode niet nader bestudeerd.

§ 3. *Bereiding van geel Loodoxyde langs den natten weg.*

De bereiding van geel PbO in een oplossing in water verloopt geheel analoog aan die van het roode oxyde, slechts moet de concentratie van de loogoplossing geringer gekozen worden. Neemt men de concentratie te klein, dan is de omzetting in geel (eigenlijk geelgroen) PbO niet volledig. Neemt men de concentratie te groot of verhoogt de temperatuur te veel, dan vertoonen de geelgroene kristalbladen roode vlekken. Wij hebben deze methode niet nader onderzocht, omdat zij ons om genoemde reden niet geschikt leek, een homogeen product te bereiden.

§ 4. *Bereiding van geel Loodoxyde langs den drogen weg.*

Wij volgden twee methoden. Bij de eerste smolten wij rood PbO, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, PbCO_3 of $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ¹⁾ in een platina kroes, welke geplaatst was in een electrisch oventje. Nadat wij de massa een half uur lang gesmolten hadden gehouden, goten wij den inhoud van den kroes in een platina schaal, welke wij onder een omgekeerden trechter geplaatst hadden, door welken stikstof geleid werd. Onder

¹⁾ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ uit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, opgelost in water bij 100° C., verzadigd met NH_3 . Na herhaald uitwasschen (totdat nitraatreactie verdwenen was) droogden wij het preparaat gedurende 12 uren op 200° C. Kleur: lichtgeel.

volumevergrooting werd de massa vast. Nadat het schaal-
tje in een vacuum-exsiccator, voorzien van P_2O_5 en
stukjes kali geplaatst was, evacueerden wij dezen met
een hyvac pomp. Waarschijnlijk door den inwendigen
druk in het tot kamertemperatuur afgekoelde PbO , zette
het grootste deel zich om in rood PbO , hetwelk zich na
 ± 12 uur staan als losse lamellen in de platina schaal
bevond. Brachten wij deze geel-roode stof snel in een
toestelletje, waarin wij haar op carbonaat onderzochten,
dan konden wij slechts sporen CO_2 aantoonen. Poederden
wij daarentegen (zelfs in een mortier, hetwelk in een
stikstofatmosfeer geplaatst was), dan bleek bij kwalitatief
onderzoek een groote hoeveelheid CO_2 te zijn opgenomen.
Wanneer nl. een dergelijk preparaat uit losse blaadjes is
opgebouwd, van welke het oppervlak uit zuiver loodoxyde
bestaat, kan men zich voorstellen, dat CO_2 in groote
hoeveelheid wordt opgenomen. Behalve dit bezwaar be-
staat nog het volgende: wanneer wij het zoo verkregen
 PbO oplosten in HNO_3 , p.a., bleef de oplossing donker
gekleurd. Na onderzoek bleek, dat steeds ± 0.3 % platina-
loodverbinding in het loodoxyde aanwezig was; de donkere
kleur van de salpeterzure oplossing werd veroorzaakt door
Pt, dat als sol in oplossing ging. Het onder afsluiting
van de lucht gepoederde geel-roode PbO verhitten wij
gedurende een half uur op $650^\circ C$. in een stroom van
stikstof, „schreckten” af enz. (zie de tweede methode
hieronder beschreven); het was dan zuiver geel geworden.
Het gehalte aan Pt, H_2O en $PbCO_3$, bleek te zijn resp.:
0.35⁸ %, 0.01⁰ % en 0.08 %. Als eindwaarde voor de
dichtheid van geel PbO (met inachtneming van de noodige
korrekties, welke op de genoemde verontreiniging betrek-
king hebben) vonden wij:

$d_4^{30.00^\circ} = 9.52^7, 9.52^2, 9.52^0$; gem. 9.52^3 . Van deze waar-
den hebben wij evenwel, omdat het hier een verontreinigd
preparaat betrof, niet gebruik gemaakt.

Een tweede methode voor de bereiding van geel PbO langs den drogen weg is die, bij welke wij rood loodoxyde, bereid volgens § 1 van dit Hoofdstuk, eenigen tijd verhitten op 650—700° C., daar deze temperatuur boven de door JAEGER en GERMS ¹⁾ gevonden overgangstemperatuur (587° C.) ligt.

De bereiding voerden wij als volgt uit: een buis van platina blik, lengte 9 cm., diameter 1.5 cm., wanddikte 0.15 mm., voorzien van een vlakken bodem, aan de andere zijde afgesloten door een doorboord deksel van platina, vulden wij, onder inleiden van stikstof, met rood PbO. Deze buis plaatsten wij in een kwartsbuis, welke in een electrischen Nichroom oven verhit werd. Door de kwartsbuis leidden wij een stroom zuivere, door P₂O₅ gedroogde, stikstof. De platinabuis met inhoud hielden wij gedurende $\frac{1}{2}$ uur op 650—700° C. De temperatuur namen wij waar met behulp van een pyrometer van SIEMENS en HALSKE. Om te voorkomen, dat het gevormde gele PbO zich na het verwijderen uit den oven omzette in rood, koelden wij zeer snel af („abschrecken”) door de platinabuis direct in vloeibare lucht te plaatsen. Tijdens het afkoelen leidden wij stikstof door de opening van het deksel. Wij brachten de buis daarna op kamertemperatuur in een vacuum-exsiccator, welke voorzien was van P₂O₅ en stukjes kali. De exsiccator werd daarna zoo snel mogelijk geëvacueerd. Na 20 minuten was er temperatuurevenwicht. Lucht, welke gezuiverd werd door natronkalk en P₂O₅, deden wij in den exsiccator stroomen. Onmiddellijk, nadat deze was geopend, vulden wij onze pyknometers met het gele oxyde en bepaalden de dichtheid.

Verschillende preparaten van aldus verkregen geel PbO onderzochten wij microscopisch op physische zuiverheid.

¹⁾ Z. anorg. allgem. Chem. **119**, 147 (1921).

Eveneens stelden wij het loodgehalte vast. Wij vonden: 92.82 resp. 92.89 % Pb (berekend 92.83 % Pb). In sommige preparaten konden wij sporen CO₂ aantoonen. Deze, evenals de geringe hoeveelheid water, die nog in 't preparaat aanwezig was, bepaalden wij quantitatief (zie Hoofdstuk III).

De volgende densiteiten werden gevonden:

Tabel 2.

Dichtheid van geel PbO bij 30.00° C.

Preparaat	Pyknometer-vloeistof	$d_{4}^{30.00^{\circ}}$	CO ₂ en H ₂ O
C'	Xylol I	9.63 ⁴ , 9.63 ³ 9.63 ³ . gem.:	niet aanwezig
		9.63 ³	
E'	Petroleum	9.62 ⁵ , 9.62 ⁹ 9.62 ⁷ . gem.:	aanwezig
		9.62 ⁷	

De preparaten C' en E' waren verkregen uit de preparaten C en E rood PbO (zie blz. 9).

Voor het preparaat C' vonden wij, nadat het gedurende twee weken in den pyknometer bij kamertemperatuur gestaan had: $d_{4}^{30.00^{\circ}} = 9.61^3$; voor een ander, waarvan oorspronkelijk $d_{4}^{30.00^{\circ}} = 9.58^6$ was geweest, nadat het onder de genoemde omstandigheden gedurende een maand bij kamertemperatuur was bewaard, een densiteit $d_{4}^{30.00^{\circ}} = 9.50^5$. In dit preparaat konden wij onder den microscoop roode partikeltjes waarnemen, terwijl zij korten tijd na de bereiding niet aanwezig waren geweest, een bewijs dus, dat bij kamertemperatuur het metastabiele gele oxyde in het roode omzette.

Vele malen gebeurde het, dat bij de verhitting op 650—700° C. de gele deeltjes sinterden. Door lichte aanraking met een spatel vielen de klontjes uit elkaar, maar deze aanraking was reeds voldoende om op verschillende plaatsen het gele oxyde in het roode om te zetten. In al die gevallen hadden de densiteiten een lagere waarde ($d_4^{30.00} = 9.57 - 9.61$). Opnieuw verhitten, „abschrecken” enz. was dan noodig, teneinde weder een physisch zuiver preparaat te doen ontstaan.



HOOFDSTUK II.

HET BEPALEN DER DICHTHEID VAN ROOD EN GEEL LOODOXYDE MET DEN PYKNOMETER.

§ 1. *Methode der dichtheidsbepaling.*

Bij het bepalen van de dichtheid van PbO gebruikten wij een pyknometer van den vorm, die in het VAN 'T HOFF-Laboratorium daarvoor in gebruik is. (Fig. 1).

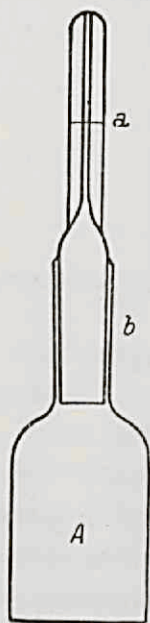


Fig. 1

De inhoud tot aan de streep *a* bedroeg ± 6 cc. De lengte van het slijpstuk was 2 cm., terwijl die van de capillair 5 cm. bedroeg en haar doorsnede 1 mm. Om verdampen van de vloeistof tijdens het wegen te voorkomen, plaatsten wij den pyknometer in een te voren gewogen weegflesch. De bodem van deze was bedekt met een laagje watten, om stuk stooten te voorkomen. Bij hoogkokende vloeistoffen, als paraffine-olie en dekaline, lieten wij evenwel de weegflesch achterwege, daar wij verdampen van de vloeistof tijdens de weging niet konden constateeren. Teneinde nauwkeurige uitkomsten te verkrijgen, was het gewenscht bij elke bepaling alle manipulaties zooveel mogelijk onder dezelfde omstandigheden te verrichten. Zoo hadden wij bij onze wegingen de volgende tijden vastgesteld: voor het acclimatiseeren in de balanskast van den pyknometer, ledig of gevuld met PbO: 10 minuten; voor de ledige weegflesch: 10 minuten; voor den pyknometer, gevuld met PbO en paraffine-olie,

resp. dekaline of petroleum: 20 minuten; voor de weegflesch + pyknometer + PbO + xylol: 30 minuten.

In de balanskast was een bekerglaasje geplaatst, gevuld met een verzadigde oplossing van NaBr + vast NaBr; eveneens vonden daar de gebruikte gewichten een plaats. Deze laatste waren geijkt volgens de methode, beschreven door TREADWELL ¹⁾).

§ 2. De gebruikte pyknometervloeistoffen.

Xylol I. De uit den handel betrokken xylol puriss. droogden wij eenige dagen met herhaaldelijk ververscht P₂O₅, totdat dit helder en kleurloos bleef. De bovenstaande vloeistof destilleerden wij, na filtreren, over metallisch natrium. Wij vingden de fractie op, welke kookte van 138.5—140° C.

Voor de dichtheid vonden wij: $d_4^{30.00^\circ}$: 0.85638 resp. 0.85642; gem. 0.85640.

Paraffine-olie. Paraffin. liquid. Ph. Ned. Ed. V verhitten wij gedurende eenigen tijd op 150° C., teneinde eventueel aanwezig water te verdrijven. De vloeistof bleef na deze behandeling kleurloos.

Voor de dichtheid vonden wij: $d_4^{30.00^\circ}$: 0.86545 resp. 0.86547; gem. 0.86546.

Dekaline, geleverd door KAHLBAUM, fractioneerden wij tusschen 186 en 187.5° C. Dit deel reageerde niet zuur.

Voor de dichtheid vonden wij: $d_4^{30.00^\circ}$: 0.94377 resp. 0.94375; gem. 0.94376.

Petroleum, een ruw handelsproduct, fractioneerden wij tusschen 212 en 255° C.

Voor de dichtheid vonden wij: $d_4^{30.00^\circ}$: 0.80243 resp. 0.80245; gem. 0.80244.

¹⁾ TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Elfte Auflage. Leipzig und Wien 1923. Bd. 2, 11.

Genoemde vloeistoffen werden bewaard in bruine flesschen. Wij onderzochten of het evacueeren, hetwelk tijdens de bepaling van de dichtheid geschiedt, de densiteit van de vloeistof deed veranderen. Zoo vonden wij b.v. voor het gewicht van weegflesch + pyknometer *b*, bij 30.00° C. met xylol I aangevuld tot de deelstreep: 49.7326 gr. Nadat de vloeistof in den pyknometer 10 minuten onder verminderden druk had gekookt, vonden wij voor het gewicht van weegflesch + gevulden pyknometer: 49.7326 gr. De dichtheid van xylol I was dus onveranderd gebleven.

Zelfs bij vloeistoffen met een kooktraject van 40°, b.v. petroleum, konden wij op deze wijze een verandering der densiteit niet constateeren.

Verder onderzochten wij of rood resp. geel PbO oplossen in de verschillende vloeistoffen. Daartoe schudden wij het oxyde eenigen tijd met de pyknometervloeistof, filtreerden af en trachtten met aangezuurd water eventueel aanwezig PbO in oplossing te brengen. Deze onderzochten wij dan met H₂S op Pb. Niet één der gebruikte pyknometervloeistoffen bleek het oxyde op te lossen.

Wij ijkten den pyknometer door dezen, gevuld met uitgekookt, gedestilleerd water, in een thermostaat te hangen, welke op 30.00° C. gehouden werd. Deze was voorzien van twee ruitjes, zoodat wij den meniscus in den pyknometer ter hoogte van streep *a* konden brengen, terwijl deze onder water bleef. De temperatuur van het water hielden wij constant op 30.00° C. met behulp van een regulator, gevuld met tetrachlooraethaan. De temperatuurschommelingen van het water bedroegen gedurende de waarnemingen $\pm 0.003^\circ$ C. Op een in den thermostaat aanwezigen BECKMANN-thermometer, welke geijkt was met een door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin gecontroleerden normaal-thermometer, lazen wij de temperatuur af.

Nadat de pyknometer gedurende 7 minuten in den thermostaat had gehangen, zogen wij met een capillair de vloeistof weg tot streep *a*. Wij controleerden dan na 5 minuten of de stand van den meniscus onveranderd was gebleven. Daarna werd de pyknometer met een linnen lapje zorgvuldig afgedroogd en geplaatst in de reeds te voren gewogen weegflesch, die in de balans stond. Na een half uur bepaalden wij het gewicht. Deze proef herhaalden wij eenige malen. Uit de gemiddelde waarden voor het gewicht van het water konden wij dus, na reductie op het luchtledige, het volume van den pyknometer berekenen.

Dezelfde bepalingen herhaalden wij met b.v. xylol I als vloeistof. Wij konden dan de dichtheid $d_4^{30.00^\circ}$ van xylol I bepalen, zooals het volgende voorbeeld doet zien:

	Pykn. <i>b</i>	Pykn. 2
Gewicht water:	5.9042; 5.9040	6.0104; 6.0106
Gered. gew. water:	5.9104	6.0169
	5.9104	6.0169
Volume:	<u>0.99567</u>	<u>0.99567</u>
Gewicht xylol I:	5.0773; 5.0769	5.1688; 5.1690
Gered. gew. xylol I:	5.0835	5.1754
	5.0835×0.99567	5.1754×0.99567
$d_4^{30.00^\circ}$ xylol I:	<u>5.9104</u>	<u>6.0169</u>

De gem. waarde $d_4^{30.00^\circ}$ xylol I: 0.85640.

Op geheel analoge wijze hebben wij het specifiek gewicht van paraffine-olie, dekaline en petroleum bepaald.

Om b.v. de dichtheid van rood PbO vast te stellen, wogen wij een hoeveelheid af in den pyknometer, vulden dezen voor de helft met de pyknometervloeistof b.v. xylol I, zoodat het PbO geheel onder de vloeistof stond,

en sloten den pyknometer met de stop. Wij verbonden hem vervolgens met een hyvacpomp. De damp van de vloeistof werd gecondenseerd in een gasvanger, welke in vloeibare lucht geplaatst was. Wij deden den druk geleidelijk verminderen. Door tikken tegen den pyknometer kwamen gasbelletjes vrij. Wij gingen voort met pompen, totdat de vloeistof eenigen tijd gekookt had („Mitführungsverfahren”, alle lucht wordt door de kokende vloeistof meegesleept). In den beginne controleerden wij of een tweede maal uitpompen enig effect had. Dit bleek in den door ons vastgestelden tijd (10 min. pompen) niet het geval.

Een voorbeeld van een bepaling moge hier volgen. Wij maakten gebruik van de volgende gegevens:

Gew. pykn. <i>b</i> ledig:	12.2962 gr.
Gew. pykn. + rood PbO:	18.9430 „
Gew. wgfl. ledig:	33.3228 „
Gew. wgfl. + pykn. + xylol I:	50.6961 „
Gew. wgfl. + pykn. + rood PbO + xylol I:	56.7331 „

Uit deze gegevens berekenden wij, na de benoodigde correcties op het luchtledige te hebben aangebracht, een waarde $d_4^{30.00} = 9.32^2$.

De waarden voor de densiteit van rood en geel PbO, welke wij in Hoofdstuk I hebben meegedeeld, werden op bovenbeschreven wijze vastgesteld.

Tijdens de bepalingen van de dichtheid van geel PbO bestond de kans, dat door het tikken tegen den pyknometer, het gele poeder door de wrijving van de deeltjes tegen elkaar, voor een deel omgezet werd in den rooden vorm, zoodat wij in dat geval een verlaging van de dichtheid zouden kunnen verwachten. Een voorbeeld moge aantoonen, dat van zulk een omzetting geen sprake was.

Een op de bovenbeschreven wijze uitgepompte, met geel PbO en dekaline bij 30.00° C. gevulde, pyknometer woog: 21.1787 gr. Wij namen nu met een capillair voorzichtig een deel van de vloeistof weg en deden den hamer van een elektrische schel gedurende $\frac{1}{2}$ uur tegen den pyknometer kloppen. Daarna vulden wij weder aan tot de deelstreep, en wogen den pyknometer met inhoud opnieuw. Het gewicht bedroeg thans 21.1787 gr. Tikken bleek dus niet eenigen invloed te hebben op de dichtheid van geel PbO.

Daar wij voor de dichtheid van het roode oxyde bij preparaten, welke zooveel mogelijk onder dezelfde omstandigheden (langs den natten weg) waren bereid, zeer uiteenlopende waarden vonden, welke tusschen 9.23 en 9.32^5 lagen, terwijl daarbij steeds dezelfde pyknometer-vloeistof (xylol I) was gebruikt, hebben wij, teneinde nader uitsluitsel over dit merkwaardige verschijnsel te krijgen, andere pyknometer-vloeistoffen in gebruik genomen (petroleum, dekaline, paraffine-olie) en vonden toen voor het roode oxyde steeds dezelfde dichtheid. In Hoofdstuk IX zullen wij nader op deze frappante uitkomst terugkomen.

HOOFDSTUK III.

BEPALING VAN HET CARBONAAT- EN WATERGEHALTE IN DE PREPARATEN ROOD EN GEEL LOODOXYDE.

Teneinde de geringe hoeveelheden CO_2 en H_2O , welke zich in de preparaten rood en geel PbO bevonden, quantitatief te bepalen, verhitten wij deze tot boven het smeltpunt. Het water vingen wij op in een buisje, gevuld met P_2O_5 , het koolzuur in een apparaatje, gevuld met natronkalk.

De volledige gang van zaken moge hier worden beschreven.

Een porseleinen schuitje (9 cm. lang, 1.5 cm. breed) bekleedden wij met dun platina blik, opdat tijdens het smelten, het PbO het schuitje niet zou aantasten. Wij wogen in dit schuitje een bepaalde hoeveelheid PbO af (tot op 0.1 gr. nauwkeurig) en plaatsten het in de vroeger (blz. 13) genoemde kwartsbuis in een electrischen oven, welken wij op $\pm 950^\circ \text{C}$. verhitten. Door deze kwartsbuis leidden wij een stroom zuivere, droge stikstof, welke, beladen met CO_2 en H_2O , afkomstig uit ons PbO , gevoerd werd door een aan weerszijden met 2 kranen afgesloten U-buisje, waarin zich glaskralen bevonden, die met P_2O_5 bestoven waren. De gewichtsvermeerdering van dit buisje correspondeerde dus met de hoeveelheid water uit het preparaat. Met dit U-buisje was een tweede, soortgelijk apparaatje verbonden, gevuld met natronkalk. Om het water, hetwelk door de inmiddels weer volkomen droog geworden stikstof uit de natronkalk werd meegevoerd, te binden, hadden wij een derde buisje, gevuld met P_2O_5 ,

achter het tweede geschakeld. De gewichtsvermeerdering van beide laatste buisjes correspondeert met de hoeveelheid carbonaat uit ons preparaat. Wij richtten onze proeven zoo in, dat wij eerst een z.g. blinde proef uitvoerden; wij plaatsten daartoe het leege schuitje in den oven en leidden er stikstof over gedurende een bepaalden tijd met een constante snelheid van den gasstroom. De hoeveelheid CO_2 en H_2O , welke wij dan vonden, trokken wij later af van de overeenkomstige hoeveelheden CO_2 en H_2O , welke de eigenlijke proef ons leverde. Deze voerden wij uit gedurende denzelfden tijd en met dezelfde snelheid van den gasstroom als de blinde proef.

Zie voorbeeld blz. 24.

$$\begin{array}{l} \text{Het gehalte aan } \text{H}_2\text{O} \quad \text{is dus: } \frac{0.075}{7.0} = 0.011 \%. \\ \text{,, ,, ,, } \text{CO}_2 \quad \text{,, ,, } \frac{0.08}{7.0} = 0.011 \%. \\ \text{Dus ,, ,, ,, } \text{PbCO}_3 \quad \text{,, ,, } 0.067 \%. \end{array}$$

Voor preparaat E verkregen wij aldus:

$$\begin{array}{l} \% \text{H}_2\text{O}: \quad 0.011; 0.007; 0.026; 0.004; \text{gem. } 0.012. \\ \% \text{PbCO}_3: \quad 0.067; 0.146; 0.146; 0.104; \text{gem. } 0.116. \end{array}$$

Voor ditzelfde preparaat (E) vonden wij pyknometrisch als dichtheid $d_4^{30.00} = 9.334$.

Stellen wij de dichtheid van zuiver rood PbO (dus zonder eenige verontreiniging) d_w , en nemen wij als meest waarschijnlijke waarde voor de densiteit van PbCO_3 $d = 6.4$ ¹⁾, dan geldt:

$$\frac{100}{\frac{99.872}{d_w} + \frac{0.116}{6.4} + 0.012} = 9.334; \text{ waaruit volgt:}$$

¹⁾ SCHRÖDER, Pogg. Ann. [4] 106, 226 (1859).

Voorbeeld:

<i>Blinde proef.</i>	Tijd: 1 uur. Snelheid gasstroom: 120 bellen p. min.		
	Vóór de proef	Nà de proef	gew. vermeerdering
gew. buis + P ₂ O ₅	39.7110 ⁵	39.7121	0.0010 ⁵ gr. H ₂ O
” ” + natronkalk.	28.0003 ⁵	28.0006 ⁵	0.0007 gr. CO ₂
” ” + P ₂ O ₅	14.4442	14.4446	

Eigenlijke proef. Afgewogen 7.0 gr. rood PbO. Preparaat E.

	Tijd: 1 uur. Snelheid gasstroom: 120 bellen p. min.		
	Vóór de proef	Nà de proef	gew. vermeerdering
gew. buis + P ₂ O ₅	39.7121	39.7139	0.0018 gr. H ₂ O
” ” + natronkalk.	28.0006 ⁵	28.0017	0.0015 gr. CO ₂
” ” + P ₂ O ₅	14.4446	14.4450 ⁵	

De hoeveelh. H₂O, afkomstig uit het preparaat bedraagt: 0.0018 — 0.0010⁵ = 0.0007⁵ gr.
 ” ” CO₂ ” ” ” ” ” ” 0.0015 — 0.0007 = 0.0008 gr.

$$d_w = 9.34^8 \text{ } ^1).$$

Op deze wijze konden wij de ware dichtheid van een preparaat berekenen.

Voor de preparaten C en D (rood oxyde) vonden wij (toevallig bleken deze identiek te zijn):

Gehalte H_2O : 0.02¹; 0.02⁰ %.

Gehalte PbCO_3 : 0.27⁶; 0.23⁵ %.

Na omrekening wordt dan, na correctie der direct gevonden waarde $d_4^{30.00^\circ} = 9.32^3$,

$$d_w = 9.34^9.$$

In het preparaat (E') geel PbO vonden wij:

% H_2O : 0.00⁰; 0.00⁵; gem. 0.00³.

% PbCO_3 : 0.02⁴; 0.02⁰; gem. 0.02².

Na omrekening wordt dan, na correctie der direct gevonden densiteit $d_4^{30.00^\circ} = 9.62^7$,

$$d_w = 9.63^1.$$

Dat de hier gevolgde wijze van berekening van d_w tot juiste uitkomsten leidt, wordt bewezen door een aantal proeven, welke later (Hoofdstuk VI) zullen worden besproken.

¹⁾ De nauwkeurigheid van de waarde voor de dichtheid van PbCO_3 is in ons geval van weinig beteekenis, daar
 voor d. $\text{PbCO}_3 = 5.4$, $d_w \text{ PbO} = 9.35^0$ en
 voor d. $\text{PbCO}_3 = 7.4$, $d_w \text{ PbO} = 9.34^6$.

HOOFDSTUK IV.

ANDERE MODIFICATIES?

Bij de beschrijving der bereiding van rood PbO langs den drogen weg, door verhitting van PbCO₃ (zie Hoofdstuk I, § 2), hebben wij reeds vermeld, dat het inwendige van de gevormde korrel donkerder (tot zwart toe) gekleurd was, dan de rand, welke de roode kleur van PbO vertoonde. Deze donkere stof onderzochten wij röntgenografisch. Het diagram bleek volkomen identiek te zijn met dat van geel PbO (ook hier zien wij dus, dat geel PbO primair ontstaat en dat het zich eerst langzamerhand in het roode oxyde omzet, alhoewel (zie Hoofdstuk VII) de temperatuur hoog genoeg was, om te mogen verwachten, dat het gele oxyde zelf met merkbare snelheid in het roode zou overgaan. De lijnen van het röntgenogram waren echter bezet met stippen, hetgeen er op wees, dat dit donkere poeder grover gekristalliseerd was dan het helder gele. Een dergelijke donkere kleur hebben wij in sommige gevallen ook waargenomen bij de bereiding van geel PbO langs den drogen weg, door verhitting van rood PbO, gelijk beschreven staat in Hoofdstuk I, § 4. Wanneer wij dezelfde manipulaties, nl. verhitten op 650—700° C., „abschrecken” enz., herhaalden, was meestal de donkere kleur verdwenen.

De donker gekleurde stof bevatte 92.80, 92.84 % Pb. Deze was dus zuiver PbO (berekend loodgehalte: 92.83 %) Het röntgenogram was, evenals in het vorige geval, dat van geel PbO. Wij onderzochten het diagram nog in het

bijzonder op lijnen, afkomstig van Pb. Zij bleken niet aanwezig.

Wanneer wij de densiteit van de groen-zwarte stof met den pyknometer bepaalden, vonden wij steeds waarden, kleiner dan 9.63, b.v. 9.58, 9.59. Sporen lood zouden de dichtheid juist boven 9.63 hebben doen stijgen. Op grond van deze waarnemingen moeten wij dus de veronderstelling van APPLEBEY en POWELL ¹⁾, die de donkere kleur van geel PbO toeschreven aan geringe hoeveelheden Pb, verwerpen.

Teneinde een röntgenfoto volgens de draaikristal-methode te kunnen vervaardigen, trachtten wij rood en geel PbO in den vorm van groote kristallen te bereiden. Wij verzadigden daartoe een oplossing van KOH in water, welke bij 145° C. kookte, met rood PbO. Bij een voorproef namen wij waar, dat bij 127° C. kristallisatie intrad.

In de oplossing, welke afgesloten was van de lucht, brachten wij een kristalletje rood oxyde. Gedurende 24 uur hielden wij de temperatuur op 140° C. Den volgende dag deden wij de temperatuur dalen tot 135° C. enz., totdat wij, op 130° C. gekomen, de oplossing per dag $\pm 1^\circ$ C. in temperatuur deden verminderen. Inderdaad constateerden wij aangroeien van verschillende kristalvlakken. Bij nauwkeurig waarnemen onder den microscoop bleken de gevormde vlakken in het geheel niet geschikt te zijn tot het maken van een röntgenfoto. De kristallen, welke wij aldus verkregen, waren donkerder rood dan het poedervormige preparaat. Voor de densiteit vonden wij, na reiniging met water, alcohol en aether, $d_4^{30.00} = 9.22^2$.

Analoog aan genoemde bereiding trachtten wij groote kristallen van geel PbO te verkrijgen. De concentratie

¹⁾ J. Chem. Soc. **134**, 2821 (1931).

van de loog kozen wij nu geringer. Bij 93° C. begon de kristallisatie. De kleur van de kristallen was groen-zwart (vgl. de donkere kleur van de preparaten, beschreven aan het begin van dit Hoofdstuk). De kristallen waren onoplosbaar in water, wij hadden dus niet K_2PbO_2 in handen. Voor de dichtheid vonden wij $d_4^{30.00} = 9.502^1$). Ook bij dit preparaat waren de kristalvlakken niet goed ontwikkeld, zoodat wij ook hier van het maken van een röntgenfoto moesten afzien.

Bij al onze proeven (bij 1 atm. druk) hebben wij alleen de roode en gele modificatie waargenomen.

¹⁾ Dat de densiteit zoowel van groote roode als van groote gele kristallen kleiner is dan die van de overeenkomstige poedervormige preparaten, behoeft ons niet te verwonderen, daar het toch een bekend feit is, dat vacuolen en insluitsels van moederloog in groote kristallen veelvuldig voorkomen.



Rood PbO.



Geel PbO.

HOOFDSTUK V.

RÖNTGENOGRAFISCHE ONDERZOEKINGEN VAN ROOD EN GEEL LOODOXYDE.

Teneinde de door ons pyknometrisch gevonden densiteiten te kunnen toetsen, volgden wij een geheel anderen weg, nl. den röntgenografischen.

Voor dit onderzoek pasten wij de poedermethode van DEBYE en SCHERRER toe. Wij gebruikten Cu Ka stralen. De spanning bedroeg 50.000 Volt; de stroomsterkte ± 10 m-Ampère. Wij bestraalden gedurende 8 tot 10 uren. De preparaten waren zoo fijn verdeeld, dat in de lijnen op de foto's stippen bijna of geheel niet voorkwamen (zie foto's). De aflezing kon dus zeer nauwkeurig geschieden. De preparaten rood en geel PbO waren bereid volgens de methode, beschreven in Hoofdstuk I, § 1 resp. § 4. De methode van aflezen van de lijnen op de film en het aanbrengen van de correcties voor de dikte van het preparaat en de excentriciteit zijn uitvoerig beschreven door N. H. KOLKMEIJER en A. L. TH. MOESVELD ¹⁾. Wij kunnen dus volstaan met de waarden voor $\sin^2\theta$ weer te geven, welke overeenkomen met de door ons gevonden lijnen. — Onder 2θ verstaan wij den hoek tusschen den afgebogen straal en het verlengde der richting van den opvallenden straal. —

Rood PbO. LÜDECKE ²⁾ is de eerste geweest, die kristallografisch vaststelde, dat rood PbO tetragonaal kris-

¹⁾ Z. Krist. **80**, 63 (1931).

²⁾ Z. Krist. **8**, 82 (1884).

talliseerde. Na hem zijn slechts röntgenografische onderzoeken verricht, welke wij in Tabel 3 bijeengebracht hebben.

Tabel 3.
Rood PbO.

	a	c	Dichtheid (berekend)
LEVI ¹⁾	5.55	5.00	9.51
DICKINSON en FRIAUF ²⁾	3.99	5.01	9.27
VAN ARKEL ³⁾	3.87	5.02	9.28
LEVI en NATTA ⁴⁾	3.96	5.02	9.35

De waarden onder a en c geven de lengte van de ribben a en c in Å van het elementair-parallelopipedum, hetwelk rechthoekig is en een vierkant met zijde a tot grondvlak heeft. Volgens DICKINSON en FRIAUF behoort rood PbO in de tetragonaal-skalenoëdrische klasse, volgens LEVI en NATTA in de ditetragonaal-pyramidale. De elementair-cel bevat $Z = 2$ moleculen PbO. Het specifiek gewicht hebben wij berekend volgens:

$$d = \frac{Z \times M}{a \cdot b \cdot c \cdot (10^{-8})^3 N}$$

waarin Z het aantal moleculen per elementair-cel voorstelt (in ons geval 2).

M is het moleculair gewicht; voor PbO: $207.22 + 16.00 = 223.22$.

²⁾ Nuovo Cimento **1**, 335 (1924).

³⁾ J. Am. Chem. Soc. **46**, 2457 (1924).

¹⁾ Rec. trav. chim. **44**, 652 (1925).

¹⁾ Nuovo Cimento **3**, 114 (1926).

Tabel 4.
Röntgenogram van rood PbO.

$\text{Sin}^2\theta$ gevonden	Indiceering	I. ber. (D. en F.)	I. ber. (L. en N.)	I. (waar- genomen)
0.85078	422 413 006	41.7	45.2	S
0.77678	215 332	45.9*	28.6*	S
0.75360	420 314	42.3	50.3	M-S
0.70178	323 402	29.4	29.7	M
0.67852	330 224	21.0	25.1*	Z ⁺
0.66320	411	21.5	17.4	Z ⁺
0.62887	105	9.7*	7.9*	Z
0.58687	400?	13.0*	12.2*	ZZ?
0.55202	303	10.4	8.5	Z
0.52905	204	12.2	12.2	Z-M
0.51400	321	21.5	17.4	M ⁻
0.47159	312	25.6	25.5	M
0.45350	114	16.4	12.2	M-Z
0.40064	213 222	38.0	29.7	S
0.37815	310 004	23.7*	29.0*	Z ⁺
0.36324	301	10.8*	8.7*	Z ⁺
0.30171	220	13.0*	13.0*	Z ⁻
0.24914	103 202	19.0	21.2	S-ZS
0.21280	211	21.5*	17.4*	ZS
0.17147	112	25.6*	12.7*	S
0.15038	200	13.0	13.0	M ⁻
0.09566	002	4.3	3.2	ZZ ⁺
0.07625	110	13.0	13.0	Z ⁺
0.06138	101	8.7	8.7	S ⁺

a, b en c zijn de lengten van de ribben der elementaircel, uitgedrukt in Å. Voor de omrekening in cm., hebben wij deze waarden vermenigvuldigd met 10^{-8} .

N stelt voor het getal van AVOGADRO, 6.062×10^{23} .

Voor $a = 5.55 \text{ Å}$ en $c = 5.00 \text{ Å}$, gelijk LEVI vindt, wordt dan

$$d = \frac{2 \times 223.22}{(5.55)^2 \times 5.00 \times 10^{-24} \times 6.062 \times 10^{23}} = 9.51$$

De overeenstemming tusschen de waarden voor de densiteit van het roode oxyde volgens genoemde onderzoekers is niet fraai.

In Tabel 4 hebben wij vereenigd, na de reeds vermelde correcties, de waarden voor $\sin^2\theta$, overeenkomend met de lijnen op de foto. Volgens de methode der kleinste kwadraten berekenden wij nu de lengte der ribben a en c bij 18° C. (temperatuur van de camera) t.w. $a = 3.9615 \text{ Å}$ en $c = 5.0094 \text{ Å}$, en de dichtheid $d_4^{18^\circ} = 9.36^8$.

In Tabel 5 hebben wij a, c en $d_4^{18^\circ}$ samengevoegd, berekend uit onze verschillende foto's.

Tabel 5.
Rood PbO.

Foto	a	c	$d_4^{18^\circ}$
1.	3.9612	5.0146	9.35 ⁹
2.	3.9622	5.0131	9.35 ⁸
3.	3.9623	5.0130	9.35 ⁷
4.	3.9622	5.0072	9.36 ⁹
5.	3.9615	5.0094	9.36 ⁸
	gem. 3.9619	5.0115	gem. 9.36 ²

De gemiddelde waarde $d_4^{18} = 9.36^2$ hebben wij als de meest waarschijnlijke aangenomen voor de densiteit van rood PbO.

Wij hebben verder getracht de structuur van het roode PbO te benaderen en een keuze te doen uit de structuren welke DICKINSON en FRIAUF eenerzijds en LEVI en NATTA anderzijds opgeven. Te dien einde berekenden wij volgens de algemeene formule $S = A \sum e^{2\pi i (ph + qk + rl)}$ de intensiteit van de verschillende lijnen en brachten voorts den vlakken-aantalfactor ν in rekening. Daarbij maakten wij van de volgende gegevens gebruik:

1. Structuur volgens DICKINSON en FRIAUF.

Tetragonaal-skalenoëdrische Klasse.

Is $h + k$ even, dan is de intensiteit:

$$S = 2 (-1)^h \text{Pb} \cos 2 \pi lu + 2 \text{O}.$$

Is $h + k$ oneven, dan is $S = 2 \text{Pb} \sin 2 \pi lu$.

Het buigingsvermogen kozen wij, evenals DICKINSON en FRIAUF, evenredig met het atoomnummer, dus $\text{Pb} = 82$ en $\text{O} = 8$ (wij hebben dus a priori verondersteld, dat PbO is opgebouwd volgens een atoomrooster, en niet volgens een ionenrooster).

De plaats van de Pb atomen is $0\frac{1}{2}u$, $\frac{1}{2}0\bar{u}$; die van de O atomen is 000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$.

$$u = 0.24.$$

De waarden voor νS^2 hebben wij vermeld onder „I ber. (D. en F.)” (zie Tabel 4).

ν is de vlakken-aantalfactor.

Voor h, k, l verschillend is $\nu = 8$

„ h of $k = 0$, is $\nu = 4$

„ $h = k$ en $l = 0$, is $\nu = 4$

„ $h = k = 0$ is $\nu = 2$

2. Structuur volgens LEVI en NATTA.

Ditetragonaal-pyramidale klasse.

$$S = \{ Pb + (-1)^l 0 \} \{ 1 + (-1)^{h+k} e^{2\pi i l u} \}$$

$$Pb = 82; 0 = 8.$$

Plaats van de atomen volgens LEVI en NATTA

$$Pb \quad 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}u.$$

$$O \quad 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + u).$$

$$u = 0.48.$$

Voor h, k, l verschillend is $\nu = 8$,, h = k is $\nu = 4$,, h of k = 0 is $\nu = 4$,, h = k = 0 is $\nu = 1$

De waarden voor νS^2 hebben wij vermeld onder „I. ber. (L. en N.)” (zie Tabel 4).

De letters, vermeld onder „I waargenomen”, stellen voor:

ZS zeer sterk; S sterk; M matig; Z zwak en ZZ zeer zwak. Zij geven aan het gemiddelde van de op de verschillende foto's waargenomen intensiteiten. „I berekend” en „I waargenomen” mogen alleen vergeleken worden van twee opeenvolgende lijnen. De intensiteiten, welke van een * voorzien zijn, komen niet overeen met de waargenomen intensiteiten. Wij zien dus, dat noch de structuur volgens DICKINSON en FRIAUF, noch die volgens LEVI en NATTA, volledig voldoen, zoodat òf de waarde voor u niet juist is, òf de plaats van de Pb- en O-atomen herzien moet worden. De besproken structuren zijn dus waarschijnlijk onjuist. Hier zij nog vermeld, dat volgens LAVES ¹⁾ de structuur, door LEVI en NATTA aangegeven, de voorkeur verdient, op grond van splijtbaarheid en analogie met oxyden van Mn, Fe, Co en Ni.

¹⁾ Z. Krist. **73**, 275 (1930).

Geel PbO. NORDENSKIÖLD ¹⁾ en RAMMELSBERG ²⁾ hebben gevonden, dat kristallen van geel loodoxyde behooren tot het rhombisch-bipyrimidale stelsel. Voor de assenverhouding geeft NORDENSKIÖLD op:

$$a : b : c = 0.6706 : 1 : 0.9764$$

Deze waarde hebben wij echter moeten verwerpen, daar een indicering van de door ons waargenomen lijnen onmogelijk bleek.

HALLA en PAWLEK ³⁾ hebben evenwel, dank zij verschillende door hen gevolgde methoden van onderzoek, een assenverhouding vastgesteld:

$$a : b : c = 1.18 : 1 : 1.26$$

welke volgens hen niet in eenig verband kon worden gebracht met die volgens NORDENSKIÖLD. HALLA en PAWLEK berekenden voor de lengte van de ribben van de elementair-cel:

$$\begin{aligned} a &= 5.50 \text{ \AA} \\ b &= 4.68 \text{ \AA} \\ c &= 5.81 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Uit deze gegevens berekenden wij de dichtheid van het gele oxyde: $d = 9.85$.

De elementair-cel bevat volgens hen 2 dubbele moleculen PbO, dus 2 Pb₂O₂; Z is dus 4.

DARBYSHIRE ⁴⁾, die eveneens geel PbO onderzocht, berekende voor de lengte der ribben van de elementair-cel:

$$\begin{aligned} a &= 5.459 \text{ \AA} \\ b &= 4.723 \text{ \AA} \\ c &= 5.859 \text{ \AA} \end{aligned}$$

¹⁾ Pogg. Ann. **114**, 620 (1861).

²⁾ Kristallografische Chemie, Leipzig 1881, Abt. I, 181.

³⁾ Z. physik. Chem. **78**, 49 (1927).

⁴⁾ J. Chem. Soc. **135**, 211 (1932).

Uit deze gegevens berekenden wij de dichtheid van het gele oxyde: $d = 9.75^{\circ}$.

In Tabel 6 hebben wij samengevoegd de waarden voor $\sin^2\theta$, overeenkomend met de door ons waargenomen lijnen; verder de indiceering en de gevonden intensiteit. Tabel 6 heeft betrekking op Foto I.

Tabel 6.
Röntgenogram van geel PbO.

$\sin^2\theta$ (gevonden)	Indiceering	Intensiteit (waar- genomen)	$\sin^2\theta$ (gevonden)	Indiceering	Intensiteit (waar- genomen)
0.06327	002	S	0.47603	314	ZZ-Z
0.06923	200	S	0.48939	332 422 042	Z
0.10503	020	Z	0.50280	240	ZZ?
0.14801	202	ZZ-Z	0.53674	134 025	S-ZS
0.17506	022	M	0.56927	242	ZS
0.18437	220	Z	0.59006	512 404	Z
0.20011	310	M-S	0.61379	225 006	Z-M
0.25252	130 222	S	0.63180	315	Z
0.27451	312 004	ZS	0.66293	116	ZZ?
0.31721	400 114 132	Z	0.68631	150	ZZ?
0.35851	204	M	0.69503	424 206	ZS
0.38180	024 402	Z	0.72127	026	ZZ
0.41100	330	Z-M	0.74028	440	ZZ
0.42291	420	Z	0.74912	152	M-Z
0.43171	040	Z	0.77403	602 244	M-Z
0.45939	224	Z			

Wij berekenden met behulp van de methode der kleinste kwadraten de waarden voor a, b en c. In Tabel 7 hebben wij onze berekende waarden voor a, b en c en eveneens die voor $d_4^{18^{\circ}}$ verenigd.

Tabel 7.

Nummer	a	b	c	$d_4^{18^\circ}$
1.	5.4872	4.7274	5.8789	9.65 ⁸
2.	5.4846	4.7325	5.8809	9.64 ⁹
3.	5.4844	4.7298	5.8770	9.66 ¹
4.	5.4876	4.7303	5.8776	9.65 ²
	gem. 5.4860	4.7300	5.8786	9.65 ⁵

De gemiddelde, langs röntgenografischen weg gevonden, waarde voor de dichtheid van geel PbO: $d_4^{18^\circ} = 9.65^5$ hebben wij als de meest waarschijnlijke aangenomen.

Op onze foto's hebben wij ook enkele zeer zwakke lijnen waargenomen, welke wij niet konden indiceeren. Deze lijnen zouden afkomstig kunnen zijn van rood PbO, van Pb of van een onbekende modificatie van loodoxyde, welke dan tijdens de bestraling ontstaan zou zijn. Na vergelijking met waarden voor $\sin^2\theta$, berekend voor Pb of gevonden voor rood PbO, bleek ons, dat deze lijnen niet overeenstemden met die voor Pb of rood PbO.

Indien de lijnen afkomstig waren van een onbekende modificatie, zou deze in een niet geringe concentratie aanwezig moeten geweest zijn ¹⁾. Na de bestraling konden wij evenwel geen kleursverandering van het gele oxyde waarnemen, zoodat wij op grond van deze verschijnselen niet het bestaan van een nog onbekende modificatie geheel kunnen verwerpen, anderzijds echter ook niet tot het bestaan van zulk eenen vorm zouden durven besluiten.

¹⁾ N. H. KOLKMEYER, Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam. **36**, 1084 (1927); Z. physik. Chem. **136**, 45 (1928).

HOOFDSTUK VI.

VERGELIJKING VAN DE RÖNTGENOGRAFISCH EN PYKNOMETRISCH GEVONDEN DICHTHEDEN VAN ROOD EN GEEL LOODOXYDE.

De pyknometrisch gevonden densiteit $d_4^{30.00^\circ}$ van rood PbO, met inachtneming van het gehalte aan carbonaat en water, hadden wij gevonden:

Prep. C.	9.34 ⁸ ; 9.35 ¹
„ D.	9.34 ⁹ ; 9.35 ¹
„ E.	9.34 ⁹ ; 9.34 ⁹ ; 9.34 ⁶ 9.34 ⁹ ; 9.34 ⁶ ; 9.35 ⁰

De gemiddelde waarde voor de *pyknometrisch* gevonden dichtheid van rood PbO is dus $d_4^{30.00^\circ} = 9.34^9$.

De door ons *röntgenografisch* gevonden densiteit van rood PbO is bij 18° C.: 9.35⁹; 9.35⁸; 9.35⁷; 9.36⁹; 9.36⁸; gem. 9.36².

Teneinde de langs beide wegen gevonden dichtheden te kunnen vergelijken, bepaalden wij van een preparaat B rood oxyde de densiteit bij 16.00 en 30.00° C.:

$$\begin{aligned} \text{Gevonden werd: } d_4^{16.00^\circ} &= 9.32^2; 9.32^5 \\ d_4^{30.00^\circ} &= 9.31^1; 9.31^2 \end{aligned}$$

Gelijk wij verwachtten, bedraagt de temperatuurcoëfficiënt der dichtheid, gelijk bij de meeste vaste stoffen, — 0.0009.

De gemiddelde waarde voor de dichtheid van rood PbO, langs *röntgenografischen* weg bepaald, wordt dus bij 30° C.: 9.35², welke waarde zeer goed overeenstemt met die langs pyknometrischen weg gevonden: $d_4^{30.00^\circ} = 9.34^9$.

De door ons *pyknometrisch* gevonden densiteit van geel PbO met inachtneming van het gevonden gehalte aan carbonaat en water bedraagt:

$$\begin{array}{l} \text{Prep. C'} \quad d_{4^{\circ}}^{30.00^{\circ}}: 9.63^4; 9.63^3; 9.63^3 \\ \text{,, E'} \quad d_{4^{\circ}}^{30.00^{\circ}}: 9.63^1; 9.62^9; 9.63^3 \end{array}$$

De gemiddelde waarde voor de *pyknometrisch* gevonden dichtheid van geel PbO is dus: $d_{4^{\circ}}^{30.00^{\circ}}: 9.63^2$.

De door ons *röntgenografisch* gevonden densiteit van geel PbO bedraagt bij 18° C.: 9.64⁹; 9.66¹; 9.65⁸; 9.65²; gem.: 9.65⁵.

Indien wij den uitzettingscoëfficiënt van geel en rood oxyde gelijk mogen stellen, wordt dus de densiteit van geel PbO, langs röntgenografischen weg bepaald bij 30° C.: 9.64⁵. De overeenstemming (pykn. 9.63²; röntg.: 9.64⁵) is bij geel oxyde niet zoo fraai als bij rood, vertoont echter slechts een verschil van 1 ‰.

HOOFDSTUK VII.

HET OVERGANGSPUNT EN HET SMELTPUNT VAN LOODOXYDE.

A. *Het Overgangspunt.*

In het voorafgaande hebben wij gezien, dat van lood-oxyde twee modificaties bestaan. Van zelf rijst dan de vraag: is PbO monotroop of enantiotroop.

Zoowel GEUTHER ¹⁾ als RUER ²⁾ hebben geconstateerd, dat na verhitting van rood PbO tot dicht bij het smeltpunt en daarop volgende afkoeling de kleur geel wordt. Geschiedde de afkoeling zeer langzaam, dan ontstond een min of meer rood gekleurd product, waarin ook menie aanwezig was.

RUER preciseerde zijn waarnemingen nader door het volgende vast te stellen:

Het roode oxyde, na 1 uur verhit te zijn geweest op 640° C., levert een nog rood gekleurd product; nadat het een half uur op 720° C. verhit was, bleek het volkomen geel te zijn geworden.

JAEGER en GERMS ³⁾ namen een overgangspunt waar bij 587° C. De omzettingssnelheid rood → geel was zeer goed meetbaar; de overgang van geel → rood ging gepaard met groote vertraging. Zij voegden KNO₃ toe als vloeimiddel en namen dan bij 350° C. een vlotte omzetting

¹⁾ Ann. **219**, 56 (1883).

²⁾ Z. anorg. allgem. Chem. **50**, 265 (1906).

³⁾ Z. anorg. allgem. Chem. **119**, 147 (1921) Ook: GERMS, Diss. Groningen 1917.

van geel → rood waar. Het is echter te betwijfelen of het PbO door deze behandeling niet geoxydeerd werd.

Voor hun verschillende proeven bedroeg de waarnemingstijd maximaal vier uur. Zooals wij later zullen zien, was deze tijd te kort.

Bij een herhaling van de bovengemelde proef van JAEGER en GERMS, bij welke wij rood PbO in een platina schuitje in een *stikstof*-atmosfeer verhitten in een buis van moeilijk smeltbaar glas, welke geplaatst was in een gasoven en waarbij wij de temperatuur bepaalden met behulp van een thermo-element, namen wij ongeveer hetzelfde waar ¹⁾.

Tabel 8 bevat een overzicht van onze uitkomsten:

Tabel 8.

Tijd v. verhitting	Temp. (gecorr.)	Kleur
13 uur	584° C.	rood
12 uur	589° C.	} in rood gele partikeltjes lichtbruin
1 uur	604° C.	

De gevonden resultaten bevredigden ons nochtans niet, daar ook wij uitsluitend de omzetting rood → geel hadden waargenomen. Teneinde de omzetting geel → rood te constateeren, stelden wij ons voor gedurende veel langeren tijd te verhitten.

Wij begonnen ons onderzoek dus opnieuw en kozen voor de verwarming een electrischen Nichroom oven. Dezen konden wij met schommelingen van $\pm 1^\circ$ op

¹⁾ Wij merken op, dat wij de kleursveranderingen bij kamertemperatuur vaststelden, omdat bij b.v. 500° C. geel en rood PbO ongeveer dezelfde kleur bezitten. Zie ook GERMS, Diss. Groningen 1917, blz. 26, noot 1.

constante temperatuur houden, in het temperatuurgebied 400 tot 700° C. Te dien einde werd een ijzerdraad-weerstandslamp (met een maximaal effect bij $i = 1.3$ Amp.) voorgeschakeld. Voor temperatuurverhooging sloten wij buiten dezen kring de netspanning aan den oven via metaaldraadlampen, welke evenals de ijzerdraadweerstandslamp, alleen in geringere mate reguleerend werken. Voor temperatuurverlaging schakelden wij een schuifweerstand parallel aan den oven. Een ampère-meter, welke de sterkte van den stroom aanwees, die door den oven gevoerd werd, gaf ons de eerste aanwijzing voor de gewenschte temperatuur.

Nauwkeurig stelden wij deze vast door gebruik te maken van een pyrometer van SIEMENS en HALSKE. Dezen hadden wij geijkt door een beschermd thermo-element (Fe-constantaan) te plaatsen in den damp van kokende zwavel (kpt: 444.5° C.). Na correctie voor de kamertemperatuur, op welke de andere laschplaats was gehouden, namen wij een temperatuur waar: 440° C. De pyrometer wees dus 4.5° C. te laag aan.

Brachten wij het thermo-element op een temperatuur van 30° C. (thermostaat), dan lazen wij een temperatuur af: 26° C. (hier is de miswijzing dus —4° C.). Beide correcties, welke wij voldoende met elkaar in overeenstemming vonden, hebben wij ook steeds in rekening gebracht.

De maten van den electrischen oven waren als volgt: 66 cm. lang, 23 cm. breed en 23 cm. hoog. De vulling om het verwarmingslichaam bestond uit asbest. Het geheel was omsloten door platen van eterniet, zoodat de warmte-uitwisseling met de omgeving zoo gering mogelijk was.

Een buis van moeilijk smeltbaar glas, aan de eene zijde dichtgesmolten, aan de andere voorzien van een ingeslepen stop met kraan, plaatsten wij in den oven. Nadat

wij het schuitje, boven (blz. 22) beschreven (porselein met platinablik bedekt), zoodanig met de beide oxyden hadden gevuld, dat het roode de eene helft, het gele de andere innam, terwijl zij in het midden met elkaar in aanraking waren, brachten wij het in de glazen buis. Deze werd daarna geëvacueerd en verhit. De temperatuur van het loodoxyde bepaalden wij door de laschplaats van het thermo-element zoo dicht mogelijk bij het poeder te brengen.

Daar beide openingen van den oven afgesloten waren door asbestproppen, konden wij de temperatuur van het PbO nauwkeurig bepalen. Gedurende ettelijke uren namen wij als grootste schommeling 1° C. waar.

Aan het einde van elke proef controleerden wij of de druk in de glazen buis gestegen was, hetgeen niet het geval bleek te zijn. Ten slotte losten wij het PbO op in verdund HNO_3 en reageerden ten overvloede met een Mn zout op peroxyde. Pb_3O_4 konden wij niet aantoonen (volgens MILBAUER ¹⁾ ligt het optimum van de vorming van menie uit PbO bij 470° C.).

Wij verhitten het roode en gele loodoxyde
gedurende 40 uur op 400° C.,
gedurende 25 uur op 410° C.,
gedurende 17 uur op 460° C.

Na deze verhitting konden wij een kleursverandering niet waarnemen. Wij verhitten daarna
gedurende 21 uur op 520° C.

Het roode poeder was thans zuiver geel geworden. Daarna hielden wij de temperatuur gedurende 60 uur op 448° C.

Het gele PbO bevatte nu roode partikeltjes.

Na een verhitting gedurende $3\frac{1}{2}$ uur op 460° C. waren er veel meer daarvan gevormd.

¹⁾ Chem.-Ztg. **33**, 950 (1909); **34**, 1341 (1910).

De roode deeltjes ontstonden steeds aan den wand.

In de beide laatste proeven hebben wij dus voor het eerst de omzetting geel \rightarrow rood PbO waargenomen, hetgeen de veronderstelling, dat PbO enantiotroop is, bevestigt.

Wij mogen dus nu concludeeren, dat:

- 1°. een temperatuur van 520° C. boven het overgangspunt ligt;
- 2°. temperaturen van 448° en 460° C. er beneden liggen.

Op grond der overweging, dat de omzettingssnelheid van enantiotrope modificaties sterk toeneemt, indien zij reeds omzetting hebben doorgemaakt, hebben wij getracht de omzetting van het roode oxyde in het gele en vice versa te doen plaats hebben binnen een veel kleiner temperatuurinterval. Te dien einde werden preparaten, welke de omzetting reeds verschillende malen hadden doorgemaakt, aan de proef onderworpen. Tabel 9 bevat een overzicht over de verkregen uitkomsten.

Tabel 9.

Tijd van verhitting \pm 24 uren.

Temp. in C°	Opmerkingen.
440	Geel bevat meer rood oxyde dan bij het begin.
445 en 420 .	Er vormt zich steeds meer rood oxyde.
498.5	De roode deeltjes in het gele oxyde verdwijnen; het roode poeder kleurt geel aan den Pt-wand.
495	Er wordt meer geel PbO gevormd.
481	Een geringe, doch duidelijke verandering van geel \rightarrow rood oxyde.

Het overgangspunt ligt dus tusschen 481 en 495° C.

Bij een tweede proef vonden wij als uiterste grenzen: 481.5° en 502.5° C., terwijl wij geen omzetting constateerden na 30 uur verhitten op 488.5° C. Deze waarde benadert dus het meest nauwkeurig de overgangstemperatuur van rood PbO naar geel.

Tenslotte zij nog vermeld, dat wij, indien de omzetting rood PbO → geel PbO of omgekeerd, niet wilde beginnen, het poeder fijn wreven. De omzetting verliep dan veel vlotter, niet alleen omdat de deeltjes kleiner waren, maar ook omdat bij het gele oxyde door wrijven eenig rood oxyde, dat thans zijn kiemwerking kon oefenen, was gevormd.

B. *Het Smeltpunt.*

Daar men in de litteratuur zeer ver uiteenlopende waarden voor het smeltpunt van Loodoxyde vindt, gelijk Tabel 10 doet zien, hebben wij van ons zuiver preparaat het smeltpunt vastgelegd.

Onze proef ter bepaling van het smeltpunt hadden wij als volgt ingericht. Aan de porseleinen beschermingsbuis van een thermo-element was een platina schuitje bevestigd, zoodat de soldeerplaats, welke omwoeld was met een dun stukje platinablik, zich in contact bevond met de te onderzoeken stof. Het geheel was geplaatst in een kwartsbuis, door welke een stroom van droge stikstof geleid werd. De verwarming geschiedde in den electrischen Nichroomoven (blz. 42). Wij deden den oven langzaam in temperatuur stijgen, $\pm 2^\circ$ in 10 minuten, en constateerden van tijd tot tijd, of het poeder smelting vertoonde.

Het object, van hetwelk wij het smeltpunt bepaalden, was het in Hoofdstuk IX, § 2 vermelde preparaat A ($d_{4}^{30.00} = 9.31^2$). Voor dit doel was het voldoende zuiver.

Tabel 10.
Smeltpunt van Loodoxyde.

Naam van den auteur	Smeltpunt in C°.
CUNNINGHAM ¹⁾	877
RUER ²⁾	835
MELLOR en medewerkers ³⁾	877
DOELTZ en MOSTOWITCH ⁴⁾	906
MOSTOWITCH ⁵⁾	883
DOELTZ en GRAUMANN ⁶⁾	900
COOPER en medewerkers ⁷⁾	888
JAEGER en GERMS ⁸⁾	875
BELLADEN ⁹⁾	870
SCHENCK en RASSBACH ¹⁰⁾	879
HILPERT en WEILLER ¹¹⁾	776
LE CHATELIER ¹²⁾	830

Wij deden de volgende waarnemingen:

Temp. (gecorrigeerd) in C°.

	881	niet gesmolten.
	903	gesmolten.
Daarna:	883	begin van smelten.
	884	volledig gesmolten.
Tenslotte:	884	begin van smelten.
	886	volledig gesmolten.

¹⁾ Z. anorg. algem. Chem. **89**, 48 (1914).

²⁾ Z. anorg. algem. Chem. **50**, 265 (1906).

³⁾ Trans. Cer. Soc. **9**, 217 (1910).

⁴⁾ Metall. **4**, 289 (1907).

⁵⁾ Metall. **4**, 648 (1907).

⁶⁾ Metall. **3**, 408 (1906).

⁷⁾ Ber. **42**, 3991 (1909).

⁸⁾ Z. anorg. algem. Chem. **119**, 147 (1921).

⁹⁾ Gazz. chim. ital. (2) **52**, 160 (1922).

¹⁰⁾ Ber. **40**, 2185 (1907).

¹¹⁾ Ber. **42**, 2969 (1909).

¹²⁾ Bull. soc. chim. (3) **17**, 791 (1897).

Daar wij bij de aflezing van de temperatuur op den galvanometer graden moesten schatten, volgt uit deze gegevens voor de smelttemperatuur $884^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$. Daar deze waarde bij stijgende temperatuur is gemeten, ligt de gevonden temperatuur aan den hoogen kant (± 1 a 2°).

HOOFDSTUK VIII.

SAMENVATTING VAN ONZE WAARNEMINGEN. BESPREKING VAN VROEGERE ONDERZOEKINGEN.

In Tabel 11 hebben wij de door ons gevonden resultaten samengevat.

De in deze Tabel vermelde fouten zijn de middelbare $\left(\frac{\sqrt{\sum f^2}}{n}\right)$.

Nu wij nauwkeurig de densiteit van rood en geel PbO kennen, is het der moeite waard de waarden der dichtheid, door vroegere auteurs gevonden, samen te vatten (Tabel 12).

Zooals uit Tabel 12 blijkt, bestaan er zeer groote verschillen tusschen de waarden voor de dichtheid, zoowel bij rood als bij geel PbO. De onderzoekers van den laatsten tijd hebben, zooals wij in de Tabel vermelden, water als pyknometervloeistof gebruikt. Wij komen daarop in Hoofdstuk IX terug.

Behalve door deze oorzaak, komen de verschillende waarden voor de dichtheid ook niet overeen, omdat de preparaten zoowel physisch als chemisch niet zuiver waren. DITTE en GLASSTONE hadden beiden physisch onzuivere preparaten in handen. Zij onderscheidden verschillende modificaties naar de kleur. Terwijl DITTE tenslotte wel veronderstelde, dat er slechts twee vormen van PbO bestaan, schreef GLASSTONE de waargenomen kleuren toe aan de grootte der deeltjes. V. KOHLSCHÜTTER

Tabel 11.

Eigenschappen van Loodoxyde.

	Rood	Geel	Opmerkingen
Dimorph. Enantiotroop.			
Lengte van de ribben van de elementair- cel bij 18° C. in Å	Tetragonaal	Rhombisch	Overgangspunt 488° C.
$d_4^{30.00^\circ}$ pyknometrisch	$a = 3.9619 \pm 0.0002$	$a = 5.4860 \pm 0.0008$	
$d_4^{30.00^\circ}$ röntgenogra- fisch	$c = 5.0115 \pm 0.0012$	$b = 4.7300 \pm 0.0009$	
	$9.34^9 \pm 0.00^1$	$c = 5.8786 \pm 0.0007$	
	$9.35^2 \pm 0.00^2$	$9.63^2 \pm 0.00^1$	
		$9.64^5 \pm 0.00^2$	Smeltpunt 883° C.

Tabel 12.

Dichtheid van Rood en Geel Loodoxyde volgens vroegere Auteurs.

Naam van den Auteur	Rood PbO	Geel PbO	Opmerkingen	Pykn. vloeistof
FILHOL ¹⁾	9.209—9.363	9.5	bij 3° C.	—
JOULE en PLAYFAIR ²⁾				
PUGH ³⁾	9.3757(!)	9.1699—9.8835(!)	?	—
DITTE ⁴⁾				
GEUTHER ⁵⁾	8.74—9.12	9.29	bij 15° C.	—
RUER ⁶⁾	9.28	9.52—9.57		
APPLEBEY en REID ⁷⁾	9.27	8.70	d ₄ ^{20°}	water
APPLEBEY en POWELL ⁸⁾	9.14	9.56	d ₄ ^{20°}	water
GLASSTONE ⁹⁾	9.28	9.51	d ₄ ^{20°}	water

1) Jahresber. 1847—1848, blz. 41.

2) Jahresber. 1847—1848, blz. 58.

3) Ann. 100, 128 (1856). Zie ook Diss. Göttingen, 1856 (Miscellaneous chemical analyses).

4) Compt. rend. 94, 1310 (1882).

5) Ann. 219, 56 (1883).

6) Z. anorg. allgem. Chem. 50, 265 (1906).

7) J. Chem. Soc. 121, 2129 (1922).

8) J. Chem. Soc. 134, 2821 (1931).

9) J. Chem. Soc. 119, 1914 (1921).

en SCHERRER¹⁾ hebben zijn opvatting volkomen weerlegd, door röntgenfoto's van rood en geel PbO te vervaardigen, welke een geheel verschillend beeld vertoonden.

Interessant zijn de onderzoekingen van RUER²⁾ over den invloed van druk op den overgang van geel in rood oxyde. Algemeen bekend was reeds het feit, dat een eenzijdige druk op een kristal geel oxyde een roode verkleuring tengevolge had. RUER vond nu, dat een alzijdige druk van 3200 atmosferen, gedurende een half uur uitgeoefend, geen kleursverandering teweeg bracht. Door het fijn wrijven, dat bij eenzijdigen druk plaats heeft, van het kristalpoeder bij kamertemperatuur, werd de metastabiele gele modificatie gestabiliseerd: er ontstond dan rood oxyde.

TAMMANN en JENCKEL³⁾ trachtten den door RUER waargenomen overgang van een dergelijk fijn gewreven geel-bruin poeder, hetwelk laatstgenoemde door verwarmen op 520—620° C. in zuiver geel oxyde omzette, te verklaren als een voorbeeld van „Kaltbearbeitung”. Hieronder verstaat TAMMANN het volgende: Oefent men een druk uit op een vaste stof, dan veranderen hare fysische eigenschappen, b.v. kleur, dichtheid enz. „Bei der Kaltbearbeitung bleibt ein Teil der zur Formänderung des Werkstückes gebrauchten Arbeit als potentielle Energie in ihm stecken, die sich bei Temperatursteigerung im Erholungsintervall als Wärme entwickelt⁴⁾”. De „Erholungstemperatur”, voor PbO 470° C.⁵⁾, is volgens TAMMANN de temperatuur bij welke de stof sintert.

Oefent men een druk uit op het bij kamertemperatuur metastabiele, gele PbO, dan wordt dit onder *afgeven* van energie omgezet. Niet slechts gaat daarbij de kleur over

¹⁾ Helv. Chim. Acta **7**, 337 (1924).

²⁾ Z. anorg. allgem. Chem. **50**, 265 (1906).

³⁾ Z. anorg. allgem. Chem. **192**, 245 (1930).

⁴⁾ TAMMANN, Naturwissenschaften **20**, 958 (1932).

⁵⁾ TAMMANN en KORDES, Z. anorg. allgem. Chem. **149**, 65 (1925).

van geel naar rood en daalt de dichtheid, maar elke twijfel omtrent hetgeen er bij dit proces gebeurt, verdwijnt door het feit, dat, gelijk ons is gebleken, het röntgenogram van het gewreven gele oxyde de aanwezigheid van rood PbO vertoont. Wij moeten dus besluiten, dat de kleursverandering geel \rightarrow rood, welke bij het gele oxyde onder druk optreedt, niet als ondubbeltzinnig voorbeeld van „Kaltbearbeitung” mag worden beschouwd.

Zowel RUER¹⁾ als APPLEBEY en REID²⁾ bevestigden, door de oplosbaarheid van beide modificaties in water resp. loog te bepalen, het bestaan van dimorphie bij PbO . GERMS³⁾ echter begaat een vergissing, wanneer hij opmerkt, dat men niet kon verwachten, dat de oplosbaarheid van een geel-bruin preparaat van PbO , verkregen uit het gele oxyde door intensief wrijven, gelijk zou zijn (hetgeen volgens RUER's metingen het geval is) aan die van zuiver geel PbO . Immers, de oplosbaarheid van een mengsel, bestaande uit een stabiele en een metastabiele modificatie van dezelfde stof, zal de oplosbaarheid van den minst stabielen vorm vertoonen. GERMS's opvatting zou juist zijn geweest, indien men mocht aannemen, dat door wrijven het gele oxyde quantitatief in het roode ware omgezet, hetgeen zeker niet het geval is.

In Hoofdstuk VII hebben wij reeds gezien, dat de overgangstemperatuur geel $\text{PbO} \rightarrow$ rood PbO , door JAEGER en GERMS⁴⁾ op 587°C . bepaald, niet bij die temperatuur ligt, maar bij 488°C . Dezelfde meening deelen V. KOHL-SCHÜTTER en SCHERRER⁵⁾, daar zij constateerden, dat de

¹⁾ Z. anorg. Allgem. Chem. **50**, 265 (1906).

²⁾ J. Chem. Soc. **121**, 2129 (1922).

³⁾ Diss. Groningen, 1917.

⁴⁾ Z. anorg. allgem. Chem. **119**, 145 (1921).

⁵⁾ Helv. Chim. Acta **7**, 337 (1924).

door JAEGER en GERMS gevonden overgangstemperatuur (587° C.) afhankelijk was van de fijnheid van verdeling van het onderzochte preparaat. Het is zeer goed mogelijk dat een omzetting, bij een temperatuur $\pm 100^\circ$ C. boven het overgangspunt, sneller verloopt, naarmate de stof fijner verdeeld is. Nadat wij echter gezien hebben, dat de overgang geel PbO \rightarrow rood PbO bij 488° C. reversibel plaats heeft, mogen wij de mogelijkheid door V. KOHLSCHÜTTER en SCHERRER gesteld: PbO is monotroop, verwerpen.

HÜTTIG en STEINER¹⁾ leidden uit hun onderzoekingen af, dat zoowel rood als geel PbO kan ontstaan uit lood-oxyde-semi-hydraat. Het roode oxyde is bij gewone temperatuur stabiel, geel oxyde metastabiel. Door ontleding van het genoemde hydraat ontstaat eerst de metastabiele, gele vorm, welke door temperatuursverhooging reeds bij 100° C. overgaat in den stabielen, rooden vorm. Niet alleen heeft de temperatuur invloed op de overgangssnelheid, maar ook de meer of mindere „activiteit” van het oxyde. „Ein eben entstandenes Bleioxyd, das sich noch in den Phasengrenzflächen befindet, wird man als aktives ansehen müssen, im Vergleich zu einem Bleioxyd, welches bereits geschlossene Aggregate bildet.”

Hun opvattingen komen echter niet geheel overeen met die van V. KOHLSCHÜTTER en SCHERRER²⁾ en van V. KOHLSCHÜTTER en ROESTI³⁾. Volgens deze laatsten toch ontstaat uitsluitend rood PbO uit het hydraat of carbonaat. Daarentegen is: „Für die Entstehung des gelben Oxyds eine vorherige, molekulare verteilung notwendig (Dampf oder Lösung). Für die Bildung des roten Oxyds müssen die PbO-Moleküle bereits in kondensierter Form (Karbonat oder Oxydhydrat) vorliegen. Deswegen entsteht

¹⁾ Z. anorg. allgem. Chem. **197**, 257 (1931).

²⁾ Helv. Chim. Acta **7**, 337 (1924).

³⁾ Ber. **56**, 275 (1923).

das gelbe Oxyd nur auf dem Umweg über die Lösung aus dem Oxydhydrat. Eine solche Lösung scheidet zuerst das gelbe Oxyd aus, das dann unter geeigneten Bedingungen in das rote Oxyd übergeführt werden kann, da es diesem gegenüber instabil ist''.

EBERIUS¹⁾ bereidde evenwel een geel-groen preparaat van PbO door verhitting van het carbonaat. Door verhitting van Pb(OH)₂ verkreeg hij eenerzijds een fijn kristallijn geel PbO, anderzijds een grof kristallijn rood oxyde.

Blijkbaar is dus nog niet het laatste woord gesproken over de chemische vormingsvoorwaarden van rood en geel PbO.

¹⁾ Zusammenfassende Untersuchung der Bleioxyde. Diss. Leipzig 1931.

HOOFDSTUK IX.

DE BEPALING DER DICHTHEID VAN VASTE STOFFEN.

§ 1. *Invloed van het grensvlak vast-vloeistof op de gemeten dichtheid eener vaste stof.*

Bij de beschrijving van het bepalen der dichtheid van PbO hebben wij reeds medegedeeld, dat wij verschillende pyknometervloeistoffen gebruikten. Oorspronkelijk bedienden wij ons van een bepaald preparaat xylol I. Met deze vloeistof vonden wij voor de dichtheid van rood PbO waarden, wisselend tusschen $d_4^{30.00} = 9.23$ resp. 9.32^5 . Door correctie voor het in ons PbO aanwezige carbonaat en water kwamen wij niet tot de eindwaarde $d_4^{30.00} = 9.35^0$, die wij zoowel langs röntgenografischen weg als langs pyknometrischen weg (met verschillende andere vloeistoffen) hadden gevonden. Gebruikten wij daarentegen vloeistoffen als dekaline, paraffineolie enz., dan verkregen wij met verschillende preparaten rood PbO zeer goed reproduceerbare en constante resultaten.

Wij hebben ons ten doel gesteld na te gaan, welke factoren de zoo juist genoemde afwijkingen veroorzaakten.

Bij een poging om uit een preparaat (F) rood PbO het daarin aanwezige carbonaat en water te verwijderen, verhitten wij het gedurende $4\frac{1}{2}$ uur op 170° C. in een stikstof atmosfeer. Het oorspronkelijke preparaat had met xylol I een einddichtheid $d_4^{30.00} = 9.33^1$ resp. 9.32^8 , gem.: 9.32^9 geleverd en bevatte aan PbCO_3 en H_2O 0.25% resp. 0.02%. Na de verhitting vonden wij $d_4^{30.00} = 9.25^0$ resp. 9.26^6 , gem.: 9.25^8 en een gehalte aan PbCO_3 en H_2O 0.18% resp. 0.01%.

Daar onder genoemde omstandigheden het PbO dus practisch (chemisch) niet veranderd was en ten overvloede afwezigheid van PbO₂ langs analytischen weg kon worden aangetoond, en aangezien ook een allotrope vorm van loodoxyde met een dichtheid kleiner dan die der roode modificatie nooit is geconstateerd, moeten wij besluiten, dat de aard van het preparaat, hoe dan ook, gedurende de verhitting is veranderd.

Met dezelfde pyknometervloeistof xylol I vonden wij voor een preparaat rood PbO (E) een dichtheid $d_4^{30.00^\circ} = 9.27^6$ resp. 9.28^0 gem. 9.27^8 , terwijl wij met dekaline vonden $d_4^{30.00^\circ} = 9.33^5$, 9.33^2 , 9.33^2 resp. 9.33^6 gem.: 9.33^4 en met paraffineolie $d_4^{30.00^\circ} = 9.33^5$ resp. 9.33^5 gem.: 9.33^5 . De overeenstemming van de densiteiten, gevonden met behulp van de laatste twee vloeistoffen is zeer fraai, terwijl de densiteit, met behulp van xylol I gevonden, een groote afwijking vertoont. De vastgestelde verandering der dichtheid moeten wij dus in dit laatste geval toeschrijven aan de keuze van de gebruikte pyknometervloeistof, terwijl wij in het eerste geval als oorzaak constateerden de verandering van den aard van het preparaat. Het ligt dus voor de hand beide verschijnselen te combineren en de oorzaak der gevonden verschillen tusschen de dichtheden toe te schrijven aan een verandering van het grensvlak vast - vloeistof.

In de litteratuur hebben wij, behalve bij kool¹⁾, slechts één geval beschreven gevonden, waarin de gemeten densiteit van een vaste stof afhankelijk bleek van de gebruikte pyknometervloeistof. HÜTTIG en TOISCHER²⁾ constateerden n.l. een verandering van de dichtheid van een bepaald preparaat ZnO van 5.8—5.3, naar gelang zij hexaan of petroleum gebruikten.

¹⁾ A. J. BIJL, Rec. Trav. Chim. **46**, 763 (1927).

²⁾ Z. anorg. allgem. Chem. **207**, 279 (1932).

Ook wij hebben nagegaan hoe de gemeten densiteit van eenzelfde preparaat van een vaste stof veranderde bij gebruik van verschillende pyknometervloeistoffen, als ook hoe de gemeten dichtheid van preparaat tot preparaat van een gegeven fysisch en chemisch zuivere stof verschilde, indien zij met behulp van verschillende vloeistoffen werd gemeten.

Wij beschrijven allereerst de bereiding en de eigenschappen van de door ons gebruikte materialen.

§ 2. *Bereiding en eigenschappen van de gebruikte stoffen.*

Rood PbO. Wij bereidden hiervan drie preparaten A, B en E, op de wijze, zooals vermeld in Hoofdstuk I, § 1. De gevolgde weg was, zoover wij met onze hulpmiddelen konden beoordeelen, in alle drie gevallen geheel dezelfde. De loog, die wij gebruikten, namen wij uit dezelfde voorraadsflesch; evenzoo het loodnitraat.

HgO. Het kwikoxyde was een preparaat, van hetwelk 4 gram na gloeien 0.0076 gram niet-vluchtige rest achterliet.

KCl. Een preparaat KCl (KAHLBAUM, p.a.) verhitten wij gedurende eenigen tijd in een electrischen oven boven zijn smeltpunt in een porseleinen kroes, waarna wij het „abschreckten” door het uit te gieten in een metalen bakje, dat aan de onderzijde gekoeld werd met ijs. Vervolgens poederden wij de afgekoelde massa in een agaten mortier.

Wit tin. Dit verkregen wij door tinvijsel, afkomstig van een schuitje Banka-tin, herhaalde malen (± 30 maal) onder en boven zijn overgangspunt te houden. Daarbij wordt het steeds fijner verdeeld en is in dien toestand zeer oxydabel. Er is dan ook SnO_2 in aanwezig.

De vier genoemde vaste stoffen bewaarden wij in een vacuum-exsiccator, voorzien van P_2O_5 en stukjes KOH.

De bereiding en eigenschappen van *xylol I*, *paraffineolie*, *dekaline* en *petroleum* hebben wij reeds beschreven in Hoofdstuk II, § 2.

Xylol II. De bereiding is geheel analoog aan die van *xylol I*. Kooktraject 138—139° C.

$$d_4^{30.00} = 0.85606 \text{ resp. } 0.85604, \text{ gem.: } 0.85605.$$

Xylol III. Wij bereidden deze vloeistof door *xylol II* opnieuw gedurende zes dagen boven P_2O_5 te laten staan. Bij het afdestilleeren over metallisch natrium vingen wij het gedeelte, kokend van 138° tot 139° C., op.

$$d_4^{30.00} = 0.85579 \text{ resp. } 0.85581, \text{ gem.: } 0.85580.$$

Zuivere para-xylol, geleverd door „Ges. f. Teerverwertung, Duisburg, Meiderich”, destilleerden wij over metallisch natrium, Kookpunt: 137.2° C.

$$d_4^{30.00} : 0.85269 \text{ resp. } 0.85271, \text{ gem.: } 0.85270.$$

Xylol Q. Zes liter *xylol pur.* werden gedurende een dag geschud met twee liter geconcentreerd H_2SO_4 ; daarna nog eens gedurende denzelfden tijd met een Liter van dit zuur, dat nu kleurloos bleef. Na uitwassen met water en loog en drogen boven vaste KOH, werd de vloeistof een week lang geroerd met herhaaldelijk ververscht P_2O_5 , totdat dit geheel kleurloos bleef. Wij destilleerden een fractie af, kokende tusschen 137° en 139° C. $d_4^{30.00} = 0.85168 \text{ resp. } 0.85165, \text{ gem.: } 0.85166.$

Water. Wij gebruikten uitgekookt gedestilleerd water.

Thiopheen, geleverd door KAHLBAUM „für wissenschaftliche Zwecke”, werd zonder meer in gebruik genomen.

Nitrobenzol was gezuiverd volgens een methode, zooals TE BOEKHORST¹⁾ beschreven heeft.

Zwavelkoolstof. Deze stof reinigden wij volgens OBACH²⁾.

Acetyleentetrbromide fractioneerden wij tweemaal bij 92° C. en 4 mm kwikdruk.

¹⁾ Diss. Utrecht 1933.

²⁾ J. prakt. Chem. N. F. 26, 281 (1882).

Zoals wij reeds in Hoofdstuk II hebben medegedeeld, gingen wij steeds na of de dichtheid van de pyknometer-vloeistof tijdens het uitpompen veranderde. Bij bovenbeschreven vloeistoffen kon een dergelijke invloed niet worden aangetoond.

Eveneens controleerden wij of de vaste stoffen PbO, HgO en KCl in de gebruikte vloeistoffen oplosten door, na deze te hebben uitgeschud met aangezuurd water, te reageeren op Pb, Hg resp. chloride. Van eenig oplossen bleek niets.

§ 3. *Verband tusschen de dichtheid van een vaste stof, gemeten met behulp van een gegeven vloeistof, en de grensvlakspanning van deze laatste tegen water.*

Indien wij, zooals wij in § 1. van dit Hoofdstuk hebben meegedeeld, de verschillende (gevonden) densiteiten van de vaste stof toeschrijven aan een verandering van de grensvlakspanning vast-vloeistof: σ_{s-1} , dan moeten wij, daar deze laatste niet direct kan worden gemeten, een indirecte methode gebruiken, waarbij althans een *verandering* van σ kan worden vastgesteld.

BARTELL¹⁾ besluit uit absorptiemetingen van vloeistoffen aan vaste stoffen, wanneer deze tenminste volkomen bevochtigd worden, dat, indien de grensvlakspanning van deze vloeistoffen tegen water *toeneemt*, de absorptie van vloeistof aan de vaste stof *afneemt*, omdat door de grooter wordende adhaesie de vaste deeltjes door de vloeistof meer naar elkaar worden toegetrokken en er dus minder ruimte tusschen deze open blijft. Hij zegt dan verder: „A series of liquids should show the same relative affinities for a polar solid, which they show for the polar water molecules”.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. **22**, 1304 (1930).

HARKINS¹⁾ concludeert uit zijn bepalingen van de bevochtigingswarmte: „The energy relations at the interface between solid oxides and organic liquids are similar to those between water and the same organic liquids”.

Op grond van deze overwegingen hebben wij dus dichtheidsbepalingen uitgevoerd van vaste stoffen en daarnaast de grensvlakspanning van de daarbij gebruikte pyknometervloeistof tegen water gemeten.

Daar wij slechts wilden vaststellen of een verandering van σ kon worden geconstateerd, konden wij volstaan met gebruik te maken van de „Losreiss”-methode, waarbij wij met behulp van een torsiebalans van HARTMANN en BRAUN de kracht in mgr. bepaalden, noodig om een platina ringetje los te trekken van het grensvlak: organische vloeistof-water.

De getallenwaarden, welke wij onder σ_{2-3} (zie Tabel 13). opgeven, zijn dus relatieve grootheden.

Volgens TOMINAGA²⁾ is het mogelijk uit deze gegevens met behulp van een ijkvloeistof de absolute waarde der grensvlakspanning te berekenen. Dit geldt echter alleen binnen bepaalde grenzen.

De nauwkeurigheid, met welke wij onze metingen met de torsiebalans konden uitvoeren, bedroeg 0.2 mgr. Wij verrichtten in elke bepaling bij constante kamertemperatuur gemiddeld zes waarnemingen, waarbij wij één maal de vloeistoffen ververschten en verscheidene keeren den platina ring uitgloeiden in de vlam van een Bunsenbrander. Steeds verkregen wij dezelfde, reeds vermelde, nauwkeurigheid. Een gemiddelde van deze waarnemingen hebben wij onder σ_{2-3} opgegeven.

De rangschikking van de vloeistoffen is hier zoo gekozen, dat de grensvlakspanning van de (organische)

¹⁾ Ind. Eng. Chem. **22**, 901 (1930).

²⁾ Biochem. Z. **140**, 230 (1923).

pyknometervloeistof tegen water, σ_{2-3} het grootst is aan het begin van de Tabel.

Tabel 13.

Pyknometer- vloeistof	σ_{2-3} bij 13° C.	$d_{4}^{30.00}$ rood PbO. prep. A.
Xylol Q	62.7	9.25 ⁰ 9.26 ¹
p-Xylol	62.4	9.24 ⁹ 9.25 ⁷
Xylol I		9.25 ³
Xylol III	61.9	9.29 ⁹ 9.28 ⁸
Xylol II	61.9	9.30 ²
Water		9.23 ⁷ 9.25 ³
Petroleum	58.0—39.2 ¹⁾	9.31 ²
Dekaline	55.9	9.31 ²
Nitrobenzol		9.31 ⁰
Paraffineolie	32.5—28.8 ²⁾	9.31 ⁴

De volgende opmerkingen mogen hier een plaats vinden :

1. De evenwichtsvoorwaarde voor het grensvlak vast-vloeistof is, volgens YOUNG³⁾:

$$\sigma_1 - \sigma_{1-2} = \sigma_2 \cos \theta, \text{ waarin}$$

σ_1 = oppervlaktespanning van de vaste stof;

σ_{1-2} = grensvlakspanning van de vaste stof tegen de organische vloeistof;

σ_2 = oppervlaktespanning van de organische vloeistof;

θ = randhoek.

¹⁾ Gedurende 180 min. daalde σ van 58.0 tot 39.2.

Het ware beter geweest, zooals HARKINS ook mededeelt, water en de organische vloeistof vóór de proef een tijdlang met elkaar te schudden (J. Am. Chem. Soc. **39**, 358 (1917)).

²⁾ Waarneming gedurende 35 min.

³⁾ Phil. Trans. **95**, 65 (1805).

FREUNDLICH¹⁾ stelt:

$$\sigma_1 - \sigma_{1-2} = A_{1-2}$$

A is de z.g.: Haftspanning, Adhesion tension of hechtspanning. Deze A bepaalt den graad van bevochtiging.

Wij onderscheiden 2 gevallen:

a. θ is precies gelijk aan 0° , dan is

$\sigma_1 - \sigma_{1-2} = \sigma_2 = A_{1-2}$. De bevochtiging is nu juist volledig.

b. Is $\theta > 0^\circ$, dan wordt $\sigma_2 \cos \theta$ kleiner en dus A_{1-2} kleiner. Wij hebben hier een geval van onvolledige bevochtiging en omdat

$A_{1-2} = \sigma_1 - \sigma_{1-2}$ en A_{1-2} kleiner wordt, moet σ_{1-2} groter worden, omdat σ_1 constant is, daar wij in ons geval slechts aan één preparaat onze metingen verricht hebben.

Wanneer wij dus een stijging van σ_{2-3} (zie Tabel) waarnemen, met welke stijging volgens BARTELL en HARKINS gepaard gaat een stijging van σ_{1-2} (grensvlakspanning vast-organische vloeistof), dan wil dat dus zeggen, dat de bevochtiging minder volledig wordt.

Bij volledige bevochtiging wordt de vaste stof geheel omsloten door de vloeistof. Bij onvolledige laat de vloeistof ruimten open, welke zich alleen kunnen bevinden aan hoeken en kanten van het kristalpoeder. Wij vinden dus dan bij onze pyknometerbepaling een groter volume dan dat van de onderzochte vaste stof, d.w.z. een lagere waarde voor de dichtheid.

2. Bij onvolledige bevochtiging is de overeenstemming van twee duplicaatbepalingen niet fraai, terwijl bij volledige bevochtiging, zooals bij petroleum, dekaline enz. de densiteiten slechts gemiddeld 0.2 à 0.3 pro mille verschillen.

¹⁾ FREUNDLICH, „Colloid Chemistry”. E. P. DUTTON & Co., New York 1926, p. 157.

Vermeld dient nog te worden, dat in het geval van onvolledige bevochtiging de vaste stof, nadat deze geschud is met de vloeistof, gelijk dit bij een densiteitsbepaling geschiedt, onmiddellijk weer op den bodem zinkt, terwijl bij volledige bevochtiging de vloeistof nog langen tijd troebel blijft door de daarin zwevende deeltjes.

3. Aan welke oorzaak is nu het verschil der gevonden densiteiten toe te schrijven bij gebruik van de verschillende soorten xylol, die in de Tabel genoemd worden?

Niet één der gebruikte xylol-preparaten gaf de indophe-nine reactie (op thiopheen), daarentegen kleurde xylol I lichtgeel met P_2O_5 na drie dagen staan en xylol II onder dezelfde omstandigheden bruin. De andere xylol-preparaten kleurden niet. Voegden wij aan deze een spoor thiopheen toe, dan ontstond de bruine kleur reeds na 6 uur staan. Oorspronkelijk werden wij misleid en zochten de afwijkingen in de aanwezigheid van relatief groote of kleine hoeveelheden thiopheen. In § 7 van dit Hoofdstuk zullen wij zien, dat thiopheen een bijzondere plaats inneemt t.o.v. PbO . Vooruitlopend op hetgeen eerst beneden zal worden meegedeeld, willen wij reeds hier er op wijzen, dat zoowel een spoor thiopheen, die σ_{2-3} niet verlaagt, als onverzadigde (polaire) verbindingen, die σ_{2-3} van zuivere xylol tegen water verminderen en die door P_2O_5 (beter nog geconcentreerd H_2SO_4) verharst worden, de afwijkingen van de densiteit veroorzaken.

4. Water is in dit geval niet geschikt als pyknometer-vloeistof. De overeenstemming tusschen de bepalingen is, gelijk Tabel 13 doet zien, niet fraai en het gemiddelde daarvan (9.24^5) wijkt sterk af van de werkelijke waarde (9.31^2). Deze laatste is de gemiddelde waarde, welke wij vinden met petroleum, dekaline, nitrobenzol en parafineolie als pyknometervloeistof waar, gelijk boven reeds vermeld, de afwijkingen slechts 0.2 à 0.3 pro mille be-

dragen. Zoowel APPLEBEY¹⁾ als RUER²⁾ hebben, volgens hun particuliere mededeeling, water als pyknometer-vloeistof gebruikt, zoodat de door hen gevonden waarden voor de dichtheid van rood PbO foutief zijn, hetgeen uit onze röntgenbepaling ten duidelijkste blijkt.

§ 4. *Invloed van den aard van het oppervlak van de vaste stof op haar gemeten dichtheid.*

Terwijl wij in de vorige § gezien hebben, dat de waargenomen densiteit van rood PbO afhankelijk bleek van de gebruikte pyknometervloeistof en van de grensvlakspanning van deze laatste tegen water (σ_{2-3}), willen wij in deze § aantoonen, dat de gevonden densiteiten d_A en d_B van twee verschillende preparaten rood loodoxyde A en B onderling verschillen bij gebruik van éézelfde onvolledig bevochtigende vloeistof (V_1).

Tevens zal worden aangetoond, dat de gevonden densiteiten d'_A en d'_B van dezelfde preparaten A en B van d_A resp. d_B verschillen, indien wij de vloeistof V_1 door een vloeistof V_2 vervangen. De waarden in Tabel 14 leveren hiervoor het materiaal. Uit deze Tabel blijkt, dat prep. B beter bevochtigd wordt door de gebruikte vloeistoffen dan prep. A: de densiteiten van B liggen steeds hooger dan die van A. De ware dichtheden zijn zoowel voor A als B gelijk, t.w. 9.31^2 (pyknometervloeistoffen dekaline en petroleum); carbonaat- en watergehalte zijn dus voor A en B gelijk, in verband met de resultaten beschreven in Hoofdstuk VI. Xylol II bevochtigt reeds minder volledig en xylol I nog minder. Wij zouden ons kunnen voorstellen, dat aan het oppervlak van preparaat B meer $PbCO_3$ aanwezig is dan aan dat van A, omdat waarschijnlijk $PbCO_3$ zich analoog zal gedragen aan KCl

¹⁾ J. Chem. Soc. **134**, 2821 (1931); **121**, 2129 (1922),

²⁾ Z. anorg. allgem. Chem. **50**, 265 (1906).

(zie § 6, Hoofdstuk IX), d. w. z. dat die plaatsen, waar carbonaat aanwezig is, volledig bevochtigd worden, weshalve B een hoogere waarde voor de densiteit geeft dan A.

Tabel 14.

Pyknometer- vloeistof	σ_{2-3}	$d_{4}^{30.00^{\circ}}$ prep. A.	$d_{4}^{30.00^{\circ}}$ prep. B.
Xylol I		9.25 ³	9.27 ²
Xylol II	61.9	9.30 ²	9.29 ⁷
Dekaline	55.9	9.31 ²	9.31 ¹
Petroleum	58.0—39.2	9.31 ²	9.31 ²
Water		9.23 ⁷ 9.25 ³	9.28 ¹ 9.29 ²

Aan het einde van Hoofdstuk IX, § 3., wezen wij er op, dat ter bepaling van de dichtheid van PbO water niet gebruikt kon worden als pyknometervloeistof. Ten overvloede zien wij, dat de densiteitsbepalingen van A en B met water noch nauwkeurige noch overeenstemmende waarden leveren.

§ 5. *Tusschen welke waarden voor σ_{2-3} wordt de bevochtiging van de vaste stof volledig?*

Uit Tabel 13 blz. 61 hebben wij gezien, dat men bij gebruik van een pyknometervloeistof met een waarde voor $\sigma_{2-3} < 55.9$ de grootste densiteit van het preparaat A (rood PbO) vindt. Wij wilden nu nog onderzoeken, hoe de dichtheid van A veranderde bij gebruik van pyknometervloeistoffen met een waarde voor $\sigma_{2-3} > 55.9$ en < 62.4 . In Tabel 15 zijn de uitkomsten van dit onderzoek samengevat.

De densiteitsbepaling van de pyknometervloeistof geschiedde nu nà de eigenlijke dichtheidsbepaling van de

vaste stof, omdat tijdens het evacueeren het specifiek gewicht van het vloeistofmengsel verandert. Wij pipetteerden voorzichtig met een capillair de bovenstaande vloeistof uit den pyknometer en stelden dan van dit mengsel de dichtheid vast.

Tabel 15.

Samenstelling v/h vloeistofmengsel		$d_4^{30.00^\circ}$ v/h vloeistofmengsel	σ_{2-3}	$d_4^{30.00^\circ}$ prep. A (rood PbO)
cc. $C_6H_5NO_2$	cc. Xylol Q			
∞	0	1.1925	—	9.31 ⁰
10	10	1.0245	—	9.31 ²
$\frac{1}{2}$	20	0.86028	61.5	9.27 ⁰
0	∞	0.85166	62.4	9.25 ⁰ 9.26 ¹
cc. Dekaline cc. Xylol Q				
∞	0	0.87856	55.9	9.31 ²
10	10	0.86382	59.3	9.25 ⁸
$\frac{1}{2}$	20	0.85218	62.1	9.24 ⁹
0	∞	0.85166	62.4	9.25 ⁰ 9.26 ¹

De waarden van σ_{2-3} van zuiver nitrobenzol en die voor het mengsel 10 cc. nitrobenzol + 10 cc. xylol Q zijn niet bepaald, daar in deze gevallen die mengsels zwaarder zijn dan water en meting met de torsiebalans niet meer vergelijkbare waarden met die der mengsels levert, welke lichter zijn dan water. Het is trouwens voldoende na te gaan, of (gelijk men mag verwachten) σ_{2-3} van xylol daalt, indien men er nitrobenzol aan toevoegt.

Uit het eerste deel van Tabel 15 besluiten wij, dat, bij gebruik van pyknometervloeistoffen met $\sigma_{2-3} < 61.5$

de bevochtiging van preparaat A volledig wordt; en uit het tweede deel van dezelfde Tabel, dat de bevochtiging volledig is bij gebruik van een vloeistof, van welke de waarde van σ_{2-3} ligt tusschen 55.9 en 59.3.

Uit Tabel 13 blz. 61 blijkt, dat wij bij gebruik van xylol II ($\sigma_{2-3} = 61.9$) voor preparaat A vinden een dichtheid $d_4^{30.00} = 9.30^2$. Deze waarde ligt tusschen de densiteiten, die wij vonden met behulp van vloeistoffen met waarden voor σ_{2-3} gelegen tusschen 55.9 en 59.3, te weten: 9.31^2 resp. 9.25^8 . Dat toch een vloeistof als xylol II preparaat A bijna volledig bevochtigt, moet dus worden toegeschreven aan aanwezigheid van sporen thiopheen, die in deze xylol (II) aanwezig zijn.

§ 6. *Uitbreiding van het onderzoek van de gemeten dichtheid van vaste stoffen in afhankelijkheid van de gebruikte pyknometervloeistof.*

Hoe is nu de invloed van de pyknometervloeistof op de dichtheid van andere stoffen dan loodoxyde?

Om hieromtrent uitsluitsel te krijgen, kozen wij als andere stof eene, welke zich waarschijnlijk analoog aan PbO zou gedragen, n.l. rood HgO. Verder een electrolyt en een metaal.

Tabel 16 bevat de verkregen resultaten.

Wit tin. De gemiddelde waarden voor de dichtheid van wit tin bij gebruik van xylol en dekaline als pyknometervloeistof verschillen 0.3%, welk verschil buiten de proeffout valt. Bij een hooge waarde voor σ_{2-3} , is de dichtheid van het tin lager dan bij een geringere waarde. Evenwel hebben wij voldoende reden aan te nemen, dat het gevonden effect, hetwelk overigens analoog is aan dat bij PbO, aan de aanwezigheid van SnO₂ kan worden toegeschreven (zie de bereiding, Hoofdstuk IX. § 2.).

Tabel 16.

Vaste stof	Pykn. vloeistof	σ_{2-3}	$d_4^{30.00^\circ}$ vaste stof		$d_4^{30.00^\circ}$ gemid- deld
Wit Sn ..	p-Xylol	62.4	7.212	7.207	7.21 ⁰
	Dekaline	55.9	7.229	7.229	7.22 ⁹
KCl	Dekaline	55.9	1.983 ³	1.982 ⁶	1.983 ⁰
	p-Xylol	62.4	1.983 ⁹	1.983 ³	1.983 ⁶
Rood HgO	Xylol Q	62.7	11.097	11.100	11.09 ⁸
	Petroleum	58.0—39.2	11.124	11.126	11.12 ⁵

*KCl.*¹ Bij kaliumchloride vinden wij niet een verschil van densiteiten met verschillende vloeistoffen. Wij vinden n.l. een nauwkeurigheid voor deze metingen van 0.6 promille, welk verschil eveneens bestaat tusschen de gemiddelde waarden voor de dichtheid bij gebruik van verschillende pyknometervloeistoffen.

Rood HgO. HgO gedraagt zich analoog aan PbO. Is σ_{2-3} groot, dan is de bevochtiging geringer, dus de dichtheid lager.

Een stof als KCl met een ionen-rooster (grote oppervlakte-energie) ondervindt dus van de pyknometervloeistof niet een verandering in de gemeten dichtheid, terwijl stoffen als PbO, HgO en ev. SnO₂ waarschijnlijk met een atoomrooster (kleine oppervlakte-energie), daarentegen invloed ondervinden van de gebruikte vloeistof.

§ 7. *Invloed van een aan het grensvlak vast-vloeistof optredend chemisme op de gemeten dichtheid van de vaste stof.*

Aan de hand van Tabel 17 willen wij doen zien, hoe toevoegingen van geringe hoeveelheden thiopheen aan een pyknometervloeistof als p-xylool, welke het PbO op zich zelf onvolledig bevochtigt, de densiteit van een preparaat (A) rood PbO beïnvloeden.

Tabel 17.

Hoeveelheid toegevoegd thiopheen in gr. per 6 cc. p-xylool	$d_4^{30.00^\circ}$ pyknometer vloeistof	σ_{2-3}	$d_4^{30.00^\circ}$ prep. A.		$d_4^{30.00^\circ}$ gemiddeld
0	0.85270	63.1	9.24 ⁹	9.25 ⁷	9.25 ³
0.000062	0.85270	63.1	9.24 ¹	9.25 ³	9.24 ⁷
0.00062	0.85270	63.1	9.25 ⁵	9.26 ¹	9.25 ⁸
0.00246	0.85278	63.1	9.27 ³	9.27 ⁴	9.27 ³
0.636	0.86572	—	9.31 ²		9.31 ²

Bij stijgende hoeveelheden thiopheen nemen wij eveneens een stijging van de gemeten densiteit van het PbO waar. Evenwel verandert σ_{2-3} niet, hetgeen wij ook niet verwachtten, daar HARKINS¹⁾ reeds heeft opgemerkt, dat thiopheen en benzol zich capillair-electrisch gelijk gedragen.

Evenwel kunnen wij ons voorstellen, dat PbO en thiopheen onoplosbaar PbS²⁾ vormen, of dat er althans

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **39**, 580 (1917).

²⁾ Volgens den neerslag- en adsorptie-regel van FAJANS en PANETH heeft coprecipitatie (dus ook adsorptie) plaats als een moeilijk oplosbare verbinding ontstaat uit het geadsorbeerde ion en het tegengesteld geladen rooster-ion. (Zie b.v. Z. physik. Chem. (A) **158**, 97 (1932); Physik. Z. **15**, 924 (1914)).

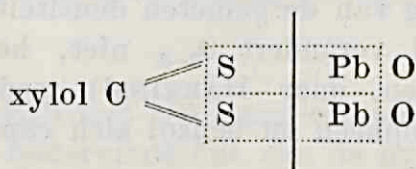
adsorptieve aanhechting volgens HAHN¹⁾ plaats heeft.

In elk geval kunnen wij dus in dit bijzondere geval spreken van een zeker chemisme tusschen de vaste stof en de vloeistof.

Teneinde steun voor deze opvatting te vinden, kozen wij voor nader onderzoek een vloeistof als CS₂, van welke in dezen gedachtengang mocht worden verwacht, dat zij, in geringe hoeveelheid aan xylol toegevoegd, eveneens de dichtheid van preparaat A zou doen stijgen.

Wij namen, zooals reeds boven (Tabel 13) is medegedeeld, met xylol Q als pyknometervloeistof, een dichtheid van prep. A waar $d_4^{30.00^\circ} = 9.25^0$ resp. 9.26^1 . Gebruikten wij een vloeistof, welke 0.058 gr. CS₂ op 6 cc. xylol (Q²⁾ bevatte en van welke σ_{2-3} gelijk was aan die van zuivere xylol Q n.l. 62.7, dan namen wij een dichtheid waar $d_4^{30.00^\circ} = 9.29^4$ resp. 9.30^0 . Inderdaad treedt hier dus een verhooging der gemeten densiteit op, een vollediger bevochtiging derhalve.

Op die plaatsen dus, waar zuivere xylol alleen het loodoxyde niet bevochtigt d. w. z. niet bedekt, wordt nu een geleidelijke overgang bewerkstelligd, omdat daar thiopheen resp. CS₂ zich adsorptief aanhecht. Wij kunnen dit voorstellen door het schema:



Het is na deze beschouwing zeker noodig te bewijzen, dat, wanneer wij niet een chemisme tusschen de vaste stof en de vloeistof verwachten, wij ook inderdaad niet een verandering van de gemeten densiteit der vaste stof zullen

¹⁾ Z. physik. Chem. **163**, 151 (1933).

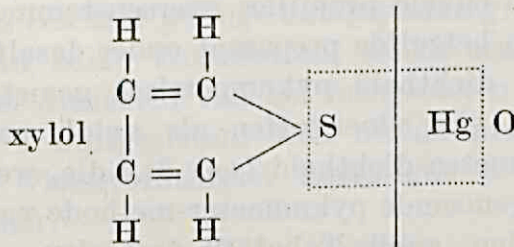
²⁾ Met mengsels, welke grootere hoeveelheden CS₂ bevatten, konden wij niet werken, omdat deze tijdens het evacueeren weggepompt werden.

waarnemen. En eveneens, dat wij b.v. bij HgO een verschijnsel analoog aan dat bij PbO kunnen constateeren. Dat zulks inderdaad het geval is, blijkt uit Tabel 18.

Tabel 18.

Vaste stof	Hoeveelheid toegevoegd thiopheen in grammen per 6 cc. xylol Q.	$d_{4}^{30.00^{\circ}}$ der vaste stof		$d_{4}^{30.00^{\circ}}$ gemiddeld
<i>KCl</i>	0	1.983 ⁹	1.983 ³	1.983 ⁶
	0.0032	1.983 ⁷	1.983 ⁷	1.983 ⁷
<i>HgO</i>	0	11.097	11.100	11.09 ⁸
	0.0010	11.117	11.113	11.11 ⁵

De dichtheid van KCl blijkt dus onafhankelijk te zijn van de toegevoegde thiopheen. Daarentegen zien wij een stijging in de densiteit van HgO bij toevoeging van een vloeistof, van welke wij, evenals bij PbO, een chemisme met de vaste stof verwachtten. Dit laatste laat zich aldus voorstellen:



Tenslotte worde nog opgemerkt, dat het gemakkelijker is HgO pyknometrisch te onderzoeken (mits genoemde complicaties met de vloeistof niet verwacht kunnen worden) dan KCl, d. w. z. twee densiteitsbepalingen van HgO komen met een groote nauwkeurigheid met elkaar overeen, terwijl bij het bepalen van de dichtheid van KCl er soms niet onbelangrijke afwijkingen intreden.

HOOFDSTUK X.

HEEFT HET VLOEISTOFMENGSEL, GEBRUIKT BIJ DE PRECISIE-ZWEEFMETHODE VAN ANDREAE, INVLOED OP DE GEMETEN DENSITEIT DER VASTE STOF?

De onderzoekingen, welker resultaten in het vorige Hoofdstuk zijn neergelegd, stellen ons in staat een merkwaardig verschijnsel te verklaren, dat zich bij de studie der densiteit van vaste stoffen heeft voorgedaan. Bepaalt men b.v. bij gegeven temperatuur de dichtheid van KCl eenerzijds met behulp der pyknometrische precisie-methode van ANDREAE, waarbij de verzadigde oplossing, b.v. in water, van de onderzochte stof als pyknometervloeistof dienst doet, anderzijds met behulp zijner precisie-zweefmethode, waarbij een organisch vloeistofmengsel (b.v. acetyleentetrabromide-xylool) wordt gebruikt, dan vindt men volgens beide methoden voor die dichtheid waarden, welke tot op enkele promilles overeenstemmen.

Wordt van hetzelfde preparaat onder dezelfde omstandigheden de dichtheid pyknometrisch gemeten met gebruikmaking van vloeistoffen als xylool, paraffineolie, dan is de gemeten dichtheid *lager* dan die, welke volgens de zoeven genoemde pyknometer-methode van ANDREAE werd gevonden, gelijk Tabel 19 doet zien.

Wat onze metingen betreft (noot 4, blz. 73), zij het volgende medegedeeld: de dichtheid van het vloeistofmengsel (xylool + acetyleentetrabromide) bepaalden wij, nadat de eigenlijke pyknometerbepaling was afgelopen. Wij persten dan de bovenstaande vloeistof door een capillair, die door de stop van den pyknometer was aangebracht. Deze capillair was tweemaal rechthoekig om-

Tabel 19.
Dichtheidsbepaling van KCl.

Methode	Gemeten dichtheid
ANDREAE's pyknometer (verz. opl.) ¹⁾	$d_4^{25.00^\circ} = 1.989^0$
ANDREAE's zwecfmethode (xylol + acetyleentetrabromide) ²⁾ ..	$d_4^{25.00^\circ} = 1.989^0$
ANDREAE's pyknometer (verz. opl.) ³⁾	$d_4^{16.00^\circ} = 1.990^2$
Gewone pyknometer (xylol + acetyleentetrabromide) ⁴⁾	$d_4^{16.00^\circ} = 1.988^5; 1.989^0$
Gewone pyknometer (xylol) ⁵⁾ ..	$d_4^{16.00^\circ} = 1.989^0$
Gewone pyknometer (paraffineolie) ⁵⁾	$d_4^{16.00^\circ} = 1.989^0$

gebogen en eindigde op den bodem van een tweeden pyknometer, die op -20° C. was afgekoeld. Bij deze temperatuur begint het vloeistofmengsel vast te worden en heeft dus een zeer geringe dampspanning. Verdamping van een van beide vloeistoffen, welke een groote verandering der dichtheid van het mengsel ten gevolge zou hebben, is u nuitgesloten. Een blinde proef met een willekeurig vloeistofmengsel bevestigde dit volkomen.

Wij vonden:

vóór het overpersen $d_4^{16.00^\circ} = 1.5939$

nà het overpersen $d_4^{16.00^\circ} = 1.5940$

¹⁾ ANDREAE, Z. physik. Chem. **76**, 491 (1911); **82**, 109 (1913).

²⁾ ANDREAE, J. prakt. Chem. N. F. **30**, 312 (1884).

³⁾ ERNST COHEN en W. A. T. COHEN-DE MEESTER, Proc. Acad. Sci. Amsterdam. **35**, 1255 (1932).

⁴⁾ Metingen van ons.

⁵⁾ Volgens een persoonlijke mededeeling van ERNST COHEN en W. A. T. COHEN-DE MEESTER.

In Tabel 20 hebben wij onze uitkomsten samengevat.

Tabel 20.

Dichtheid van het vloeistofmengsel	Dichtheid van KCl
$d_4^{16.00^\circ} = 1.5944$	$d_4^{16.00^\circ} = 1.9885$
$d_4^{16.00^\circ} = 1.5938$	$d_4^{16.00^\circ} = 1.9890$

Wij hebben ons de vraag gesteld: hoe kan het bovenbeschreven verschijnsel worden verklaard, d.w.z. waarom leveren de beide eerstgenoemde methoden een hoogere waarde dan de laatstgenoemde?

Onze uitkomsten in § 6, Hoofdstuk IX, beschreven, doen zien, dat de bevochtiging van het KCl door de gebruikte vloeistoffen (b.v. xylol) storingen *niet* geeft.

Er blijft dus alleen de mogelijkheid bestaan, dat het optredend verschil het gevolg is van het feit, dat het zout in ANDREAE's precisie-pyknometer (in water) zoowel als bij zijne zweefmethode (organische vloeistof) geheel vrij is van vacuolen, terwijl dat niet het geval is, wanneer men het zout op de gewone wijze pyknometrisch onderzoekt, daarbij gebruik makend van dezelfde vloeistof, welke bij de zweefmethode heeft dienst gedaan of van een andere organische vloeistof. Dit resultaat is niet onverwacht, wanneer men overweegt, dat zoowel bij ANDREAE's pyknometrische precisie-methode, als bij zijne zweefmethode alles er op toegespitst wordt om het ontstaan of de aanwezigheid van vacuolen te voorkomen.

SAMENVATTING.

In het eerste gedeelte van dit proefschrift hebben wij een onderzoek beschreven naar de stabiliteitsbetrekkingen tusschen rood en geel Loodoxyde, een vraagstuk, waarmede tal van onderzoekers zich in de laatste eeuw hebben bezig gehouden. Daarbij is door ons, evenals veelal door die oudere auteurs, gebruik gemaakt van den pyknometer, aangezien de beide modificaties van loodoxyde bij gegeven temperatuur een belangrijk verschil in specifiek volume vertoonen.

Daar men tot dusverre met physisch en chemisch onzuivere preparaten had gewerkt, hebben wij loodoxyde bereid, dat naar beide richtingen aan hooge eischen voldeed. Onze uitkomsten met behulp van den pyknometer aldus verkregen, hebben wij aan dichtheidsbepalingen langs röntgenografischen weg getoetst. Daarbij werd een overeenstemming van ± 1 promille bereikt.

Door bepaling van het overgangspunt van loodoxyde, dat, afwijkend van hetgeen daarvoor door vroegere auteurs was gevonden (587° C.), 488° C. bleek te zijn, werd vastgesteld, dat het oxyde enantiotroop is.

Niettegenstaande onze preparaten chemisch en physisch zuiver waren, vonden wij (evenals de vroegere onderzoekers op dit gebied) zeer uiteenloopende waarden voor de densiteit (bij gegeven temperatuur) van dergelijke preparaten, indien wij verschillende pyknometervloeistoffen gebruikten.

De reden hiervan hebben wij in het tweede deel van ons onderzoek bestudeerd. Zij bleek te liggen: eenerzijds in de aanwezigheid van geringe hoeveelheden verontreinigingen in de pyknometervloeistof, welke tot een chemisme met de vaste stof aanleiding kunnen geven, anderzijds in het gebruik van pyknometervloeistoffen, welke, wat hare grensvlakspanningen tegenover de onderzochte vaste stof betreft, niet aan bepaalde eischen voldeden.

STELLINGEN

I.

Het verdient aanbeveling bij het vergelijken van waarden, gevonden langs pyknometrischen weg eenerzijds en langs röntgenografischen weg anderzijds voor de densiteiten van vaste stoffen, rekening te houden met de mededeeling van V.M. GOLDSCHMIDT: „Bei pulverförmigen Substanzen pflegt die experimentell gefundene Dichte stets merklich tiefer zu liegen, als der aus den Gitterkonstanten berechnete richtige Wert“.

Z. physik. Chem. (B) **17**, 175 (1932) noot 1.

II.

De opvatting van Wo. OSTWALD en HALLER: lyosorptie is een volkomen „zelfstandig effect“, is onjuist.

Kolloidchem. Beihefte. **29**, 354 (1929).

III.

De mededeelingen van KUHN over „Heteropolare Ringe im Gefüge organischer Farbstoffe“ verdienen de aandacht.

Naturwissenschaften **20**, 618 (1932).

IV.

De door MANLEY getrokken conclusies in zijn publicatie „On the variations in the refractive index of

benzene during intensive drying'' zijn aan ernstige bedenkingen onderhevig.

Phil. Mag. **13**, 249 (1932).

V.

Het verdient aanbeveling na de bepaling der kristalstructuren van twee modificaties van een stof, na te gaan, of de ééne daarvan uit de andere kan worden afgeleid door periodieke verandering in de oriëntering van die andere.

VI.

De door ANTONOFF en HARKINS gegeven energetische betrekkingen aan het grensvlak vloeistof-vloeistof zijn niet met elkaar in overeenstemming.

ANTONOFF. Kolloid-Z. **49**, 7 (1932).

HARKINS. J. Am. Chem. Soc. **39**, 354 (1917).

VII.

De publicaties van SLOTTA „Zur Konstitution der Azo-Indicatoren'' zijn van weinig beteekenis.

Ber. **64**, 86 (1931); **66**, 108 (1933).

D
Ut
19